DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA III
(ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA)

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

# LÁMINAS DELGADAS DE $SiN_X$:H Y $SiO_X$ DEPOSITADAS MEDIANTE LA TÉCNICA ECR-CVD PARA SU APLICACIÓN EN ESTRUCTURAS MIS

Memoria que presenta

Dña. Silvia García Sánchez

Para optar al grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS**

Directores: D. Germán González Díaz y D. Ignacio Mártil de la Plaza

Madrid, abril 1996

# AGRADECIMIENTOS

A Germán González e Ignacio Mártil, directores de esta tesis, por su disponibilidad para escuchar, ayudar y dedicarme su tiempo. Gracias por su confianza, su ejemplo, y por la libertad que me han dado para trabajar y enrredarles con cualquier propuesta. A ellos les debo mi formación científica (???). Gracias, sobre todo, por su amistad, demostrada en tantas ocasiones, que ha hecho de este trabajo de tesis algo más que una ocupación profesional.

A Francisco Sánchez Quesada, por el interés que siempre ha demostrado en mi trabajo, y por tener siempre su puerta abierta para cualquier consulta ó necesidad.

A Jacobo Santamaría, por sus innumerables consejos, sagaces observaciones y conflictivas preguntas, que en tantas ocasiones me han ayudado a responderme a mí misma.

A Jaime Martín, que tanto me ha ayudado en cada uno de los capítulos de esta tesis. Gracias por sus discusiones, por el tiempo que me ha dedicado en el laboratorio (él me enseñó a conectar una pieza incompresible para mí con otra más complicada aún), por su ayuda en las medidas I-V, y por ser "mi manual" en la edición de esta tesis.

A José Luis Hernández, que me prestó generosamente todos sus programas de ordenador y me dedicó todo el tiempo necesario para entenderlos y saber manejarlos. Gracias, además, por su compañía en muchas ocasiones.

A Carlos León, siempre dispuesto a ayudarme en mis problemas con el ordenador, y que tanto me ha hecho disfrutar con sus conversaciones.

A María Luisa Lucía, por estar siempre ahí para lo que necesites y quieras pedir.

A Enrique Iborra (Dpto Tecnología Electrónica, E.T.S.I. Telecomunicaciones, U.P.M.), que con tanta generosidad y confianza me prestó el espectrómetro de infrarrojos, instruyéndome en las medidas de FTIR. A Mercedes Fernández (Inst. Ciencia Materiales, C.S.I.C. en Madrid) que pacientemente tomó los espectros Auger de muchas de mis muestras y me ayudó a interpretarlos. A Fernando López y David Bravo (Dpto. Ciencia Materiales, U.A.M.), por sus expertas medidas de ESR y sus provechosas observaciones. A Julio Cárabe y, en general, a todo el grupo de Energías Renovables del CIEMAT, por su disponibilidad para dejarme usar el espectrofotómetro de UV-VIS-NIR. A Carlos Domínguez (C.N.M. en Barcelona), que tan generosamente realizó las medidas elipsométricas en láminas de $SiO_X$ presentadas en este trabajo.

A Ayub Fathimulla, que me dedicó su tiempo durante mi estancia en Estados Unidos, y me enseñó aquellas cosas que nunca vienen en los libros, y a David Gutiérrez, que me instruyó en todos los trucos sobre InP y, en general, sobre las pequeñas e imprescindibles cosas relativas al trabajo desarrollado en una sala limpia. Gracias, especialmente, por su compañía durante dicha estancia.

Cómo no, a Luis Ripoll, siempre dispuesto a ayudar y a buscar el instrumento ó la pieza más difícil que te faltaba para completar aquel raro montaje que se te había ocurrido. Y, por supuesto, a los trabajadores del taller mecánico de la Universidad Complutense, a cuya atención y esmero se deben muchas de las piezas empleadas en los sistemas experimentales de esta tesis.

Finalmente, a mis padres, por su apoyo y confianza, y, sobre todo, a mi hermano, que día a día siguió mi trabajo, se preocupó por él, y aguantó con paciencia todas mis preocupaciones y cambios de humor. Gracias a todos aquellos que hicieron de estos años un tiempo divertido y agradable.

Silvia

# INDICE GENERAL


**1. INTRODUCCIÓN A LAS LÁMINAS DELGADAS DE $SiN_x$:H Y $SiO_x$**

1.1 INTRODUCCIÓN 1
1.2 ESTRUCTURA DE LAS LÁMINAS DE $SiN_x$:H 5
1.2.1 Propiedades físicas 5
1.2.2 Estructura de enlaces 6
1.2.3 Estructura electrónica 7
1.3 ESTRUCTURA DE LAS LÁMINAS DE $SiO_x$ 11
1.3.1 Propiedades físicas 11
1.3.2 Estructura de enlaces 12
1.3.3 Estructura electrónica 13
1.4 MÉTODOS DE DEPÓSITO Y CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LAS LÁMINAS 13
1.5 REFERENCIAS 24

**2. LA TÉCNICA EXPERIMENTAL DE DEPÓSITO**

2.1 INTRODUCCIÓN 29
2.2 PRINCIPIO BÁSICO DE OPERACIÓN DE LAS FUENTES DE PLASMA ECR 30
2.2.1 Principio básico de creación del plasma 30
2.2.2 Características de las descargas ECR 35
2.2.3 Problemas de la técnica ECR 39
2.3 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA UTILIZADO 40
2.3.1 Fuentes generadoras del plasma 41
2.3.2 Cámara de depósito 48
2.3.3 Línea de gases y sistema de vacío 54
2.3.4 Cámara estanca de transferencia 55
2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES EMPLEADAS EN LOS DEPÓSITOS 56
2.4.1 Depósito de $SiN_x$:H 56
2.4.2 Depósito de $SiO_x$ 59
2.4.3 Sustratos empleados y limpieza de los sustratos 60
2.4.4 Fabricación de estructuras MIS 62
2.5 REFERENCIAS 65

**3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

3.1 INTRODUCCIÓN 71
3.2 DIAGNOSIS ÓPTICA DE LA DESCARGA 72
3.3 ESPECTROSCOPÍA DE ELECTRONES AUGER 74

3.3.1 Aplicación de la técnica a láminas de $SiN_X$:H y $SiO_X$ 74
3.3.2 Sistema experimental 77
3.4 ESPECTROSCOPÍA FOURIER EN EL INFRARROJO 78
3.4.1 Enlaces en láminas de $SiN_X$:H 78
3.4.2 Enlaces en láminas de $SiO_X$ 81
3.4.3 Sistema experimental empleado y procedimiento de medida 82
3.5 RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO 86
3.5.1 Actividad paramagnética de los estados de defectos en el $SiN_X$:H 86
3.5.2 Sistema experimental utilizado 89
3.6 ESPECTROFOTOMETRÍA EN EL ULTRAVIOLETA-VISIBLE-INFRARROJO CERCANO 90
3.6.1 Propiedades ópticas 91
3.6.2 Sistema experimental y método de cálculo empleado 94
3.7 CARACTERIZACIÓN I-V DE ESTRUCTURAS MIS 98
3.7.1 Propiedades eléctricas de las láminas de $SiN_X$:H y $SiO_X$ 98
3.7.2 Sistema experimental desarrollado 101
3.8 CARACTERIZACIÓN C-V DE ESTRUCTURAS MIS 103
3.8.1 Teoría de la estructura MIS 104
3.8.2 Sistema experimental empleado 115
3.8.3 Procedimiento de medida seguido 120
3.9 REFERENCIAS 127

**4. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE DEPÓSITO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS LÁMINAS**

4.1 INTRODUCCIÓN 135
4.2 SIMETRÍA Y UNIFORMIDAD DE LOS DEPÓSITOS 137
4.3 RELACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO Y LAS PROPIEDADES DE LAS LÁMINAS DE $SiN_X$:H
4.3.1 Modos de operación de la fuente Compact-ECR 144
4.3.2 Dependencia de las propiedades de las láminas con el tamaño de la fuente de plasma 152
4.3.3 Pulverización de las paredes de la fuente de plasma 166
4.3.4 Influencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades de las láminas 178
4.4 RELACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO Y LAS PROPIEDADES DE LAS LÁMINAS DE $SiO_X$ 192
4.4.1 Diagnosis óptica de la descarga $O_2$-$SiH_4$ 192
4.4.2 Influencia de la presión de depósito y la potencia de microondas 195
4.4.3 Influencia de la relación de flujos $O_2/SiH_4$ y de la temperatura de depósito 200
4.5 REFERENCIAS 206

**5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS LÁMINAS DE $SiN_X$:H DEPOSITADAS A TEMPERATURA AMBIENTE**

5.1 INTRODUCCIÓN 213
5.2 CONTENIDO DE HIDRÓGENO 215
5.3 ESTRUCTURA DE ENLACES 220
5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS 224
5.5 ESTRUCTURA DE DEFECTOS 232
5.6 REFERENCIAS 238

**6. ESTRUCTURAS MIS SOBRE SILICIO**

6.1 INTRODUCCIÓN 243
6.2 CONSIDERACIONES PREVIAS 245
6.2.1 Estructuras $Al/SiN_X$:H/Si 245
6.2.2 Estructuras $Al/SiO_X/Si$ 260
6.3 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRÍA DEL $SiN_X$:H EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS $Al/SiN_X$:H/Si 265
6.3.1 Características I-V 265
6.3.2 Características C-V 273
6.4 REFERENCIAS 288

**7. ESTRUCTURAS MIS SOBRE InP**

7.1 INTRODUCCIÓN 293
7.2 MEDIDA Y ANÁLISIS DE CARACTERÍSTICAS C-V EN EL SISTEMA $SiN_X$:H/InP 298
7.2.1 Influencia del margen de barrido de las curvas C-V 298
7.2.2 Influencia de la limpieza del sustrato 301
7.2.3 Influencia de la temperatura del recocido posmetalización 303
7.3 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRÍA DEL $SiN_X$:H EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS $Al/SiN_X$:H/InP 306
7.3.1 Análisis de las características C-V 306
7.3.2 Análisis de la distribución energética de estados interfaciales dentro del gap 309
7.4 REFERENCIAS 318

**8. CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS** 323

**APENDICE I:** ASPECTOS TEÓRICOS DE LOS SISTEMAS ECR DIVERGENTES 335

# CAPÍTULO 1

# *INTRODUCCIÓN A LAS LÁMINAS DELGADAS DE $SiN_X$:H Y $SiO_X$*

# 1.1 INTRODUCCIÓN

De entre todas las láminas delgadas aislantes empleadas en la fabricación de distintos dispositivos electrónicos, el $SiO_2$ y el $Si_3N_4$ son, ya no sólo las más empleadas, sino también las que se han convertido en elementos básicos para la fabricación de tales dispositivos. Las aplicaciones que ambas tienen son varias, desde actuar como barrera a la difusión de distintas especies, barrera de implantación, ó dieléctrico entre distintos niveles de metalización, hasta ser parte activa del dispositivo en cuestión, como en el caso del óxido de puerta en aquellos basados en estructuras MOS (metal-óxido-semiconductor).[1-2]

Las mencionadas aplicaciones dependen de las características de las láminas, que a su vez son exclusivamente dependientes del método de crecimiento ó depósito empleado para su formación. Así, las características de las láminas varían dependiendo del método de depósito elegido y de las condiciones en las que se efectúe tal depósito.[1-2] En general, las láminas que corresponden a las fórmulas estequiométricas $SiO_2$ y $Si_3N_4$ son las formadas por crecimiento de ambas sobre el sustrato de Si, y son las que se suelen tomar como referencia para comparar con los restantes métodos de depósito. La composición de las obtenidas por técnicas de plasma difiere de estas fórmulas, pues las condiciones fuera del equilibrio en las que se produce su formación provocan una alteración de los enlaces existentes en las láminas que, en el caso del $Si_3N_4$, lleva a que los cuatro enlaces del Si no sean saturados por átomos de N, sino por una combinación aleatoria de átomos de Si y de N.[3-4-5] Lo mismo se puede decir del $SiO_2$ sustituyendo el N por el O.[6-7] Esto provoca que las láminas así formadas respondan a las expresiones $SiO_x$ y $SiN_x$, donde **x** sería igual a 2 (en el caso del $SiO_2$) y a 1.33 (en el caso del $Si_3N_4$) cuando dichas láminas fueran estequiométricas. A partir de ahora, denominaremos láminas estequiométricas a aquellas que responden a las fórmulas $SiO_2$ y $Si_3N_4$, y estequiometría de la lámina a la fracción **x**, que en el caso del $SiO_x$ es el cociente entre el contenido de oxígeno y el de silicio en la lámina (también, [O]/[Si]) y en el del $SiN_x$ es el cociente entre el contenido de nitrógeno y el de silicio (también, [N]/[Si]).

Además de estas variaciones de estequiometría, las distintas características de los sistemas de depósito por plasma, y la utilización de diferentes gases como fuente de los elementos constituyentes de las láminas provocan que, además de Si, O, y N, éstas puedan contener otros elementos adicionales. Los más comunes son Cl é H en el caso tanto del $SiO_x$ como en el del $SiN_x$, y, en el caso particular del $SiN_x$, también O, dada la mayor reactividad del Si con el O que con el N.[6,8-9-10] En general, estos elementos adicionales se consideran contaminantes de las láminas, que hacen diverger sus características de las de la lámina estequiométrica y alterar su orden energético. La mayoría resulta evitable bajo ciertas condiciones de trabajo si la técnica de depósito empleada es lo suficientemente buena

para ello, y el conseguir ésto ó no es uno de los diagnósticos que indican lo acertado de la técnica elegida. Esto es cierto excepto en el caso del H del $SiN_X$, puesto que se ha comprobado que dicho elemento en esta lámina no actúa como un contaminante, sino como un elemento constitutivo más, lo que ha provocado que dichas láminas pasen a conocerse como $SiN_X$:H.[4-5] El H forma hasta tal punto parte de la estructura de la lámina y es hasta tal punto inevitable que incluso está presente (en muy baja concentración atómica, <2 %at.) en las láminas depositadas por reacción térmica a muy alta temperatura, que son las utilizadas como referencia en el caso de este compuesto y las conocidas como $Si_3N_4$.[4] Bien es cierto que la presencia del H altera las propiedades de estas láminas, haciéndolas inadecuadas en muchas de las aplicaciones que se requieren para ellas, de manera que otra de las pruebas para determinar lo acertado de una técnica de depósito es el hecho de que las láminas de $SiN_X$:H con ella obtenidas contengan una cantidad de H controlable.

Las distintas necesidades de la industria microelectrónica, siempre crecientes según han transcurrido los años y han surgido dispositivos nuevos, ó ha aumentado el nivel de integración de los ya existentes, han provocado la proliferación de distintos sistemas de depósito para estas láminas, fundamentalmente métodos de depósito por plasma, al ser ésta una técnica muy versátil. El trabajo desarrollado en esta tesis se ocupa de estudiar las propiedades de las láminas delgadas de $SiO_X$ y $SiN_X$:H formadas empleando una técnica de plasma relativamente novedosa y poco conocida (las primeras publicaciones datan de 1983)[11-12], basada en un plasma de resonancia ciclotrónica para los electrones (ECR). En el trabajo se estudian las propiedades de las láminas obtenidas relacionándolas con la técnica de depósito empleada, y comparándolas con las publicadas sobre las depositadas con otras técnicas. Además, también se analiza la aplicación de las láminas así obtenidas como aislantes de puerta en estructuras MIS (metal-aislante-semiconductor), tanto sobre Si como sobre el más novedoso InP.

Este primer capítulo se divide en tres apartados. Los dos primeros presentan la estructura de las láminas estequiométricas de $SiO_2$ y $Si_3N_4$ y cómo ésta varía según lo hace la estequiometría de la lámina, es decir, según ambas derivan en $SiO_X$ y $SiN_X$:H. El tercer apartado intenta resumir los métodos de obtención de ambos tipos de láminas, indicando también algunas de las propiedades fundamentales de las mismas y cómo éstas dependen del método empleado.

# 1.2 ESTRUCTURA DE LAS LÁMINAS DE $SiN_X$:H

## 1.2.1 Propiedades físicas

El Nitruro de Silicio tiene, en su forma estequiométrica, una composición dada por $Si_3N_4$. El interés general por este material nació en la búsqueda de un material dieléctrico de propiedades similares en unos casos y superiores en otros a las del Óxido de Silicio, para su utilización en distintos pasos de la fabricación de dispositivos electrónicos.

En un principio, el $Si_3N_4$ atrajo interés por su alta densidad volúmica (entre 3.02 y 3.21 $gr/cm^3$), mayor que la del $SiO_2$, y, en especial, por su dureza mecánica y alta resistencia a los ataques químicos.[13-14-15] De hecho, contrariamente a lo que ocurre con el $SiO_2$, es una excelente barrera frente a la migración de iones alcalinos y a la difusión del agua, por lo que se usa extensivamente como máscara de difusión y pasivante final de circuitos integrados. Su resistencia a la oxidación, cien veces mayor que la del silicio, le hace apropiado para ser utilizado como máscara de oxidación del semiconductor en diferentes procesos de gran integración. Actúa también como una excelente barrera frente a la difusión de elementos tales como P o As, lo que le hace ser empleado como capa protectora de semiconductores III-V durante el recocido a alta tempetura (900-1000°C) que éstos deben sufrir para la activación de los dopantes. Por otra parte, también se emplea como dieléctrico entre distintos niveles de metalización. Todas estas aplicaciones necesitan de láminas libres de poros y grietas, tanto durante su crecimiento como durante las posteriores etapas de procesado, así como de la conservación de sus propiedades durante los pasos que necesiten altas temperaturas.[1]

Por otra parte, sus buenas propiedades como aislante, como son alta resistencia eléctrica ($10^{14}$ Ωcm), alto campo de ruptura (10 MV/cm), permitividad mayor que la del $SiO_2$ (en torno a 7), y amplio gap (4.7 eV), le hicieron ser empleado como aislante de puerta en distintos dispositivos semiconductores, como MNOS (metal-nitruro-óxido-silicio),[16-17] MISFET (transistor de efecto campo metal-aislante-semiconductor)[18-19] y TFT (transistor de lámina delgada).[20-21] El funcionamiento de los dispositivos depende de manera fundamental de que las propiedades del aislante de puerta correspondan efectivamente a las de un buen aislante, y las características antes mencionadas se toman como una buena indicación de la calidad mínima que debe tener una lámina dieléctrica de $SiN_X$:H para ser empleada con tal fin.

## 1.2.2 Estructura de enlaces

La red del $Si_3N_4$ masivo consiste en enlaces covalentes Si-N entre los sitios de Si coordinados tetraédricamente y los sitios planares de N con número de coordinación 3. Esta red se mantiene en los compuestos amorfos $SiN_x$ en los que la estequiometría no corresponde exactamente a la forma $Si_3N_4$, con los átomos de Si enlazados tetraédricamente a otros átomos de Si ó N, en la forma $Si\text{-}(Si_yN_{4-y})$, con y=0-4.[22] El término tetraedro para describir los enlaces de Si indica simplemente número de coordinación 4, y no ningún tipo particular de ángulo entre los enlaces. La Figura 1.1 muestra una imagen de los orbitales que permiten los enlaces entre Si y N.[23]

En las láminas de $SiN_x$, el Si forma tetraedros estableciendo enlaces Si-Si y Si-N de forma aleatoria sin ninguna regla dominante de selección (*random bonding model* ó modelo de enlace aleatorio).[22,24] Es decir, el número de cada tipo de átomo en la red está determinado por la probabilidad de que se establezca el enlace necesario. La cantidad de cada constituyente en la lámina final depende del método de preparación empleado y de la mezcla de gases usada. Esta visión de la estructura de la lámina es actualmente la más aceptada y es totalmente contraria a otras más clásicas y antiguas que suponen el material como una mezcla de átomos de Si y partículas de $Si_3N_4$ másico, que, por otra parte, no explican importantes aspectos de las láminas, como son su mecanismo de formación y sus propiedades ópticas.[25] La suposición del modelo de enlace aleatorio es, sin embargo, capaz de explicar que un grupo de enlaces Si-N de la forma $Si\text{-}(N_4)$ tenga las mismas propiedades ópticas que el $Si_3N_4$ masivo. El modelo del enlace aleatorio se basa en la idea de que la formación de la lámina de $SiN_x$ consiste en la inclusión de átomos de N en la matriz de Si.

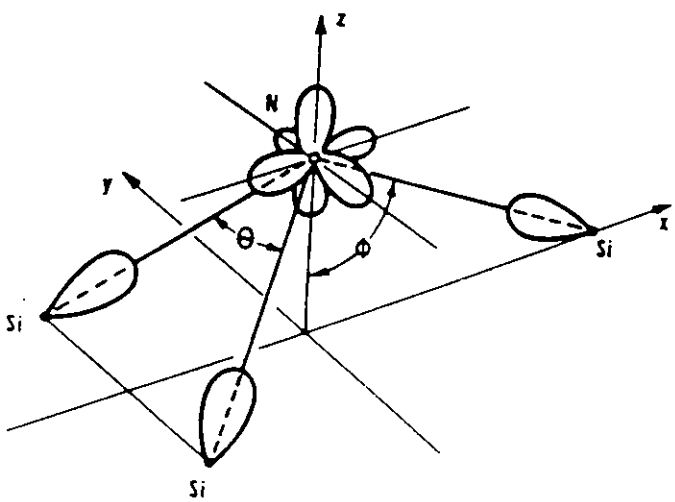



**Figura 1.1**: Orbitales p de N enlazados a los orbitales de Si en el sitio del N en la estructura del $Si_3N_4$.

Una visión similar se acepta para el $SiO_X$ formado por técnicas de plasma y así, tanto los compuestos amorfos de $SiN_X$ como los de $SiO_X$ se ven como materiales cuya formación parte de una matriz de Si y llega, mediante la sustitución de enlaces de Si por otros de N u O a su forma $SiN_X$ ó $SiO_X$. La explicación de las propiedades estructurales del material así como su estructura de enlaces se basan en esta visión.

La presencia en la lámina de enlaces N-N no es muy probable, debido a la baja energía de tales enlaces, y, de hecho, éstos no se observan nunca en los espectros de absorción en el infrarrojo de las láminas, ni se consideran en los modelos propuestos para su estructura. Este hecho limita la estequiometría **x** a un valor máximo de 1.33 (4/3).[5] Sin embargo, la idea de un valor máximo para **x** se vé modificada en las láminas de $SiN_X$:H, en las que el H establece enlaces tanto con el Si (Si-H) como con el N (N-H). Los enlaces Si-H son los más abundantes en láminas ricas en Si, mientras que, aunque ambos pueden estar presentes en láminas ricas en N, los enlaces relativos al H más abundantes en ellas son los N-H.[26-27] En las ricas en N, la presencia de enlaces N-H hace posible que **x** supere el valor de 1.33, de manera que actualmente se pueden encontrar láminas de $SiN_X$:H con **x** alrededor de 1.50. El contenido de H presente en las láminas hidrogenadas hace difícil relacionar la estequiometría medida con la relación [N]/[Si], lo que ha conducido a que todavía no esté muy clarificado el papel del H en la estructura y propiedades de las láminas de $SiN_X$:H.[5]

### 1.2.3 Estructura electrónica

En el $Si_3N_4$, el N, elemento del grupo V de configuración $s^2p^3$, se enlaza al Si formando tres híbridos $sp^2$ que dan lugar a los enlaces Si-N, y un estado $p_z$ que dá lugar al par aislado $p\pi$. Este par, orientado normal al plano del enlace Si-N, forma los estados de la parte superior de la banda de valencia. No es habitual que los elementos del grupo V tengan pares aislados $p\pi$, y la existencia de tal par en el $Si_3N_4$ es únicamente debida a la planaridad del enlace en el sitio del N. La Figura 1.2 muestra la densidad de estados electrónicos calculados para el material.[5] En ella, los enlaces N $p\pi$ se encuentran en la parte superior de la banda de valencia, entre 0 y -3 eV, mientras que los estados enlazantes Si-N $\sigma$ forman los estados más profundos de dicha banda, entre -3 y -12 eV. La banda de conducción está formada por los estados antienlazantes Si-N $\sigma^*$, y el gap óptico es de 4.70 eV. Tal visión es similar para las láminas de $Si_3N_4$.

En las láminas de $SiN_X$ con $x<1.33$, la sustitución de enlaces Si-Si por los de más energía Si-N a medida que aumenta el contenido en N de la lámina, hace que el gap óptico aumente con **x** desde el valor correspondiente al silicio amorfo (**x**=0, $\mathbf{E_g}$

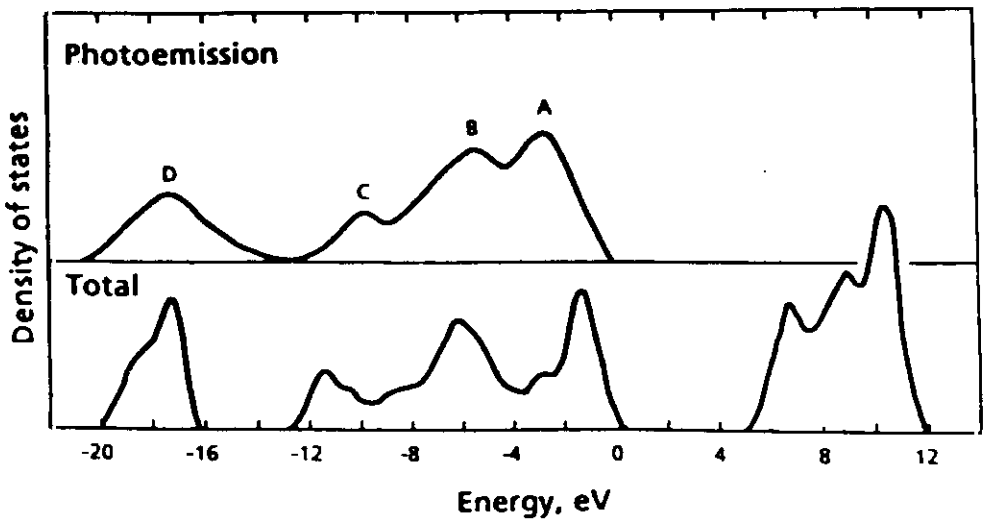



**Figura 1.2**: Densidad de estados electrónicos calculada para el compuesto $Si_3N_4$.

≈1.3 eV) hasta el correspondiente al $Si_3N_4$ (**x**=1.33, $E_g$=4.7 eV).[5] Este aumento ocurre de forma gradual hasta **x**=1.1, y a partir de ahí la variación es muy rápida, como se puede ver en la Figura 1.3, en la que se presenta la variación calculada teóricamente del gap en función de la estequiometría de la lámina.[5]

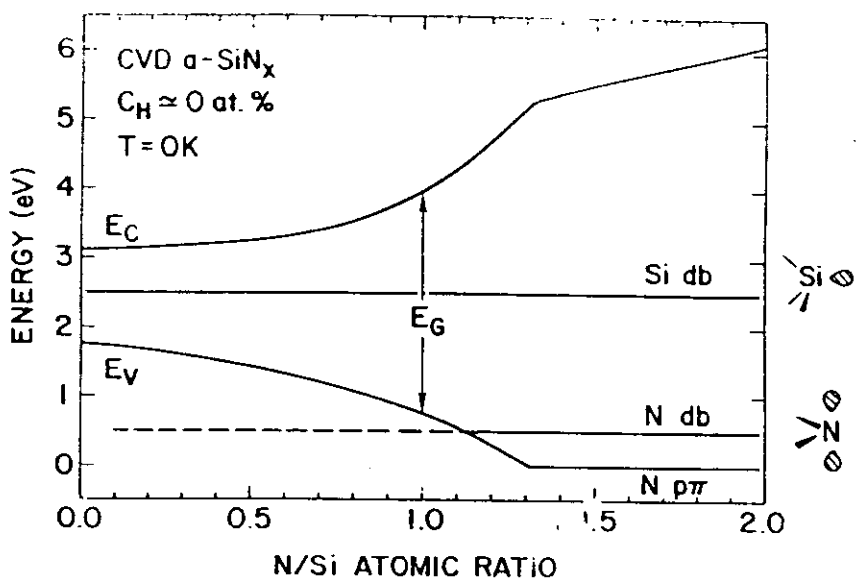



**Figura 1.3**: Variación calculada de la posición de los bordes de las bandas de energía con la estequiometría **x** de la lámina de $SiN_x$.

La concentración crítica **x**=1.1 corresponde al límite de percolación de los enlaces Si-Si dentro de la red de las láminas de $SiN_x$.[5,7] Para **x**<1.1, los bordes de ambas bandas están formados por enlaces Si-Si. Por encima de **x**≈1.33 (en compuestos no hidrogenados), el borde de la banda de valencia $E_V$ es de carácter N pπ, mientras que el borde de la banda de conducción $E_C$ está formado por estados Si-N σ*. Entre estas dos composiciones, el compuesto tiene un carácter intermedio. Los enlaces Si-Si forman *clusters* localizados con estados que dan lugar a colas en las bandas que se introducen dentro del gap, especialmente por encima de $E_V$. El grado de incursión de estas colas dentro del gap es muy elevado hasta **x**=1.1. Tanto es así, que se dice que la incorporación de N a la matriz de Si hasta que la estequiometría alcanza un valor próximo al límite de percolación aumenta el desorden energético dentro del sólido.[5,28-29] Estas colas de las bandas, derivadas del desorden energético en la red de la lámina, son características de compuestos amorfos como los que tratamos.[30] La densidad de estados en ellas y su grado de incursión dentro del gap, unívocamente determinados por la composición de la lámina, son un factor importante que influye sobre las propiedades de ésta. La estructura de las láminas ricas en N, con **x**>1.33 no está aclarada todavía, puesto que, hasta ahora, la mayoría de las técnicas de depósito han dado lugar a láminas ricas en Si.[5]

Por lo que se conoce, la estructura de las láminas de $SiN_x$:H es muy similar, con la diferencia de que en las ricas en Si, $E_V$ se encuentra desplazada a energías más profundas en aproximadamente 0.8 eV, debido a la sustitución de los enlaces Si-Si más superiores por los más profundos Si-H.[5] El gap óptico de los compuestos hidrogenados es, por tanto, mayor que el del material sin hidrógeno, y su valor depende del contenido de este elemento en la lámina. Con todo, la influencia del H en la formación de las colas de las bandas antes mencionadas, y en la densidad de estados dentro de ellas, es una de las cuestiones abiertas en el estudio de la estructura de las láminas de $SiN_x$:H, tanto ricas en Si como ricas en N, e independientemente del método de depósito empleado. En el capítulo 5 de este trabajo de tesis, dedicado especialmente a estudiar el efecto del H en las propiedades de las láminas de $SiN_x$:H depositadas para este trabajo, se ofrecen más detalles al respecto.

En cualquier lámina de material amorfo como las que nos ocupan, existen problemas de coordinación de enlaces entre sus distintos elementos constituyentes, de manera que, a los enlaces mencionados hasta ahora, se añaden otros nuevos, conocidos como estados de defectos.[5,30] Estos enlaces pueden introducir estados energéticos discretos dentro del gap del material, que no hay que confundir con los estados que forman las colas de las bandas antes mencionados. Estos defectos pueden incluso aparecer en láminas estequiométricas, considerándose intrínsecos a ellas, y su influencia sobre sus propiedades depende de la

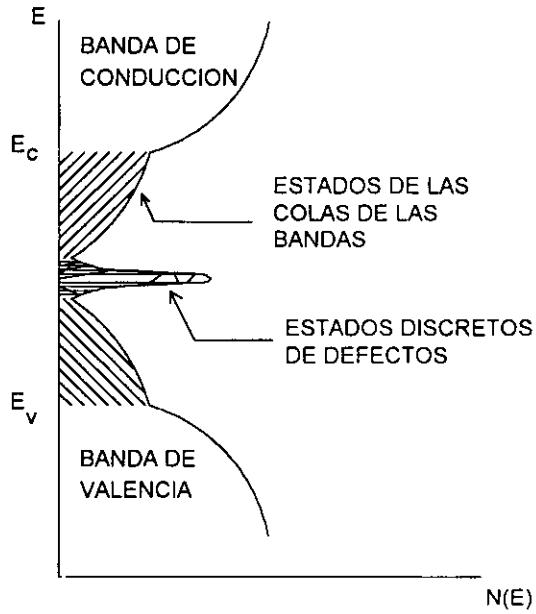



**Figura 1.4**: Representación esquemática de los estados existentes en las bandas, en las colas de las bandas y dentro del gap en un material amorfo.

estructura de cada una de ellas.[30,31-32] La Figura 1.4 muestra un sencillo esquema de la situación en el gap de las colas de las bandas y de los estados discretos.

Los cálculos teóricos de los defectos existentes en la red del $Si_3N_4$ indican que éstos vienen dados por enlaces Si-Si, enlaces N-N y enlaces colgantes (*dangling bonds*) de Si y N.[5] Los enlaces Si-Si no son activos ni óptica ni paramagnéticamente, ya que introducen estados $\sigma$ por debajo de $E_V$ y estados $\sigma^*$ por encima de $E_C$. Los enlaces N-N, aunque ya se ha dicho antes que son muy poco probables, han sido detectados recientemente por resonancia de spin electrónico (ESR), mediante la detección de un defecto asociado a ellos, el enlace colgante de N-N. Tal defecto introduciría estados energéticos superficiales por encima y por debajo de la banda de valencia y de la banda de conducción, respectivamente. Sin embargo, se necesitan más resultados experimentales para confirmar su existencia y establecer su papel en el comportamiento electrónico del $Si_3N_4$.

Los principales estados de defectos en el $Si_3N_4$ (como en el $SiN_X$:H) son enlaces colgantes de Si y N. El estado colgante del Si se conoce normalmente como centro K, mientras que el del N se denomina centro N. En el centro K, el Si está enlazado trivalentemente a tres N, quedando roto ó libre uno de los enlaces y ocupado por un electrón desapareado. Introduce un estado energético localizado cerca de la mitad del gap, tal y como indica la figura 1.3, aproximadamente a 3.1 eV por encima de $E_V$, y se denota normalmente por $\bullet Si{\equiv}N_3$. En los compuestos $SiN_X$:H, el enlace colgante de Si mantiene la

configuración del centro K en los estequiométricos y ricos en N, mientras que en los ricos en Si, alguno de los átomos de N puede ser sustituido por átomos de Si.[5,32]

El enlace colgante de N ó centro N ha sido observado únicamente en láminas estequiométricas ó ricas en N obtenidas por técnicas de plasma tras ser recocidas a temperaturas superiores a 450°C y después sometidas a una exposición a radiación UV, normalmente superior a las dos horas.[32] Es un centro en el que el N está doblemente enlazado con dos átomos de Si y tiene un enlace roto ocupado por un electrón desapareado. Su estructura se representa por •N=Si. El estado energético correspondiente se encuentra próximo a los estados N pπ que constituyen la parte superior de la banda de valencia, como aparece en la figura 1.3. Este hecho es el causante de que no se detecte en láminas de $SiN_x$:H ricas en Si, donde los estados superiores de la banda de valencia están formados por enlaces Si-Si, superiores en energía a los N pπ.[5] La cercanía de los niveles de energía del enlace colgante de N a la banda de valencia hace difícil su detección por las técnicas de resonancia paramagnética utilizadas para tal fin.

## 1.3 ESTRUCTURA DE LAS LÁMINAS DE $SiO_x$

### 1.3.1 Propiedades físicas

El Oxido de Silicio, crecido como óxido nativo del Si a altas temperaturas, crece en forma amorfa y su expresión química responde a $SiO_2$. Es un aislante de gap más ancho que el del $Si_3N_4$ (8.9), aunque de menor permitividad (3.9) y menor densidad volúmica (2.25 g/cm3).[1] De sobra son conocidas las buenas características del óxido así crecido. Con toda seguridad, la propiedad más importante del $SiO_2$ nativo es el hecho de ser capaz de reducir la densidad de estados superficiales del Si al saturar muchos de sus enlaces colgantes, y la posibilidad de ser crecido con un buen control de las trampas en la interfase y de la carga en el propio óxido.[1] La ausencia de "agujeros" ó poros (*pinholes*) dentro del óxido gracias a las buenas características del crecimiento hace que el campo de ruptura sea aproximadamente de 10 MV/cm y la resistividad de $10^{14}$-$10^{16}$ Ωcm.[1,33] Estas características han propiciado su uso fundamentalmente como óxido de puerta en transistores de efecto campo MOSFET, y le han hecho ser la base de la tecnología del Si. Otros usos, en particular de las láminas crecidas por oxidación húmeda, incluyen las máscaras de difusión para impurezas, capas de pasivación, y láminas antirreflectantes, debido a su mayor porosidad en relación con el óxido crecido por oxidación seca. La utilización de otras técnicas, como la oxidación anódica, dá lugar a óxidos muy porosos, de peores propiedades dieléctricas, y con mayor densidad de estados en la interfase con el Si,

que se utilizan principalmente en experimentos de prueba donde se han de eliminar láminas delgadas de Si sin someter a la oblea a elevadas temperaturas.[1]

Quizá el principal problema del óxido nativo es la facilidad con la que se difunden en él iones alcalinos como el Na ó iones H, que son algunos de los contaminantes presentes en los sistemas de oxidación. Impurezas como éstas deben ser evitadas en todo lo posible, puesto que hacen variar de manera radical las propiedades del óxido obtenido, provocando inestabilidades en el funcionamiento del aislante, por ejemplo, como óxido de puerta y de todo el dispositivo en sí.[1,34]

## 1.3.2 Estructura de enlaces

La unidad básica de la estructura del $SiO_2$ masivo, tanto en su forma cristalina como en su forma amorfa, es el tetraedro $SiO_4$. En él, el Si central, con hibridación $sp^3$, dirige sus orbitales de valencia hacia los átomos de oxígeno que ocupan los cuatro vértices del tetraedro. La distancia del enlace Si-O es 1.62 Å en ambas formas. En la forma cristalina, los distintos tetraedros se unen entre sí formando una red de anillos de cuatro o seis miembros mediante enlaces de puente de iones oxígeno, lo que dá lugar a una estructura de alto empaquetamiento. En el $SiO_2$ amorfo, alguno de estos puentes puede no aparecer, de manera que tanto su empaquetamiento como el ángulo entre tetraedros varía en un amplio margen. El ángulo intratetraedral conserva el mismo valor que en las formas cristalinas (109.5°).[35]

Los estudios más extendidos acerca de la estructura de las láminas de $SiO_2$ y de sus formas subestequiométricas $SiO_x$ están basados en el modelo estructural denominado de la red de Bethe. Tal modelo se basa en que la distribución de átomos de Si y de O en la red es aleatoria, de manera similar a la teoría del enlace aleatorio descrita antes para las láminas de $Si_3N_4$, con ausencia de enlaces O-O.[36] El cambio de la estequiometría del compuesto entre **x**=0 y **x**=2 representa un cambio contínuo de la estructura del material, cuyas propiedades están determinadas por la presencia de enlaces Si-Si y Si-O distribuidos aleatoriamente y de forma estadística según la concentración de los distintos elementos en cada caso.[7] Dependiendo de la técnica empleada para el depósito ó el crecimiento de las láminas, también pueden aparecer contaminantes tales como el vapor de agua o el hidrógeno, lo que provoca enlaces SiOH y SiH en la red.[37-38-39]

### 1.3.3 Estructura electrónica

La estructura electrónica del material y de las láminas viene determinada por el número de coordinación 4 del Si, dada su hibridación $sp^3$, y por la configuración $s^2p_x{}^1p_y{}^1p_z{}^2$ que tiene el O como elemento perteneciente al grupo VI. Los electrones $s^2$ forman un estado antienlazante profundo, los estados $p_x$ y $p_y$ forman enlaces Si-O y los electrones $p_z{}^2$ forman un par $p\pi$ que dá lugar a los estados en la parte superior de la banda de valencia. La banda de conducción está formada por estados $\sigma^*$. El gap es de 9 eV y el enlace Si-O tiene un carácter iónico del 50%.[5] En las láminas $SiO_x$, se puede decir que los estados en la banda de conducción varían muy suavemente cuando el óxido es rico en Si y que, al mismo tiempo, la parte superior de la banda de valencia experimenta cambios bruscos que son los que dan lugar a la disminución del gap hasta el valor correspondiente al del Si amorfo.[7]

## 1.4 MÉTODOS DE DEPÓSITO Y CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LAS LÁMINAS DE $SiN_x$:H Y $SiO_x$

Los primeros procedimientos de obtención de $SiO_2$ y $Si_3N_4$ se basaron en la oxidación y nitridación, respectivamente, del silicio ó del silano a alta temperatura (1000-1500°C) bajo la acción de distintos gases. La Figura 1.5 muestra los cambios de energía libre de, entre otros, dos de los procesos utilizados inicialmente en el crecimiento de láminas de $Si_3N_4$, **i)** la nitridación de Si y $SiH_4$ con $N_2$ ó $NH_3$, y **ii)** la reacción pirolítica de tetrafluoruro de silicio ($SiCl_4$) con $NH_3$ ó mezclas de $N_2$ e $H_2$.[14] Se observa que las reacciones que emplean $NH_3$ son más favorables energéticamente que las que utilizan $N_2$, debido a la mayor energía libre de formación del $NH_3$. Por otra parte, la utilización de $NH_3$ también es más favorable desde el punto de vista cinético, puesto que el nitrógeno es químicamente más inerte debido a la mayor energía de enlace de su molécula.

En el caso del $Si_3N_4$, aunque la nitridación sería el proceso a utilizar para crecer un verdadero nitruro de silicio que correspondiera a tal forma estequiométrica, presenta la gran desventaja de ser un proceso lento en el rango de temperaturas a emplear, debido a la baja difusión del nitrógeno a través del silicio.[14] Un problema añadido es que normalmente dá lugar a láminas discontínuas que presentan zonas cristalinas ($\alpha$-$Si_3N_4$) embebidas en la matriz de nitruro amorfo, cuando, para ser útil, el nitruro necesita ser crecido en forma amorfa por poseer ésta propiedades más uniformes que la forma cristalina.[14,40] Este hecho provoca que una de las técnicas más usadas como sustitutoria de ésta

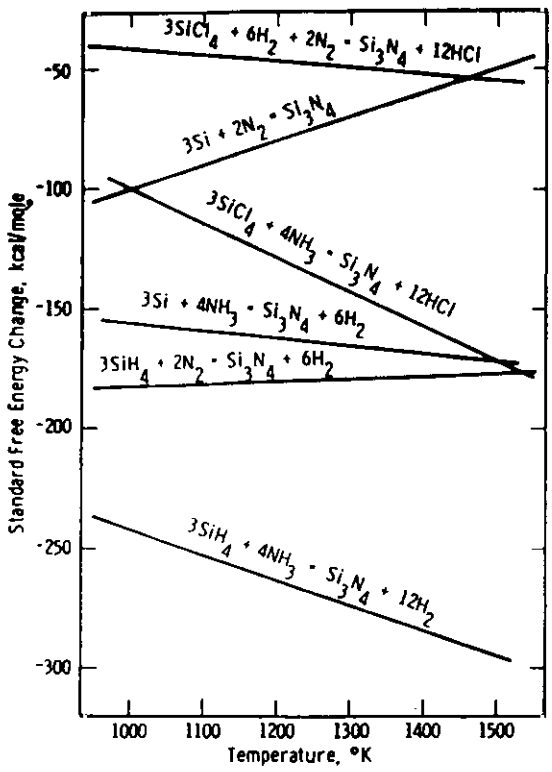



**Figura 1.5**: Cambios de energía libre en las reacciones de formación de $Si_3N_4$ a partir de Si, $SiCl_4$, y $SiH_4$.

para la formación de $Si_3N_4$ sea la amonolisis del $SiCl_4$ (también incluida en la figura 1.5). La amonolisis, ó reacción pirolítica entre $SiCl_4$ y $NH_3$, es un proceso complicado que puede dar lugar, en presencia de un exceso de $NH_3$, a diimidas de silicio de la forma $Si(NH_2)_2$, en lugar de a $Si_3N_4$. A pesar de este problema, esta técnica fue muy utilizada durante varios años para la obtención de láminas de $Si_3N_4$ por las buenas características de las láminas obtenidas, comparables a las nitridadas sobre silicio.

Debido a las complicaciones de los distintos procesos comentadas, la técnica que clásicamente ha sido la más usada para el depósito de láminas $Si_3N_4$ es la reacción por CVD térmico entre el $SiH_4$ y el $NH_3$ utilizando distintos gases como diluyentes del $SiH_4$, llevada a cabo a temperaturas de depósito próximas a 700°C según la reacción que aparece en la figura 1.5 y a altas presiones de trabajo (por encima de la atmosférica).[1] La ventaja de esta técnica sobre las anteriores reside en la disminución de la temperatura de depósito sin pérdida de las excelentes características que presentan las láminas depositadas a una mayor. Con el mismo objetivo de reducción de la temperatura de proceso se utiliza la técnica conocida como deposición en fase gaseosa a baja presión (LPCVD), que origina láminas de características similares a las obtenidas por CVD térmico con la ventaja adicional de trabajar

a menor presión que ésta (en torno a la presión atmosférica), eliminando o reduciendo el flujo del gas portador.[1] La Tabla 1.I indica las propiedades más significativas de las láminas obtenidas usando estos tres métodos, así como los parámetros de crecimiento más importantes. No se incluyen datos de las láminas obtenidas por LPCVD por ser éstos similares a los obtenidos por CVD térmico.

En el caso del $SiO_2$, no hace falta decir que las mejores láminas son aquellas crecidas mediante la oxidación, bien seca ó bien húmeda, a partir de $O_2$ ó de una mezcla de vapor de agua y $O_2$, respectivamente, de la superficie del Si a alta temperatura (900-1200°C). La excelente calidad de la interfase $SiO_2$/Si así obtenida (mejor en la oxidación seca que en la húmeda) hace de esta técnica la más empleada incluso actualmente para la obtención de $SiO_2$. De sobra es conocido que esta excelente calidad es la que ha determinado la utilización del $SiO_2$ como aislante de puerta en dispositivos MOSFET, y la que ha hecho decisivos tales dispositivos en el desarrollo de la microelectrónica.[1]

| | Método | | |
|---|---|---|---|
| | Nitridación | Reacción pirolítica ($SiCl_4$+$NH_3$) | CVD térmico ($SiH_4$+$NH_3$) |
| Temp.deposito (°C) | 1000-1200 | 1000-1200 | 800-1000 |
| Veloc. crecimiento (Å/min) | 50-100 | 1200 | 100-1500 |
| Indice de refracción | 1.97-2.02 | 1.95 | 2.00-2.10 |
| Permitividad | 7.4 | 4.8-5.8 | 7.6 |
| Densidad ($g/cm^3$) | 2.78-3.01 | 3.20 | ----- |
| Veloc. ataque (Å/min)* | ----- | 60-800 | 60-100 |

* En HF al 48%

**Tabla 1.I**: Principales sistemas de crecimiento y depósito de $Si_3N_4$ a alta temperatura, con las características físicas fundamentales de las láminas obtenidas con ellos. (-----) indica que no se tienen los datos correspondientes.

Otras técnicas de oxidación, como la oxidación anódica, la oxidación pirolítica, la realizada por un plasma de oxígeno, ó el depósito de un óxido por CVD térmico a partir de la reacción entre $SiH_4$ y $O_2$ sobre el sustrato de Si a alta temperatura, dan lugar a óxidos en los que la interfase $SiO_2$/Si no es de tan buena calidad como en el caso de la oxidación térmica, ó a óxidos porosos. La ventaja de éstas técnicas, en general, es la reducción de la temperatura de crecimiento ó depósito del óxido, con el consiguiente beneficio sobre los distintos pasos de fabricación del dispositivo que puedan estar influidos por ella. Sin embargo, la peor calidad de las láminas así obtenidas (fundamentalmente una densidad de estados en la interfase con el Si mayor, y una menor densidad volúmica) hacen que éstas se utilicen con distintos fines (máscaras de difusión, pasivado ó protectoras, y nunca como aislante de puerta) según las características de las láminas.[1] El número de sistemas empleados es tan amplio que nos parece inútil intentar reflejar en una tabla las distintas características de las láminas así obtenidas. Al respecto sólo mencionaremos las características del $SiO_2$ crecido por oxidación seca más relevantes a la hora de determinar la calidad del óxido depositado por cualquier otra técnica, como son el índice de refracción (1.462), la permitividad relativa (3.9), el gap óptico (8.9 eV), el campo de ruptura (10 MV/cm), la resistividad ($10^{14}$-$10^{16}$ Ωcm) y la densidad de estados en la interfase con el Si (en torno a $10^{10}$ $cm^{-2}eV^{-1}$).[1]

La utilización de técnicas de depósito en fase gaseosa donde la reacción entre los gases reactantes es activada por la existencia de un plasma se hizo necesaria en la fabricación de distintos dispositivos que necesitan de baja temperatura de proceso, entre los que cabe destacar por el interés que han suscitado en los últimos años aquellos basados en semiconductores III-V, tanto por sus aplicaciones electrónicas como por las optoelectrónicas. Sobre tales semiconductores, el depósito de la lámina debe hacerse a baja temperatura, nunca superior a los 300°C, dada la alta presión de vapor del elemento del grupo V (375°C en el caso del InP).[41]

En las técnicas de depósito por plasma, conocidas como deposición en fase gaseosa activada por plasma (PECVD), la reacción química entre especies es potenciada por la energía ganada en la descarga, lo que permite reducir la temperatura de depósito respecto de las técnicas de CVD térmico hasta llegar a 300-400°C.[2] Los métodos más clásicos generan la descarga aplicando un campo eléctrico, generalmente de radiofrecuencia a 13.56 MHz, al gas contenido en una cámara de proceso, ayudándose de un acoplamiento inductivo ó capacitivo para ajustar la impedancia del campo a la de la descarga. Los modelos de sistemas empleados son numerosos, y las diferencias entre ellos afectan a cuestiones relativas a la forma del reactor ó a la disposición de los electrodos entre los que se aplica el campo. Estas diferencias influyen, por supuesto, en las propiedades de las láminas obtenidas, y se puede decir que cada una de las variaciones en las que se distinguen

los distintos modelos intenta responder a problemas existentes en los previos.[42] En este trabajo agruparemos estas técnicas bajo el nombre genérico de plasmas de radiofrecuencia.

La utilización de un plasma como manera de comunicar energía a las especies reactivas introduce en las técnicas de PECVD una variable más de proceso no existente en las técnicas de CVD térmico. El hecho de que el plasma sea un sistema fuera del equilibrio origina problemas que afectan no sólo a la calidad de la lámina obtenida, sino al funcionamiento del sistema en sí, que a su vez puede afectar a las propiedades de las láminas. Así, la situación de equilibrio global pero no local del plasma afecta marcadamente el valor de la energía y la forma de la distribución energética de las especies gaseosas en él existentes, haciendo muy dependiente las características de las láminas de las condiciones en las que se produce la descarga. Además, la disminución de la temperatura del sustrato a temperaturas tan bajas como 300-400°C dificulta aún más la consecución de láminas de elevada calidad. De hecho, la reducción de la temperatura del sustrato provoca de manera adicional una pérdida de uniformidad en los depósitos debido a la baja difusión de las especies reactantes sobre el sustrato, y, en el caso particular del $SiN_X$:H, una alta incorporación de H a la lámina, al no poder ser éste eliminado con ayuda de la temperatura. Este problema también está presente, aunque en menor medida, en el caso del $SiO_X$, por ser más facilmente evitable. Aunque también existen sistemas de depósito donde el plasma es creado por campos de microondas, los resultados acerca de las láminas así obtenidas son escasos,[43] siendo los plasmas rf, en sus distintas versiones, los más comúnmente empleados.

Los gases utilizados para la formación de la lámina en los sistemas de plasma son similares a los empleados en los de CVD térmico. En el caso del $SiN_X$:H, se sigue utilizando mayoritariamente $NH_3$ como fuente de nitrógeno en lugar de $N_2$,[44-45-46] por las razones energéticas antes comentadas (ver figura 1.5), y a pesar de la mayor activación de los gases alcanzada gracias al plasma. Pocos datos existen sobre la utilización en sistemas rf de $N_2$, y los que se encuentran indican que las láminas suelen ser ricas en Si y de peores propiedades que las obtenidas a partir de $NH_3$,[47-48] por la dificultad de romper ó activar la molécula de $N_2$ y provocar con ello la formación de radicales que incorporen este elemento a la lámina. La utilización de $NH_3$ se suma a la baja temperatura de depósito para favorecer la incorporación de H a las láminas de $SiN_X$:H, puesto que este gas es una fuente adicional de H, además del $SiH_4$.[49] Las láminas depositadas por sistemas de plasma rf pueden tener un contenido en H del orden del 30% atómico,[50] lo que las hace muy porosas y con bajo campo de ruptura (<1 MV/cm), inaplicables como barrera de difusión y más aún como aislante de puerta de estructuras MIS. En el caso del $SiO_2$, los gases normalmente utilizados son una mezcla de $SiH_4$ y $N_2O$[51-52] ó, con menor frecuencia, de $SiH_4$ y $O_2$,[53] por la misma diferencia energética antes apuntada entre el $N_2O$ y el $O_2$ que entre el $NH_3$ y

el $N_2$. En ambos casos, existen sistemas que sustituyen el $SiH_4$ por gases metalorgánicos,[54-55] aunque en general éstos provocan la incorporación a la lámina de distintos contaminantes orgánicos, como el C.

En general, se puede decir que las láminas depositadas por técnicas de plasma tienen una composición que depende fuertemente de la razón de los gases empleados en el depósito, a parte de otros factores relativos a la generación de la descarga, por lo que ya hemos indicado se conocen como $SiN_X$:H y $SiO_X$. En el caso del $SiN_X$:H, aunque en teoría las láminas ricas en Si se consideran aquellas con $x<1.10$, todos los resultados existentes debidos a diferentes grupos de trabajo[56-57-58] toman en la práctica el límite superior $x\approx0.80$ como aquél que define las láminas ricas en Si. Los resultados que se presentan en este trabajo permiten comprobar que dicha elección es acertada, puesto que las características de las láminas estudiadas se pueden agrupar, en lo que respecta a las láminas ricas en Si, según esta estequiometría límite.

Hasta hace pocos años, se podía hablar de la existencia de dos problemas que las técnicas de PECVD no habían logrado solucionar. Uno era que, a pesar de que la temperatura de depósito había sido reducida de manera significativa, ésta aún no había descendido de los 300°C, lo que hacía que los resultados obtenidos en el depósito de aislantes sobre semiconductores compuestos III-V (tales como GaAs ó InP) no fueran muy buenos, haciéndose necesarios sistemas con temperaturas de procesado menores, por debajo de los 300°C. El otro problema es el dañado que los iones energéticos existentes en el plasma producen en la superficie del semiconductor y en la lámina en sí misma según ésta se deposita. Dicho problema es aún más acuciante en los semiconductores III-V, debido a la escasa estabilidad química y eléctrica de su superficie.[59-60]

Como solución a estos problemas surgen en los últimos años nuevas técnicas de depósito basadas fundamentalmente en plasmas en los que la activación de las especies es mayor, para poder disminuir la temperatura de depósito, y en los que la zona de la descarga está alejada de aquella donde se produce el depósito del aislante, para intentar así reducir el daño sobre la superficie del semiconductor y sobre la lámina en depósito.[2,42] Son las técnicas conocidas como CVD activado por plasma remoto (RPCVD) y la denominada de Resonancia Ciclotrónica Electrónica (ECR-CVD), que ha sido la empleada en este trabajo. Aunque ambas utilizan distintos métodos para la generación del plasma (rf en el primer caso, resonancia de los electrones entre su velocidad de giro en un campo magnético y la frecuencia del campo de microondas aplicado en el segundo caso), se pueden englobar en la misma concepción de sistemas de depósito, basados, precisamente, en el alejamiento antes mencionado de la zona del plama de la zona de depósito. La utilización de una fuente generadora de plasma más potente en el caso del ECR-CVD, como se explicará más adelante, hace posible, además, reducir la temperatura del sustrato incluso por debajo de la

utilizada en los sistemas RPCVD, hasta llegar a temperatura ambiente, y, en el caso del $SiN_X$:H, reducir la cantidad de hidrógeno incorporado a la lámina respecto de las técnicas de plasma rf, gracias a la sustitución del $NH_3$ por $N_2$ debido a la mayor activación de las especies en el plasma.

La principal diferencia entre los sistemas de plasma remoto y los más clásicos sistemas de plasma rf antes mencionados, también denominados sistemas de plasma directo para distinguirlos de estos últimos, son los distintos caminos de excitación que siguen los gases empleados, lo que, en consecuencia, provoca características distintas de las láminas.[49,61] Las Figuras 1.6(a)-(c) muestran tres sistemas de depósito de láminas por plasma representativos de los tres métodos comentados (plasmas rf, RPCVD, y ECR-CVD), y resumen los distintos pasos de excitación que en ellos experimentan las especies gaseosas, intentando ilustrar sus diferencias y semejanzas.[11,61] Además, las Tablas 1.II y 1.III recogen esquemáticamente las características de las láminas y parámetros de depósito más importantes de los principales sistemas de PECVD analizados hasta ahora en la literatura, tanto para el caso del $SiN_X$:H como para el del $SiO_X$. En el caso de los sistemas de plasma rf, se han elegido los datos más representativos de todos los existentes en la literatura, independientemente del modelo empleado. También se advertirá que, por simplicidad, las tablas no incluyen datos eléctricos de las láminas, los más significativos de los cuales se resumen en los capítulos correspondientes.

**Plasma directo**

1. Introducción en la cámara de los gases reactantes
(p. ej., $SiH_4$+$NH_3$)
↓↓↓
2. Generación de especies químicamente activas en la región del plasma
($SiH_2$, $SiH_3$, NH, etc)
↓↓↓
3. Reacciones en la superficie del sustrato caliente: formación de la lámina

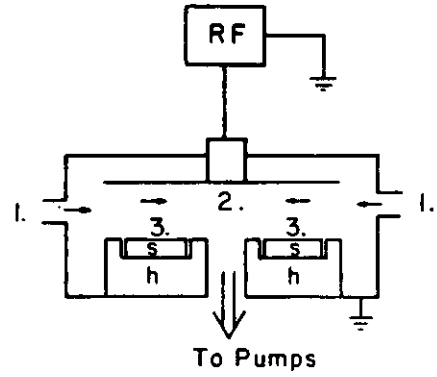



**Figura 1.6**:(a) Esquema de un sistema de depósito por plasma directo y de los distintos pasos de reacción que se dan en él hasta la formación de la lámina.

**Plasma remoto**

1. Excitación del gas reactivo 1 en la descarga

(p. ej. $N_2$)

↓↓↓

2. Extracción de las especies activas fuera del plasma

(p. ej. $N_2$*)

↓↓↓

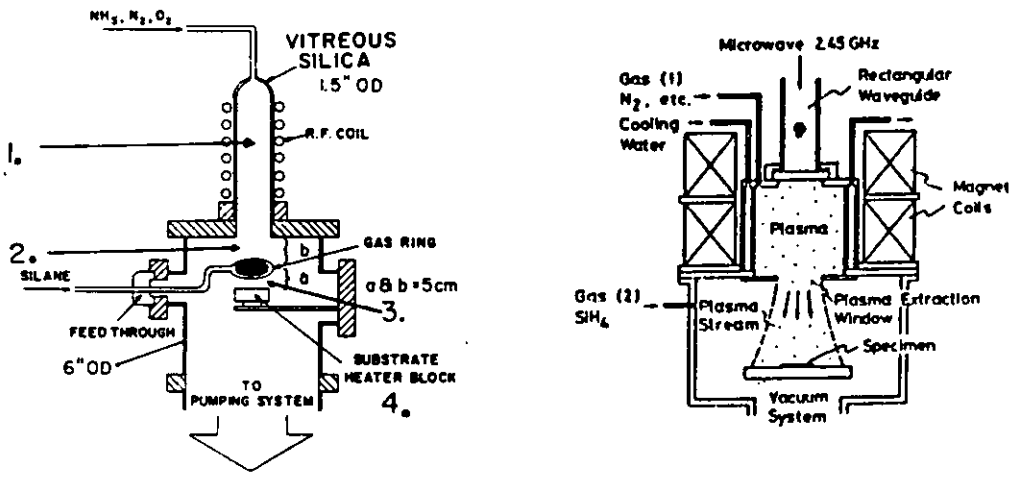
3. Mezcla con el gas reactivo 2 (p. ej. $SiH_4$) en la cámara de depósito para formar los precursores

(p. ej. $H_3Si\text{-}NH\text{-}SiH_3$)

↓↓↓

4. Reacción en la superficie del sustrato caliente situado fuera de la región del plasma

($H_3Si\text{-}NH\text{-}SiH_3 + NH \rightarrow Si_3N_4$)




(b) (c)

**Figura 1.6**: Esquema de dos sistemas de depósito por plasma remoto: (b) de plasma rf, usualmente conocido como RPCVD y (c) ECR-CVD. Encima se indican los pasos de reacción que dan lugar a la formación de la lámina en sistemas de depósito de este tipo.

Como se vé, la principal diferencia entre ambos es que en el plasma directo, todas las especies reactivas son activadas en la descarga mientras que, en el remoto, sólo una de ellas lo es ($N_2$, por ejemplo, en el caso de sistemas de Resonancia Ciclotrónica, ó una mezcla de $NH_3$ y gas portador en el caso de sistemas RPCVD). Esto hace que en la descarga de los sistemas de plasma directo se forme un alto número de especies gaseosas reactivas, con la consiguiente formación de un mayor número de precursores que provocan diferentes caminos de formación de la lámina. En los remotos, sin embargo, el número de precursores se vé reducido, lo que provoca la formación sólo de los grupos fundamentales de precursores que contienen los enlaces presentes en la lámina.[11]

| | Método | | |
|---|---|---|---|
| $SiN_x$:H | rf-GD ($SiH_4$+$NH_3$) | RPCVD ($SiH_4$+$NH_3$) | ECR-CVD ($SiH_4$+$N_2$) |
| Temp. depósito (°C) | 300-400 | 300-400 | 25-300 |
| Presión (Torr) | 0.6-1.5 | 0.2-0.4 | 2 x ($10^{-4}$-$10^{-3}$) |
| Veloc. depósito (A/min) | 400-550 | 3-180 | 200-300 |
| Indice refracción | 1.80-2.60 | (-----) | 1.97-2.15 |
| x | 0.3-1.5 | 1.1-1.5 | 0.9-1.5 |
| Veloc. ataque (Å/min)* | 100-900 | 100-300 | 5-100 |
| %H atómico | 25-30 | 15-20 | 5-15 |

* medida en BHF. La velocidad de ataque del $Si_3N_4$ térmico en BHF es 13 Å/min

**Tabla 1.II**: Caracaterísticas físicas fundamentales de las láminas de $SiN_x$:H depositadas por los principales sistemas de plasma y parámetros más importantes del depósito. (-----) indica que no se tienen los datos correspondientes.

| $SiO_X$ | Método | | |
|---|---|---|---|
| | rf-PECVD ($SiH_4$+$N_2O$) | RPCVD ($SiH_4$+$O_2$) | ECR-CVD ($SiH_4$+$O_2$) |
| Temp. depósito (°C) | 250-350 | 100-350 | 25-300 |
| Presión (Torr) | 0.6-1.5 | 0.2-0.4 | 10-3 |
| Veloc. depósito (Å/min) | 50-130 | 60 | 70-350 |
| Indice de refracción | 1.500-1.700 | (-----) | 1.435-1.490 |
| x | 1.48-1.96 | 1.30-2.00 | 1.9-2.0 |

**Tabla 1.III**: Caracaterísticas físicas fundamentales de las láminas de $SiO_X$ depositadas por los principales sistemas de plasma y parámetros más importantes del depósito. (-----) indica que no se tienen los datos correspondientes.

Los primeros resultados con sistemas de plasma remoto demostraron que las láminas de $SiN_X$:H y $SiO_X$ depositadas pueden tener composiciones más cercanas a la estequiométrica y menor cantidad de hidrógeno que aquellas depositadas por sistemas directos, incluso trabajando a una temperatura menor e independientemente de las características eléctricas de las láminas, que también resultan ser mejores.

Como ya hemos dicho, este trabajo se ocupa de una de estas técnicas, la de ECR-CVD. A pesar de la rápida aplicación que desde su aparición ha tenido dicha técnica en el depósito de láminas de $SiN_X$:H y $SiO_X$, la mayoría de los trabajos publicados hasta la fecha se han centrado en láminas depositadas a temperaturas alrededor de 200-300°C,[62-63] con composiciones próximas a la estequiométrica, sin ahondar en otras posibilidades de la técnica, como es, por ejemplo, la reducción de la temperatura de depósito hasta temperatura ambiente ó el estudio de las láminas obtenidas en un rango de composiciones mayor. Por otra parte, la obtención de buenos resultados derivó, desde poco después de su aparición, en su rápida aplicación en distintas estructuras integradas en dispositivos,[64-65] relegando el estudio básico de las características de la técnica y de su relación con las propiedades de las láminas obtenidas.

Esta tesis pretende ofrecer información clarificadora sobre ambos aspectos, pues aborda, entre otros, dos asuntos que nos parecen fundamentales a la hora de utilizar una nueva técnica de depósito, como son la relación entre la técnica del plasma utilizada y las

propiedades de las láminas obtenidas, y el estudio de las características de las láminas en un amplio margen de composiciones y condiciones de trabajo. Para ello, se ha disfrutado de una poderosa herramienta, como es el hecho de que el sistema de depósito ha sido diseñado y construido en el grupo de investigación dentro del cual se ha llevado a cabo el trabajo aquí presentado. La utilización de distintos generadores comerciales de plasma, ajustables a una misma cámara de depósito con algunos cambios en su diseño, ha favorecido tal estudio.

A partir de tal estudio y como parte final del trabajo, esta tesis aborda la aplicación de las láminas en estructuras MIS sobre Si y sobre InP, estructuras interesantes tanto porque permiten un riguroso estudio de la bondad de la técnica de depósito, a través del análisis de la interfase del aislante con el semiconductor, como por su utilización en futuros dispositivos basados en dichas estructuras. De hecho, las características del MIS suponen una prueba decisiva a la hora de determinar la aplicación ó no como aislante de puerta del $SiN_X$:H y $SiO_X$ depositado por ECR-CVD en dispositivos MISFET, continuación natural del trabajo que se presenta en esta tesis. Cabe resaltar el estudio efectuado sobre la interfase $SiN_X$:H/InP, dados los problemas que las estructuras MIS presentan sobre este semiconductor y lo escaso de la literatura en lo relativo a la utilización de $SiN_X$:H como aislante de puerta. Por claridad, más detalles sobre el estado del arte en lo relativo a estas estructuras, tanto sobre Si como sobre InP, se dan en los capítulos correspondientes.

Brevemente, la organización del trabajo es la que sigue. En el capítulo 2 se explica de forma resumida la técnica de plasma ECR, su aplicación al depósito de láminas delgadas, y se describe el sistema de depósito empleado en este trabajo. También se incluyen las condiciones de trabajo empleadas que afectan a tal sistema, así como distintos aspectos que lo hacen a la fabricación de las estructuras MIS.

El capítulo 3 está dedicado a describir las técnicas y sistemas de caracterización empleados, tanto para las láminas, como para la descarga, como para las estructuras MIS.

El capítulo 4 establece la relación entre las condiciones de depósito empleadas (potencia de microondas, relación de flujos de gases, presión y temperatura del sustrato) y las propiedades estructurales de las láminas obtenidas (composición, índice de refracción, gap óptico y estructura de enlaces). En él se aborda también uno de los problemas característicos de las fuentes de plasma ECR-CVD, y es el capítulo más útil para relacionar las propiedades de las láminas con la técnica de depósito empleada.

El capítulo 5 se ocupa del estudio de la estructura de las láminas de $SiN_X$:H depositadas a temperatura ambiente tal y como ésta viene determinada por su estequiometría y composición, independientemente del resto de las condiciones empleadas en su depósito. Es un capítulo eminentemente dedicado al estudio de la estructura de las láminas genéricas de $SiN_X$:H por medio de las depositadas en este trabajo, y en el que se analiza de forma detallada el papel que tiene el H en dicha estructura.

Los capítulos 6 y 7 se ocupan del estudio de las propiedades de las estructuras MIS fabricadas, sobre Si y InP, respectivamente. Se explican tanto los resultados de las medidas como los aspectos que pueden influir en la medida en sí misma de tales estructuras.

## 1.5 REFERENCIAS

[1] S. K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles, 2ª edición, cap. 8. Wiley, New York (1994).

[2] J. L. Vossen y W. Kern, Thin Film Processes II, Academic Press, Boston (1991).

[3] J. Robertson, Phil. Mag. B **44**, 215 (1981).

[4] J. Robertson, Phil. Mag. B **63**, 47 (1991).

[5] J. Robertson, Phl. Mag. B **69**, 307, (1994).

[6] W. A. Pliskin y H. S. Lehman, J. Electrochem. Soc. **112**, 1013 (1965).

[7] E. Martinez y Felix Yndurain, Phys. Rev. B **24**, 24 (1981).

[8] S. W. Hsieh. C. Y. Chang, y S. C. Hsu, J. Appl. Phys. **74**, 2638 (1993).

[9] D. L. Smith, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1843 (1993).

[10] M. J, Grieco, F. L. Worthing, and B. Schwartz, J. Electrochem. Soc. **115**, 525 (1968)

[11] S. Matsuo y M. Kiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L210 (1983).

[12] C. Keqiang, Z. Erli, W. Jinfa, Z. Hansheng, G. Zuoyao y Z. Bangwei, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 828 (1985).

[13] K. E. Bean, P. S. Gleim, R. L. Yeakley, y W. R. Runyan, J. Electrochem. Soc. **114**, 733 (1967).

[14] T. L. Chu, C. H. Lee, y G. A. Gruber, J. Electrochem. Soc. **114**, 717 (1967).

[15] B. E. Deal, P. J. Fleming, y P. L. Castro, J. Electrochem. Soc. **115**, 300 (1968).

[16] H. Schauer, E. Arnold, y P.C. Mürau, IEEE Trans. Electron Devices **ED-25**, 1037 (1978).

[17] C. T. Kirk Jr., J. Appl. Phys. **50**, 4190 (1979).

[18] M. M. Moslehi, C. Y. Fu, T. W. Sigmon, y K. C. Saraswat, J. Appl. Phys. **58**, 2416 (1985).

[19] E. Paloura, K. Nauka, J. Lagowski, y H. C. Gatos, Appl. Phys. Lett. **49**, 97 (1986).

[20] N. Lustig, y J. Kanicki, J. Appl. Phys. **65**, 3951 (1989).

[21] J. M. Shannon, S. C. Deane, B. McGarvey y J. N. Sandoe, Appl. Phys. Lett **65**, 2978 (1994).

[22] H. R. Philipp, J. Electrochem. Soc. **120**, 295 (1973).

[23] J. Robertson, J. Appl. Phys. **54**, 4490 (1983).

[24] W. R. Knolle y J. W. Osenbach, J. Appl. Phys. **58**, 1248 (1985).

[25] S. C. H. Lin y M. Joshi, J. Electrochem. Soc. **116**, 1740 (1969).

[26] D. V. Tsu, G. Lucovsky y M. J. Mantini, Phys. Rev. B **33,** 7069 (1986).

[27] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **57**, 2211 (1990).

[28] S. Hasegawa, M. Matuura y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **49**, 1272 (1986).

[29] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **58**, 741 (1991).

[30] E. A. Davis y N. F. Mott, Phil. Mag. **22**, 903 (1970).

[31] E. Holzenkämpfer, F. W. Richter, J. Stuke y U. Voget-Grote, J. Non-Cryst. Solids **32**, 327 (1979).

[32] W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong y E. H. Poindexter, J. Electrochem. Soc. **139**, 880 (1992).

[33] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2ª edición, apéndice, John Wiley & Sons, New York 1981.

[34] E.. H. Nicollian y J. R. Brews, MOS Physics and Technology, caps. 10-11, John Wiley & Sons, New York (1982).

[35] R. L. Mozzi y B. E. Warren, J. Appl. Phys. **2**, 164 (1969).

[36] B. E. Warren, H. Krutter y O. Morningstar, J. Am. Ceram. Soc. **19**, 202 (1936).

[37] P. Pan, L. A. Nesbit, R. W. Douse y T. Gleason, J. Electrochem. Soc. **132**, 2012 (1985).

[38] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 689 (1986).

[39] S. S. Kim, D. J. Stephens, G. Lucovsky, G. G. Fountain y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2039 (1990).

[40] V. Y. Doo, D. R. Nichols y G. A. Silvey, J. Electrochem. Soc. **113**, 1279 (1966).

[41] C. W. Wilmsen, Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces, cap. 3, Plenum Press, New York (1985).

[42] A. Grill, Cold Plasna in Materials Fabrication, IEEE Press Marketing 1994.

[43] Y. Tessier, J. E. Klemberg-Sapieha, S. Poulin-Dandurand y M. R: Wertheimer, Can. J. Phys. **65**, 859 (1987).

[44] K. Maeda y I. Umezu, J. Appl. Phys. **70**, 2745 (1991).

[45] K. C. Ling y S.C. Lee, J. Appl. Phys. **72**, 5474 (1992).

[46] J. M. Gonzálvez, R. G. Luna, M. Tudanca, O. Sánchez, J. M. Albella y J. M. Martinez-Duart, Thin Solid Films **220**, 311 (1992).

[47] A. K. Sinha y T. E. Smith, J. Appl. Phys. **45**, 2756 (1978).

[48] H. Dun, P. Pan, F. R. White y R. W. Douse, J. Electrochem. Soc. **128**, 1555 (1981).

[49] G. Lucovsky y D. V. Tsu, J. Cryst. Growth **86**, 804 (1988).

[50] R. Chow, W. A. Lanford, W. Ke-Ming y R. S. Rosler, J. Appl. Phys. **53**, 5630 (1982).

[51] S. W. Hsieh, C. Y. Chang y S. C. Hsu, J. Appl. Phys. **74**, 2638 (1993).

[52] D. Landheer, D. X. Xu, Y. Tao y G. I. Sproule, J. Appl. Phys. **77**, 1600 (1995).

[53] S. C. Shei, Y. K. Su, C. J. Hwang y M. Yokoyama, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 237 (1995).

[54] S. C. Deshmukh y E. S. Aydil, Appl. Phys. Lett. **65**, 3185 (1994).

[55] M. G. Boudreau, M. Boumerzoug, P. Mascher y P. E. Jessop, Appl. Phys. Lett. **63**, 3014 (1993).

[56] S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **56**, 633 (1987).

[57] A. D. Stewart y D. I. Jones, Phil. Mag. B **57**, 431 (1988).

[58] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyere, S. Poulin y S. C. Gujrathi, Phys. Rev. B **38**, 8171 (1988).

[59] J. C. Barbour, H. J. Stein, O. A. Popov, M. Yoder y C. A. Outten, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 480 (1991).

[60] D. A. Buchanan y G. Fortuño-Wiltshire, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 804 (1991).

[61] G. Lucovsky y D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2231 (1987).

[62] D. E. Kotecki y J. D. Chapple-Sokol, J. Appl. Phys. 77, 1285 (1995).

[63] S. V. Nguyen y K. Albaugh, J. Electrochem. Soc. **136**, 2835 (1989).

[64] A. Kapila, X. Si y V. Malhotra, Appl. Phys. Lett. **62**, 2259 (1993).

[65] Y. Z. Hu, M. Li, Y. Wang, E. A. Irene, M. Rowe y H. C. Casey Jr., Appl. Phys. Lett. **63**, 1113 (1993).

# CAPÍTULO 2

# *LA TÉCNICA EXPERIMENTAL DE DEPÓSITO*

# 2.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha mencionado que el método de plasma ECR-CVD es una técnica de generación de plasma relativamente nueva, cuyas excelentes características, principalmente el tratarse de un sistema de plasma remoto, alto coeficiente de ionización, baja energía de los iones y posibilidad de procesar a baja temperatura, han determinado sus rápidas y variadas aplicaciones desde su aparición. Básicamente, el método de generación del plasma está basado en la energía que ganan los electrones por resonancia entre su frecuencia ciclotrónica alrededor de las líneas de un campo magnético y la frecuencia de excitación de un campo eléctrico externo (en el rango de microondas).[1] Dos son los principales modelos que existen del sistema de plasma para cualquiera de sus aplicaciones, diferenciados, fundamentalmente, en que uno emplea bobinas electromagnéticas para generar el mencionado campo magnético, mientras que el otro emplea imanes permanentes.[1] En el segundo apartado de este capítulo se explica someramente la forma de generación de la descarga y las principales diferencias entre ambos modelos, dando más detalles sobre aquél que se ha empleado en este trabajo, el de las bobinas electromagnéticas. También se ofrecen valores de los distintos parámetros que caracterizan de forma general el plasma ECR en comparación con otros plasmas, y las diferentes aplicaciones que tal tipo de plasma tiene hasta el momento. Esta parte acaba con una recopilación de los principales problemas encontrados hasta ahora en los plasmas ECR, obtenidos de las distintas publicaciones sobre las que se ha investigado. Probablemente no estén recogidos todos, pero su relativamente novedosa aplicación hace que dicha tarea no sea especialmente fácil. Se ha dedicado una parte exclusivamente a este asunto por la importancia que uno de los problemas que se mencionan tiene en algunos de los resultados de esta tesis.

El tercer apartado del capítulo se ocupa de la descripción del sistema de depósito empleado en este trabajo, tanto de las fuentes de plasma como de la cámara de depósito y los distintos elementos del sistema. Dos han sido las fuentes de plasma empleadas en el trabajo, colocadas ambas sobre la misma cámara de depósito, y que denominaremos fuente Compacta y fuente AX4500. La sustitución de una por otra obedece a los problemas mencionados antes. La ventaja de que el sistema de depósito sea de tipo remoto hace posible dicha sustitución. Mencionar que ambas fuentes emplean el mismo generador de microondas y fuente de tensión controladora de la bobina electromagnética, y aclarar que, en el tiempo, la fuente Compacta fué la primera empleada. Ambas fuentes se han acoplado a un sistema de depósito de cuyo diseño se ha encargado el grupo de investigación donde se ha realizado este trabajo de tesis. El diseño se extendió desde la cámara de depósito y el portasustratos hasta la construcción de la línea de gases y la elección del sistema de vacío.

Por último, el cuarto apartado presenta detalles del depósito de las láminas y de la fabricación de distintas estructuras estudiadas. En él se indican las condiciones experimentales bajo las que se han efectuado los depósitos de las láminas, las limpiezas a las que se han sometido los sustratos dependiendo del tipo de caracterización que se vaya a efectuar y el procedimiento de fabricación de las estructuras MIS analizadas.

## 2.2 PRINCIPIOS DE OPERACION DE LAS FUENTES DE PLASMA ECR

### 2.2.1 Principio básico de creación del plasma

La base de la técnica de plasma ECR son las descargas de microondas, que desde su aparición resultaron interesantes debido fundamentalmente a dos razones: la ausencia de electrodos en la descarga, y la posibilidad de crear altas densidades de especies cargadas y excitadas, tanto a baja presión (por debajo del mTorr) como a alta (del orden de varias atmósferas).[2-3] Con esta técnica se pueden obtener tanto plasmas de alta temperatura electrónica (>1000K), utilizables en el procesado térmico, como descargas de baja temperatura y baja presión, aplicables al depósito de láminas delgadas y al grabado (*etching*). La idea de la técnica de plasma ECR se basa en la posibilidad de formar un plasma mediante la energía que los electrones ganan por un proceso de resonancia, al coincidir la frecuencia de giro que éstos tienen en un campo magnético, dada por

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m_e} \qquad [2.1]$$

donde $\omega_{ce}$ es la frecuencia ciclotrónica, e la carga del electrón, B el campo magnético estático, y $m_e$ la masa del electrón, con la frecuencia de excitación $\omega$ del campo eléctrico aplicado al mismo tiempo. Cuando tal hecho ocurre, los electrones se aceleran dentro de sus órbitas, que aumentan de radio, ionizando y excitando mediante colisiones al gas de la descarga. La alta masa de los iones hace imposible que el calentamiento resonante se produzca sobre ellos, puesto que los iones no pueden describir las órbitas ciclotrónicas correspondientes en un espacio fisicamente reducido.

La ventaja de operación de los plasmas ECR sobre los plasmas de microondas, gracias a la utilización de un campo magnético, se entiende perfectamente analizando la expresión de la potencia absorbida por los electrones en la descarga, que viene dada por[1]

$$\langle P \rangle_{abs}(r) = \frac{N_{oe}(r)\, e^2 \nu_e}{4 m_e} x \left( \frac{1}{\nu_e^2 + (\omega - \omega_{ce})^2} + \frac{1}{\nu_e^2 + (\omega + \omega_{ce})^2} \right) |E(r)|^2 \qquad [2.2]$$

donde $N_{oe}$ es la densidad de electrones independiente del tiempo en función de la posición **r**, $|E(r)|$ el campo eléctrico en función de la posición y $\nu_e$ la frecuencia de colisión de los electrones.

En ausencia de campo magnético, la anterior ecuación tiene un máximo para $\omega=\nu_e$, de manera que el acoplamiento óptimo entre las microondas y la descarga necesita de una buena sintonización entre la frecuencia de colisión del electrón y la frecuencia de excitación. Así, la ganancia de energía depende de la presión, y para descargas de He con campos de microondas de frecuencia 2.45 GHz, el máximo de absorción se tiene alrededor de 5-10 Torr, rango de presiones que se puede generalizar a 0.5-10 Torr para otros gases.[1] Reducir las presiones de operación por debajo de los 100 mTorr, como sería deseable para llevar a cabo procesos de un control preciso y alta definición, necesitaría de plasmas de elevada densidad y altos campos eléctricos para mantener la descarga.

Si consideramos ahora el caso en que un campo magnético uniforme se añade a la descarga, vemos que la expresión [2.2] tiene un polo en $\omega=\omega_{ce}$ cuando $\nu_e<<\omega$, lo que supone que, incluso a bajas presiones, un campo eléctrico pequeño es capaz de comunicar una gran potencia a los electrones. De hecho, a presiones altas, los procesos de transferencia de energía se hacen por medio de colisiones, y el campo magnético tiene escasa influencia. Por encima de 3 Torr, la transferencia de energía por ECR no es útil, a menos que la temperatura del gas sea superior a los 300K.[1] Queda claro, por tanto, que la técnica ECR está dirigida, precisamente, a plasmas que operen a baja presión, en el rango de $10^{-2}$-$10^{2}$ mTorr, donde la absorción de energía es más eficaz. La frecuencia del campo de microondas utilizada normalmente es de 2.45 GHz, y el valor del campo magnético que, según la expresión [2.1], hace que $\omega=\omega_{ce}$ es de 875 Gauss. Éste recibe el nombre generalmente de campo de resonancia.

En la práctica, los campos magnéticos aplicados a las descargas ECR son creados bien por bobinas ó por imanes permanentes, y no son espacialmente uniformes. La no uniformidad del campo hace que la resonancia se produzca sólo en un volumen pequeño de la descarga, donde el campo magnético tiene el valor adecuado (875 Gauss, como se ha dicho) para producir la resonancia. Tal zona, conocida normalmente como superficie ó zona ECR, tiene dimensiones muy pequeñas, con espesores normalmente menores que 1 mm. La

zona ECR actúa en este tipo de plasmas como el cátodo ó filamento de cualquier otro sistema de plasma.[1] Para un electrón fuera de esta zona, la transferencia de energía desde el campo de microondas es despreciable, y sólo los electrones dentro de ella son los que mantienen la descarga. Debido a su pequeño tamaño, el acoplamiento de energía tiene lugar con una densidad de potencia grande. La enorme energía que los electrones absorben del campo eléctrico en el proceso de resonancia (en torno al 80%)[4] es responsable de la alta densidad y el alto coeficiente de ionización de los plasmas ECR.

Esta forma básica de generar una descarga ECR se ha de adaptar al proceso concreto en el que ésta sea utilizada (depósito de láminas delgadas, en el caso que nos ocupa), de manera que el plasma ECR, como cualquier otro, ha de ser capaz de mantener una descarga estable, reproducible y controlable, capaz de ajustarse a diferentes condiciones de trabajo (tipo de gas, valores de flujo de los distintos gases, presión, etc). Tal ajuste se consigue, fundamentalmente, a través de tres componentes de la fuente de plasma:[1]

- La fuente de microondas, ajustada a una frecuencia (2.45 GHz) y de potencia variable (normalmente inferior a 1500 W).[5-6-7]
- La línea de transmisión de las microondas, que puede ser un cable coaxial ó una guía de ondas.[8-9]
- El aplicador del campo de microondas a la cámara donde se va a encontrar la descarga.[1]

Se puede decir que de todas ellas, la parte más delicada de diseño es el aplicador de microondas, porque de él dependerá fundamentalmente el ajuste de la impedancia del campo incidente a la de la descarga y, por tanto, la transferencia eficaz ó no de la energía del campo al plasma. De hecho, los sistemas de proceso que utilizan descargas ECR se clasifican en dos grupos según sea el aplicador empleado: los que utilizan aplicadores tipo guía de onda y los que utilizan una cavidad resonante.[1] La principal diferencia entre ellos es que el primero emplea un conjunto de bobinas magnéticas (entre 1 y 3) para crear el campo magnético existente en la fuente de plasma,[10-11-12] mientras que el segundo emplea imanes permanentes para tal fin.[1,13] La configuración de campo magnético que ello provoca es distinta, y mientras que en el de guía de onda las líneas de campo magnético están concentradas en la fuente de plasma y se extienden después dentro de la cámara de proceso, en el de cavidad únicamente lo están en la fuente de plasma. Las Figuras 2.1(a)-(b) presentan dos ilustraciones de ambos tipos de aplicador, donde se aprecian las diferencias explicadas. En el aplicador guía de onda, las partículas cargadas del plasma se difunden a la cámara de proceso siguiendo las líneas de campo magnético, mientras que en el de cavidad,

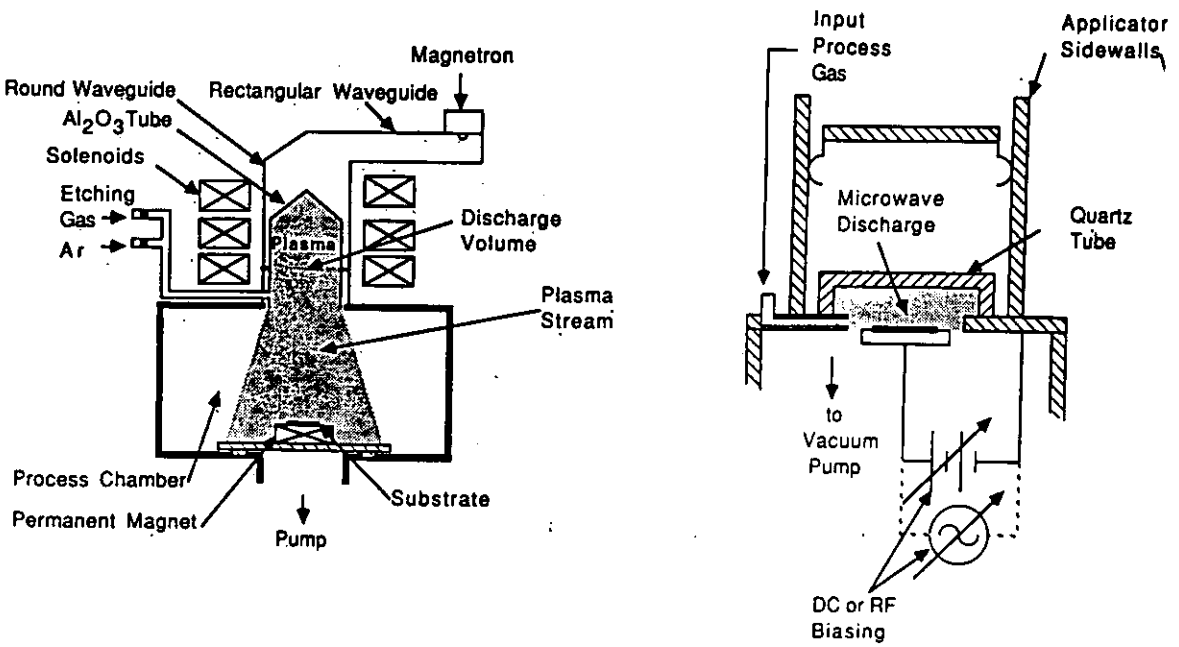



**Figura 2.1**: Aplicadores tipo guía de onda (a) y de cavidad resonante (b) empleados en la generación de descargas ECR.

donde tales líneas no se introducen en dicha cámara, las partículas llegan a ella por simple difusión térmica.

En este trabajo, el sistema de plasma ECR empleado ha sido de tipo guía de onda. Para entender con más detalle el movimiento de las partículas cargadas desde que se generan en la fuente del plasma hasta que llegan a la cámara de proceso (de aquí en adelante cámara de depósito, puesto que éste ha sido el proceso llevado a cabo en este trabajo), se incluye el Apéndice I al final de este trabajo. De momento, solamente indicar que la llegada de las partículas cargadas del plasma hasta la cámara de depósito se realiza gracias a la existencia de un campo magnético divergente, cuya magnitud disminuye desde el punto de introducción del campo de microondas hacia la cámara de depósito.[1,10,14] Este hecho hace que a los sistemas de proceso que utilizan aplicadores tipo guía de onda se los conozca también como sistemas de plasma divergente,[15-16] dado que la configuración de campo magnético existente hace que las líneas de flujo se abran en la cámara de depósito. En ellos, los electrones son acelerados hacia la cámara de depósito, siguiendo las líneas de campo magnético, mediante la interacción entre su momento magnético y el gradiente de la intensidad del campo.[17-18-19] La aceleración que tienen en un punto es proporcional a la energía ganada en la zona ECR y a la diferencia entre la intensidad del campo de resonancia y del campo en dicho punto. Tal diferencia viene definida por las bobinas magnéticas, puesto que su corriente es la que determina el perfil de campo magnético.[1,10,16,20] La Figura 2.2 muestra el perfil de intensidad de campo magnético divergente según éste varía con la corriente de las bobinas para un sistema ECR estándar.[20]

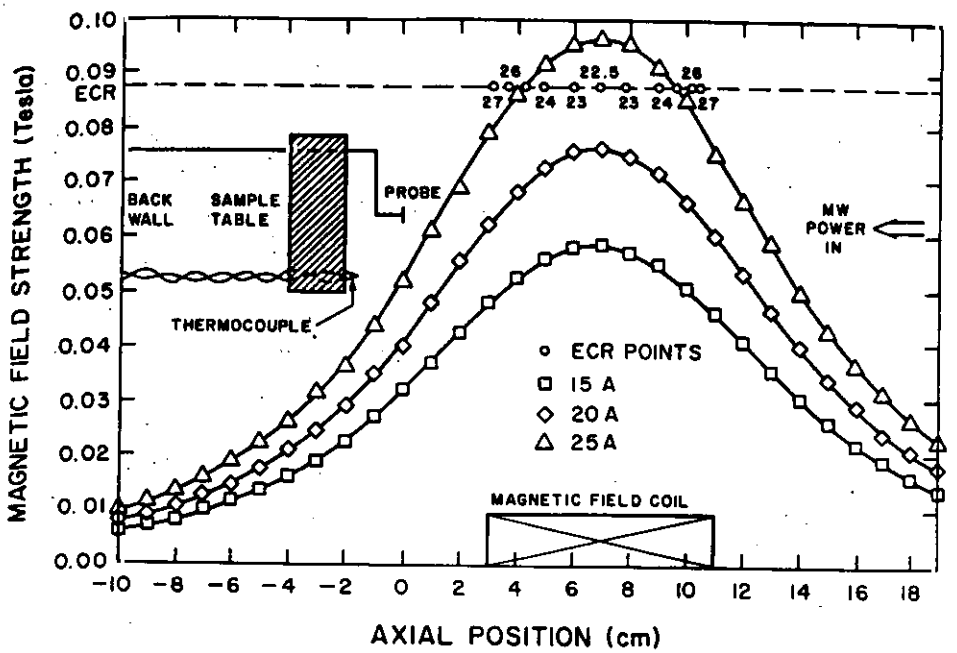



**Figura 2.2**: Perfil de la intensidad del campo magnético divergente en función de la posición en el eje z para diferentes valores de la corriente del electroimán.

Aunque los valores de la corriente de la bobina y la configuración de campo magnético que éstos provocan no coincide con los empleados en las fuentes de plasma de este trabajo, la figura muestra claramente cómo las bobinas determinan tanto el valor como el perfil de campo magnético.

Los diferentes sistemas que utilizan esta configuración de plasma se distinguen fundamentalmente en la guía de ondas empleada (que puede ser circular ó rectangular) y en el número de bobinas.[1] En algunos casos, el modo de propagación de las microondas se transforma a la entrada de la cámara de la descarga[21-22] con el objetivo de conseguir un plasma de simetría circular que origine procesos radialmente uniformes y beneficie la uniformidad de los depósitos obtenidos sobre un área determinada. Aunque el plasma puede adquirir distintas formas dependiendo del modo de las microondas, de la potencia y de la configuración de campo magnético,[9,20,23-24] todas ellas tienen en común la simetría circular, que se traduce en el espacio en una simetría cilíndrica. La simetría del plasma dentro de la cámara de la descarga explica que el mantener una configuración cilíndrica en todo el sistema de depósito sea una condición importante y esencial para su diseño, si se quieren adaptar de manera eficaz los procesos que tienen lugar en la cámara del plasma y los que se desarrollan en la cámara de depósito.

## 2.2.2 Características de las descargas ECR

La densidad máxima ó crítica de electrones é iones ($n_{cr}$) que se puede encontrar en una descarga de microondas viene dada por[25]

$$n_{cr} = \frac{m_e \omega^2}{4\pi e^2} \qquad [2.3]$$

donde todas las magnitudes han sido definidas con anterioridad. Esto supone que en un plasma ECR, que utiliza un campo de microondas de frecuencia 2.45 GHz, la densidad del plasma está limitada a un valor máximo de $7.4 \times 10^{10}$ $cm^{-3}$, aunque en la práctica se pueden encontrar valores publicados de la densidad del plasma que superan tal cantidad.[23-25]

El análisis de la descarga efectuado mediante la técnica de diagnosis por sonda de Langmuir, tanto del plasma en sí mismo como de la corriente de plasma que se introduce en la cámara de depósito, confirma su alta densidad de iones y electrones en comparación con los plasmas rf. Numerosos resultados publicados indican que, en el rango de presiones entre 0.1 y 10 mTorr, y utilizando Ar como gas de la descarga, la densidad del plasma aumenta con la presión (a potencia constante), con la potencia (a presión constante) y que el grado de ionización aumenta a medida que se reduce la presión.[1,26-27-28] Ejemplos de estos resultados son densidades de iones y electrones entre $3 \times 10^{11}$ y $5 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$, y grados de ionización entorno al 20-25%.

La temperatura de los electrones se encuentra entre 5 y 15 eV en la cámara de proceso.[5,25,26] El potencial de autopolarización, proporcional a la temperatura electrónica, tiene un valor alrededor de unos 10 V.[27] Ésto, junto con el potencial del plasma, entre 5 y 25 V, decreciente con la presión,[25,28] hace que la energía de los iones incidiendo sobre el sustrato esté alrededor de unos 35 V como máximo, lo que es una energía realmente pequeña en comparación con otros plasmas.[6,29]

Los perfiles medidos de la densidad de plasma y de la temperatura de los electrones indican que su difusión está regida por las leyes de la difusión ambipolar, tanto en la cámara del plasma como en la de proceso.[16]

La Tabla 2.I recoge éstos y otros parámetros para plasmas ECR y plasmas rf, de los que se han recopilado los datos más representativos de todo el conjunto de técnicas que se incluyen en este tipo de plasmas.

| | Plasmas rf | Plasmas ECR |
|---|---|---|
| Presión (mTorr) | > 50 | < 10 |
| Grado de ionización ($n_i/n$) | $10^{-6}$ | $10^{-1}$ |
| Densidad de iones ($cm^{-3}$) | $\leq 10^{10}$ | $10^{11}$-$10^{12}$ |
| Temperatura electrónica (eV) | ~ 2 | 5-15 |
| Potencial de autopolarización (V) | > 30 | ~ 10 |
| Potencial del plasma (V) | ~ 5 | < 25 |
| Energía de los iones (eV) | > 30 | < 35 |

**Tabla 2.I**: Características fundamentales de las descargas generadas por plasmas de radiofrecuencia y por plasmas ECR.

Las características mencionadas, esencialmente la alta densidad y la baja energía de los iones, junto con las bases de la formación de la descarga, explican el interés que los plasmas ECR han despertado en pocos años en su aplicación a técnicas de fabricación de circuitos VLSI. Las ventajas que, en conjunto, el plasma ECR ofrece sobre otros tipos de plasma se podrían concretar así:

- posibilidad de trabajar a baja presión
- ausencia de contaminación de los materiales procesados, gracias a la falta de electrodos
- largo tiempo de vida de la fuente, puesto que no depende de cátodos ó elementos calentados resistivamente
- procesos muy efectivos en cuanto a reacciones entre especies en fase gaseosa y velocidades de depósito y grabado gracias a la alta densidad y temperatura electrónica del plasma
- independencia entre la cámara del plasma y la de proceso, lo que permite controlar por una parte parámetros del generador de plasma (potencia, corriente de las bobinas) y, por otra, condiciones de trabajo en la cámara de proceso (flujo de gases, presión, temperatura de depósito)
- alta uniformidad de los procesos (de 3" a 6" por lo publicado hasta ahora), pudiéndose controlar mediante el tamaño del aplicador y la configuración del campo magnético
- bajo daño provocado por los iones del plasma sobre los sustratos, gracias al bajo potencial del plasma y de autopolarización. Posibilidad de controlar la energía de los iones independientemente de las condiciones que afectan a la cámara de proceso, bien

mediante la configuración de campo magnético ó bien con la aplicación de una cierta polarización al portasustrato, sin que ésto afecte las características del plasma

Tal independencia entre la cámara de plasma y la de proceso dota a los sistemas que utilizan plasmas ECR de una versatilidad que no poseen otros sistemas basados en plasmas dc ó rf. Quizá la mayor ventaja que ello ofrece, por tratarse de un sistema de plasma, es el control independiente de la densidad del plasma y su coeficiente de ionización (a través de la presión de trabajo ó de la potencia de microondas aplicada) y de la energía de los iones que llegan a la cámara de proceso (polarizando el portasustratos ó situando una bobina en la cámara de proceso).[16,30] Por otra parte, una misma cámara de depósito se puede utilizar con dos fuentes de plasma distintas modificando ésta ligeramente, como se ha hecho en este trabajo. Tal versatilidad ha hecho también que el número de aplicaciones a las que la técnica de plasma ECR se dedica haya aumentado rápidamente en los últimos años. De la amplia variedad de aplicaciones, se enumeran a continuación sólo las más generalizadas ó novedosas.

- **Depósito de láminas delgadas**

Es una de las principales aplicaciones de este tipo de plasmas. Aparte del depósito de láminas de $SiO_X$ y $SiN_X$:H del que se ocupa este trabajo, el sistema de plasma ECR ha sido utilizado para depositar otros tipos de láminas, desde semiconductores como el *a*-Si y *a*-Si:H,[31] hasta láminas de propiedades mecánicamente duras, como *a*-BN y el propio $Si_3N_4$.[32] También se ha empleado en el depósito de láminas de diamante.[33]

No se dan aquí más detalles sobre esta aplicación por ser precisamente el propósito de esta tesis, de manera que más adelante se hablará sobradamente de los distintos parámetros que la afectan y de su estado del arte.

- **Grabado**

La utilización de los plasmas ECR para el grabado hace uso del beneficio que ofrece la independencia entre la cámara de plasma y la de proceso, lo que la hace ser, junto con el depósito de láminas delgadas, la aplicación más utilizada. Así, aprovecha la posiblidad de controlar la energía de los iones incidentes sobre el sustrato mediante una polarización rf ó dc del portasustratos, independientemente del control de la densidad de la corriente de iones, determinada por las características del plasma. Por citar sólo algunos resultados, Watanabe *et al.*[34] consiguen definir anchuras de línea de 0.4 μm sobre un semiconductor de propiedades tan susceptibles a la energía de los iones como es el GaAs, con bajo dañado en la superficie del semiconductor, y Pearton *et al.*[35] describen el grabado de compuestos tales como GaN y AlN con una descarga ECR de $Cl_2/H_2$ consiguiendo velocidades entre 200 y 1000 Å/min, y procesos altamente anisótropos y suaves.

• **Crecimiento epitaxial**

Quizás sea la más novedosa aplicación que ha encontrado el plasma ECR gracias a la importancia en optoelectrónica de los semiconductores de gap amplio, y al creciente interés que han alcanzado materiales de este tipo como son todos los materiales III-V basados en nitruros. Entre ellos, se han publicado resultados sobre el crecimiento de AlN, GaN y InN.[36-37] En todos los casos, la fuente ECR se usa como fuente de nitrógeno reactivo acoplada al sistema de MBE y, siempre, el tipo de sistema empleado es de campo divergente. La existencia de fuentes de pequeño tamaño, compatibles con las bridas de los sistemas de MBE, y el diseño de los sistemas de campo divergente, que favorece el dirigir la corriente de plasma sobre el sustrato, han permitido tal aplicación. En el caso del GaN, la velocidad de crecimiento conseguida hasta ahora es baja, del orden de 500 Å/h, aunque la calidad del material comienza a rivalizar con la conseguida por MOVPE (epitaxia en fase gaseosa de metalorgánicos). La utilización de mayores velocidades de crecimiento conduce a láminas semiaislantes con superficies morfológicamente inadecuadas.[38]

• **Fuente de iones**

Tal uso supone la colocación de una malla en la apertura que comunica la cámara del plasma con la de la descarga, polarizada con respecto a éste para extraer de forma efectiva los iones y convertir con ello la fuente de plasma en una fuente de iones de alta densidad. Experimentos de caracterización de plasmas de Ar con tal aplicación miden densidades de corriente en el rango de 15-30 $mA/cm^2$ para presiones del orden de $3.2x10^{-5}$ Torr.[21] La posibilidad de crear plasmas de alta densidad de iones controlando su distribución de energías se emplea, por ejemplo, en la oxigenación del superconductor YBaCuO,[39] y en la oxidación de Si y Ge.[40]

Cualquiera de los dos tipos de aplicador (de guía de onda ó de cavidad resonante) mencionados antes se utiliza indistintamente en las diferentes aplicaciones enumeradas, aunque parece, por el número de trabajos publicados, que la configuración de campo divergente se ha impuesto sobre la de cavidad resonante. Probablemente una de las causas para ello es que el primero dispone de un mayor número de variables, con la consiguiente ventaja que ésto supone para controlar las condiciones de trabajo. La posibilidad de cambiar espacialmente la configuración del campo magnético gracias a las bobinas, sin que ésto pueda hacerse en el caso de los imanes permanentes, es una clara muestra de ello. La única desventaja del primero frente al segundo es que en el de cavidad se consiguen procesos radialmente más uniformes, gracias a la ausencia de campo magnético dentro de la cámara de proceso. El aumento de uniformidad en los procesos que usan plasmas ECR de tipo divergente se consigue utilizando fuentes de plasma cada vez más grandes, aunque éstas van

dirigidas fundamentalmente a aplicaciones industriales donde la uniformidad que actualmente se requiere está por encima de las 6". En el caso de la fuente de mayor tamaño empleada en este trabajo, que corresponde a uno de los modelos de tamaño más pequeño de los existentes en el mercado, se pueden alcanzar sin problemas depósitos uniformes sobre obleas de 3".

### 2.2.3 Problemas de la técnica ECR

Debido a los pocos años de vida de esta técnica, no se tienen aún muchos datos que permitan hacer un análisis profundo de sus problemas, propios, como es natural, de las características del método de plasma usado. A continuación enumeramos y describimos brevemente los que se han podido deducir a través de lo publicado en la literatura:

- Los efectos del daño provocado por los iones generados y acelerados siguiendo las líneas de campo magnético están aún sin determinar. El daño puede revestir una mayor gravedad en la cámara de la descarga, donde un elevado número de líneas cruzan las paredes de la cámara. Algunos trabajos publicados indican que, bajo ciertas condiciones de operación de la fuente, dichos iones pueden provocar la pulverización de las piezas que delimitan la zona de la descarga, con la consiguiente contaminación que ello significaría de, por ejemplo, las láminas depositadas.[41] El efecto que tal contaminación tiene en las láminas es un trabajo que por primera vez se aborda en esta tesis. Por otra parte, aunque parece que tal problema es más grave en fuentes de pequeño tamaño,[4] no se ha realizado aún una comparación precisa a este respecto entre fuentes de distinto tamaño, análisis del que también se ocupa el trabajo aquí presentado.

- La alta densidad de partículas cargadas en la descarga es susceptible de provocar la aparición de rayos X y radiación UV que dañarían el material a procesar. En concreto, se ha determinado que los electrones altamente energéticos de la descarga producen rayos X siempre que las líneas de campo a lo largo de las que se mueven pasen por la zona de resonancia y después lleguen a cualquier superficie sólida. El control del flujo de rayos X se consigue a través de la configuración del campo magnético ó la presión, y se sabe que disminuye con ésta hasta alcanzar valores mínimos alrededor de 0.5 mTorr.[42-43] El daño producido por la radiación UV ha sido evaluado por el efecto que dos plasmas distintos, uno ECR y otro RIE, tienen sobre estructuras MOS, encontrándose que es menor en el caso del sistema ECR.[44]

- La no uniformidad inducida por la existencia de un campo magnético próximo a la zona de proceso está aún por determinar. Al respecto, se pueden encontrar varios trabajos sobre las características del plasma intentando evaluar los efectos de tal campo e intentando contarrestar las posibles desuniformidades con tamaños de aplicador de microondas cada vez mayores. En este sentido, se prefieren las fuentes que utilizan un aplicador tipo cavidad, porque en ellas las líneas de flujo magnético no se introducen en la cámara de proceso.

## 2.3 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA UTILIZADO

La Figura 2.3 presenta un esquema del sistema de depósito completo y de sus módulos de control. En ella se puede apreciar que la simetría cilíndrica y vertical determinada por la fuente del plasma, y necesaria para una eficaz absorción de las microondas, se ha conservado en el diseño completo del sistema, colocando la fuente del plasma sobre la cámara de depósito y ésta, a su vez, sobre el sistema de vacío. A continuación describimos brevemente las partes más importantes del sistema, dividiendo tal descripción en: i) fuentes de plasma, ii) cámara de depósito, iii) línea de gases y sistema de vacío, y, por último, iv) cámara estanca de transferencia. Se hace mayor hincapié sobre los dos primeros elementos por considerar éstos como los más importantes.

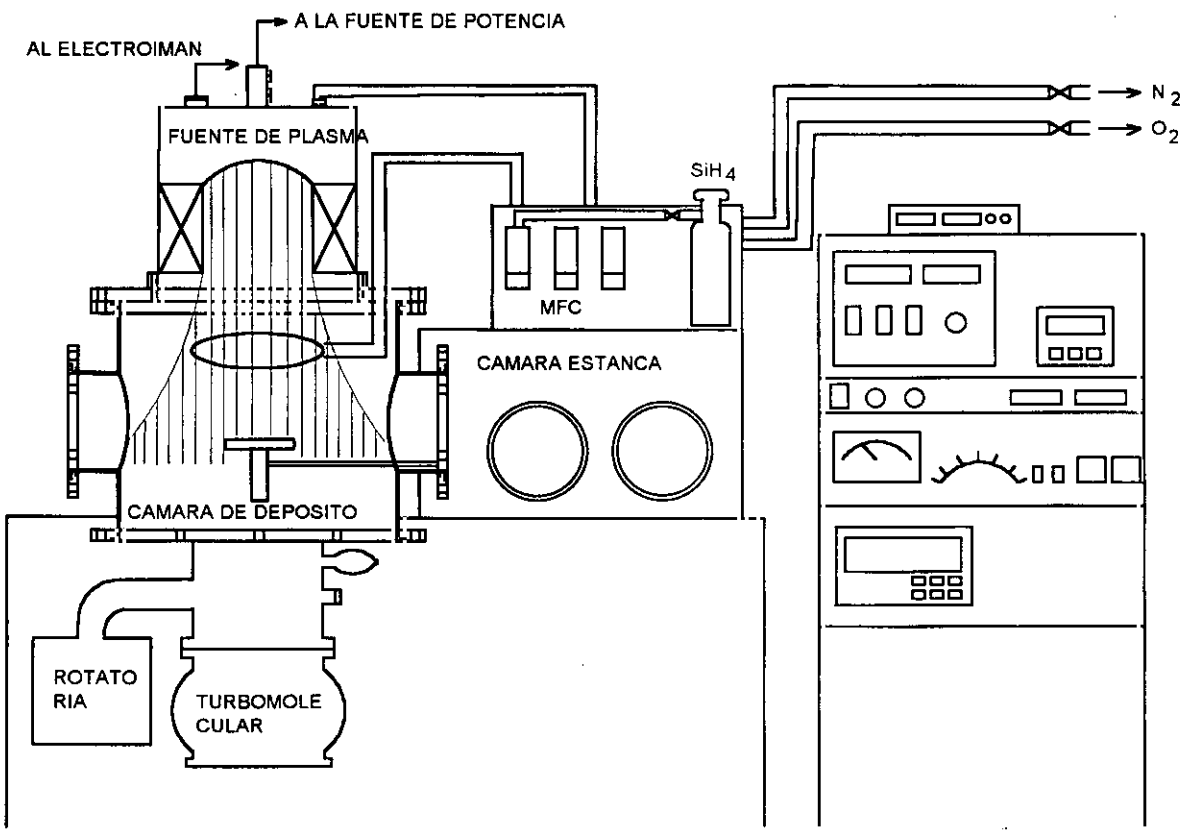



**Figura 2.3**: Esquema del sistema completo de depósito, incluyendo los módulos de control.

## 2.3.1 Fuentes generadoras del plasma

Las dos fuentes de plasma utilizadas en el trabajo son comerciales, de aplicador tipo guía de onda. El generador de microondas, de frecuencia 2.45 GHz y potencia máxima 250 W, tiene incorporado un magnetrón. La transmisión de las microondas se hace a través de un cable coaxial, relleno de un material dieléctrico para aumentar su impedancia y facilitar la sintonización de las microondas a la impedancia de la descarga.[22] Entre el cable coaxial y la fuente de plasma hay colocada una pieza con dos discos de posición variable (*screw tuners*, que en adelante denominaremos discos de sintonización) que permiten aumentar la eficiencia del acoplamiento al ajustar la impedancia del campo de microondas a la de la descarga. Entre el cable coaxial y el generador de microondas, justamente tras el generador, hay colocada una "carga falsa" para proteger a éste de la potencia que no es absorbida por el plasma y se refleja desde él. El generador de microondas indica en dos medidores distintos tanto la potencia reflejada como la incidente. Todos los accesorios (cable coaxial, discos de sintonización, carga falsa) vienen incluidos en el sistema comercial. El campo magnético divergente se crea con una sola bobina situada alrededor de la cámara que contiene el plasma, controlada por una fuente de tensión de potencia máxima 1 kW (40V-25A). Un sistema de circulación de agua refrigera la fuente del plasma y la carga falsa, para evitar su calentamiento durante el mantenimiento de la descarga.

**• Fuente Compact-ECR •**

La primera fuente utilizada, que de aquí en adelante denominaremos fuente Compacta, corresponde al modelo Compact-ECR de la casa comercial AsteX. Es una fuente de pequeño tamaño cuya brida es compatible con las existentes en los sistemas de MBE. La fuente, para gases típicos de operación como Ar, $O_2$ ó $N_2$, suministra una densidad de iones sobre el sustrato de aproximadamente 0.1 mA/cm$^2$. La corriente de iones total emitida por ella es del orden de varios cientos de mA.[45] La Figura 2.4 presenta un esquema de tal fuente y la Ilustración 2.1 una fotografía suya.

La fuente es una cámara de acero inoxidable de forma alargada de 30.2 cm de longitud y 5.7 cm de diámetro externo. En su interior, la cámara consta de una funda de cuarzo también alargada (2.3 cm de diámetro interno en su parte central y 13.3 cm de longitud), que es la que delimita la descarga. El pequeño diámetro de la funda hace que el volumen también lo sea, de manera que la densidad de potencia de la descarga (definida como potencia incidente/volumen del elemento que la delimita) sea muy alta. Por la misma razón, la proporción del área de las paredes al volumen de la cámara es muy alta en esta

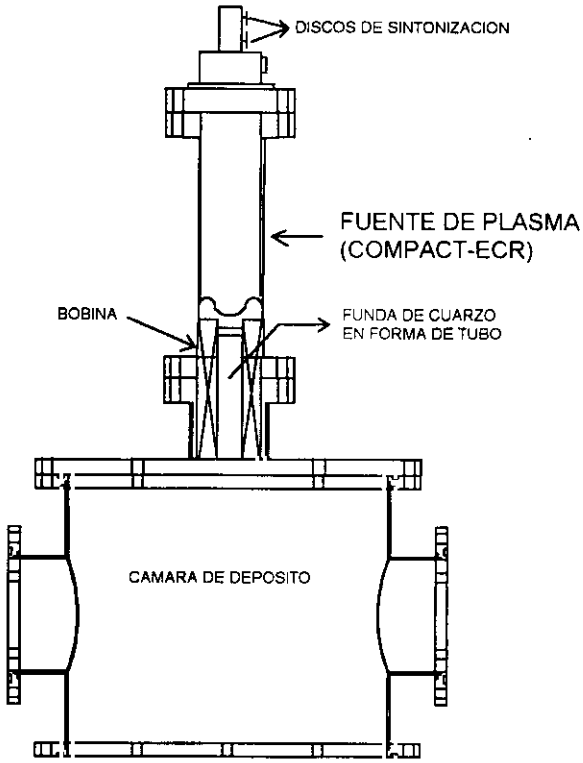



**Figura 2.4**: Esquema de la fuente de plasma Compact-ECR junto con la cámara de depósito a la que se acopla.

fuente. Como veremos, ambos factores serán determinantes en los problemas que la misma presenta. Por otra parte, queremos hacer notar que el diámetro de la funda es menor que el predicho como límite inferior conveniente para una incidencia óptima de las microondas sobre el plasma a la frecuencia de trabajo de 2.45 GHz (7.2 cm),[22] límite inferior existente debido a la densidad máxima que es capaz de tener el plasma. Para evitar los problemas que este hecho pudiera provocar y, según lo publicado en la literatura, la fuente consta de dos elementos (un disco de cuarzo y un delgado cartucho de alúmina) que ayudan en la sintonización entre el campo de microondas y el plasma.[22,46-47] Ambos están fabricados en un material de alta permitividad dado que las microondas se han de adaptar a un plasma de alta densidad, que se puede ver a su vez como un material de permitividad alta.[22,46,47] La Figura 2.5 presenta un esquema del interior de la fuente en el que se indica la colocación de estos elementos. Encima del tubo de cuarzo, situado justo a la salida de la fuente de plasma, se coloca el mencionado disco, oradado en su centro para permitir el paso del gas. Encima de él, está el cartucho alargado de alúmina. Ambos elementos son fundamentales para ajustar la impedancia del campo de microondas a la de la descarga. Además, el disco protege a todo el conjunto que se encuentra tras él de los electrones reflejados.[22,46,47] Se le conoce normalmente como la ventana de microondas del sistema. El tubo de cuarzo protege la lámina de posibles contaminantes metálicos provinientes de las paredes de acero inoxidable de la cámara de plasma.

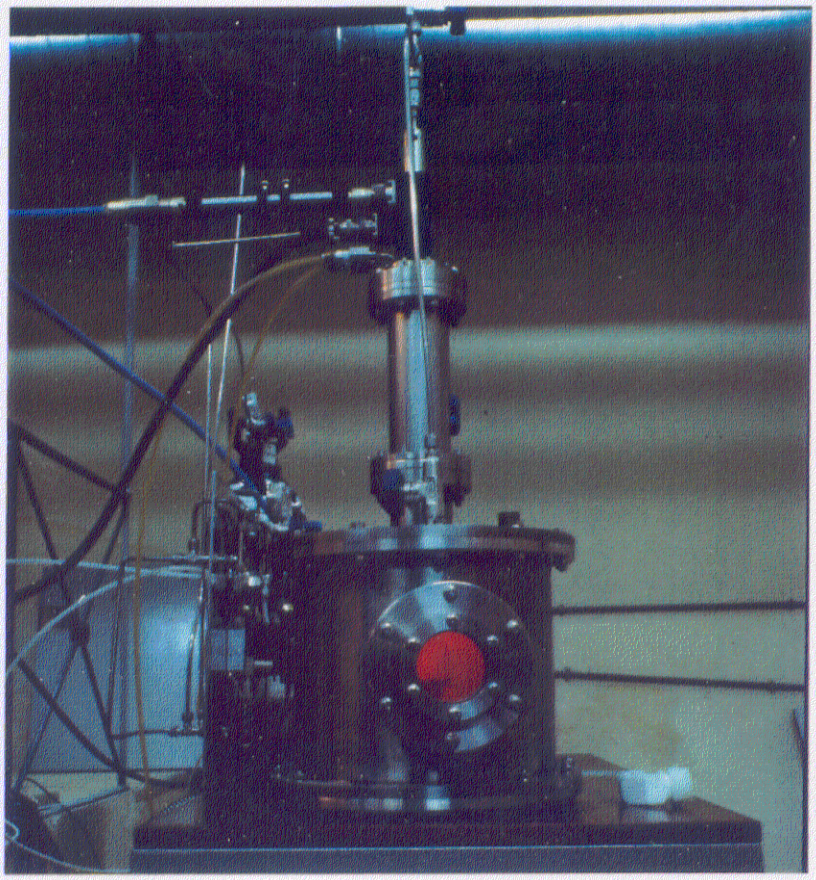


**Ilustración 2.1**: Fotografía de la fuente Compact-ECR sobre la cámara de depósito.

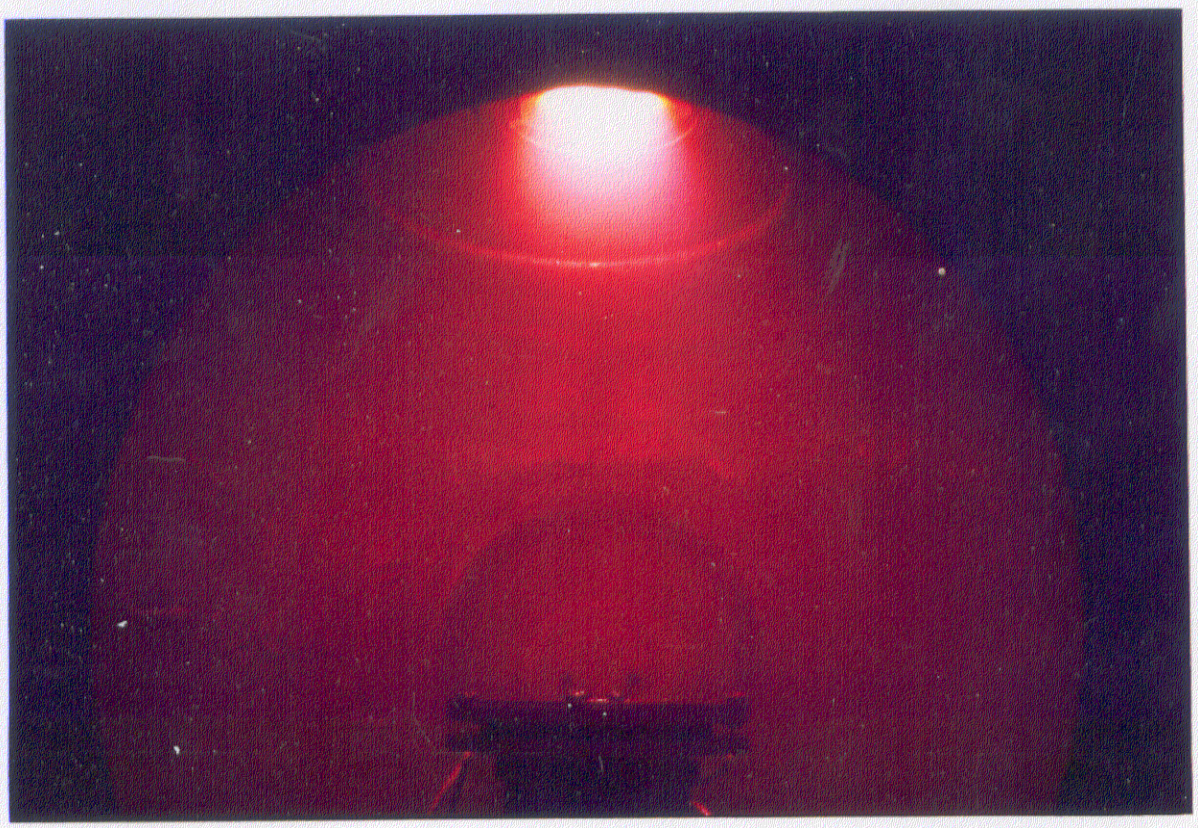


**Ilustración 2.2**: Imagen de la corriente de plasma que se introduce en la cámara de depósito desde la fuente de plasma Compact-ECR.

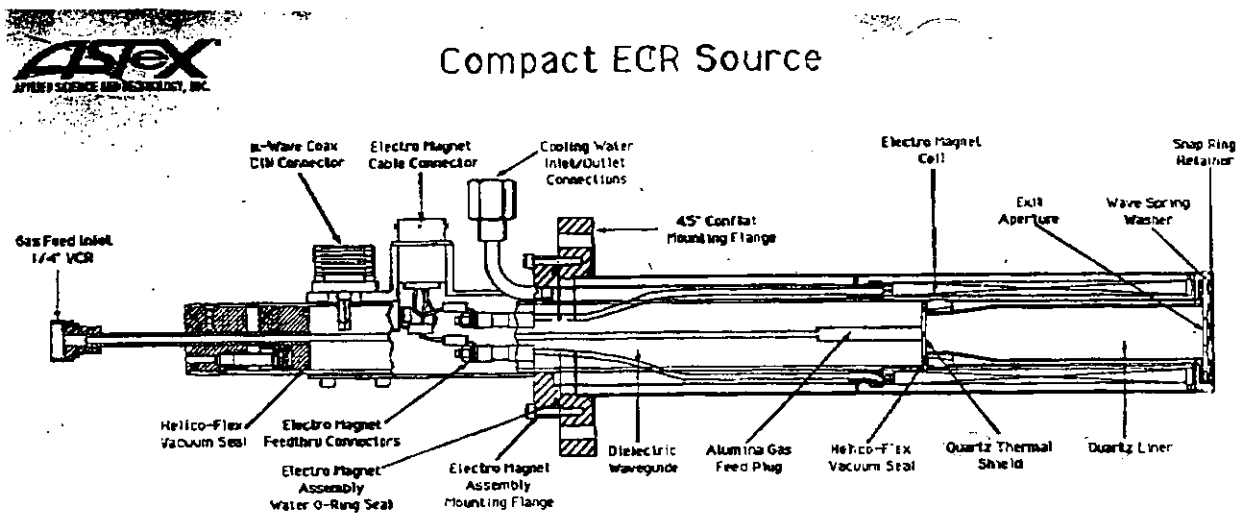



**Figura 2.5**: Esquema de la parte interna de la cámara del plasma de la fuente Compac-ECR. Los distintos elementos que contiene aparecen indicados.

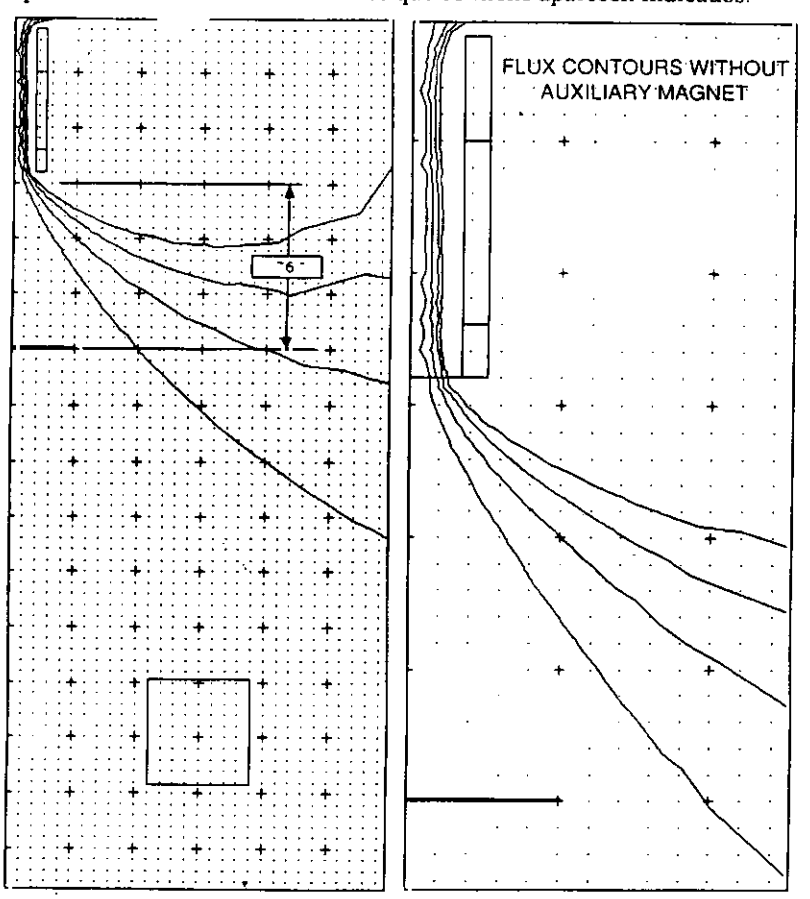



**Figura 2.6**: Configuración de las líneas de flujo magnético creada por la bobina en la fuente Compac-ECR para una corriente del electroimán de 20.5 A.

La configuración de las líneas de flujo magnético creado por la bobina en esta fuente para una corriente de 20.5 A en el electroimán se muestra en la Figura 2.6, en la que se aprecia cómo las líneas de flujo magnético se van abriendo a medida que se alejan de la fuente, como ya hemos explicado es propio de los sistemas ECR divergentes. Por otra parte, la Ilustración 2.2 (pg. 43) es una fotografía que intenta mostrar la forma de la corriente de plasma (*dowstream*) que físicamente se introduce en la cámara de depósito desde la del plasma, y que refleja fielmente la configuración divergente de las líneas de flujo magnético, abriéndose entorno al eje de simetría del sistema.

### • Fuente AX4500 •

La segunda fuente de plasma utilizada en este trabajo corresponde al modelo AX4500 también de la compañía AsteX. Es una fuente de mayor tamaño que la Compacta, aunque todavía sigue siendo pequeña si se la compara con otras fuentes de volumen muy superior de la misma casa comercial, dirigidas, fundamentalmente, a aplicaciones industriales. Se la podría considerar, por tanto, de tamaño moderado. La Figura 2.7 muestra el esquema de dicha fuente colocada sobre la cámara de depósito, y si se la compara con la figura 2.6, que presentaba un esquema similar para la fuente Compacta, se puede apreciar perfectamente el mayor tamaño de esta fuente en relación a la cámara de depósito.

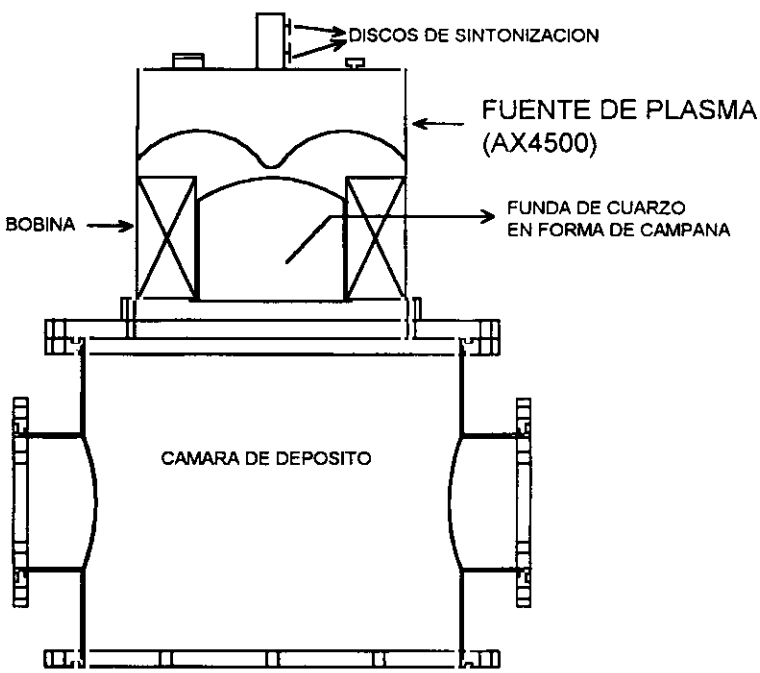



**Figura 2.7**: Esquema de la fuente AX4500 acoplada a la cámara de depósito.

La cámara de la fuente de plasma es de acero inoxidable, de 25.9 cm de alto por 22.5 cm de diámetro externo. Esta cámara también contiene una funda que delimita la descarga, fabricada en cuarzo y con forma de campana. Sus dimensiones son 9.2 cm de alto por 11.5 cm de diámetro en su parte central. En esta fuente, el diámetro de la pieza que delimita la descarga (11.5 cm) está por encima del crítico (7.2 cm), con lo que sus problemas para adaptar las microondas al plasma deben ser, en principio, menores. Ello podría explicar la mayor sencillez de su diseño, como pone de manifiesto el menor número de componentes del sistema, que no dispone de disco de cuarzo ni de cartucho de alúmina. La Ilustración 2.3 (pg 49) muestra una vista de la fuente AX4500 junto con la cámara de depósito.

Aunque el diseño de las dos fuentes es fundamentalmente el mismo, su distinto tamaño hace que el bobinado utilizado en ambas no coincida, y que, en cada una, la corriente necesaria para ajustar las microondas a la descarga sea distinta bajo las mismas condiciones de operación restantes. Por supuesto, las características propias de los sistemas de campo divergente se conservan, como es la configuración fisicamente abierta de la corriente de plasma dentro de la cámara de depósito, y la distribución de la intensidad del campo magnético decreciente desde la cámara de la descarga. La Figura 2.8 presenta la distribución de líneas de igual valor de campo magnético creada por la fuente AX4500 para una corriente del electroimán de 22 A.

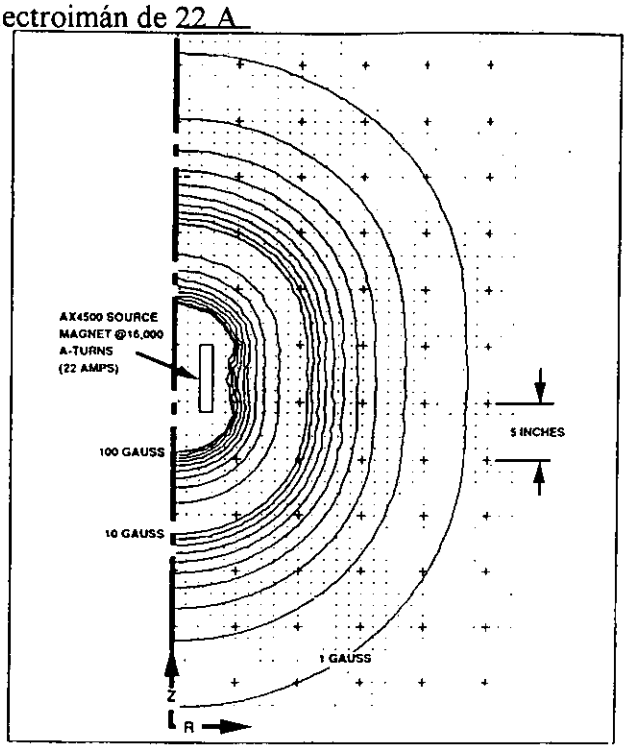



**Figura 2.8**: Distribución de líneas de igual valor de campo magnético a lo largo del eje z creada por la fuente AX4500 para una corriente del electroimán de 22 A.

Se observa que la densidad de líneas de flujo sobre un área dada disminuye a medida que nos alejamos de la fuente del plasma, lo que provoca que la diferencia en intensidades de campo magnético existente sobre el mismo área disminuya en el mismo sentido. Este hecho determina que la uniformidad de los procesos que se realizan aumente a medida que éstos se hacen más alejados de la fuente, pues el sustrato se encuentra sometido desde un lado a otro de su superficie a intensidades de campo magnético que difieren poco en magnitud.[20,48]

## 2.3.2 Cámara de depósito

Sin lugar a dudas, la parte más laboriosa y delicada de diseño fué la dedicada a la cámara de depósito. La necesidad de ajustar el proceso que en ella ha de tener lugar a las características del plasma existente en la cámara de la descarga hizo necesario un cuidadoso estudio de los plasmas ECR y determinó claramente sus dimensiones. La cámara fué construida por la compañía Telstar siguiendo el diseño realizado por el grupo de trabajo.

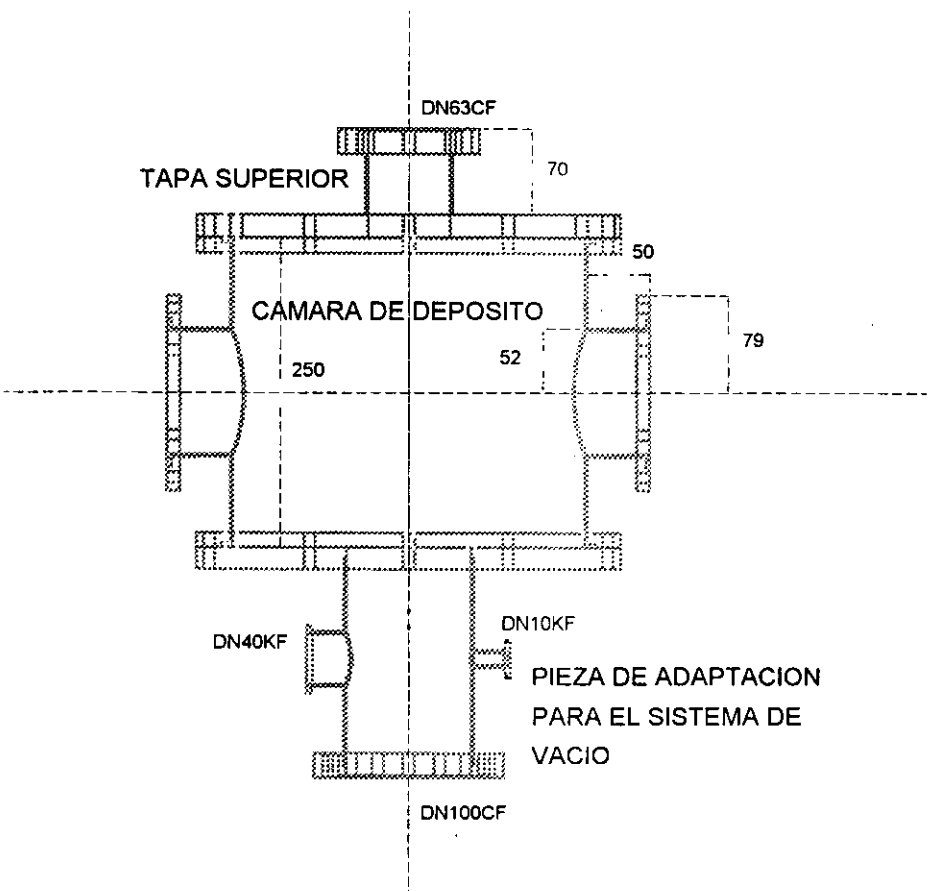



**Figura 2.9** Esquema de la cámara de depósito y de las diferentes piezas necesarias para adaptarla, en su parte superior, a la fuente de plasma y, en la inferior, al sistema de vacío.

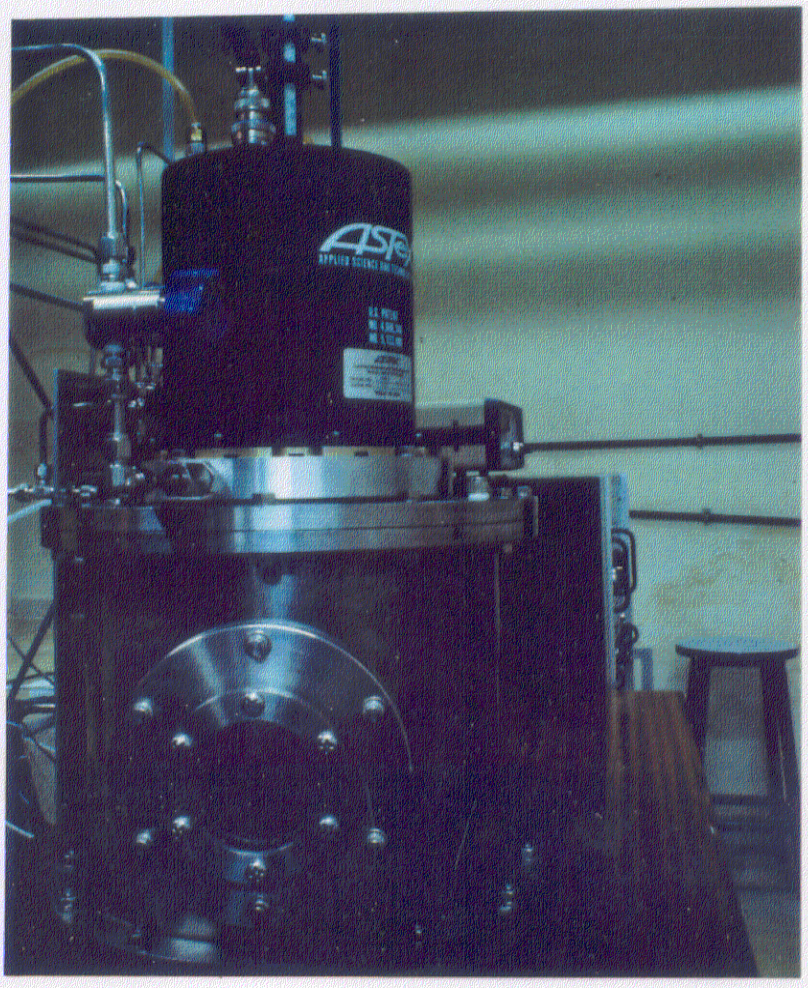


**Ilustración 2.3**: Fotografía de la fuente de plasma AX4500 junto con la cámara de depósito.

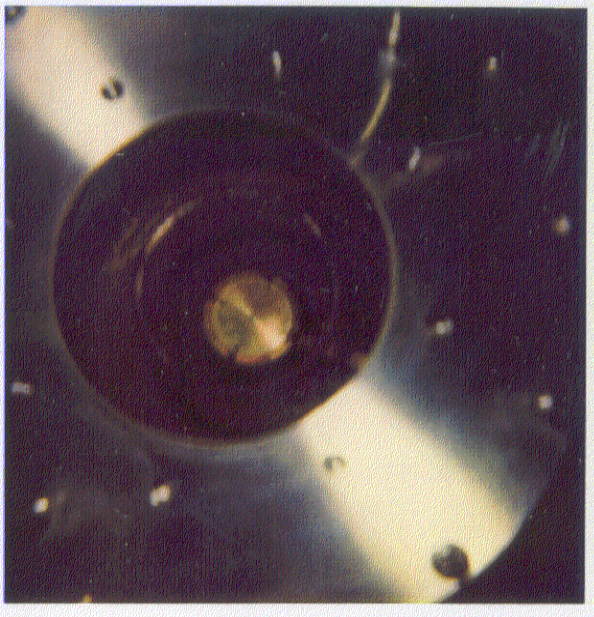


**Ilustración 2.4**: Vista del portasustratos tomada desde la boca de la tapa superior de la cámara de depósito. El portasustratos se sitúa concéntrico tanto a la cámara de depósito como a la de la descarga.

La Figura 2.9 (pg. 48) presenta un esquema de la cámara de depósito. Como se puede observar, la cámara se divide en tres partes: i) la cámara de depósito propiamente dicha, donde se coloca el portasustratos, ii) la tapa superior de la cámara, necesaria para adaptar las dimensiones de ésta a las de la brida de la fuente de plasma y, iii) la pieza situada bajo la cámara para adaptar a ésta el sistema de vacío y donde, además, se colocan los medidores de vacío último y de apoyo. La tapa superior de la cámara tuvo que ser reemplazada por otra cuando la fuente AX4500 sustituyó a la Compacta, por utilizar una brida diferente. El esquema que se muestra aquí de tal pieza corresponde a la utilizada con la fuente Compacta. El tamaño de la pieza diseñada para adaptar el sistema de vacío fué elegido de manera que no limitara en exceso la conductancia y permitiera colocar los medidores de vacío cerca del cuerpo de la cámara. En el caso de la fuente Compacta, fué necesaria otra pieza, no mostrada aquí, que, situada sobre la tapa superior, alojara la fuente ECR e impidiera que ésta se introdujera en la cámara de depósito (ver fig. 2.4). La altura de tal pieza fué prevista para situar la boca de la fuente al mismo nivel que la pared superior de la cámara de depósito. En el caso de la fuente AX4500, la cámara del plasma se aloja directamente sobre la tapa superior de la cámara y su boca queda rasante con ella.

El pequeño tamaño de las fuentes de plasma empleadas determina el pequeño volumen de la cámara de depósito diseñada. La dimensión que viene determinada más directamente por el tamaño de la fuente de plasma es la altura. En fuentes pequeñas, como las utilizadas en este trabajo, la descarga está muy concentrada espacialmente, y la densidad de potencia dentro de la fuente es elevada, lo que implica mayor peligro de que aparezcan los efectos de radiación existentes en los plasmas ECR ya mencionados y de que se produzca el calentamiento de las paredes de la fuente. No hay que olvidar, además, que dentro de la fuente existe una zona de muy alta energía, la zona ECR. Estas razones justifican, por tanto, que la altura de la cámara de depósito no sea demasiado pequeña en relación con la de la fuente, para permitir que el depósito se realice alejado de una región caliente, de alta energía y de alta densidad de partículas cargadas. Por otra parte, la configuración de campo magnético abierto determina que un sustrato, con su posición fija en el plano x-y, se vea atravesado por un menor número de líneas de igual campo magnético según se va alejando de la fuente (ver figura 2.8). Este hecho provoca que las características del plasma y, previsiblemente, los procesos de depósito conseguidos con él, sean más uniformes a medida que nos alejamos de la descarga. La altura de la cámara debe permitir, por tanto, un movimiento libre del portasustratos en la dirección del eje de simetría del sistema para poder controlar la uniformidad del proceso.

En cuanto a la anchura, ésta no debe ser pequeña en relación con el diámetro de la fuente del plasma, para evitar en lo posible interacciones entre las líneas de flujo magnético

y las paredes de la cámara en una zona próxima al portasustratos. Este hecho podría provocar inestabilidades en el plasma y en los procesos de depósito. Además, otra razón para alejar las paredes de la cámara del portasustratos es evitar en lo posible cualquier "efecto de borde" de éstas sobre él.

Todas estas razones hacen que la cámara de depósito utilizada tenga como dimensiones 25 cm de alto y 28 cm de diámetro interno. Dado que los diámetros de las fuentes de plasma y de la cámara de depósito son muy similares, el cuerpo de la cámara tiene forma cilíndrica, para conservar la simetría determinada por la descarga en la cámara del plasma, a la que ya nos hemos referido. Esta forma cilíndrica no es necesaria en sistemas con cámaras de depósito cuyo diámetro es muy superior al de la fuente de plasma, porque, en este caso, las paredes de la cámara "no ven" la descarga, y la forma de ésta influye menos en el funcionamiento global del sistema. Finalmente, observar que la cámara de depósito tiene dos bocas laterales situadas una diametralmente opuesta a la otra. La tapa de una de ellas aloja una ventana de cuarzo que permite realizar una inspección visual del plasma y un análisis por diagnosis óptica del mismo. La tapa de la otra boca se utiliza como soporte para el portasustratos, por medio de un brazo soldado a ella, y es a través de la cual se introduce éste en la cámara. La Figura 2.10 muestra un dibujo de dicha tapa junto con el brazo y el portasustratos.

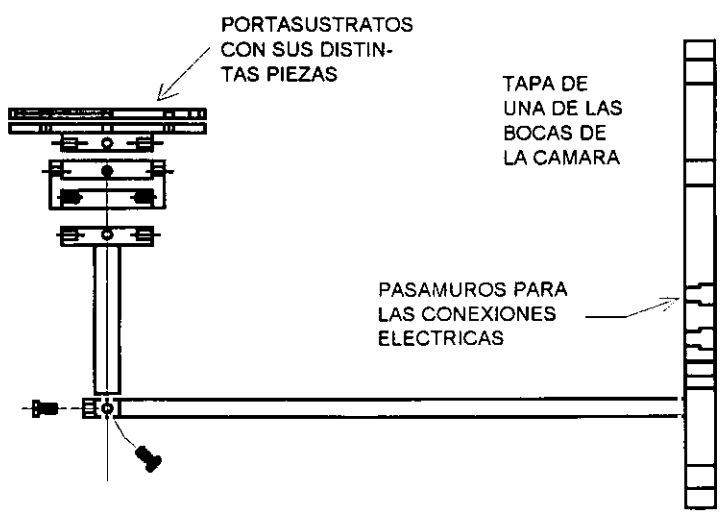



**Figura 2.10**: Vista en perfil del portasustratos y de la tapa que lo soporta e introduce en la cámara de depósito.

La longitud del brazo está calculada de tal manera que el centro del portasustratos esté situado sobre el eje de simetría del sistema, para aprovechar así la simetría cilíndrica del sistema completo y conseguir una simetría radial en los depósitos. La Ilustración 2.4 (pg. 49) presenta una fotografía del portasustratos tomada desde la boca de la tapa superior de la cámara de depósito en la que se observa cómo el portasustratos se sitúa concéntrico al sistema.

El portasustratos se compone a su vez de varias piezas, destinadas, fundamentalmente, a permitir su calentamiento y la medida de la temperatura del sustrato. Su diámetro es de 6.2 cm, suficiente para albergar obleas de 2" de diámetro. Como elemento calefactor utiliza un hilo de Termocoax con un arrollamiento de 4 cm de diámetro, situado entre dos de las piezas de acero inoxidable que forman parte del conjunto. La medida de la temperatura se realiza dentro de la pieza cuya parte inferior está en contacto con el termocoax, y sobre cuya parte superior descansa el sustrato. El medidor de temperatura es una resistencia de Pt introducida en un canal practiado en dicha pieza y que llega hasta su centro, de manera que el extremo de la resistencia se sitúa bajo este punto. La medida de la temperatura del sustrato es, por tanto, más fiable cuanto más centrado esté el sustrato con respecto a este punto. El portasustratos también consta de una pieza cerámica que lo aisla del potencial de tierra al que se encuentran las paredes de la cámara, manteniéndolo al potencial de autopolarización que adquiere dentro del plasma.

La alimentación del hilo calefactor y la medición y control de la temperatura se hacen a través de cuatro pasamuros marca Balzers que atraviesan la tapa que soporta el portasustratos y sellan el vacío (ver figura 2.10). Los pasamuros son cerámicos para asegurar su aislamiento con respecto al potencial de tierra de la cámara. El control de la temperatura se hace por medio de un microprocesador modelo 9900 de CAL Controls Ltd., al que se le añade una sencilla fuente de tensión de 20 V. El microprocesador permite alcanzar la temperatura deseada con un ajuste automático dentro de una banda proporcional alrededor de la temperatura elegida, que se establece con un error de +/- 5°C.

La forma habitual de depositar láminas de $SiN_X$:H y $SiO_X$ en sistemas ECR-CVD es crear una descarga de $N_2$ u $O_2$, respectivamente, para lo que estos gases son introducidos en la parte superior de la cámara del plasma.[15] La fuente de Si, habitualmente $SiH_4$, se introduce directamente en la cámara de depósito, a través de un anillo distribuidor de gases situado concéntricamente a todo el sistema. La figura 2.3 presentada antes muestra la colocación de dicho anillo respecto a la cámara y al portasustratos.

El objetivo del anillo es crear una ducha ó chorro de moléculas de $SiH_4$ sobre la corriente de plasma proviniente de la cámara de la descarga, de manera que las moléculas de

$SiH_4$ colisionen de la manera más efectiva posible con las partículas de esta corriente y se produzcan las reacciones necesarias para el depósito del material. Para ello, en la parte interna del anillo (fabricado de tubo de acero inoxidable de 0.6 cm de diámetro externo) hay practicados 45 orificios de 0.1 cm de diámetro separados entre sí cada 0.7 cm, de manera que permitan dirigir la ducha de $SiH_4$ hacia el centro. El número de orificios y su diámetro viene dado de manera que la conductancia total de los orificios, colocados en paralelo, sea menor que la del tubo del anillo, para que sean los orificios los que limiten el flujo y la distribución del gas se produzca de manera uniforme. Un rápido cálculo de la conductancia de ambos elementos, teniendo en cuenta que el diámetro del anillo es de 10 cm, indica que el número de orificios es el adecuado. El diámetro del anillo es tal que supera al del portasustratos, de manera que se consigue así una verdadera distribución sobre todo el área del sustrato de las moléculas de $SiH_4$ inyectadas. La distancia entre el anillo y la boca del plasma es de 4 cm, y, aunque todo el sistema está pensado para poder variar dicha distancia, no se ha hecho uso de tal posibilidad en el trabajo aquí presentado. El tubo del anillo, de acero inoxidable, atraviesa la tapa superior de la cámara, y allí se une a la línea general de gases.

### 2.3.3 Línea de gases y sistema de vacío

La línea de gases consta de tres tubos de 6 cm de diámetro externo de acero inoxidable, uno para cada uno de los gases empleados en el depósito de las láminas, en los que se intercalan los controladores de flujo másico. La línea de $SiH_4$ está unida, además, a una cañería para purga con $N_2$, colocada como medida de seguridad, y a una línea accesoria (*by pass*) que permite vaciar la tubería de $SiH_4$ de una forma rápida y efectiva.

El flujo de los gases se mide y se controla a través de tres MFC (controladores de flujo másicos) de la compañía UCAR, modelo HDS-70-2-DIN1. Los límites superiores de trabajo para cada uno son 40 sccm, 60 sccm, y 20 sccm para $N_2$, $O_2$, y $SiH_4$, respectivamente. El control y la medida del flujo se hacen con una desviación inferior siempre al 0.5% en el caso del $N_2$ y del $O_2$, y al 0.65% en el caso del $SiH_4$.

El sistema de vacío utilizado es una bomba turbomolecular apoyada por una rotatoria, todo ello incorporado en un único sistema y adquirido a la casa Balzers. El sistema completo consta de una fuente de potencia correspondiente al modelo TCP 380, una turbomolecular modelo TPU 330, y una rotatoria DUO 030A. La velocidad nominal de bombeo de la turbomolecular es de 240 l/s y la de la rotatoria 1300 l/min. Como ya se mostró en la figura 2.3, que presentaba el sistema de depósito completo, la turbomolecular se sitúa debajo de la cámara de depósito por medio de una pieza de adaptación que alberga

los medidores de presión última (válvula *Bayard-Alpert* de la casa Caburn) y presión de apoyo (medidor tipo pirani de la casa Balzers) empleados. Entre la cámara de depósito y la turbomolecular se coloca una rejilla de protección a la segunda, que limita su velocidad de bombeo a 200 l/s.

### 2.3.4 Cámara estanca de transferencia

Su utilización obedece al hecho de que el sistema de depósito empleado no está dentro de un ambiente libre de partículas de polvo como es una sala blanca, y a que la cámara de depósito no dispone de una cámara de transferencia que evite poner en contacto ésta con el ambiente externo de la habitación. El no disponer de sala blanca hace que el estado de la superficie del sustrato previo a su introducción en la cámara de depósito sea muy dependiente del ambiente en contacto con él. Por otra parte, la contaminación de la cámara de depósito provocada por el hecho de ponerla en contacto con el ambiente cada vez que se carga un sustrato, hace que el agua ó cualquier otro contaminante adherido a sus paredes durante este proceso y no eliminado de forma efectiva por el sistema de vacío pueda entrar a formar parte de la lámina y contaminarla.

Este efecto no es decisivo sobre muchas de las propiedades de las láminas (ópticas ó de enlace, por ejemplo), con tal de que el vacío último previo al depósito sea bueno (del orden de $10^{-6}$-$10^{-7}$ Torr). Sin embargo, el mismo puede ser enormemente nocivo en el caso de que la lámina depositada vaya a ser el aislante de una estructura MIS, puesto que sin una cámara de transferencia y sin sala blanca, el estado de la superficie del semiconductor se hace muy dependiente del ambiente externo.

Para intentar contrarrestar estos problemas, se ha empleado una cámara estanca que funcione a modo de sala blanca de pequeño tamaño, y que se encuentra unida a la cámara de depósito en la boca que soporta el portasustratos (ver figura 2.3). La unión se realiza en la boca en la que se encuentra el portasustratos, de manera que cuando se abre la cámara para proceder a la introducción de nuevos sustratos, ésta siempre se encuentra en contacto con la cámara estanca y no con el ambiente. La cámara está hecha de metacrilato y sellada con silicona. Siempre que se quiere abrir la cámara de depósito, se establece un flujo previo de $N_2$ que se mantiene mientras ésta está abierta, para lo que la cámara estanca dispone de las adecuadas entradas y salidas. La limpieza de los sustratos previa a su introducción en la cámara de depósito se hace dentro de la cámara estanca. Para la manipulación dentro de la cámara, ésta dispone de unos guantes unidos a su frontal.

# 2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES EMPLEADAS EN LOS DEPÓSITOS

Las variables empleadas para el depósito de las láminas se pueden dividir en dos categorías: las que afectan a la fuente de plasma (corriente del electroimán y potencia de microondas) y las que afectan al depósito en sí mismo (presión, relación entre los flujos de los gases empleados y temperatura de depósito). El tamaño de los sustratos utilizados, del material adecuado a las técnicas de caracterización empleadas, es $1x1cm^2$. En cada depósito éstos descansan sobre una oblea de silicio de 2" que se coloca sobre el portasustratos. El espesor de las láminas analizadas ha sido siempre de unos 2000-2500 Å, excepto en el caso de aquellas utilizadas como aislantes en las estructuras MIS, que ha sido de 500 Å, aproximadamente.

## 2.4.1 Depósito de $SiN_X$:H

Los gases utilizados para el depósito de láminas de $SiN_X$:H son $N_2$, introducido en la fuente de plasma para crear la descarga, y $SiH_4$ no diluido introducido en la cámara de depósito. Ambos gases son de pureza electrónica (99.9995 %) de Argon S.A. El vacío último previo a los depósitos está siempre en el rango de $10^{-7}$ Torr, normalmente entre $4x10^{-7}$ y $7x10^{-7}$ Torr, medido hasta los manorreductores de las botellas.

La rutina de trabajo consiste en establecer primero el flujo deseado de $N_2$, encender el electroimán, conectar el generador de microondas, establecer el flujo deseado de $SiH_4$, esperar 1 min para que los dos gases alcancen en la cámara una situación estacionaria y, finalmente, dar potencia al generador de microondas. Si la corriente del electroimán y la posición de los discos de ajuste en el cable coaxial son las adecuadas para las condiciones de trabajo establecidas, la descarga se inicia de manera inmediata., con una mínima potencia reflejada. Para que ésto sea así en los ciclos de depósito de las láminas, se han hecho previamente pruebas con la descarga para ajustar el encendido y mantenimiento estable del plasma, de manera que cuando se depositan las láminas, el mecanismo de iniciación del plasma es siempre el mismo.

Otra opción para la rutina de trabajo sería establecer primero la descarga de $N_2$ y luego introducir el $SiH_4$ en la cámara, cuando ya hubiera en ella una corriente de plasma. Se han hecho pruebas con esta rutina y se ha observado que no es factible, debido a que las condiciones necesarias para minimizar la potencia reflejada cambian cuando el $SiH_4$ es introducido en la cámara, de manera que hay que volver a ajustar la corriente del electroimán y la posición de los discos de sintonización una vez que ya se habían establecido éstas con la descarga de $N_2$.

**• Condiciones relativas a la fuente del plasma •**

Debido a las diferencias explicadas entre las dos fuentes utilizadas en el trabajo, las condiciones de trabajo necesarias para establecer y mantener la descarga son diferentes en ambas.

Con la fuente Compact-ECR, todas las láminas han sido depositadas a una corriente del electroimán de 20.5 A. Previamente, como se explicará en el capítulo 4, se han hecho estudios del efecto de la corriente del electroimán (entre 15 y 25 A) sobre la simetría y uniformidad de las láminas depositadas. El rango de potencia de microondas empleado ha sido de 50-200 W. La potencia reflejada ha sido siempre 7 W. No ha habido ningún problema para mantener la descarga utilizando estas potencias, independientemente del resto de las condiciones de trabajo empleadas en los depósitos.

Con la fuente AX4500, cada presión y cada relación de flujos utilizadas necesitan un valor óptimo de la corriente de la bobina para encender y mantener la descarga de manera estable, valor que varía entre 17 y 19 A. dependiendo de los parámetros utilizados en la cámara de depósito. A pesar de ajustar dicho valor para cada situación de trabajo, esta fuente tiene en algunas ocasiones problemas para encender la descarga. Estos problemas dependen sobre todo de la presión de trabajo, de manera que, en general, es más fácil iniciar la descarga cuanto mayor es ésta. Como el sistema no dispone de una válvula entre la cámara de depósito y el sistema de vacío, presión y flujos de los gases utilizados son directamente proporcionales. Así en realidad, la descarga se inicia con menos problemas cuanto mayor es el flujo del gas utilizado para establecerla.

En cualquier caso, los problemas de encendido son bastante aleatorios y poco reproducibles. Para solucionarlos, no ser dependientes de ellos, y partir siempre de unas condiciones similares en el depósito de las láminas, se ha introducido un pequeño filamento en la cámara de depósito, a través de la tapa que soporta el portasustratos, que se enciende en el preciso instante de encendido de la descarga si hay algún problema. El filamento queda dentro de la boca lateral de la cámara, de manera que no interfiere con la corriente de plasma que existe dentro de ella. Su posición es la precisa para, en el momento inicial de encendido, aportar un número suficiente de electrones con los que sea capaz de iniciarse la descarga, y no interferir en los procesos que tienen lugar en la cámara de depósito. Por supuesto, el filamento sólo se mantiene encendido durante el instante inicial, y luego se apaga. Aunque la otra manera de iniciar la descarga en el caso de que hubiera problemas hubiera sido aumentar bruscamente por un instante el flujo del gas con el que se establece el plasma, se ha creido que la solución empleada permite partir siempre de unas condiciones iniciales más reproducibles.

La potencia empleada en esta fuente ha variado también entre 50 y 200 W, con 7 W de potencia reflejada. Hay que decir que en el caso de trabajar a la menor potencia, 50 W, y con el menor flujo de $N_2$ de los utilizados (3.5 sccm), existen problemas de estabilidad en el mantenimiento de la descarga, que se solucionan eligiendo una adecuada corriente en la bobina.

**• Condiciones relativas a la cámara de depósito •**

Los parámetros variados en la cámara de depósito han sido la presión, la relación de flujos de los gases empleados, y la temperatura del portasustratos. Para el depósito de las láminas, la distancia entre el portasustratos y la boca de la fuente de plasma ha sido siempre de 14 cm. Antes de elegir esta distancia, se hicieron pruebas de cómo ésta afectaba a la uniformidad de las láminas sobre obleas de Si de 2" y 3", y para ello la distancia se varió entre 9 y 14 cm. Las magnitudes de los parámetros empleados en el depósito de las láminas aparecen recogidas en la Tabla 2.II, y, a continuación, se describen brevemente.

Como ya hemos indicado, no hay colocada una válvula entre la cámara de depósito y el sistema de vacío, de manera que la presión de trabajo deseada se establece fijando el flujo total de los gases en función de la velocidad de bombeo de la turbomolecular. Las láminas analizadas en este trabajo se han depositado a una presión entre 0.6 y 4.0 mTorr.

| $SiN_x$:H | Corriente bobina (A) | Potencia (W) | Presión (mTorr) | **R** (flujo$N_2$/flujo $SiH_4$) | Temp. depósito (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| Compact-ECR | 20.5 | 50-200 | 0.6 | 1.6-9.0 | 40-250 |
| AX4500 | 17-19 | 50-200 | 0.6-4.0 | 0.5-9.0 | 40-200 |
| $SiO_x$ | Corriente bobina (A) | Potencia (W) | Presión (mTorr) | **R** (flujo$O_2$/flujo $SiH_4$) | Temp. depósito (°C) |
| AX4500 | 17.3 | 50-200 | 0.6-4.0 | 0.5-20 | 40-200 |

**Tabla 2.II**: Valores de los parámetros de depósito para las láminas de $SiN_x$:H y $SiO_x$ estudiadas.

La relación de flujos de gases (de aquí en adelante, **R**) viene dada por el cociente entre el flujo del gas introducido en la fuente de plasma, en este caso $N_2$, y el flujo del gas introducido en la cámara de depósito, $SiH_4$. **R** se ha variado entre 0.5 y 9. Para dar una idea de la magnitud de los flujos empleados en los depósitos sólo daremos a continuación los correspondientes a cada gas a la presión de 0.6 mTorr para cada una de estas relaciones, que han sido de 3.5 sccm para el $N_2$ y 7 sccm para el $SiH_4$ (**R**=0.5) y de 9.45 sccm para el $N_2$ y 1.05 sccm para el $SiH_4$ (**R**=9).

La temperatura de depósito utilizada ha variado entre 40-50°C (que tomaremos como temperatura ambiente) y 200°C. El calentamiento que el portasustratos sufre por efecto del plasma no permite mantener, con el controlador de temperatura usado, una temperatura inferior a 40°C, que es la temperatura estacionaria que el portasustratos adquiere tras los primeros minutos de operación del plasma. Cuando la temperatura deseada se encuentra por encima de 40°C, el controlador no tiene ningún problema para mantener dicha temperatura durante todo el tiempo que dure el depósito.

## 2.4.2 Depósito de $SiO_X$

Los gases empleados para el depósito de las láminas de $SiO_X$ han sido $O_2$, introducido en la fuente del plasma, y $SiH_4$ no diluido, introducido en la cámara de depósito. Ambos son de pureza electrónica (99.9995 %), de Argon S.A. El vacío último coincide con el indicado en el depósito de las láminas de $SiN_X$:H, así como la rutina de trabajo.

### • Condiciones relativas a la fuente de plasma •

Todas las láminas de $SiO_X$ estudiadas han sido depositadas utilizando la fuente AX4500. Los problemas de encendido de esta fuente mencionados antes en el caso del $SiN_X$:H, se repiten para el $SiO_X$. Sin embargo, y a diferencia del depósito del primero, no se observa ningún problema de estabilidad del plasma en ninguna de las condiciones de trabajo utilizadas. La corriente del electroimán ha estado alrededor de 17.3 A para cualquiera de las condiciones de trabajo empleadas en la obtención de depósitos uniformes, y la potencia de microondas entre 50 y 200 W, con 7 W de potencia reflejada.

**• Condiciones de la cámara de depósito •**

Los parámetros variados para el estudio de las láminas de $SiO_X$ son similares a los indicados en el caso del $SiN_X$:H: presión, relación entre los flujos de los gases y temperatura de depósito. La distancia del portasustratos a la boca de la fuente de plasma ha sido siempre de 14 cm. La tabla 2.I presentada anteriormente incluye los valores de estos parámetros.

La presión empleada ha estado entre 0.6 y 4.0 mTorr. **R**, que en este caso se define como el cociente entre el flujo de $O_2$ y el flujo de $SiH_4$, se ha variado entre 0.5 y 20. Los flujos de $O_2$ y $SiH_4$ correspondientes a cada una de estas relaciones han sido de 6.3 sccm ($O_2$) y 12.6 sccm ($SiH_4$) y de 30 sccm ($O_2$) y 1.5 sccm ($SiH_4$), respectivamente, para una presión de 2 mTorr. La temperatura de depósito se ha variado entre 40°C y 200°C. Los comentarios a este respecto efectuados en el caso del $SiN_X$:H son válidos aquí también.

## 2.4.3 Sustratos empleados y limpieza de los sustratos

Los sustratos empleados han venido fijados por las técnicas de caracterización utilizadas. Su limpieza depende del tipo de sustrato y de la caracterización a la que se vaya a someter la lámina, esencialmente, si la caracterización es eléctrica ó no. Atendiendo a ésto, se podrían agrupar en:

**a) sustratos empleados en la caracterización eléctrica**

Para ella, los sustratos empleados han sido Si y InP. A continuación se indican las características fundamentales de las obleas empleadas.

Obleas de Silicio: tipo n, dopadas con fósforo, de baja resistividad (7-13 Ωcm), orientación <100>+/-0.5°, espesor aproximado 300 μm, y pulidas por una cara (suministrador: Virginia Semiconductors).
Obleas de InP: no dopado, concentración de portadores entre $4.2x10^{15}$ y $6.0x10^{15}$ $cm^{-3}$, método de crecimiento LEC, orientación <100>+/-0.25°, espesor aproximado 200 μm, y pulidas por una cara (suministrador: MCP).

Tanto en el caso del Si como en el caso del InP, las limpiezas se han efectuado en la cámara estanca de transferencia diseñada para tal fin. Para el Si, la limpieza efectuada ha constado de los siguientes pasos:

- limpieza previa convencional con disolventes orgánicos (acetona y metanol)
- secado en $N_2$

- eliminación del óxido nativo de la oblea en una solución de HF:$H_2O$ 1:10 durante 15 s
- aclarado en $H_2O$
- secado en $N_2$

En el caso del InP, se han efectuado dos tipos de limpieza. Los diferentes resultados obtenidos con cada una de ellas se comentarán en el último apartado de esta tesis. Una tanda de sustratos fueron sometidos a la misma limpieza que la descrita antes para el Si. La otra tanda se vió sometida a una limpieza consistente en:

- limpieza convencional en disolventes orgánicos (acetona y metanol)
- secado en $N_2$
- ligero comido de las capas más superficiales de la oblea en $H_2IO_3$:$H_2O$ al 10% en peso durante 60 s
- aclarado en $H_2O$
- inmersión en una solución de HF:$H_2O$ 1:10 durante 15 s
- aclarado en $H_2O$
- secado en $N_2$

En general, todos los pasos de limpieza realizados tienen como objetivo la eliminación de partículas contaminantes y la preparación de una superficie poco rugosa a escala atómica que favorezca la creación de una interfase de buenas propiedades entre el sustrato y el aislante. El HF es el atacante ideal de cualquier compuesto de Si, de manera que es el más adecuado para eliminar el óxido nativo, superior a la hora de reducir dicho óxido a cualquier otra solución ácida. Por otra parte, estabiliza químicamente la superficie con la formación de enlaces en los que interviene el H. En cuanto al $H_2IO_3$ utilizado para el InP, elimina las primeras capas de este material, dejando libre al sustrato de cualquier contaminación superficial y eliminando los defectos que se hubieran podido producir en la superficie del semiconductor durante su manipulación.[49]

**b) sustratos empleados en el resto de caracterizaciones**

.- Sustratos de cuarzo calidad Suprasil-1, espesor aproximado 200 μm, y de transmitancia próxima al 100% en el rango 1800-25000 Å (suministrador: Aplitec S.L.).

.- sustratos de Si tipo n, dopados con fósforo, de alta resistividad (80 Ωcm), orientación <100>+/-0.5°, espesor aproximado 300 μm, y pulidos por ambas caras (suministrador: Virginia Semiconductors).

La limpieza de los sustratos de cuarzo consistió simplemente en un desengrasado efectuado en disolventes orgánicos (acetona y metanol) seguido de un secado en $N_2$.

La limpieza del silicio consistió en:

- desengrasado habitual en disolventes orgánicos (acetona y metanol)
- secado en $N_2$
- limpieza en una solución RCA estándar*
- aclarado en $H_2O$
- inmersión en una solución de HF:$H_2O$ 1:10 durante 15 s
- aclarado en $H_2O$
- secado en $N_2$

* La limpieza RCA estándar consiste en:

1. Inmersión en $NH_4OH$:$H_2O_2$:$H_2O$ (1:2:5) a 75-80°C durante 10 min
2. Aclarado en $H_2O$
3. Inmersión en HCl: $H_2O_2$:$H_2O$ (1:2:7) a 75-80°C durante 10 min
4. Aclarado en $H_2O$
5. Secado en $N_2$

En la mayoría de las ocasiones, la solución RCA se sustituyó por una más simple consistente únicamente en una disolución $NH_4OH$:$H_2O_2$:$H_2O$ (1:2:5) durante 10 min. a temperatura ambiente. La efectividad de una y otra limpieza se indicará en el apartado dedicado a la caracterización correspondiente (apartado 3.4).

### 2.4.4 Fabricación de estructuras MIS

Las estructursa MIS fabricadas utilizan como aislante tanto $SiN_x$:H como $SiO_x$, y como semiconductor, Si (independientemente del aislante utilizado) ó InP (utilizando como aislante $SiN_x$:H). La rutina para su fabricación consiste en los pasos siguientes:

1. Evaporación del contacto trasero
2. Aleado del contacto
3. Limpieza de la cámara de depósito previa a la introducción de los sustratos
4. Limpieza del sustrato
5. Depósito del aislante
6. Evaporación del contacto superior
7. Recocido ó no de la estructura final.

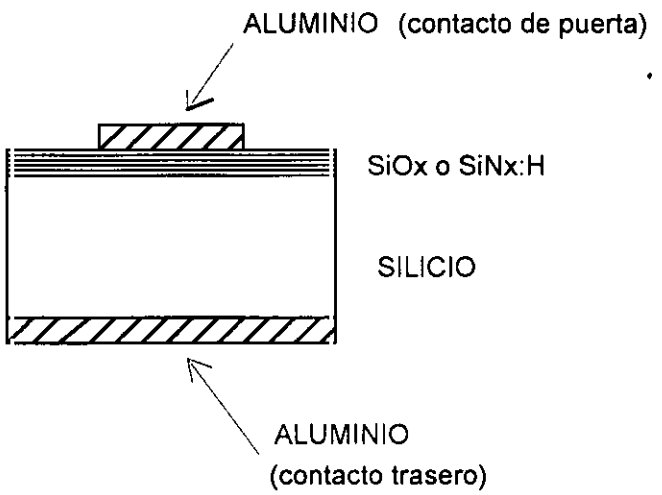



**Figura 2.11**: Esquema de una estructura MIS de las realizadas sobre Si.

Tal y como se vé en estos pasos, los tiempos que se indicaron antes para la limpieza de cada sustrato con cada una de las disoluciones empleadas vienen determinados porque el sustrato que los sufre tiene detrás el contacto trasero correspondiente. Tiempos de limpieza mayores resultan en una degradación del contacto. Es preferible poner el contacto trasero antes de depositar el aislante, aunque ésto haga más complicados los procesos de limpieza de la superficie del semiconductor previos al depósito, para no someter innecesariamente a la estructura a posteriores pasos tecnológicos que impliquen su calentamiento. A continuación se indican los detalles de la fabricación dependiendo del semiconductor empleado.

- **Estructuras MIS sobre Silicio**

La Figura 2.11 presenta un esquema de las estructuras MIS fabricadas sobre Si. En ellas, el contacto trasero utilizado es aluminio, por ser este material el habitualmente empleado dada la facilidad con la que el Al forma un contacto óhmico con el silicio. La evaporación del contacto se efectúa por efecto Joule en un evaporador comercial Edwards 306, utilizando filamentos de W que soportan el Al. El vacío último previo a cada evaporación está en el orden de $10^{-6}$ Torr. El espesor típicamente empleado ha sido de 3000 Å, medido durante la evaporación con un oscilador de cuarzo marca Sloan del que dispone el sistema.

El aleado del contacto consiste en un recocido convencional a una temperatura de 480°C durante 3 min. El recocido se efectúa en un horno consistente en un bloque de Al calentado resistivamente, y cuya descripción se puede encontrar en tesis anteriores.[50] Un

termopar y un Variac permiten controlar la temperatura de manera sencilla y fiable. El recocido se hace en atmósfera inerte de Ar.

Debido a la necesidad de que la cámara de depósito se encuentre extremadamente limpia durante el depósito del aislante de las estructura MIS, se efectúa una limpieza de ésta previa a la introducción de los sustratos mediante un plasma mantenido durante 15 min (se utiliza $N_2$ en el caso de que el aislante a depositar sea $SiN_X$:H y $O_2$ en el caso de que sea $SiO_X$). Después de la limpieza, se espera a alcanzar el vacío último indicado, se limpia el semiconductor con la limpieza correspondiente descrita en el apartado anterior, se abre la cámara y se introduce en ella el sustrato. Aunque parecería que la limpieza con el plasma es inútil puesto que después la cámara se abre, la diferencia entre los resultados obtenidos utilizando esta rutina de trabajo y los obtenidos eliminando la limpieza con el plasma son espectaculares, como ya se podrá comprobar.

Tras el depósito del aislante, de un espesor aproximado de 500 Å, se efectúa la evaporación del contacto superior. Se usa para ello el mismo sistema de evaporación indicado anteriormente y se efectúa bajo las mismas condiciones de vacío. El contacto superior es también Al, con un espesor de aproxidamente 2500 Å. Para definir distintos electrodos en la estructura, se utiliza una malla metálica atornillada al portasustratos, que permite definir electrodos de 0.13 $mm^2$ de área.

El recocido final de la estructura se efectúa en el horno antes mencionado. El tiempo es siempre de 20 min. La temperatura y el ambiente del recocido utilizados han sido 300°C y Ar, respectivamente. En algunas ocasiones el recocido se ha realizado a 400°C para ver el efecto de la temperatura de este tratamiento en las características eléctricas de las estructuras obtenidas.

**• Estructuras MIS sobre InP**

En la fabricación de estas estructuras se efectuaron los mismos pasos indicados anteriormente, empleando los mismos sistemas de evaporación y recocido, el mismo proceso de limpieza previa de la cámara con el plasma, y la limpieza correspondiente del sustrato. Las diferencias con las estructuras sobre Si radican en los materiales empleados para fabricar los contactos y en los procesos de aleado. A continuación se indican sólo las variaciones efectuadas sobre el proceso de fabricación de estructuras MIS sobre Si. La Figura 2.12 muestra un esquema de las estructuras MIS fabricadas sobre InP.

El contacto trasero utilizado ha sido un doble contacto AuGe(12%)/Au (1500Å/1000Å), efectuado mediante una doble evaporación secuencial que utiliza la capa final de Au para evitar la oxidación del Ge. Se ha empleado una aleación de AuGe para reducir la barrera Schottky con el InP dado el carácter n que tienen los sustratos de InP no

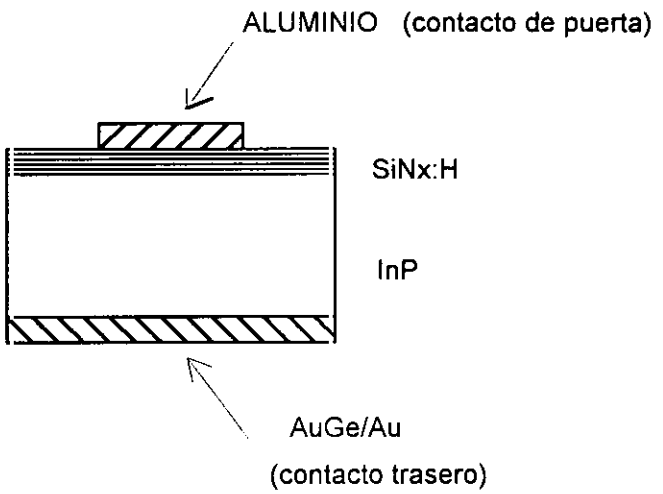



**Figura 2.12**: Esquema de una estructura MIS de las realizadas sobre InP.

dopados. El aleado del contacto se hace a una temperatura de 350°C durante 2 minutos en atmósfera de Ar. Para evitar la degradación de la superficie del InP durante el recocido, la superficie pulida de la muestra se enfrenta a otro trozo de InP. Se pueden encontrar más detalles sobre el proceso en tesis anteriores.[51] El material empleado para el contacto superior también es Al. El proceso de recocido final de la estructura se efectúa sin ningún tipo de protección para la superficie del InP, dado que ésta está cubierta por uno de sus encapsulantes habituales ($SiN_X$:H),[51] con lo que no se debe esperar la degradación del InP.

Por último, decir que algunas de las estructuras MIS sobre InP presentadas en esta memoria de tesis han sido fabricadas y caracterizadas en los laboratorios de la compañía Allied Signal Microelectronics Company de Columbia, Maryland (USA) en el grupo de trabajo dirigido por el Dr. A. Fathimulla. La rutina de trabajo descrita aquí para su fabricación fué la misma, exceptuando que la limpieza previa de la cámara con el plasma no era necesaria gracias a que el sistema de depósito disponía de cámara de transferencia. El sistema de depósito empleado fué un sistema de plasma ECR comercial de la casa Plasmaquest. Los procesos de limpieza de sustratos y fabricación de los contactos descritos aquí fueron esencialmente los mismos, sustituyendo el horno de recocido por un horno programable y el ambiente de recocido por una atmósfera de gas *forming*.

## 2.5 REFERENCIAS

[1] J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 883 (1989).

[2] R. Mallavarpu, M. C. Hawley y J. Asmussen, IEEE Trans. Plasma Sci. **6**, 341 (1978).

[3] J. Hopwood, M. Dahimene., D. K. Reinhard y J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 268 (1988).

[4] F. C. Sze y J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1289 (1993).

[5] O. A. Popov, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 894 (1989).

[6] W. M. Holber y J. Foster, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3720 (1990).

[7] Y. Nakayama, M. Kondoh, K. Hitsuishi, M. Zhang y T. Kawamura, Appl. Phys. Lett. **57**, 2297 (1990).

[8] J. Asmussen y M. Dahimene, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 328 (1987).

[9] O. A. Popov, S. Y. Shapoval y M. D. Yoder Jr., Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 7 (1992).

[10] M. Matsuoka y K. Ono, Appl. Phys. Lett. **50**, 1864 (1987).

[11] T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera y K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 722 (1991).

[12] E. S. Aydil, J. A. Gregus y R. A. Gottscho, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2883 (1993).

[13] W. D. Getty y J. B. Geddes, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 408 (1994).

[14] N. Sadeghi, T. Nakano, D. J. Trevor y R. A. Gottscho, J. Appl. Phys. **70**, 2552 (1991).

[15] S. Matsuo y M. Kiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L210 (1983).

[16] M. Matsuoka y K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 25 (1988).

[17] J. L. Vossen y W. Kern, Thin Film Processes II, cap. 5, Academic Press, New York (1991).

[18] F. F. Chen, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, Plenum Press, New York (1977).

[19] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo y W. D. Westwood, Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications, New Jersey (1990).

[20] P. K. Shufflebotham, D. J. Thomson y H. C. Card, J. Appl. Phys. **64**, 4398 (1988).

[21] E. Ghanbari, I. Trigor y T. Nguyen, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 919, 1989.

[22] M. Shimada, I. Watanabe y Y. Torii, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 707 (1991).

[23] O. A. Popov, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2909 (1990).

[24] S. M. Gorbatkin, L. A. Berry y J. B. Roberto, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2893 (1990).

[25] O. A. Popov, Surface and Coatings Technol. **36**, 917 (1988).

[26] K. Shirai, T. Iizuka y S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 897 (1989).

[27] C. A. Outten, J. C. Barbour y W. R. Wampler, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 717 (1991).

[28] A. A. Shatas, Y. Z. Hu y E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3119 (1992).

[29] T. Oomori, M. Tuda, H. Ootera y K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 722 (1991).

[30] J. B. O. Caughman y W. M. Holber, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2897 (1993).

[31] M. Hayama, H. Murai, and K. Kobayashi, J. Appl. Phys. **67**, 1356 (1990)

[32] K. Shirai, and S. Gonda, J. Appl. Phys. **67**, 6286 (1990)

[33] Hatta, K. Kadota, Y. Morii, T. Ito, T. Sasaki, A. Hiraki, S. Okada, Appl. Phys. Lett. **66**, 1603 (1995).

[34] Watanabe y S. Matsui, Appl. Phys. Lett. **61**, 3011 (1992)

[35] S. J. Pearton, C.R. Abernathy y F. Ren, Appl. Phys. Lett **64**, 2294 (1994)

[36] K. S. Stevens, A. Ohtani, M. Kinniburgh y R. Beresford, App. Phys. Lett. **65**, 321 (1994)

[37] H. Sato, T. Minami, E. Yamada, M. Ishii y S. Takata, J. Appl. Phys. **75**, 1405 (1994)

[38] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov y M. Burns, J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994).

[39] K. Yamamoto, R. H. Hammond, J. S. Harris, Jr. J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2587 (1991).

[40] Y. Z. Hu, Y. Q. Wang, M. Li, J. Joseph y E. Irene, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 900 (1993).

[41] S. M. Gorbatkin y L. A. Berry, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3104 (1992).

[42] T. J. Castagna, J. L. Shohet, D. D. Denton y N. Hershkowitz, Appl. Phys. Lett. **60**, 2856 (1992).

[43] K. H. Chew, J. L. Shohet, T. J. Castagna, K. L. Seaward y F. F. Mertz, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1186 (1993).

[44] D.A. Buchanan, and G. Fortuño-Wiltshire, J. Vac. Sci. Technol.A **9**, 804 (1991)

[45] Información suministrada por AxteX.

[46] Y. Torii, M. Shimada y I. Watanabe, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **21**, 178 (1987).

[47] M. Shimada, I. Watanabe y Y. Torii, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **39**, 242 (1989).

[48] P. K. Shufflebotham y D. J. Thomson, Can. J. Phys. **69**, 195 (1991).

[49] S. K. Krawczyk y G. Hollinger, Appl. Phys. Lett. **45**, 870 (1984).

[50] *Implantación iónica en InP para aplicaciones en dispositivos*, Tesis doctoral de J. M. Martin, Madrid, diciembre 1994.

[51] S. K. Ghandi, VLSI Fabrication Principles, 2ª edic., cap4, Wiley & Sons, New York 1994.

# CAPÍTULO 3

# *TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN*

# 3.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dedicado a describir las técnicas de caracterización empleadas en el estudio tanto de la descarga como de las láminas.

En cuanto a la descarga, se ha empleado el método de diagnosis óptica como un medio útil para conocer las especies presentes en el plasma y comparar cualitativamente las descargas creadas por los dos reactores empleados en el trabajo bajo las mismas condiciones de operación. El primer apartado de este capítulo se ocupa de la descripción del sistema experimental empleado para ello.

El segundo apartado aborda la técnica utilizada para conocer la composición de las láminas, la espectroscopía de electrones Auger. Dicha técnica se ha empleado como técnica cualitativa para determinar los distintos componentes de la lámina y como técnica cuantitativa para conocer el cociente [N]/[Si] (en láminas de $SiN_X$:H), [O]/[Si] (en láminas de $SiO_X$) y el porcentaje de oxígeno de aquellas láminas de $SiN_X$:H que lo tienen.

La forma más común y sencilla de conocer la estructura de enlaces de una lámina amorfa y saber los elementos presentes en ella es la espectroscopía por absorción en el infrarrojo medio de dicha lámina. Esta técnica permite conocer los enlaces presentes en la lámina, la estructura del material (compuesto ó mezcla de fases) y obtener de manera indirecta una idea acerca de su composición. La aparición hace algunos años de los espectrómetros basados en la transformada de Fourier[1] determinó un gran desarrollo de tal técnica para su aplicación al estudio de los materiales amorfos. El tercer apartado del capítulo describe el espectrómetro de transformada de Fourier utilizado en este trabajo, las bases de la técnica de caracterización y la estructura de enlaces de los compuestos.

El cuarto apartado se ocupa de la descripción de la técnica empleada para conocer la estructura de defectos de las láminas, la resonancia paramagnética electrónica. Esta técnica, ampliamente utilizada para conocer la presencia de defectos puntuales en cristales de haluros alcalinos y semiconductores másicos, no se empleó en el estudio de láminas delgadas de $SiO_X$ y $SiN_X$:H hasta mediados de los años setenta y ochenta, respectivamente.[2-3] Es un campo de estudio que, concretamente en el caso del $SiN_X$:H sigue aún abierto,[4] dada su reciente aplicación y la escasa información tanto teórica como experimental tenida hasta ahora sobre la estructura de este compuesto depositado por técnicas de plasma. Por otra parte, el conocimiento que con ella se obtiene es extremadamente útil para ser relacionado con el comportamiento eléctrico de las láminas, ya que éste está determinado, especialmente en el caso del $SiN_X$:H, por la presencia de defectos en su estructura.

El estudio de las propiedades ópticas de las láminas, más concretamente del índice de refracción y del coeficiente de absorción, es fundamental como fiel reflejo de su

composición, pero, también, necesario para determinar la calidad del aislante como material dieléctrico, al permitir conocer su gap óptico y su borde de absorción. Por otra parte, ofrece un conocimiento esencial sobre la densidad y distribución de estados en el gap del aislante, provocados por el desorden estructural a largo alcance existente en compuestos amorfos. El quinto apartado del capítulo se ocupa de la explicación de las propiedades ópticas de las láminas y de la descripción del sistema experimental empleado para su medida.

La estructura metal-aislante-semiconductor (MIS) se ha empleado en este trabajo de tesis con el doble objetivo de conocer las propiedades eléctricas del aislante depositado y las propiedades eléctricas de su interfase con el semiconductor. Lo primero se ha realizado a través de la medida de las características I-V (corriente *vs* tensión aplicada) de las estructuras fabricadas sobre Si, cuya descripción experimental se aborda en el sexto apartado de este capítulo. La principal finalidad dada a la caracterización I-V en este trabajo de tesis es conocer la calidad del aislante a través de parámetros tales como su resistividad y campo de ruptura dieléctrica, aunque también se ha hecho un somero estudio del mecanismo de conducción de las láminas.

El séptimo apartado de este capítulo explica la técnica de caracterización empleada para el estudio de la interfase del aislante con semiconductores tales como el de sobra conocido silicio y el prometedor InP, estudio que nos permitirá también conocer la bondad de la técnica de depósito utilizada. El estudio se ha llevado a cabo por medio del análisis de las características C-V (capacidad *vs* tensión aplicada) cuasiestáticas y de alta frecuencia de estructuras MIS. En este apartado se dan en primer lugar las nociones teóricas básicas necesarias para entender los procesos que caracterizan una estructura MIS, se detalla el sistema experimental utilizado para realizar las medidas C-V, y se describen las precauciones tomadas para que dichas medidas se puedan utilizar en el cálculo de magnitudes fiables. El análisis de las características C-V tiene como principal objetivo determinar la densidad de estados existente en la interfase aislante-semiconductor, como magnitud que determina el funcionamiento óptimo ó no de la estructura en un dispositivo de efecto campo metal-aislante-semiconductor. Además de esta magnitud, también se ha atendido a la tensión de bandas planas, para calcular a través de ella la densidad de cargas en el aislante, y a la histéresis existente en las curvas C-V.

## 3.2 DIAGNOSIS ÓPTICA DE LA DESCARGA

El análisis óptico de la descarga en cualquiera de sus formas es un tipo de técnica experimental útil a la hora de conocer el estado de un plasma, desde las especies excitadas e ionizadas existentes en él, hasta las funciones de distribución de energía de las partículas cargadas.[5-6] El conocimiento de tales características puede proveer una información valiosa

para ser relacionada con los procesos de depósito de láminas en los que el plasma se utilice, y ofrecer un método de control en tiempo real de tales procesos. Entre todas las técnicas de análisis óptico existentes, probablemente la más sencilla de montar experimentalmente sea la de diagnosis óptica de la descarga. Tal técnica consiste en el análisis espectral de la radiación luminosa emitida por el plasma, consecuencia de los procesos de excitación y desexcitación que tienen lugar en él. La interpretación, sin embargo, de los espectros registrados es complicada, debido a los numerosos factores que influyen en la emisividad de cada especie.[7]

En este trabajo, la diagnosis óptica se ha utilizado únicamente como una técnica cualitativa, válida para comparar la descarga producida por las dos fuentes de plasma utilizadas en el trabajo y para conocer las especies presentes en los plasmas $N_2$-$SiH_4$ y $O_2$-$SiH_4$ generados por la técnica ECR. No se pretende, por tanto, establecer una relación cuantitativa entre características del plasma y características de las láminas obtenidas. Su utilización se vió inducida por el diferente comportamiento que en ambas fuentes tienen características tales como velocidad de depósito ó composición de las láminas en función de uno de los parámetros de depósito empleados, la potencia. En su utilización, se ha aprovechado el montaje experimental existente para tal fin en trabajos de tesis anteriores.[8] A continuación se describe éste muy brevemente, pudiéndose encontrar más detalles en las tesis comentadas. La Figura 3.1 muestra un esquema de dicho montaje.

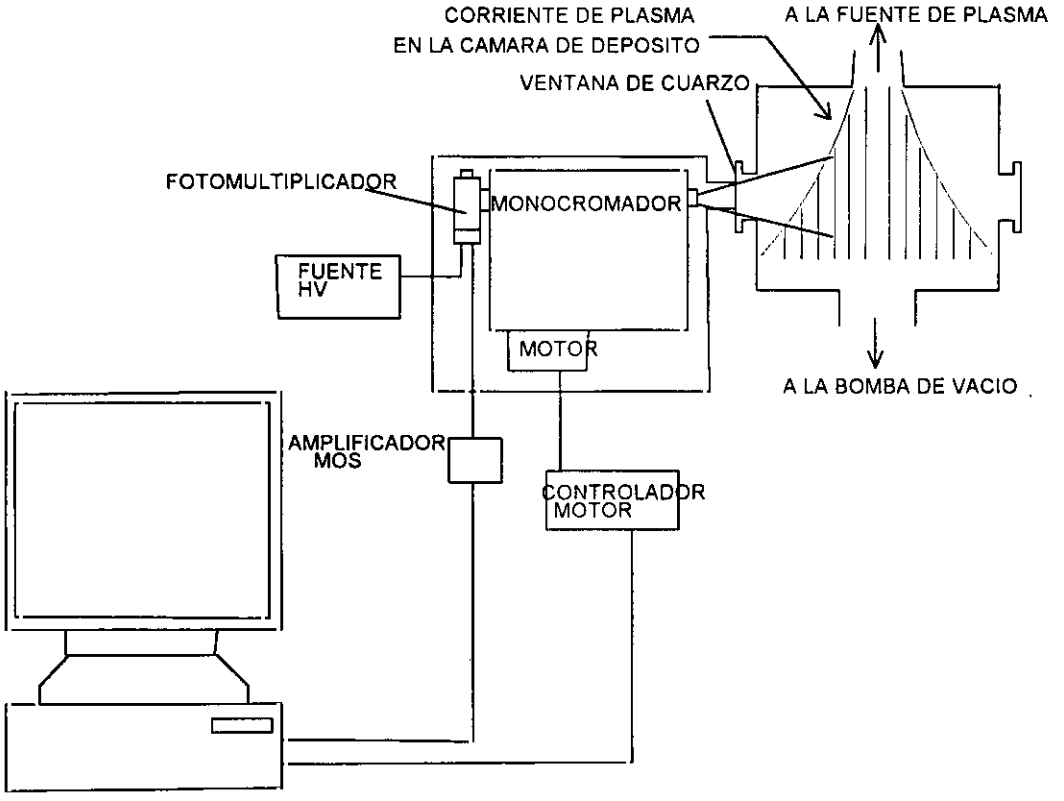



**Figura 3.1**: Montaje experimental empleado para realizar la diagnosis óptica de la descarga

La radiación emitida por el plasma se recoge en un monocromador a través de la ventana de cuarzo existente en una de las bocas de la cámara de depósito. El cuarzo es de calidad Suprasil y su transmitancia es cercana al 100% en el rango 1100-11000 Å. El monocromador se coloca adyacente a la ventana y no se utiliza ningún sistema de focalización de la luz sobre él, de manera que la radiación recogida proviene de todo el volumen de la corriente de plasma existente en la cámara de depósito. El monocromador es un modelo Jovin Yvon H-25 de apertura f/4, focal 25 cm, con una red de difracción de 1200 líneas/mm y un margen de operación entre 1850 y 8000 Å. La señal monocromática es analizada por un fotomultiplicador Hamamatsu R446 alimentado por una fuente de tensión estabilizada HP6525 a 1000 V. El grado de estabilización de la fuente es importante si se quieren obtener espectros con poco ruido. La señal del fotomultiplicador se amplifica con un amplificador de transrresistencia de la casa RIBER con una ganancia variable entre $10^6$ y $10^{11}$ V/A. La mejor relación señal/ruido se ha encontrado en nuestro caso en $10^9$ V/A. La señal del amplificador se digitaliza mediante una tarjeta de adquisición de datos que permite almacenar el espectro en un ordenador personal.

El propio ordenador mueve el motor paso a paso del monocromador en pasos de 0.1 Å. El número de medidas elegido entre paso y paso ha sido de 300, para ajustar el tiempo que el monocromador emplea en barrer todo el rango espectral al empleado para el depósito de la lámina. El tratamiento de datos incluye desde la reducción del ruido del espectro, consistente en una media ponderada entre un número de puntos adyacentes a elegir, hasta la identificación automática de los picos por medio de la existencia de una biblioteca. Esta facilidad, sin embargo, no se ha empleado, debido a que el elevado número de picos en los espectros adquiridos hace que la separación entre muchos de ellos esté por debajo de la resolución que necesita esta aplicación, afectada también por el error de cero del monocromador. La abertura de las rendijas empleada ha sido del orden de 30 μm a la entrada y 10 μm a la salida, valores pequeños debido a que la alta intensidad luminosa de la descarga hace saturarse los picos principales para valores mayores. La resolución esperada con ellos es mejor que 2 Å.

## 3.3 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER

### 3.3.1 Aplicación de la técnica a láminas de $SiN_X$:H y $SiO_X$

La espectroscopía de electrones Auger (AES) consiste en analizar la energía cinética de los electrones emitidos desde los estados energéticos ligados del sólido, normalmente en la banda de valencia (electrones Auger), bajo la excitación provocada por un haz de alta energía, que puede ser de rayos X ó de electrones.[9] La Figura 3.2 muestra un esquema de

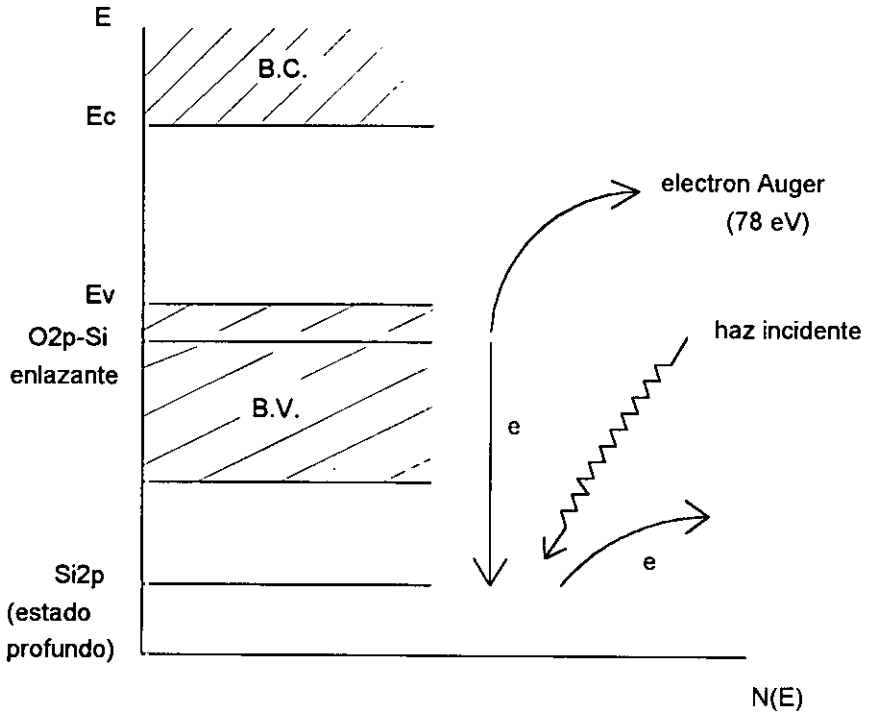



**Figura 3.2**: Representación esquemática de la emisión de electrones Auger en el $SiO_2$. B.V. y B.C. son, respectivamente, la banda de valencia y la banda de conducción.

los procesos que tienen lugar en el sólido cuando el mencionado haz energético incide sobre él.

En un material como el $SiN_x$:H ó el $SiO_x$, la transición Auger más característica es la línea de Si (LVV). Esta transición consiste en la emisión de un electrón desde un nivel profundo dentro del sólido (en ambos casos el estado Si 2p) hasta un estado situado en la banda de valencia. La emisión de este electrón es seguida por dos procesos de relajación. El primero que tiene lugar es la recombinación de un electrón de la banda de valencia con el hueco dejado en el nivel profundo. El segundo proceso supone la emisión del electrón Auger desde este mismo estado de la banda de valencia al nivel de vacío, electrón que esta técnica detecta. La energía cinética del electrón Auger depende de la diferencia de energía entre el estado Si 2p y los estados de la banda de valencia que intervienen en el proceso, además de otros factores que tienen en cuenta acoplamiento entre electrones y relajaciones elásticas.[9]

La energía del electron Auger, determinada por la estructura del material, se encuentra tabulada, de manera que cada compuesto tiene una característica. Así, la transición Si (LVV) se encuentra en 84 eV (energía cinética del electrón Auger emitido) para el $Si_3N_4$, y en 78 eV para el $SiO_2$. Estas posiciones varían dependiendo del entorno de enlaces del material, de manera que en las láminas de $SiN_x$:H, el pico Si (LVV) suele estar alrededor de 91 eV y en torno a 89 eV en las de $SiO_x$.[9,10] Además, para láminas fuera de la estequiometría, aparece un pico satélite próximo al citado que dificulta obtener resultados

cuantitativos a partir de los espectros Auger empleando el Si (LVV), aunque ofrece una útil información sobre el entorno de enlaces de las láminas.[9,11-12] La aparición del pico satélite se debe a los distintos estados energéticos desde los que es emitido el electrón Auger en estos casos con respecto a aquellos desde los que lo hace en los compuestos estequiométricos. El otro pico característico del Si que aparece en los espectros Auger es el denominado pico de alta energía (Si KLL), situado a 1621 eV.

En los espectros, además de los picos relacionados con el Si aparecen otros que evidencian la presencia de distintos átomos. Estos picos son el N (KLL) (correspondiente a átomos de N) y el O (KLL) (correspondiente a átomos de O), situados, respectivamente, alrededor de 380-390 eV y 505 eV.[13] La presencia de contaminantes como el C se puede también evidenciar a través de sus picos Auger característicos. La Figura 3.3 presenta el espectro Auger de dos de las láminas de $SiN_x$:H estudiadas en este trabajo, donde se distinguen los dos picos característicos del Si, el pico N (KLL) y, en uno de ellos, el pico O (KLL), correspondiendo este último espectro a una lámina de $SiN_x$:H con bajo contenido en oxígeno de las obtenidas. Es evidente, por tanto, la utilidad de la técnica en detectar distintos contaminantes en las láminas.

Los resultados de esta técnica se pueden emplear para el análisis cuantitativo de los distintos elementos presentes en las láminas mediante el uso de una muestra de referencia que se emplee como patrón, comparando la señal Auger de la muestra con la del patrón.[14] Para mayor exactitud, el patrón y la muestra en estudio deben montarse en el sistema experimental al mismo tiempo, de manera que puedan ser comparados en idénticas

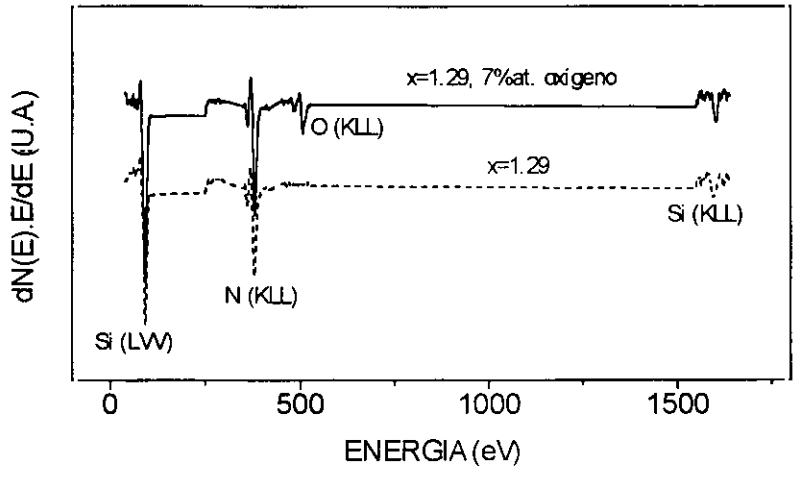



**Figura 3.3**: Espectro de emisión Auger de dos láminas de $SiN_x$:H analizadas en el trabajo. El espectro en línea discontínua corresponde a una lámina con x=1.29, y el espectro en línea contínua lo hace a una lámina con la misma estequiometría x pero con un contenido de oxígeno del 7 %at.

condiciones experimentales. Además, es preferible que el patrón utilizado sea de una composición lo más próxima posible a la muestra en cuestión, para que la profundidad de escape de los electrones, los factores de pulverización preferencial y los efectos químicos de matriz sean similares en ambos. El cálculo se basa en el método de los factores relativos de sensibilidad, según el cual, la concentración atómica de un elemento en la lámina es proporcional a la intensidad del pico Auger correspondiente corregida ésta por el factor relativo de sensibilidad, que se encuentra tabulado para cada elemento.[15] De esta manera se puede determinar con fiabilidad la relación [N]/[Si] u [O]/[Si] en la lámina.

## 3.3.2 Sistema experimental

Las medidas de AES presentadas en este trabajo han sido efectuadas en el Instituto de Ciencia de Materiales del C.S.I.C. de Madrid por la Dra. M. Fernández. El sistema utilizado es un espectroscopio JEOL (JAMP-10S) que trabaja a una presión base de $4x10^{-10}$ Torr. La excitación Auger se provoca con un haz de electrones de 0.1 mm de diámetro de 5kV en incidencia normal a la muestra. Los picos medidos son los correspondientes a las transiciones Si (LVV), N (KLL) y O (KLL). Para obtener resultados provinientes del interior de las láminas y eliminar las capas más superficiales, se utiliza un haz de iones $Ar^+$ de 2kV que barre una superficie de la muestra de 4 $mm^2$ hasta detectar una señal Auger de valor constante, momento en el que se toman los espectros.

Los resultados cuantitativos concernientes a las relaciones [N]/[Si] y [O]/[Si] presentadas se han calculado utilizando los correspondientes factores de sensibilidad relativa tabulados.[15] Para ello se ha empleado el pico de Si de alta energía y el pico N (KLL) en las láminas de $SiN_x$:H, y el pico de Si a alta energía y el O (KLL) en las de $SiO_x$. El contenido de oxígeno en aquellas láminas de $SiN_x$:H que lo contienen se ha determinado a partir de este último pico.

Para evitar problemas de pulverización preferencial, se ha utilizado una muestra de referencia en el caso del $SiN_x$:H y una muestra de $SiO_2$ crecido por oxidación seca en el caso del $SiO_x$. La muestra de referencia utilizada para el $SiN_x$:H es una de las láminas depositadas para este trabajo de la que previamente se habían determinado, por las restantes técnicas de caracterización empleadas, sus propiedades cercanas a las estequiométricas (**n**=1.91, $\mathbf{E_g}$= 4.83 eV, posición pico Si-N= 841 $cm^{-1}$). En el caso del $SiO_x$, la muestra de $SiO_2$ fué cedida por el Dr. C. Domínguez del Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona.

Además de obtener información acerca de la composición de las láminas estudiadas y la relación [N]/[Si] u [O]/[Si] en ellas, la técnica también se ha empleado para obtener los

perfiles de composición en profundidad del sistema $Si/SiN_x:H$ de las estructuras MIS fabricadas, siguiendo en profundidad la emisión Auger correspondiente a cada uno de los elementos.

## 3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOURIER EN EL INFRARROJO

El método empleado típicamente para conocer la estructura de enlaces de un material amorfo es la absorción de radiación electromagnética en la región del infrarrojo medio por los átomos y grupos moleculares constituyentes de éste. Está basado en la absorción de energía procedente de un campo electromagnético por parte de los dipolos existentes entre los átomos del material, absorción que es máxima cuando coincide con la frecuencia de los modos de vibración de las moléculas, frecuencias comprendidas en la mencionada región (400-4000 $cm^{-1}$).[16] Los picos de absorción así detectados constituyen una manera directa de conocer la estructura del material. En este trabajo se ha empleado para tal fin la técnica conocida como espectroscopia infrarroja de Fourier, basada en la utilización del interferómetro de Michelson.[17]

### 3.4.1 Enlaces en láminas de $SiN_x:H$

Como ya se dijo en el capítulo de introducción, los enlaces propios del $Si_3N_4$ estequiométrico son el Si-Si y el Si-N. En los espectros de absorción en el IR, estos enlaces presentan sus absorciones características en las frecuencias correspondientes a los números de onda 830 $cm^{-1}$ y 450 $cm^{-1}$, respectivamente.[18-19-20-21] (En lo sucesivo, hablaremos de frecuencia y número de onda, ó inverso de la longitud de onda, indistintamente, por ser lo común en el lenguaje de la espectroscopía IR).

En el $SiN_x:H$, el H que entra a formar parte de su estructura establece enlaces tanto con el Si como con el N, enlaces Si-H y N-H respectivamente.[18-21] En la literatura no se encuentra un único valor para las frecuencias de vibración de estos enlaces, debido, fundamentalmente, a que éstas no vienen sólo determinadas por el enlace al que hacen referencia, sino que se ven modificadas por todo el entorno de primeros vecinos existente alrededor.[18,22-23-24] En este trabajo, hemos tomado los valores más ampliamente utilizados pero, sobre todo, aquellos que se indican en los trabajos más especializados en el tema.[18-24] De hecho, los valores utilizados para las frecuencias de vibración de los enlaces Si-H y N-H han sido 2160 $cm^{-1}$ y 3340 $cm^{-1}$, respectivamente. La Figura 3.4 presenta un espectro típico de los obtenidos para el $SiN_x:H$, donde se pueden ver claramente las absorciones mencionadas, excepto la del Si-Si, por encontrarse muy próxima al límite inferior de

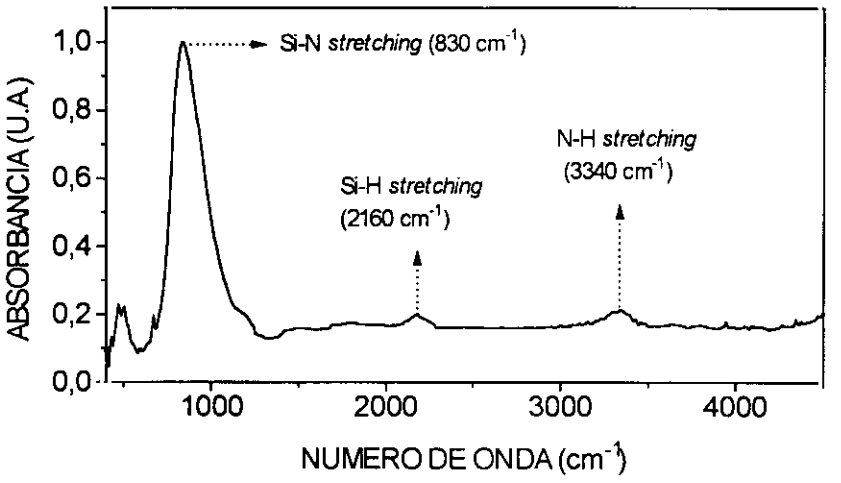



**Figura 3.4**: Típico espectro de infrarrojos de los obtenidos para las láminas de $SiN_X$:H depositadas.

frecuencias barridas por el aparato. Esto, en general, ocurre en todos los espectros recogidos. Como se vé, los desplazamientos relativos de los átomos en cada enlace corresponden en todos los casos indicados a los denominados modos de vibración *stretching*.

Debido a la influencia que los primeros vecinos tienen en la posición de los picos en el espectro, es relativamente fácil y útil examinar la composición de las muestras a través de estas posiciones. Las posiciones que generalmente se toman como indicativas del efecto del resto de los átomos presentes en el entorno son las correspondientes al Si-N y al Si-H, por ser las más influidas por éstos.[18-24] Las variaciones en la posición que experimentan los picos con la estequiometría de la lámina se atribuyen a cambios en la longitud del enlace debido a la diferente electronegatividad de los distintos átomos que rodean al enlace según sea la composición de la lámina.[22,25] Así, las posiciones de ambos se desplazan a números de onda menores cuando la lámina es rica en Si, debido a la abundancia en ella de átomos de Si, de electronegatividad menor que la del N. Se cree que la menor electronegatividad del entorno debilita el enlace, y la frecuencia de la vibración correspondiente se desplaza a valores menores. En el caso de la posición del pico Si-H y mirándolo desde la perspectiva del $SiN_X$:H, el desplazamiento extremo correspondería al *a*-Si:H, compuesto en el que la posición del enlace Si-H se encuentra en 2000 $cm^{-1}$.[22,25-26]

Por la misma causa, la posición de los picos también se utiliza para detectar la presencia en las láminas del elemento contaminante más común del $SiN_X$:H, el oxígeno. Este elemento se incorpora fácilmente a la matriz de nitruro de silicio debido a la estabilidad del enlace Si-O, provocada por su baja energía. El oxígeno introduce enlaces Si-O en las posiciones 800 $cm^{-1}$ y 1010 $cm^{-1}$ que desplazan la posición del Si-N a números de onda

mayores que el correspondiente a las láminas estequiométricas.[18,27] Al mismo tiempo, la mayor electronegatividad del O hace que la posición correspondiente al enlace Si-H se desplace de igual forma.[28] El valor del desplazamiento dependerá de la cantidad de oxígeno incorporada pero, en general, para posiciones del Si-N y el Si-H correspondientes a 865 $cm^{-1}$ y 2185 $cm^{-1}$, respectivamente, se dice que la lámina es un oxinitruro con bajo contenido en oxígeno.[28] Otra señal de la incorporación de oxígeno a la lámina es la aparición en el espectro de un nuevo pico, correspondiente a la vibración *bending* del N-H, que se sitúa a la frecuencia de 1170 $cm^{-1}$.[18,27,29]

Aunque la posición de los picos se toma de forma generalizada como buen indicador de cuán lejos están las propiedades de una lámina de las del compuesto estequiométrico, hay que tomar muchas precauciones al utilizar este criterio, debido, precisamente, a la influencia de los primeros vecinos sobre ella. Esto ocurre en el caso del $SiN_x$:H debido, esencialmente, al papel crucial que parece tener el H en sus propiedades, papel que aún está por clarificar.[30-31] Así, por ejemplo, el simple alejamiento de los enlaces Si-N de la posición correspondiente al compuesto estequiométrico no se puede tomar como una indicación directa de la riqueza en Si de la lámina que ésto parecería indicar. Hay que considerar sobre él el efecto de otros grupos de enlace, pues, como es sabido, la posición del Si-N se vé afectada por el número de enlaces N-H que existe en la muestra,[32-33] como se verá en este trabajo.

La forma directa de medir el contenido de H de una lámina de $SiN_x$:H es utilizar el método conocido como Resonancia Nuclear, donde un haz de iones de $^{15}N^{++}$ es acelerado sobre una muestra de $SiN_x$:H.[34] Sin embargo, el método más extendido es una forma de cálculo indirecta basada en las absorciones en el infrarrojo provocadas por los enlaces que el H establece, conocida como método de Lanford y Rand,[35] que es la que se ha utilizado en este trabajo. Estos autores miden el contenido de H de muestras de $SiN_x$:H por el método de Resonancia Nuclear y encuentran factores de calibración para las áreas de las bandas de absorción de los enlaces Si-H y N-H *stretching*. Así, es posible determinar la cantidad de H en las muestras a partir del área correspondiente a estas bandas, calculando éste como la altura de los picos por la anchura a mitad de altura. Para utilizar el método sólo es necesario que todo el espectro esté referido a una misma línea relativa de cero de absorbancia. El método por ellos empleado dá la sección eficaz de captura de los enlaces Si-H y N-H, de manera que el contenido de H se calcula como:[35]

$$\text{total H/cm}^2 = 1.36\text{x}10^{17}(1.4\ \text{área N-H} + \text{área Si-H}) \qquad [3.1]$$

Para obtener el contenido total de H sólo es necesario normalizar la expresión [3.1] al espesor de la lámina. Actualmente, ésta es la manera más extendida de medir el contenido de H en láminas de $SiN_X$:H depositadas por técnicas de plasma.[36-37-38-39]

## 3.4.2 Enlaces en el $SiO_X$

Las vibraciones que por espectroscopía IR son detectadas tanto en el $SiO_2$ como en el $SiO_X$ corresponden todas a la unidad Si-O-Si y aparecen en tres frecuencias distintas correspondientes a distintos movimientos de los átomos dentro de la estructura. La Figura 3.5 muestra el espectro típico de una de las láminas de $SiO_X$ analizadas en el trabajo. Las intensidades de los picos siempre aparecen en la relación que se observa, independientemente de la lámina estudiada, debido a que la actividad en el infrarrojo se vé influida principalmente por el cambio de momento dipolar en la vibración, factor en que no influye la composición de la lámina.[40]

La vibración de menor frecuencia, alrededor de 450 $cm^{-1}$, corresponde al modo de vibración *rocking*.[41-42] Su intensidad es menor que la del *stretching* porque aunque en él se produce el máximo absoluto de la densidad de estados el cambio de momento dipolar en la vibración es menor.

La vibración de frecuencia intermedia, alrededor de 800 $cm^{-1}$ y correspondiente al modo *bending*,[43-44] aparece como una banda débil debido a la baja densidad de estados a esta frecuencia.

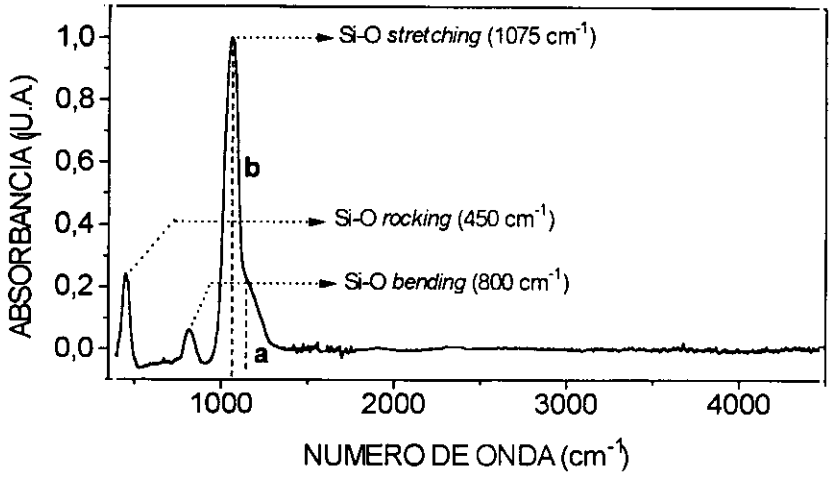



**Figura 3.5**: Espectro típico de absorción en el infrarrojo de una lámina de $SiO_X$ de las depositadas.

La vibración de mayor frecuencia y de mayor actividad en el infrarrojo es la del modo *stretching*.[41-44] Esta vibración se descompone, de hecho, en dos modos. Uno corresponde al movimiento en fase de los dos átomos de oxígeno y tiene su vibración característica alrededor de 1075 $cm^{-1}$. El otro corresponde al movimiento de los átomos de O en oposición de fase y es el causante del hombro del pico principal que aparece en el espectro, centrado alrededor de 1200 $cm^{-1}$. La posición del pico principal en el espectro de frecuencias, su anchura a mitad de altura, y la relación de intensidades entre el hombro del pico principal y éste (a/b) se consideran excelentes indicadores de la calidad del óxido. Como valores de referencia se toman la posición a 1075 $cm^{-1}$, la anchura de 75 $cm^{-1}$, y el cociente a/b=0.29.[41-45-46]

En láminas depositadas por técnicas de plasma pueden aparecer, aunque en menor medida que en el $SiN_X$.H, enlaces SiOH, OH y SiH relacionados con el H. La frecuencia correspondiente a la vibración de estos modos se encuentra en 3660, 3600 y 2250 $cm^{-1}$, respectivamente.[41-46] La menor influencia que el H tiene en las características de estas láminas, a parte de incorporarse en niveles muy inferiores a los medidos en el $SiN_X$:H, hace que la presencia del H influya poco en las posiciones de los picos característicos, y que los parámetros mencionados anteriormente como indicadores de la calidad del óxido sean tomados como bastante fidedignos de la misma.

### 3.4.3 Sistema utilizado y procedimiento de medida

El espectrómetro empleado ha sido de transformada de Fourier, como ya se indicó antes, modelo 5PC de Nicolet, de incidencia normal. El sistema fué cedido para la realización de las medidas por el Dr. E. Iborra del Dpto. de la E.T.S.I.T. de Madrid. Utiliza como fuente de luz una fuente Globar que suministra la energía radiante por calentamiento. La fuente de Globar es una barra de CSi que trabaja a una temperatura entre 750 y 1200°C. El detector utilizado es de tipo térmico, de DTGS (sulfato de triglicina deuterado). El divisor de haz es un cristal de KBr.

Como todos los espectrómetros de transformada, el modelo utilizado posee un interferómetro de Michelson en el que se basa la técnica de medida. Se puede demostrar que en el caso de que una muestra se interponga entre el divisor de haz y el detector, la intensidad que se recoge en éste en función de la posición x del espejo móvil viene dada por:[17]

$$I(x) = I(\infty) + I_o \int_o^\infty [T(\omega)\cos(2\omega x / c)]\, d\omega \qquad [3.2]$$

donde $T(\omega)$ es la transmisión a través de la muestra a la intensidad de luz blanca incidente $I_O$, $\omega$ es la frecuencia de la luz e $I(\infty)$es una constante de integración.

La diferencia $I(x)$-$I(\infty)$es la transformada de Fourier del espectro de transmisión de la muestra, de manera que el procedimiento para obtener éste consiste en medir $I(x)$ en función de la posición del espejo móvil. Se consigue así directamente la transformada de Fourier de dicho espectro, y el ordenador se encarga de extraer el espectro $T(\omega)$ haciendo la antitransformada.

El método, cuya base es sencilla, se complica por las aproximaciones hechas en [3.2], y por la introducción de distintos elementos ópticos en el sistema para colimar y dirigir el haz de luz. Así, por ejemplo, la función de apodización que es necesario introducir en la expresión [3.2] como consecuencia de que el movimiento del espejo está limitado a una distancia máxima $x_O$, ha sido en este caso la función de Happ Genzel. La combinación de la función de apodización utilizada y la distancia máxima que puede recorrer el espejo es la que determina la resolución del aparato. En nuestro caso, los espectros se han tomado con una resolución de 8 $cm^{-1}$.

Por otra parte, la corrección de fase empleada para corregir la medida de la diferencia de fases introducida por los distintos elementos ópticos del sistema es de las denominadas de tipo Mertz. La digitalización del interferograma se efectúa utilizando como referencia un láser de He-Ne que permite digitalizar el interferograma hasta 8 veces por franja del láser. El número de barridos N que efectúa el espejo afecta a la relación señal/ruido del espectro, siendo ésta proporcional a $N^{1/2}$. En nuestro caso, los barridos han sido 16, lo que se considera suficiente para obtener una relación señal/ruido razonable en las muestras de ~2500 Å que se han estudiado, si consideramos que 100 son los barridos razonables para una muestra de 1000Å.[40]

Los espectros se han recogido a temperatura ambiente y a presión atmosférica, tras esperar durante aproximadamente dos horas a que la fuente se calentara, para asegurar la reproducibilidad de las condiciones de trabajo y que éstas no estuvieran influidas por inestabilidades de la fuente y variaciones de emisividad. Previamente a la toma del espectro de una muestra se ha efectuado una medida del fondo, para eliminar así la absorción por el ambiente y el portamuestras. Aunque con ésto se pretende minimizar la influencia del ambiente en el espectro final, ésta se puede apreciar aún en algunos casos, especialmente en lo que se llama la línea base del espectro (absorbancia de fondo debida a numerosos factores), y en la forma de los picos. Para evitar en lo posible esta influencia, los espectros han sido corregidos de su línea base, y además, se ha procurado ser extremadamente

cuidadoso en el cambio de las muestras, para que las condiciones del ambiente no afectaran a la forma final del espectro y éstos fueran comparables unos con otros.

Uno de los problemas que se puede presentar al medir a presión atmosférica es que el $CO_2$ y el vapor de agua presentan absorciones en el infrarrojo, situadas, respectivamente, en 2300 y 3600 $cm^{-1}$. La aparición de estos picos puede afectar a picos característicos del material a estudiar, como es el caso del Si-H (2160 $cm^{-1}$) y el N-H (3340 $cm^{-1}$) del $SiN_X$:H. La forma de minimizar la influencia de estas absorciones sobre aquellas propias de las muestras es evitar en todo lo posible que el espectro del fondo cambie durante la medida de la muestra respecto del momento en que se toma éste. Por ello, durante un conjunto de medidas, el espectro del fondo se ha tomado tras cada dos muestras y se han procurado extremar las precauciones experimentales para que el tiempo que pasa entre la toma del fondo y la introducción de la muestra en el aparato sea el mínimo. Por otra parte, con el número de barridos utilizado, es poco probable que el espectro cambie durante la medida, ya sea del fondo ó de la muestra en cuestión, puesto que el tiempo de adquisición es inferior a 1 minuto. Estas precauciones experimentales se han extremado aún más considerando que el detector utilizado es hidrofílico.

El tratamiento de los espectros previo a su análisis ha consistido en la corrección de la línea base y sustracción en el espectro medido del espectro del sustrato de silicio. La corrección de la línea base consiste en simular la intensidad base del espectro por una función polinómica que se sustrae del espectro medido, para obtener con ello espectros prácticamente planos, en los que sea posible tomar las absorbancias de los distintos picos respecto de una misma línea base horizontal. Con ello, se consigue que las alturas de todos los picos estén referidas a una misma base, y se puedan aplicar así métodos como el de Lanford y Rand que, aunque no dependen de valores absolutos,[35] sí necesitan que todas las intensidades se refieran a un mismo punto. Aunque el programa PCIR puede ajustar automáticamente el grado del polinomio utilizado para tal simulación, los resultados de este ajuste no son buenos, de manera que hemos tomado la opción, también ofrecida por el programa, de seleccionar nosotros el orden del polinomio y los rangos de ajuste. El polinomio empleado ha sido siempre de orden 5 ó 6. La Figura 3.6(a) muestra un espectro cualquiera de los tomados sobre $SiO_X$ según se obtiene del espectrómetro. La Figura 3.6(b) muestra este espectro corregido de la línea base (espectro lámina+sustrato de silicio), pudiéndose apreciar perfectamente la planaridad y cero de fondo del espectro resultante. Se observa también la ausencia total de los picos correspondientes al $CO_2$ y al vapor de agua, que, sin tomar las precauciones explicadas, son claramente visibles.

Una vez efectuada la corrección de la línea de base hay que corregir el espectro así obtenido del espectro del sustrato, puesto que, en realidad, el espectro medido es el originado por el sistema lámina/sustrato. Las absorciones que se producen en el propio

sustrato de Si añaden nuevos picos y deforman aquellos característicos de la muestra, influyendo también en la intensidad de éstos. Para hacerlo, el programa tiene una opción que permite directamente sustraer de cualquier espectro otro tomado como referencia. Para que la corrección así resultante sea la mejor posible, se ha tomado el espectro del Si de cada una de las obleas utilizadas y se ha restado éste del espectro de todos los sistemas lámina/sustrato cuyo sustrato hubiera sido obtenido de esa oblea. Por otra parte, la eliminación con este procedimiento de las absorciones debidas al sustrato no es total si se utilizan obleas pulidas por una sola cara, debido a que la cara rugosa de la oblea dispersa la luz, haciendo que se sobreestime la absorción causada por el sustrato. Para evitar este problema, se han utilizado obleas pulidas por ambas caras de, además, alta resistividad, para también minimizar en el resultado final la absorción debida a los portadores libres del sustrato. La figura 3.6(b) presentada antes incluye el resultado de restar el espectro del sustrato al espectro del sistema $SiO_X$/Si corregido de la línea base, y que, finalmente, corresponde únicamente a la lámina de $SiO_X$ (espectro lámina). Los espectros resultantes se han utilizado de manera cualitativa, para conocer la posición de los picos y establecer una correspondencia entre éstos y la estructura de enlaces del material, y de manera cuantitativa, para conocer el contenido de H de las láminas de $SiN_X$:H.

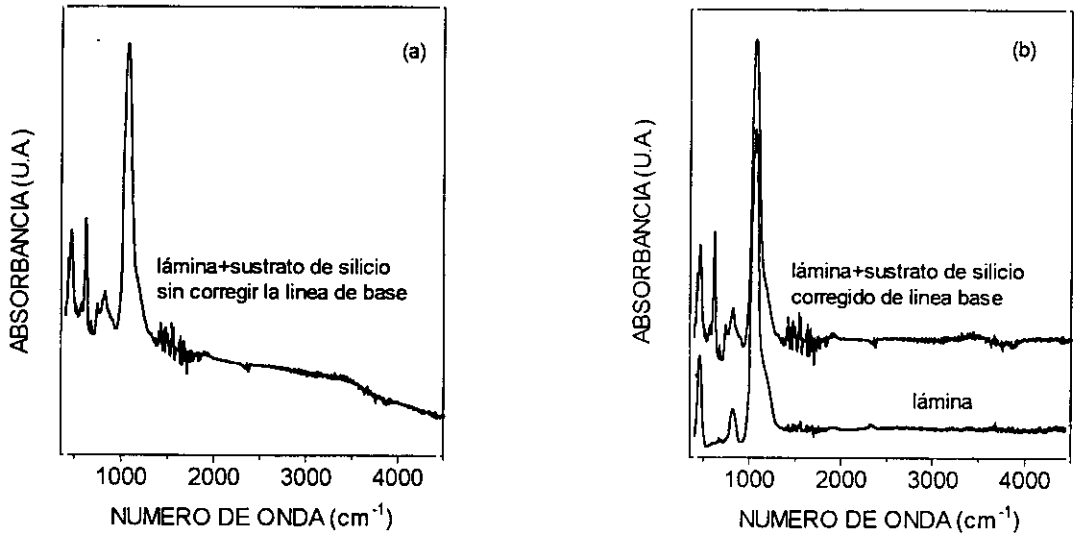



**Figura 3.6**:(a) Espectro medido del sistema $SiO_X$/Si tal y como se obtiene del espectrómetro.(b) Espectro resultante de corregir en éste la línea base (espectro lámina+sustrato de silicio) y espectro resultante de restar en este último el espectro correspondiente al sustrato de Si (espectro lámina). El desplazamiento en el eje de ordenadas es un artificio para favorecer la claridad de la figura.

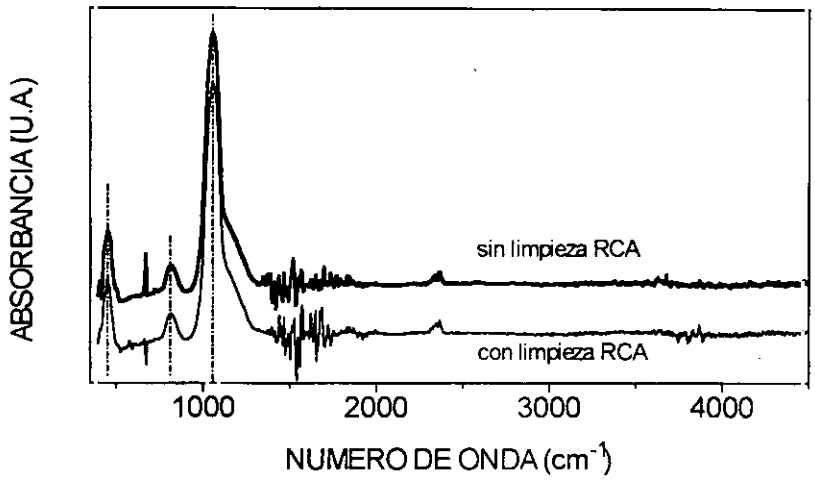



**Figura 3.7**: Espectro IR de una lámina de $SiO_X$ cuyo sustrato se ha limpiado mediante el método RCA (espectro en línea delgada) y mediante uno más simple consistente en una solución de hidróxido amónico (espectro en línea gruesa).

En el apartado 2.4.3 dedicado a la limpieza de los sustratos, se comentó que aquellos empleados en la medida de la absorción en el infrarrojo de las láminas se limpian de dos formas: con una limpieza RCA estándar y con una más simple consistente en una disolución de hidróxido amónico. Aunque la limpieza RCA es uno de los métodos más indicados para eliminar al máximo los contaminantes del Si según lo publicado al respecto,[47] en este trabajo se ha comprobado que, al menos en lo que respecta a la caracterización IR de las láminas y al espectrómetro utilizado, los resultados obtenidos con dicha limpieza y con la más simple de hidróxido amónico son iguales. De hecho, la Figura 3.7 presenta los espectros de una lámina de $SiO_X$ obtenidos cuando el sustrato se limpia por RCA estándar (espectro en línea delgada) y cuando se limpia con hidróxido amónico (espectro en línea gruesa). Como se puede observar por la forma de los picos y las posiciones de los mismos, no hay diferencias entre uno y otro espectro, de manera que los resultados que aparecen en el trabajo acerca de la caracterización IR se han obtenido empleando la limpieza con hidróxido amónico (apartado 2.4.3).

## 3.5 RESONANCIA DE ESPIN ELECTRÓNICO

### 3.5.1 Actividad paramagnética de los estados de defectos en el $SiN_X$:H

La medida de la resonancia de espín electrónico (ESR), también llamada resonancia paramagnética de espín (EPR), se basa en el desdoblamiento que experimentan los niveles de energía del electrón en presencia de un campo magnético, debido a la interacción entre

su momento magnético, consecuencia de su espín, y el campo aplicado.[48] Los niveles desdoblados están separados en energía por una cantidad proporcional al momento magnético del electrón y al campo aplicado, de manera que la condición de resonancia necesaria para detectar estos niveles bajo la aplicación de un campo eléctrico externo de frecuencia $\omega=2\pi\nu$ viene dada por:[48]

$$h\nu = g\,\mu\,B \Rightarrow \nu\,(GHz) = 28.0\,B\,(Teslas) \qquad [3.3]$$

para el espín electrónico, donde h es la constante de Planck, $g$ el factor desdoblamiento, que es una constante de proporcionalidad cuyo valor depende de la configuración electrónica del radical en cuestión, $\mu$ el magnetón de Bohr y B la intensidad del campo magnético.

La medida de ESR consiste en aplicar un campo magnético dado sobre la muestra y otro eléctrico, a frecuencia de microondas, y barrer la frecuencia del campo de microondas hasta que se encuentra la resonancia ó a la inversa. Con ello se consigue desdoblar los dos estados de espín del electrón desapareado presente en el radical (efecto Zeeman) y detectar así dicho electrón. En la práctica, lo que se hace es fijar la frecuencia de microondas y variar el campo magnético, por ventajas experimentales. La señal obtenida en el espectrómetro es el denominado espectro derivativo, ó derivada de la absorción de potencia en función del campo magnético, lo que determina la forma de dicha señal, que corresponde a la derivada del pico de absorción. La Figura 3.8 muestra el espectro derivativo de ESR (en adelante, espectro ó señal de ESR) medido para una de las láminas de $SiN_X$:H analizadas. Dicho espectro viene caracterizado por los dos parámetros indicados en la figura. Uno es el valor de $g$, que en el espectro de absorción corresponde a la posición del máximo, y el otro es la anchura de la línea ($\Delta H$), que en el espectro de absorción corresponde a la anchura del pico y en el derivativo a la distancia entre máximo y mínimo de la señal de ESR. En la práctica, lo que se utiliza en la técnica ESR para la identificación de un compuesto ó un radical es el valor de $g$ y no el del campo de resonancia, puesto que el primero es independiente de la frecuencia de microondas empleada.

La técnica de ESR es la que se emplea de forma ideal para detectar los defectos relacionados con electrones en un sólido.[48] En este trabajo, se ha utilizado para detectar el centro K ó enlace colgante de Si que, junto con el centro N ó enlace colgante de N, es el principal defecto en el $SiN_X$:H (ver capítulo 1).[30,49] El interés de este centro se debe a que a él se atribuye ser el nivel energético determinante del comportamiento eléctrico del $SiN_X$:H, aunque la cuestión no está aún aclarada.[30,49-50-51-52] Lo que es cierto es que este comportamiento eléctrico viene determinado por la presencia de trampas en la matriz del material, pero no existe aún un absoluto consenso sobre si las trampas responsables del

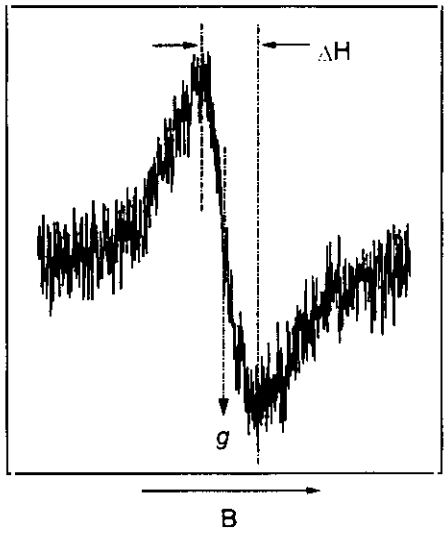



**Figura 3.8**: Espectro derivativo de ESR medido para una de las láminas de $SiN_X$:H de las depositadas.

mismo se pueden identificar con tal defecto. Como se explicó, el defecto consiste en un enlace no saturado en el sitio de Si ocupado por un electrón desapareado (•Si≡N), lo que le hace ser activo paramagnéticamente y poder ser detectado por técnicas de ESR. Además de identificar los defectos, la técnica permite, con la integración de la señal y comparación con una muestra de referencia, calcular la densidad de espines en la lámina, directamente relacionada con la densidad de defectos en la misma.

Los trabajos sobre señales de ESR en láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma rf son relativamente recientes.[3,53] La asignación clara de los parámetros de la señal para las láminas estequiométricas $Si_3N_4$ no se ha hecho hasta hace muy poco,[49,53-54] y actualmente está establecido de forma general que el enlace colgante del Si en el $Si_3N_4$ tiene un valor $g$ de 2.0028 y una anchura de pico de 13G. Estos valores varían según aumenta el contenido de silicio en la lámina, hasta llegar a los correspondientes para láminas de $a$-Si, $g$=2.0055 y $\Delta H$=6G.

Una cuestión por resolver sobre la estructura de este centro es si tiene una energía de correlación (U) positiva ó negativa,[30,49] es decir, si es más estable en su estado neutro paramagnético cuando sólo tiene un electrón desapareado en el enlace colgante, ó en su estado cargado diamagnético, cuando tal enlace ha variado su estado de carga perdiendo ó ganando otro electrón. Para definir la energía U supongamos que la energía de enlace del electrón en el estado paramagnético en que sólo él ocupa el enlace libre es $E_1$. Cuando mediante una excitación como es la radiación UV, la distribución de carga en el material varía, el centro K puede perder su electrón ó ganar otro, de manera que su energía es ahora $E_2$ y su estado, diamagnético, no detectable por técnicas de ESR, puesto que el espín del

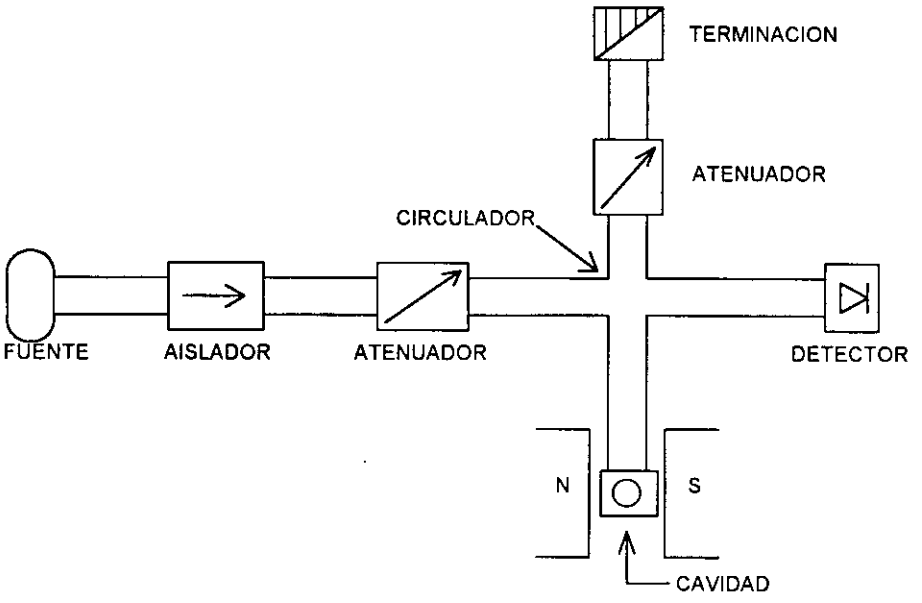



**Figura 3.9**: Esquema del espectrómetro de ESR empleado (tipo reflexión) en las medidas de resonancia de espín electrónico efectuadas.

electrón ha desaparecido ó se ha compensado. La energía U es la diferencia $E_1$-$E_2$. Si el estado de carga diamagnético es más estable ($E_2$>$E_1$), la energía U es negativa. Para los átomos, lo más general es que un defecto tenga una energía U positiva, debido a la repulsión culombiana entre los dos electrones que ocupan el mismo enlace. La explicación que se dá para la existencia de una energía U negativa es que, en los sólidos, puede ocurrir que la energía generada por las relajaciones en la red debido a la presencia de un segundo electrón en el enlace supere a la repulsión culombiana.[49] Se debe tener en cuenta que si el centro K tiene, efectivamente, energía U negativa, la señal ESR detectada no corresponde en realidad a todos los defectos existentes en la lámina, puesto que en equilibrio térmico, el estado más estable será el diamagnético, y habrá defectos existentes no detectables por la técnica de ESR a menos que se irradie la muestra con luz UV.

## 3.5.2 Sistema experimental

Las medidas de ESR presentadas en este trabajo se han realizado en el Dpto. de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, por los Drs. F. López y D. Bravo.

La Figura 3.9 muestra un esquema del espectrómetro empleado, que es de la casa Bruker modelo 300E de banda X. Las medidas han sido tomadas a temperatura ambiente. La modulación del campo magnético utilizada ha sido de 100 kHz, con una amplitud de modulación de 4G. La potencia de microondas empleada para la adquisición de los

espectros ha sido de 0.5 mW, con el fin de evitar la saturación de la señal. La densidad de espines se ha determinado utilizando como patrón un estándar *weak pitch*[53] suministrado por la compañía Bruker. Las muestras han sido sometidas a radiación UV utilizando una lámpara de Xe y un filtro Oriel en el rango espectral 2800-3700 Å durante un tiempo superior a 120 min.

Las muestras utilizadas para la adquisición de los espectros han sido láminas de $SiN_x$:H depositadas sobre Si. Debido a su espesor (~2500 Å), la señal ESR obtenida es insuficiente, y se confunde con el ruido. Por ello, las muestras se han cortado en cuatro tiras de 1x0.25 $cm^2$ y se han apilado una sobre otra con el fin de aumentar el espesor efectivo de la lámina, que de esta manera resulta ser de 1 μm aproximadamente. En todos los casos, y antes de efectuar cualquier análisis de la señal, se le ha sustraído a ésta el espectro ESR correspondiente a cuatro tiras de Si de las mismas características que el sustrato, para restar en el espectro total el efecto de la señal del sustrato.

## 3.6 ESPECTROFOTOMETRIA EN EL ULTRAVIOLETA-VISIBLE-INFRARROJO CERCANO

La técnica de caracterización de la que este apartado se ocupa consiste en la medida del espectro de transmitancia y reflectancia de una lámina en la región espectral correspondiente al ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR). Las magnitudes medidas dependen, a través de complicadas expresiones, de propiedades ópticas como son el índice de refracción (**n**) y el coeficiente de absorción de la lámina ($\alpha$), de manera que con su resolución se pueden conocer, en un amplio margen de longitudes de onda, parámetros estructurales tan característicos del material como los citados, y obtener a partir de ellos otros como el gap óptico $\mathbf{E_g}$. Las propiedades de absorción óptica de un material están directamente determinadas por su estructura electrónica, al constituir éstas transiciones entre los distintos niveles de energía presentes en su estructura de bandas. El conocimiento, por tanto, del borde de absorción óptica de un material transparente como son las láminas de $SiN_x$:H ó $SiO_x$ es fundamental no sólo a nivel básico de conocimiento de su estructura, sino porque permite obtener una magnitud tan fundamental para determinar el carácter aislante de un material como es el gap óptico. Además, dada la estrecha relación entre $\mathbf{E_g}$ y la estequiometría **x** de las láminas (ver figura 1.3 del capítulo de introducción), el valor de $\mathbf{E_g}$ puede ser también utilizado como un parámetro que corrobore la composición de las láminas obtenida por otros métodos experimentales que ya se han explicado.

## 3.6.1 Propiedades ópticas

El borde de absorción óptica de un material amorfo consta de tres regiones, que responden a tres tipos distintos de transiciones entre estados comprendidas en energías desde 1 eV hasta 7 eV, aproximadamente.[55-56] La Figura 3.10 pretende esquematizar estas transiciones, que se pueden clasificar en tres tipos: (1) transiciones banda-banda entre estados extendidos dentro de las bandas, (2) transiciones entres estados localizados de las colas de las bandas y estados extendidos dentro de las bandas, y (3) transiciones entre estados localizados correspondientes a defectos situados dentro del gap y las bandas. El ajuste del coeficiente de absorción en cada tipo de transición permite obtener la valiosa información de la que hemos hablado antes.

Las transiciones banda-banda dan lugar a valores del coeficiente de absorción por encima de $10^4$ $cm^{-1}$ y, aunque hay dos formas habituales de ajustar en esta zona la dependencia de $\alpha$ con la energía del fotón ($h\nu$), la más usada por los experimentales es la denominada ley de Tauc, que corresponde a la siguiente expresión:[57]

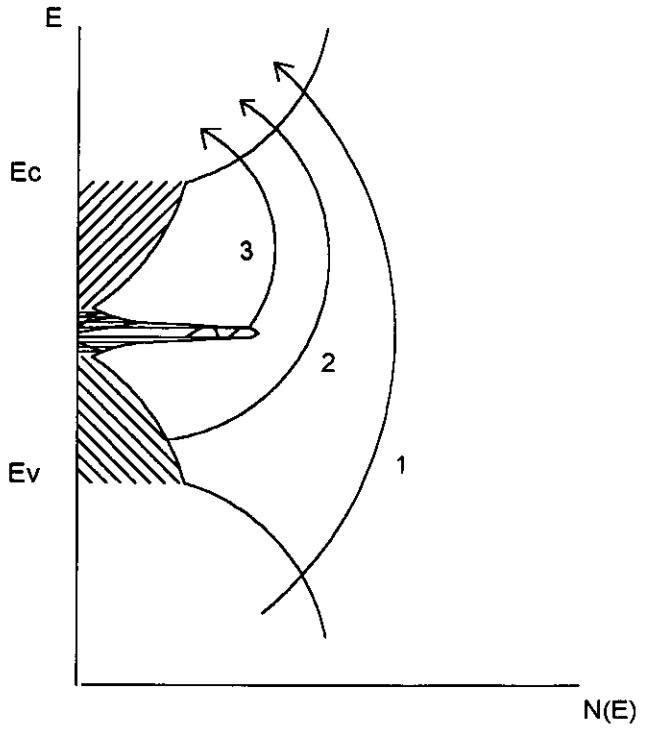



**Figura 3.10**: Representación esquemática de las transiciones entre estados provocadas por la incidencia de un haz luminosos sobre un material amorfo: (1) transiciones banda-banda, (2) transiciones entre las colas de las bandas y las bandas, (3) transiciones entre estados de defectos y las bandas.

$$\alpha h\nu = B\left(h\nu - E_g\right)^2 \qquad [3.4]$$

donde $\mathbf{E_g}$ es denominado gap de Tauc y se toma normalmente como una medida del gap óptico del aislante. La ley de Tauc supone que las transiciones se producen con un elemento de matriz constante, y que la distribución de estados energéticos en el borde de las bandas es parabólica. Esto es lo que la diferencia de la otra forma de ajuste, la llamada ley de Cody, en la que se considera un momento dipolar constante durante la transición.[57] Otro parámetro que se puede tomar como valor del gap óptico del material es el denominado $E_{04}$, definido como la energía a la que $\alpha$ toma el valor de $10^4$ $cm^{-1}$.[55-57] En este trabajo, hemos tomado como gap óptico el obtenido ajustando los valores del coeficiente de absorción a la ley de Tauc, por evitar problemas introducidos en la obtención de $\alpha$ debido a las interferencias que aparecen en los espectros en la región cercana a este valor del coeficiente de absorción. En cualquier caso, en la literatura se puede comprobar que los valores del gap óptico calculados según ambos criterios son comparables.[57-58]

El parámetro **B** que aparece en la ley de Tauc está relacionado con la extensión del desorden en las láminas y es una magnitud inversamente proporcional al grado de incursión de las colas de las bandas dentro del gap cuando **x** se aleja del valor estequiométrico.[30,56,59] Físicamente representa el punto de encuentro entre la distribución de estados en las colas introducidas en el gap y el borde de las bandas, en particular de la banda de valencia, que es la que posee una distribución más ancha de estos estados, por lo que disminuye a medida que las colas se introducen en el gap. En láminas de $SiN_X$:H depositadas por técnicas de plasma rf este hecho provoca un mínimo en **B** alrededor del límite de percolación **x**=1.1, donde el grado de incursión de dichas colas es muy acentuado.[30,59]

Las transiciones que se producen desde estados localizados en la cola de la banda de valencia hasta estados extendidos dentro de la banda de conducción (ó viceversa) dan lugar a valores de $\alpha$ inferiores a $10^4$ $cm^{-1}$. Esta parte constituye la parte exponencial del borde de absorción, y se conoce como el borde de Urbach, obedeciendo a una expresión del tipo:[60]

$$\alpha = N_u e^{(h\nu/E_u)} \qquad [3.5]$$

La inversa de la pendiente logarítmica de esta expresión, $\mathbf{E_u}$, se denomina parámetro de Urbach, y es una magnitud proporcional al desorden energético dentro del sólido.[30-55] Físicamente representa la pendiente de la distribución de estados dentro de la cola de la

banda de valencia, la más ancha de las dos, distribución que responde a una ley exponencial que es la que provoca la correspondiente parte exponencial del borde de absorción.[60]

Como dijimos en la introducción, el desorden provocado en la matriz de Si por la introducción en ella de átomos de N provoca la formación de colas de estados energéticos en las bandas que se introducen en el gap del material. La pendiente de la distribución de estados en las colas disminuye a medida que las colas se introducen cada vez más dentro del gap, de manera que el valor de $\mathbf{E_u}$ aumenta con la incorporación de N a la lámina hasta que la estequiometría **x** alcanza el límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red.[30,55,60-61] Así, el mínimo de **B** que explicábamos antes para composiciones próximas a **x**=1.1 obtenido para láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasmas rf se ve acompañado por un máximo de $\mathbf{E_u}$ para la misma composición. El parámetro $N_u$ de la expresión [3.5] es proporcional a la densidad de estados de las colas en el borde de la banda de valencia.[60]

Por debajo del borde de Urbach y a menores energías existe una zona de absorción subgap correspondiente a transiciones entre estados de defectos con niveles localizados cerca de la mitad del gap y estados extendidos dentro de las bandas.[55-56] Los valores correspondientes del coeficiente de absorción son muy bajos, alrededor de 10 $cm^{-1}$. El origen de los estados dentro del gap que provocan este tipo de absorción en el caso del *a*-Si:H son defectos ocasionados por los enlaces colgantes de Si. En el caso del $SiN_X$:H, se observa que la densidad de defectos calculada a partir de espectros de ESR y la obtenida a partir de medidas de espectroscopía de deflexión fototérmica (PDS) relativas a la absorción subgap están en buen acuerdo, variando de forma similar con la composición de las láminas.[56] Este resultado dá pie a la suposición de que la absorción subgap en el $SiN_X$:H es debida a los enlaces colgantes de Si, al igual que ocurre en el *a*-Si:H. Los niveles de absorción subgap en el $SiN_X$:H son dos órdenes de magnitud mayores que en el *a*-Si:H, lo que indicaría un aumento de la densidad de defectos dentro del gap según aumenta el contenido de N de las láminas.[55,61]

A parte del gap, la otra característica óptica más relevante de un material transparente es el índice de refracción. Su conocimiento a una única longitud de onda es un parámetro relativamente fácil de obtener con las técnicas elipsométricas de las que se dispone hoy en día, siendo un método de prueba sencillo y relativamente rápido para conocer la calidad de las láminas depositadas. Sin embargo, éste es sólo una aproximación a las propiedades del material, pudiéndose obtener una información más completa si se establece su ley de dispersión.[62]

En este trabajo, se ha obtenido la variación de **n** con la energía del fotón de la luz incidente en el rango UV-VIS-NIR. De la zona transparente, para que no se vea afectado por la absorción, se ha utilizado el valor de **n** a una única longitud de onda como reflejo de

la calidad de las láminas y se le ha relacionado con la composición obtenida por otras técnicas. De la zona próxima al borde de absorción del material, donde el comportamiento de **n** está relacionado con transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción, se han obtenido otras energías características de las láminas que han podido relacionarse con las obtenidas del ajuste del coeficiente de absorción. De hecho, en la zona energética por debajo del gap óptico del material, dos parámetros permiten ajustar la dependencia de **n** con la energía del fotón a la expresión de un oscilador simple de energía $\mathbf{E_0}$ dada por:[63]

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2} \qquad [3.6]$$

donde $\mathbf{E_0}$ es la energía del oscilador, hν la energía del fotón y $E_d$ la denominada energía de dispersión. $E_d$ tiene el significado físico de reflejar la intensidad de las transiciones entre bandas y obedece a una ley empírica que lo relaciona con, por ejemplo, el número de cationes que rodean a un anión ó el número de electrones de valencia del anión.[64] El parámetro $\mathbf{E_0}$ representa la energía de las transiciones electrónicas entre bandas desde el pico dominante de la densidad de estados en la banda de valencia a la de conducción y, aunque por ello está relacionado con la energía $\mathbf{E_g}$ del gap óptico del material, no debe ser confundido con ella, ya que ésta viene determinada por el la transición desde el máximo en energías de la banda de valencia hasta la banda de conducción.[62] La Figura 3.11 intenta, gráficamente, aclarar esta diferencia.

## 3.6.2 Sistema experimental y método de cálculo

La medida de la transmitancia (T) y la reflectancia (R) del sistema lámina/sustrato se ha efectuado en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 9 en el rango espectral 2000-25000 Å. Las medidas se han realizado en el IER del CIEMAT y para ello se ha contado con la colaboración del Dr. J. Cárabe. El sistema de medida es de doble haz (canal de medida y canal de referencia) y posee una esfera integradora para medir la reflectancia difusa y la transmitancia dispersada. Las medidas se normalizan a la reflectancia absoluta de una lámina de $BaSO_4$ situada en el canal de referencia. La adquisición de los espectros se realiza mediante un ordenador personal, donde se almacenan los datos. La velocidad de barrido ha sido la más lenta que permite utilizar el sistema, 120 Å/min, para que la medida fuera lo más precisa posible, y el intervalo de medida ha sido de 10Å, que es su resolución teórica. El sustrato empleado ha sido cuarzo para evitar la absorción de luz por parte del

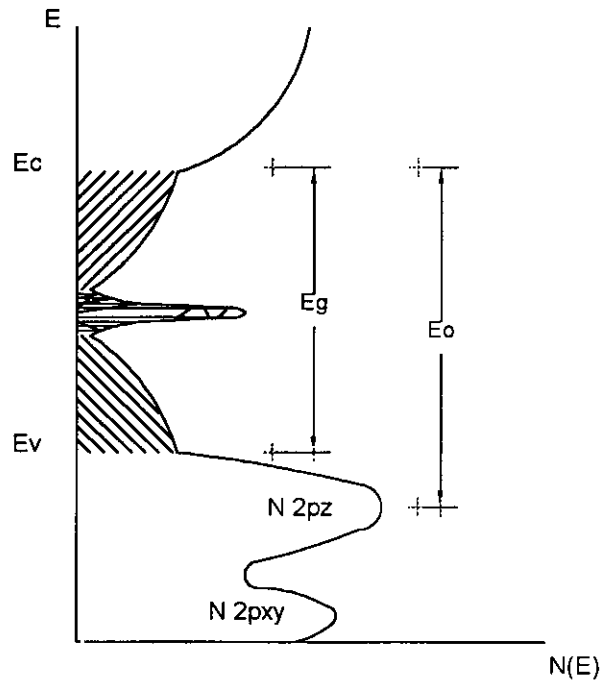



**Figura 3.11**: Representación esquemática de las transiciones banda-banda que se producen con energía $E_0$ y con energía $E_g$.

sustrato en longitudes de onda inferiores a 3000 Å, valor donde comienzan a absorver los vidrios de mayor calidad. La Figura 3.12 muestra un espectro típico de los obtenidos para las láminas de $SiN_X$:H, donde se puede ver la zona transparente, caracterizada por los extremos de interferencia de la luz en el sistema lámina/sustrato, y la zona próxima al borde de absorción del aislante, donde la transmitancia comienza a caer rápidamente.

Se han tomado tres precauciones fundamentales a la hora de adquirir los espectros. En primer lugar, éstos no se adquirieron hasta después de 1 hora de encender el sistema, para evitar que cualquier inestabilidad en las lámparas utilizadas como fuentes de luz (una para el VIS-NIR y otra para el UV) pudiera provocar alteraciones en los valores de T y R. En segundo lugar, antes de tomar el espectro del sistema lámina/sustrato hay que adquirir un espectro de fondo para tener en cuenta el efecto del ambiente y del portamuestras en los espectros finales. Durante la toma de este primer espectro, se ha procurado que el portamuestras esté exactamente en la posición en la que se va a encontrar durante los restantes espectros, porque se ha comprobado que dicha posición afecta extraordinariamente al valor de la transmitancia. Este problema, que en otros materiales no podría ser significante, es de especial relevancia en el caso de materiales transparentes como los estudiados. En ellos, la transmitancia es muy elevada, alrededor de un 85% (ver figura 3.12), de manera que, cualquier alteración en sus valores, la hacían, en las posiciones de

máximo, alcanzar valores sino superiores al 100% (con la incogruencia que ésto significa) sí muy próximos, de manera que al combinarlos con los valores de R, originen una absorbancia negativa, lo cual no tiene ningún significado físico. Por último, se ha procurado que el haz incida en la misma zona de la muestra durante las medidas de T y R, lo cual es relativamente sencillo dado el pequeño área del sustrato.

Una vez tomados los espectros, la obtención del índice de refracción y del coeficiente de absorción de la lámina a partir de T y R requiere la resolución del siguiente sistema de ecuaciones:[64]

$$\begin{aligned} T_{cal}\left[n_i(\lambda),\kappa_i(\lambda),d_i,\lambda\right]-T_{exp}=0 \\ R_{cal}\left[n_i(\lambda),\kappa_i(\lambda),d_i,\lambda\right]-R_{exp}=0 \end{aligned} \qquad [3.7]$$

donde $n_i$, $\kappa_i$, y $d_i$ son, respectivamente, el índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor de cada uno de los medios que atraviesa la luz, y $\lambda$ es la longitud de onda de la misma. El problema de su obtención radica en las complicadas expresiones que resultan para $T_{cal}$ y $R_{cal}$ al deber tener en cuenta todas las reflexiones múltiples que se producen en el sistema multicapa aire/lámina/sustrato/aire. La complicación de tales expresiones lleva a que la solución del sistema de ecuaciones [3.7] no sea única, sino que existan infinitas parejas de valores $n_1$ y $\kappa_1$ que las cumplan (el subíndice 1 representa a la lámina en estudio). En la literatura se encuentran numerosos métodos para la resolución de tal sistema,[65-66] que consisten, fundamentalmente, en añadir complicaciones experimentales a la medida de T y R ó en realizar aproximaciones matemáticas que faciliten la determinación de $n_1$ y $\kappa_1$, pero

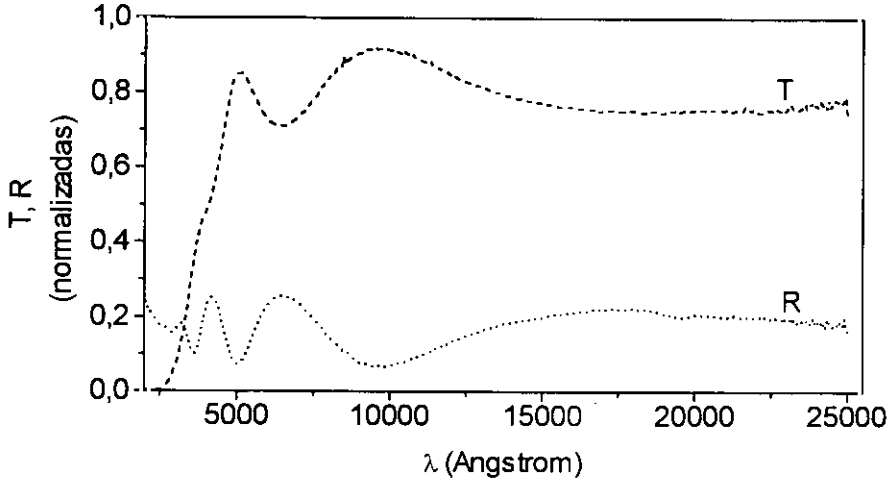



**Figura 3.12**: Espectro típico de transmitancia y reflectancia medido para las láminas de $SiN_x$:H sobre sustratos de cuarzo. Los valores aparecen normalizados al valor de la reflectancia patrón.

que pierden información ó añaden errores en su determinación. El método que se ha utilizado en este trabajo es un método de cálculo desarrollado en el grupo de investigación por el Dr. J. L. Hernández y del que se puede encontrar más información en tesis anteriores,[8] y en la literatura.[67] Éste fué ligeramente modificado en su forma original para incluir la posibilidad de utilizar cualquier tipo de sustrato. Solamente señalar que tal método resuelve las ecuaciones [3.7] simplificando las expresiones de $T_{cal}$ y $R_{cal}$ de la forma menos restrictiva posible.

Uno de los factores decisivos que hacen no coincidir las expresiones calculadas para T y R con las medidas experimentalmente es la no uniformidad de la lámina, que provoca pérdida parcial de la coherencia del haz luminoso. La parte más innovadora del método aquí empleado es que dicha pérdida se tiene en cuenta a través de un factor denominado factor de coherencia CF (de valor entre 0 y 1), que se determina analíticamente por medio de sucesivos ajustes durante el cálculo. Empíricamente su significado está asociado a la rugosidad superficial de la muestra, y es una manera indirecta y aproximada de tener una idea sobre la misma. Con las aproximaciones hechas, e introduciendo en las expresiones de $T_{cal}$ y $R_{cal}$ el factor CF, se obtiene un sistema de ecuaciones en el que intervienen $n_1$, $\kappa_1$, CF y el espesor de la lámina, que se resuelve analíticamente partiendo de CF=1 y del espesor aproximado obtenido mecánicamente utilizando un analizador de perfiles superficiales Sloan-Dektak. De él se obtienen el índice de refracción y el coeficiente de absorción en el rango espectral de medida, 2000-25000 Å.

En el caso del $SiN_x$:H, con el método descrito se han obtenido la ley de dispersión del índice de refracción, el valor de $\mathbf{E_0}$ que resulta del ajuste de **n** a la expresión de un oscilador simple, los valores de $\mathbf{E_g}$ y **B** del ajuste de $\alpha$ a la ley de Tauc y el valor de $\mathbf{E_u}$ del borde de absorción de Urbach. Para la absorción subgap correspondiente a valores de $\alpha$ alrededor de 10 $cm^{-1}$, se necesitan otros métodos experimentales de caracterización, como medidas de deflexión fototérmica, por lo que no ha sido posible obtenerla. Las medidas de resonancia paramagnética de espín, además de cumplir otras funciones, intentan suplir esta ausencia. Por otra parte, el método ha permitido poseer una medida estimativa del espesor de las láminas para comparar con la obtenida a partir del método mecánico utilizando el Sloan-Dektak. Los valores obtenidos mediante ambos métodos han estado siempre en buen acuerdo, y las diferencias entre ellos no han superado nunca el 10%.

En el caso del $SiO_x$, material de gap óptico (7 eV) más ancho que el del $SiN_x$:H, no es posible la aplicación del mismo método, puesto que su borde de absorción se encuentra muy alejado del rango espectral de medida del aparato (2000-25000Å), de manera que, ni el borde absorción, ni la región de interferencias propia de la zona transparente, pueden observarse. La Figura 3.13 muestra el espectro de transmitancia típico de las láminas de

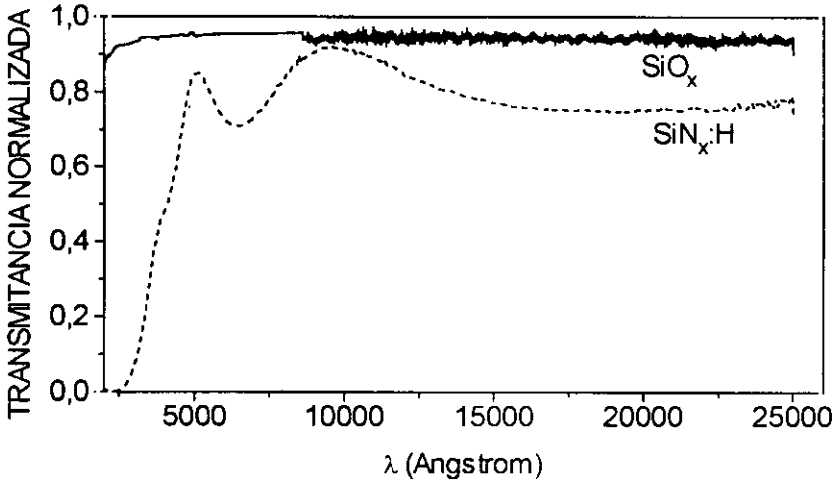



**Figura 3.13**: Espectro típico de transmitancia medido para las láminas de $SiO_X$ y $SiN_X$:H depositadas.

$SiO_X$ depositadas, en la que se puede observar lo descrito, y la sustancial diferencia con el espectro correspondiente de una lámina de $SiN_X$:H, también incluido en la figura. Por lo indicado, los valores del índice de refracción de las láminas de $SiO_X$ que se presentan en este trabajo se han obtenido utilizando como método de medida la elipsometría en la longitud de onda de la línea del He-Ne (6328 Å), con un elipsómetro de la casa Rudolph. Las medidas han sido efectuadas en el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona por el Dr. C. Domínguez.

## 3.7 CARACTERIZACIÓN I-V DE ESTRUCTURAS MIS

### 3.7.1 Características eléctricas del $SiN_X$:H y el $SiO_X$

De todos los resultados aparecidos hasta la fecha sobre el comportamiento eléctrico del $SiN_X$:H, tanto del depositado por CVD a alta temperatura como del obtenido mediante técnicas de plasma rf, parece claro que dicho comportamiento está dominado por la presencia en el aislante de trampas profundas de portadores.[49] Dichas trampas determinan la utilización de las láminas de $SiN_X$:H en distintos dispositivos electrónicos, siendo beneficiosas ó perjudiciales según la función a cumplir por los mismos. Así, son ventajosas en el caso de que las láminas se utilicen como dieléctrico de atrapamiento de carga en memorias MNOS, cuyo funcionamiento está determinado por los efectos de memoria que tales trampas producen. Sin embargo y por lo mismo, resultan perjudiciales para la utilización de las láminas como dieléctrico de puerta en transistores de lámina delgada (TFT) ó en transistores MISFET.

El mecanismo de transporte de portadores en láminas de $SiN_x$:H medido a partir de las características I-V de estructuras MIS está determinado por la existencia de dichos centros de trampas en el aislante. Independientemente del proceso de preparación de las láminas, éstas presentan tres tipos de mecanismos de conducción, que se manifiestan dependiendo de la intensidad del campo aplicado y de la temperatura de medida.[68-69-70]

1.- A altos campos y altas temperaturas, la corriente es debida a la excitación térmica de los portadores desde las trampas en el nitruro hasta la banda de conducción del silicio. Tal excitación está favorecida por la bajada de la barrera de potencial en la trampa que se produce gracias al alto campo eléctrico aplicado, tal y como se esquematiza en la Figura 3.14.[71] El proceso, conocido como mecanismo de conducción Poole-Frenkel, obedece a la siguiente expresión:[68]

$$J = A\,E\exp\left\{-q\left[\phi_t - \left(qE/\pi\varepsilon_o\varepsilon_d\right)^{1/2}\right]/kT\right\} \qquad [3.8]$$

donde J es la densidad de corriente, A una constante función de la densidad de trampas, E el campo eléctrico, q la carga del electrón, $\phi_t$ la altura de la barrera ó nivel de energía de la trampa, $\varepsilon_o$ la permitivad del vacío, $\varepsilon_d$ la permitividad del dieléctrico, k la constante de Boltzmann, y T la temperatura absoluta.

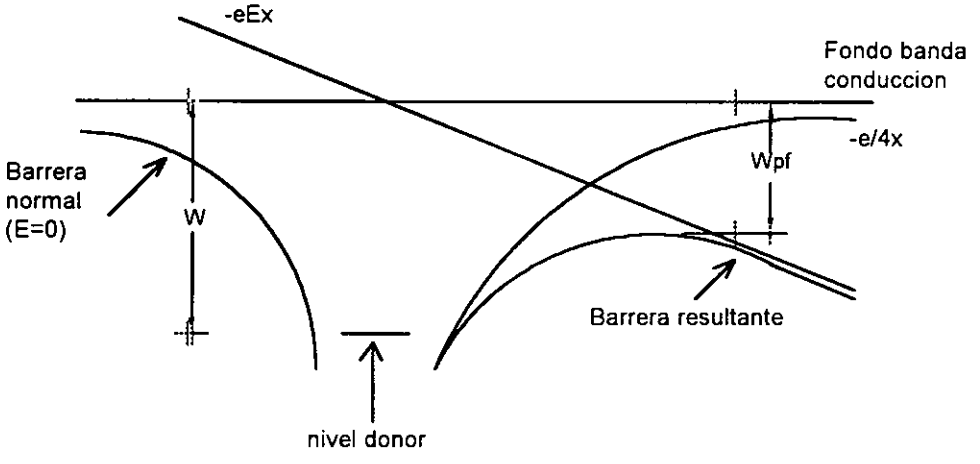



**Figura 3.14**: Esquema de la barrera de energía ($W_{pf}$) para la excitación de un electrón resultante de la aplicación de un alto campo eléctrico a la muestra según el mecanismo de conducción Poole-Frenkel. W es el valor de la barrera a campo nulo, -eEx la energía resultante del campo aplicado y -e/4x el potencial de origen culombiano consecuencia de los centros ionizados en el material.

Del ajuste de la característica I-V de la estructura a la expresión [3.8] se puede obtener la permitividad $\varepsilon_d$ del aislante, para lo que se utilizan normalmente campos superiores a 2 MV/cm y una temperatura de medida fija, que suele ser temperatura ambiente. El ajuste de las medidas realizadas a un campo fijo y a distintas temperaturas permite conocer la altura de la barrera, para la que la mayoría de las publicaciones ofrecen dos valores. A temperaturas por encima de 80°C el valor de la barrera es de 1.05-1.20 eV, mientras que a temperaturas por debajo de este valor, la altura disminuye a 0.79-0.98 eV.[70,72-73]

**2**.- A altos campos y bajas temperaturas, por debajo de la ambiente, la corriente es debida a la ionización por campo de los portadores atrapados, que pasan, por conducción túnel, a la banda de conducción del semiconductor gracias al estrechamiento de la barrera producido por el alto campo aplicado. Tal corriente obedece a un mecanismo de conducción Fowler-Nordheim independiente de la temperatura, y que responde a la expresión:[68]

$$J = B_1 E^2 \exp(-B_2/E) \qquad [3.9]$$

donde $B_1$ y $B_2$ son contantes, ambas función de la masa efectiva de los portadores y de la profundidad de la trampa $\phi_t$. El resto de los parámetros coinciden con los definidos en la ecuación [3.8].

**3**.- A bajos campos y temperaturas moderadas, la corriente es debida al *hopping* ó salto de los portadores activados térmicamente entre un pozo de potencial y otro de la red, corriente a la que le corresponde una característica óhmica dependiente de la temperatura y de representación:[68]

$$J = C E \exp(-q\phi_a/kT) \qquad [3.10]$$

donde C es una constante y $q\phi_a$ es la energía de activación térmica del proceso.

Aunque todos los trabajos publicados hasta la fecha están de acuerdo en la interpretación de las características I-V para campos altos a temperatura ambiente y a baja temperatura, algunos difieren en el significado de la conducción a campos bajos, aunque es difícil encontrar resultados clarificadores al respecto.[74-75] También ha sido motivo de controversia desde que aparecieron las primeras publicaciones sobre el $Si_3N_4$ y el $SiN_x$:H el signo de los portadores que intervienen en el proceso de conducción.[75-76-77-78] A diferencia del $SiO_2$ (ó el $SiO_x$) y de otros materiales aislantes como el $Al_2O_3$, parece que en él

participan portadores de ambos signos, aunque se cree que la conducción está dominada por huecos.[77,79-80-81] La existencia de dos tipos de portadores y el elevado número de trampas que presenta el aislante complican de forma extrema el análisis cualitativo y, mucho más, cuantitativo, de las características eléctricas del $SiN_X$:H, dado que, por ejemplo, el atrapamiento de la carga inyectada modifica el campo interno existente en la estructura, lo que afecta a las características de la inyección.[78,80-82]

Las propiedades eléctricas del $SiO_X$ son completamente diferentes de las del $SiN_X$:H. Así, el mecanismo de transporte en el óxido responde a una inyección de portadores por conducción túnel que se ajusta a una característica del tipo Fowler-Nordheim, como la que tiene lugar en el $SiN_X$:H a baja temperatura (expresión [3.9]).[69,81,82] Además, la corriente en el $SiO_X$ no está limitada por trampas en el aislante, y de hecho, en este material, sólo 1 de cada $10^4$ electrones inyectados es atrapado, cuando en el $SiN_X$:H lo son practicamente todos.[81] También, al contrario que en el caso del nitruro, la corriente es debida a portadores de un sólo tipo,[69,81,82] lo que, junto con la menor presencia de trampas, hace que el análisis de sus características eléctricas sea más simple. Debido a los problemas que se explicarán en el capítulo en que se presentan los resultados de la caracterización C-V de las estructuras $Al/SiO_X/Si$, no damos aquí más detalles sobre las propiedades eléctricas del $SiO_X$, y sólo atendemos a su distinto comportamiento respecto al del $SiN_X$:H.

## 3.7.2 Sistema de caracterización I-V desarrollado

Para la medida de las características I-V de las estructuras $Al/SiN_X$:H/Si se eligió como técnica de medida la generación de una rampa de tensión en la que la tensión de polarización se eleva en saltos de 0.5 V a una velocidad constante de 50 mV/s, lo que es una velocidad típica.[68-70,72-81] La medida de la corriente se realiza 10 s después de que la tensión ha sido aplicada, con el objeto de eliminar en ella la contribución de la corriente de desplazamiento en el dieléctrico. Las medidas se tomaron automáticamente, para lo que se desarrolló un programa en Turbo Pascal 5.0 que permite controlar los aparatos empleados a través del protocolo IEEE gracias a un ordenador PC. El programa posibilita elegir distintos incrementos de tensión, velocidades de rampa, y tensiones inicial y final. Controla, además, los cambios de escala del amperímetro, necesarios para medir en un amplio rango tensiones. Los aparatos empleados para la medida, conectados según el esquema que se muestra en la Figura 3.15, son los siguientes:

.- Fuente de tensión programable Keithley 230, con tensión máxima de 100 V.

.- Analizador Keithley 595 programado como medidor de corriente. Resolución: 10 pA.

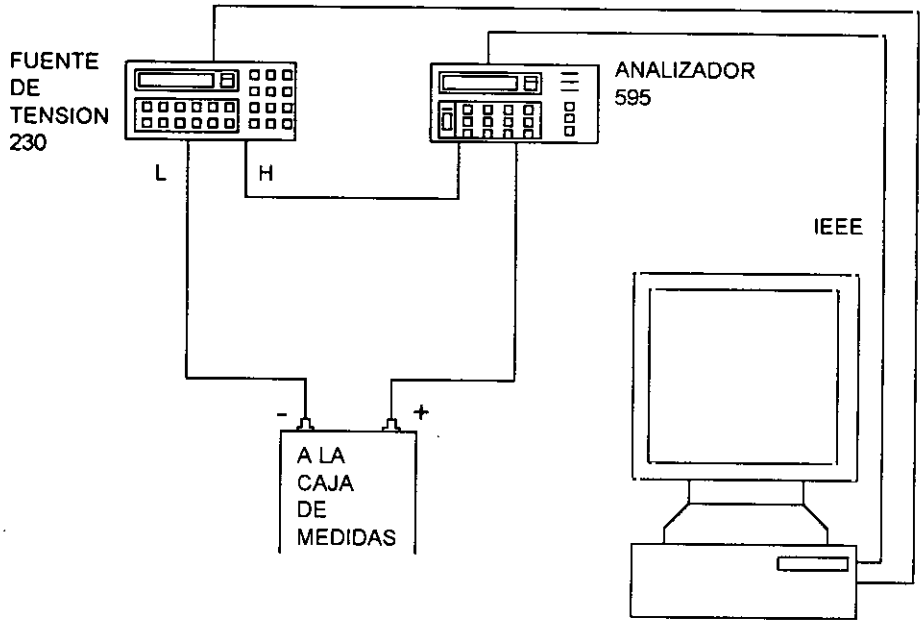



**Figura 3.15**: Esquema del sistema automático de medida desarrollado para la caracterización I-V de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si.

Las características I-V se han empleado no tanto para realizar un estudio fundamental de los mecanismos de conducción de las láminas depositadas, sino para obtener de ellas dos parámetros tecnológicos imprescindibles a la hora de determinar la calidad de un aislante como tal: su campo de ruptura dieléctrica ($E_b$) y su resistividad ($\rho$). Estas dos magnitudes se pueden deducir de la característica I-V midiendo simplemente a temperatura ambiente y en un margen de tensiones adecuado, por lo que las medidas se han efectuado a tal temperatura y en el rango 0-50 V, lo que supone un campo máximo aplicado a la muestra de 10 MV/cm, aproximadamente. El campo de ruptura dieléctrica se ha tomado como aquél para el que la densidad de corriente a través de la muestra es 1 $\mu A/cm^2$. En la literatura sobre el tema, no existe un criterio definitivo sobre cómo medir ó establecer dicho campo de ruptura.[37,83] Por una parte, se desestima el tomarlo como aquel campo que produce la ruptura térmica ó ruptura destructiva, puesto que tal proceso se encuentra gobernado por mecanismos que en muchos casos pueden ser lo suficientemente aleatorios como para que ésta no sea una característica intrínseca del material.[84] Por otra parte, algunos de los artículos lo definen como aquel campo para el que la corriente vale 1 $\mu$ A,[37,71] mientras que otros lo toman como aquél en el que la densidad de corriente es 1 $\mu$ $A/cm^2$.[50,85] Nosotros encontramos que este último criterio es el que mejor define las características del material, puesto que no depende del área de los electrodos empleado, y así se obtiene una magnitud útil para compararla con otros resultados. En cuanto a la resistividad, la mayoría de los autores coinciden en medirla a partir de las características I-V

a un campo de 2 MV/cm.[70,83] Además, se ha hecho un ajuste simple de las mismas para comprobar si el mecanismo de conducción en los rangos de campo y temperatura empleados se ajusta al predicho para láminas de $SiN_X$:H.

Debido a los problemas de atrapamiento característicos del $SiN_X$:H, nos parece imprescindible establecer un método de medida, igual para todas las estructuras analizadas, de manera que los resultados obtenidos puedan ser comparables de unas a otras. Para estar seguros de medir las características del aislante sin que haya contribución del sustrato, se toman siempre tensiones positivas, en las que se sabe, por las características C-V, que la estructura se encuentra en acumulación. La tensión positiva se aplica sobre el electrodo superior de la estructura y se aumenta la tensión desde 0 V hasta 50 V a la velocidad de 50 mV/s. Cada uno de estos barridos es seguido por un barrido en sentido inverso (desde 50 V a 0 V) con el objetivo de recoger la aparición de posibles fenómenos de histéresis. Los resultados de $E_b$ y $\rho$ presentados en el trabajo se obtienen, para cada lámina, de la característica I-V tomada en tensiones crecientes sobre una media de 5 electrodos, elegidos aleatoriamente en cualquier punto de la estructura. Sin embargo, y a pesar de las precauciones tomadas, ya se verá que los problemas de atrapamiento hacen, en algunos casos, dificilmente comparable los resultados entre distintas láminas.

## 3.8 CARACTERIZACIÓN C-V DE ESTRUCTURAS MIS

La estructura metal-aislante-semiconductor constituye la estructura más útil en el estudio del estado de la superficie de un semiconductor y de su interfase con el aislante. Su estudio es esencial para determinar la fiabilidad y estabilidad de los dispositivos semiconductores, altamente influidos por el estado de tal superficie. Por otra parte, la estructura tiene gran importancia en sí misma, ya que es la base de los transistores de efecto campo de puerta aislada (MISFET), base actual de la tecnología integrada. En este trabajo de tesis, tal estructura se ha empleado para el estudio del estado de la superficie del semiconductor provocado por el depósito sobre él de un aislante mediante la técnica ECR-CVD.

Es de sobra conocido que la estructura MIS está formada por un metal situado en la parte superior, conocido como electrodo de puerta, un aislante, un semiconductor, y otro metal en la parte inferior de la estructura que actúa como contacto trasero (ver figura 2.11). Entre el aislante y el semiconductor existe una zona (de aquí en adelante, interfase) de defectos provocada por el contacto entre dos materiales no idénticos, afectada, además, por las imperfecciones en la superficie del semiconductor y los defectos del aislante, bien propios ó provocados por la técnica de depósito empleada.

La formación de la interfase mediante la técnica de depósito elegida es crucial sobre las características eléctricas de la estructura, ya que sus propiedades están determinadas por lo que ocurra en ella. Las únicas estructuras MIS fabricadas comercialmente hasta la fecha son aquellas en las que el aislante empleado es el $SiO_2$ crecido por oxidación seca, y el semiconductor, silicio, dada la excelente calidad de la interfase del mismo con su óxido natural. Tal tipo de estructura se conoce como estructura MOS. Dada la excelente calidad de tal estructura, las características del MOS son las más conocidas y estudiadas, de manera que la breve explicación teórica que introduce este apartado se basa en tal sistema, aunque es aplicable a toda estructura MIS, cualquiera que sea el aislante y el semiconductor. Puesto que la teoría del MOS está descrita en todos los libros de física de dispositivos, aquí sólo haremos un resumen de la misma, centrando la discusión en el efecto que los defectos en la interfase provocan sobre las características ideales de la estructura.

### 3.8.1 Teoría de la estructura MIS

Consideremos la aplicación de una polarización V a la estructura MIS. Dicha polarización no provoca un flujo de corriente a través de la estructura, sino que, debido a las elevadas barreras de energía en la interfase metal-aislante y aislante-semiconductor, el resultado es el establecimiento de un campo eléctrico en el aislante debido a la zona de carga superficial que, principalmente, se forma en el silicio, de la que caben esperar dos contribuciones, una capacitiva y otra disipativa. El modelo teórico desarrollado para explicar el comportamiento del MIS se basa en la resolución matemática de la ecuación de Poisson para esta zona de carga espacial.[86] Puesto que no existe un flujo de corriente a través de la estructura, no será necesario aplicar ninguna ecuación de transporte, y la ecuación de Poisson será suficiente para conocer el campo eléctrico y el potencial en la zona de carga. Dos son las magnitudes fundamentales que caracterizan el comportamiento de la estructura MIS bajo una tensión V aplicada, la curvatura de las bandas ($\psi(x)$) y el potencial en la interfase ($\Phi(x)$). (Por ahora consideramos que la tensión V es de contínua). La Figura 3.16 presenta un diagrama de bandas donde aparecen señaladas ambas magnitudes.

$\psi(x)$ es simplemente la altura de la barrera que deben superar los electrones en el Si, de manera que constituye la diferencia de potencial entre el borde de la banda (de conducción, en el caso de silicio tipo n) y la posición que dicha banda adquiere en cualquier otro punto del semiconductor. Esta magnitud depende de la posición en el Si ó distancia a su superficie, y toma su valor máximo en la misma superficie, conocido como $\psi_S$, que es el que aparece indicado en la figura.

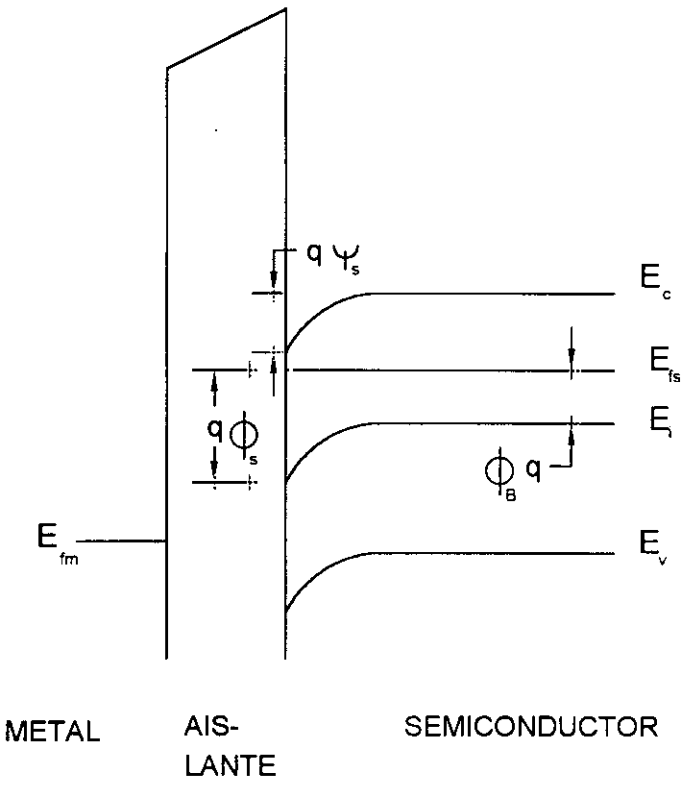



**Figura 3.16**: Diagrama de bandas de la estructura MOS fabricada sobre silicio tipo n en acumulación donde se definen la curvatura de las bandas ($\psi$) y el potencial en la interfase ($\Phi$). $E_{fs}$ y $E_{fm}$ son, respectivamente, el nivel de Fermi del semiconductor y del metal.

La ecuación [3.11] define el potencial $\Phi(x)$ como la diferencia entre el nivel de Fermi extrínsico $E_f$ y el nivel intrínsico $E_i(x)$. En el interior del semiconductor se le denomina $\Phi_B$ y en la superficie, $\Phi_S$. La expresión [3.12] da la relación entre la curvatura de las bandas y el potencial.

$$q\Phi(x) = E_f - E_i(x) \qquad [3.11]$$

$$\psi(x) = \Phi(x) - \Phi_B \qquad [3.12]$$

La resolución de la ecuación de Poisson, aún a pesar de las aproximaciones habituales que se efectúan para resolverla (unidimensionalidad, dopado uniforme en el semiconductor, semiconductor no degenerado), resulta en una complicada expresión para el campo en la interfase, debido a que el potencial en ésta depende de la densidad de portadores, y la densidad lo hace a su vez del potencial a través de la ecuación de Maxwell-Boltzmann. La ecuación [3.13] responde a su solución exacta en la superficie:[86]

$$E_s = \frac{\sqrt{2}kT}{q\lambda_i}\left[\left(\frac{q(\Phi_B - \Phi_s)}{kT}\right)\text{senh}\frac{q\Phi_B}{kT} - \cosh\frac{q\Phi_B}{kT} + \cosh\frac{q\Phi_s}{kT}\right] \qquad [3.13]$$

donde $\lambda_i$ es la longitud de Debye intrínseca en el semiconductor y el resto de los parámetros han sido definidos con anterioridad. Con esta expresión, y aplicando la ley de Gauss

$$Q_s = \varepsilon_s E_s \qquad [3.14]$$

se obtiene la carga total por unidad de área ($Q_S$), cuyo comportamiento en función del potencial en la interfase delimita las tres regiones que definen el funcionamiento del MIS:

**1**.- Acumulación (V>0).

En el semiconductor se inducen cargas negativas (mayoritarios en el caso que estamos tratando) que forman una capa de acumulación en la superficie del Si. Las bandas se curvan hacia abajo y la concentración de electrones, n(x), supera a la de huecos, p(x), en cualquier punto del silicio. La gran concentración de portadores apantallará la penetración del campo en el semiconductor, de manera que la carga acumulada se encuentra en una zona muy superficial.

**2**.- Vaciamiento.

Si la polarización disminuye, haciéndose cada vez más negativa, los electrones son repelidos de la superficie, de manera que se llegará a una tensión, la tensión de bandas planas $V_{fb}$, en la que el semiconductor en superficie es neutro ($\psi_S$=0, $\Phi_S$=$\Phi_B$). En una estructura MIS ideal, tal cosa ocurre cuando V=0. Si la tensión se hace aún más negativa, los electrones son repelidos totalmente de la superficie. Para mantener la neutralidad de carga, y que el producto **pn** sea constante, se genera una carga positiva en la interfase, que proviene principalmente de los iones positivos que han dejado los electrones al alejarse de la superficie, y no de los huecos en el semiconductor, ya que éstos son minoritarios y, por tanto, insuficientes. Estos iones positivos son los que constituyen la zona de vaciamiento, que es capaz de penetrar distancias apreciables en el semiconductor, dado que los iones son fijos y su número no es excesivamente elevado.

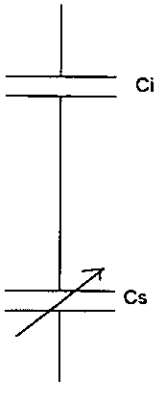
**3**.- Inversión (V<0).

Una polarización aún más negativa provoca que la densidad de cargas positivas en la interfase iguale a la de electrones en el interior del semiconductor, situación que se conoce como débil inversión. Polarizaciones más negativas provocan una concentración de cargas

positivas extraordinariamente alta en la superficie. Las bandas se curvan hacia arriba de tal manera que la banda de valencia está muy próxima al nivel de Fermi. La densidad de minoritarios en superficie (que constituyen la zona de inversión) supera a la de electrones en el interior del silicio. El semiconductor, en superficie, ha invertido su carácter, y ahora es tipo p. Más allá de la zona de inversión se encuentra la de vaciamiento, y más allá, el silicio neutro. Cualquier disminución de la polarización negativa es contrarrestada por el aumento en el número de minoritarios, de manera que la anchura de la zona de vaciamiento permanece constante.

Puesto que al semiconductor se le puede asociar una cierta carga en superficie, dada por [3.14], y esta carga varía con la tensión aplicada, se puede definir un parámetro característico de esta zona de carga como es su capacidad, $C_S$. Tal capacidad se encuentra en serie con la del aislante, $C_i$, de manera que el parámetro más característico de una estructura MIS es su capacidad total, C, representada en la Figura 3.17, y que en una estructura ideal viene dada por la expresión [3.15]. De ellas, sólo $C_S$ varía con la tensión aplicada a la puerta, y dada la dependencia $C_S(V)$, la característica más natural de una estructura MIS es una curva Capacidad-Tensión (C-V).

Cuando a la tensión dc aplicada a la puerta se le superpone una tensión ac de pequeña amplitud, la forma de la curva C-V dependerá de la frecuencia de dicha tensión, puesto que habrá que considerar el tiempo de respuesta de los portadores dominantes en cada una de las zonas que hemos descrito antes. Aunque depende del objetivo de la caracterización de la estructura, lo más usual es medir las características C-V del MIS a dos frecuencias muy distintas, una muy baja (la denominada curva cuasiestática) y otra alta, que suele ser 1 MHz (la denominada curva de alta frecuencia).




$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_i} \qquad [3.15]$$

**Figura 3.17**: Circuito equivalente de la capacidad asociada a una estructura MIS ideal.

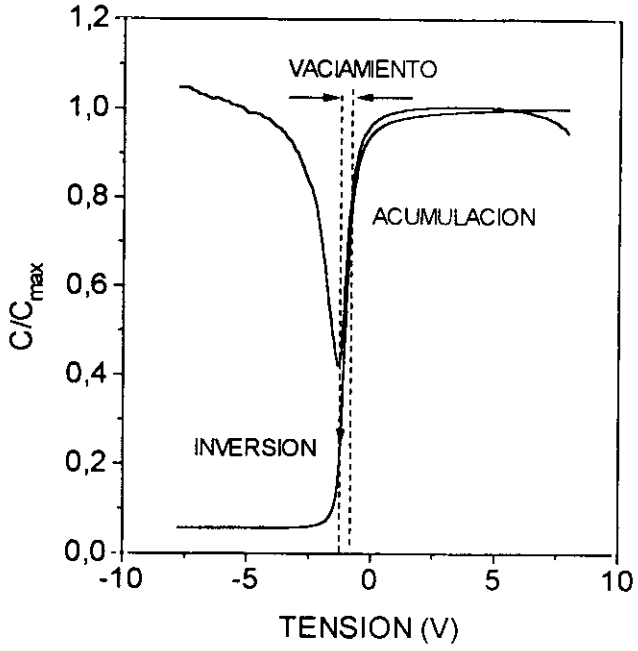



**Figura 3.18**: Curvas C-V cuasiestática y de alta frecuencia (1 MHz) de una de la estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas en este trabajo de tesis.

La Figura 3.18 muestra las características C-V cuasiestática y de alta frecuencia de una de las estructura Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas en este trabajo, indicándose en la misma las zonas antes descritas de acumulación, vaciamiento e inversión.

La causa de la diferencia entre las dos curvas se encuentra en la distinta respuesta a la tensión ac de los portadores mayoritarios y minoritarios del semiconductor. En acumulación y vaciamiento la respuesta del MIS viene dominada por los portadores mayoritarios, cuyo tiempo de relajación es tan corto que no hay problemas en que éstos sigan las variaciones de la tensión ac aplicada en cualquier rango de frecuencias. Por éso, en estas dos zonas, y como se puede apreciar en la figura 3.18, las dos curvas prácticamente coinciden, si no consideramos el efecto de los defectos en la interfase. En inversión, la respuesta viene dominada por los minoritarios, y ésta dependerá de la frecuencia de la tensión ac impuesta, en la medida en que los minoritarios se retrasen con respecto a las variaciones de dicha tensión. Los minoritarios seguirán las variaciones de la tensión ac siempre que su tiempo de respuesta sea menor que el periodo de la señal aplicada. En el silicio, esto ocurre normalmente a frecuencias menores que 1 kHz.[86]

En acumulación, la densidad de mayoritarios en superficie supera en mucho la concentración en el interior del semiconductor, de manera que la capacidad asociada al semiconductor es muy grande, y se tiene que $C_S >> C_i$. En tal caso, y según la ecuación

[3.15], la capacidad medida coincide con la del aislante ($C=C_i$). Según la tensión de polarización se hace más negativa, la densidad de mayoritarios en superficie disminuye, haciendo que $C_S$ disminuya también y que C tenga un valor menor que el de la capacidad del aislante. Ello ocurre en toda la situación de vaciamiento. Para potenciales más negativos, entraremos en situación de inversión. Aquí es donde las dos curvas se diferencian su comportamiento. A baja frecuencia, donde los minoritarios responden, la carga de minoritarios en superficie irá aumentando paulatinamente a medida que la tensión se haga más negativa, contribuyendo a que la capacidad $C_S$ aumente. Llegará un momento en que $C_S$ se haga superior a la del aislante, de manera que el valor total de la capacidad vuelve a ser $C_i$. A alta frecuencia, la frecuencia de excitación es tan rápida, que no hay tiempo para que se produzcan ninguno de los tres mecanismos (generación en la zona de vaciamiento, generación en los estados interfaciales, difusión de portadores desde zonas neutras) que determinan el tiempo de respuesta de los minoritarios, de manera que la carga de inversión se encuentra bloqueada y sólo responde la zona de vaciamiento variando su anchura. Como esta zona se encuentra apantallada por la de inversión, las variaciones de anchura serán muy pequeñas, con lo que la capacidad medida en inversión es aproximadamente constante, suma en serie de la capacidad del aislante y la de la zona de vaciamiento. Como además en fuerte inversión la anchura de la zona de vaciamiento es máxima, la capacidad alcanza un mínimo, dado por:[86]

$$C_{min} = \frac{1}{\frac{t}{\varepsilon_d} + \frac{L_{max}}{\varepsilon_s}} \qquad [3.16]$$

donde t es el espesor del aislante, $\varepsilon_d$ su permitividad, $L_{max}$ la anchura máxima de la zona de vaciamiento y $\varepsilon_S$ la permitividad del semiconductor.

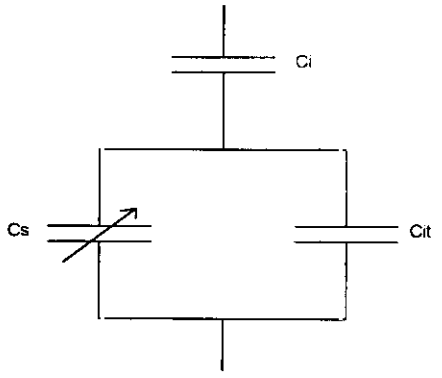
Existen dos principales contribuciones que alejan el comportamiento de una estructura MIS real del ideal que hasta ahora hemos explicado. Ambas están relacionadas con la interfase aislante-semiconductor, y son los estados de trampas interfaciales y las cargas del aislante.

•**Trampas interfaciales**: son defectos situados en la interfase entre el semiconductor y el aislante, cada uno con un nivel ó más de energía dentro del gap del semiconductor. Su origen puede atribuirse a la discontinuidad estructural consecuencia de la unión de dos materiales distintos, a la alteración en superficie de la estructura de bandas del semiconductor, ó a defectos e impurezas localizados en la interfase como consecuencia del depósito del aislante. Sus niveles de energía pueden cargarse ó descargarse, intercambiando

portadores con el semiconductor por procesos de emisión ó captura, en función de la frecuencia de la tensión ac y del valor de la polarización dc. En la práctica, su efecto nunca puede despreciarse, hasta tal punto que en algunos casos pueden dominar la medida de las estructuras MIS, dependiendo fundamentalmente de su densidad.

Existen dos métodos para caracterizar las trampas en la interfase.[86] El método de la conductancia, que las caracteriza por las pérdidas que origina el cambio de ocupación de los estados de trampas, y el método de la capacidad, que lo hace por las modificaciones que introducen dichos estados en la curva C-V. El primero está indicado cuando se precisa una caracterización dinámica de las trampas (sección eficaz de captura, constante de tiempo de cada una), mientras que el segundo es más propio de estudios interesados especialmente en su densidad y en los efectos que sobre ella tienen distintos tratamientos que afecten a cualquiera de los pasos tecnológicos de su fabricación. Para este último, es suficiente medir las curvas C-V a dos frecuencias muy dispares. Una alta, a la que las trampas interfaciales no respondan, y una baja, a la que se mantengan en equilibrio. El método de la capacidad es el seguido en este trabajo.

Son dos los efectos que las trampas interfaciales tienen sobre las curvas C-V: i) deformación de la pendiente de la curva de alta frecuencia, y ii) contribución a la capacidad total con una capacidad propia de las trampas, $C_{it}$.[87] El primer efecto tiene lugar debido a que las trampas cambian su ocupación con la polarización aplicada a la puerta, lo que produce un cambio en la densidad de carga de las trampas con el curvado de las bandas. La neutralidad de la carga, que en ausencia de trampas interfaciales se satisface con $\delta Q_g + \delta Q_s = 0$ (donde $Q_g$ es la carga aplicada en la puerta y las *deltas* indican cambios en cada una de las cargas), en su presencia se debe satisfacer con $\delta Q_g + \delta Q_s + \delta Q_{it} = 0$, lo que provoca que el cambio de la carga superficial $\delta Q_S$ sea menor, con la consiguiente deformación de la curva C-V respecto de una ideal. El segundo efecto afecta a la curva C-V de baja frecuencia. El cambio en la densidad de carga de las trampas interfaciales con la tensión de puerta provoca que a ellas venga asociada una capacidad, que se define, en función de la curvatura de las bandas, como $C_{it}(\psi_s) = -(dQ_{it}/d\psi_s)$. Esta capacidad, colocada en paralelo con la del semiconductor, contribuye a la capacidad total, y modifica el circuito equivalente de la estructura mostrado en la figura 3.17 al que la Figura 3.19 presenta. A altas frecuencias, las cargas interfaciales no son capaces de responder a las rápidas variaciones de la tensión ac aplicada, de manera que a estas frecuencias, $C_{it}(\psi) \rightarrow 0$. Sólo a bajas frecuencias habrá contribución de $C_{it}$ a la capacidad total C.




$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_s + C_{it}} \qquad [3.17]$$

**Figura 3.19**: Circuito equivalente de la capacidad asociada a la estructura MIS teniendo en cuenta el efecto de las trampas interfaciales. Al lado de la figura se indica el valor de la capacidad total de la estructura teniendo en cuenta la capacidad asociada a las mismas, $C_{it}$.

En función de estas consideraciones, existen tres métodos para extraer de las curvas C-V la densidad de trampas interfaciales, ó densidad de estados interfaciales (cada trampa viene caracterizada por el estado energético que introduce en el gap del semiconductor).[86] El primero, conocido como método de Terman, consiste en la medida de la deformación provocada en la curva C-V a alta frecuencia por las trampas interfaciales, para lo que se compara una curva medida con una curva teórica, en la que $Q_{it}$=0. El segundo consiste en la obtención de la densidad de trampas interfaciales restando la capacidad teórica ideal de la capacidad medida a baja frecuencia. El tercero, conocido como método de alta y baja frecuencia, obtiene la densidad de trampas en la interfase comparando las curvas medidas a baja y alta frecuencia, sin necesidad de calcular una curva teórica, como en los otros dos.

Los dos más empleados son el método de Terman y el método de alta y baja frecuencia. El problema fundamental para la aplicación del método de Terman es que se necesita conocer la capacidad teórica del semiconductor, $C_S$, para poder restarla de la capacidad medida. Para ello, es totalmente imprescindible conocer con precisión el dopado del semiconductor, lo que no es fácil, dado que el dopado será no uniforme debido a la redistribución de las impurezas provocada por procesos tales como la implantación ó la difusión u otros procesos que supongan altas temperaturas. La ventaja del método de alta y baja frecuencia es que no necesita calcular $C_S$, lo que salva la necesidad de conocer el perfil de dopado del semiconductor, sino que la capacidad asociada a los estados en la interfase se determina experimentalmente restando las dos curvas C-V, estando dada por la expresión:[86]

$$C_{it} = \left(\frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{ox}}\right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{ox}}\right)^{-1} \qquad [3.18]$$

donde $C_{LF}$ es la capacidad medida a baja frecuencia, $C_i$ es la capacidad del aislante, y $C_{HF}$ es la capacidad medida a alta frecuencia.

Una vez conocida la capacidad asociada a los estados en la interfase, es fácil obtener la densidad de dichos estados, considerando que:[86]

$$D_{it} = \frac{C_{it}}{qA} \qquad [3.19]$$

donde $D_{it}$ es la densidad de estados interfaciales, q es la carga del electrón y A el área del electrodo de medida. Aunque este método está afectado de errores provocados por la sustracción de cantidades que en algunos rangos de tensión son muy similares, como por ejemplo en acumulación y en débil inversión, se prefiere sobre el método de Terman, debido a las mayores imprecisiones que en este último provocan los problemas mencionados.

•**Cargas en el aislante**. Se distinguen fundamentalmente de las cargas de la interfase porque son cargas del dieléctrico que no varían con la tensión de polarización, mientras que las primeras sí lo hacen. Se pueden clasificar en tres tipos: carga fija ($Q_f$), localizada muy cerca de la interfase aislante-semiconductor, carga atrapada ($Q_{ot}$), creada en el interior del aislante por inyección de electrones, y carga móvil ($Q_m$), principalmente compuesta por iones móviles como el Na introducidos en el aislante en los distintos pasos de fabricación de la estructura ó por iones $H^+$ provinientes del $H_2O$ empleado en las limpiezas. Esta última tiene especial influencia en el caso del $SiO_X$, dado el escaso impedimento que este aislante ofrece a la difusión en él de este tipo de iones.

En general, toda la carga del aislante ($Q_i$), suma de las tres mencionadas, afecta a las características del MIS, y, en consecuencia, a la de los dispositivos con él fabricados, puesto que, por ejemplo, su presencia cambia el potencial superficial en el semiconductor. Las curvas C-V no son capaces de distinguir entre los tres tipos de carga, y la información de la carga en el aislante que de ellas se obtenga incluirá los tres tipos. Sólo medidas de envejecimiento con la tensión de polarización a alta temperatura permiten discriminar entre ellos.

El principal efecto de $Q_i$ sobre las curvas C-V es desplazarlas en el eje de tensiones por una cantidad que depende de su densidad, la cual se determina precisamente por el desplazamiento que provocan. La influencia de las cargas del aislante en la capacidad medida es clara de entender, si se considera que estas cargas producen en la superficie del

semiconductor una carga imagen, que altera el potencial en la superficie. La existencia de esta carga hace que la condición de bandas planas ($\psi_S$=0) no se produzca a tensión V nula, sino que se necesita una cierta tensión adicional para lograr que el semiconductor en superficie sea neutro (condición de bandas planas). La aplicación de la ecuación de Poisson al aislante permite conocer este potencial adicional, demostrando que la tensión de bandas planas viene dada por:[86]

$$V_{fb} = -\frac{Q_i}{C_i} + W_{ms} \qquad [3.20]$$

donde $W_{ms}$ es la diferencia de funciones de trabajo entre el metal de la puerta y el semiconductor. $W_{ms}$ constituye una contribución adicional al potencial de polarización, resultante del trabajo necesario para mover un electrón desde el metal donde es inyectado hasta el semiconductor.

Tanto la presencia de la carga móvil, que se mueve lentamente con la tensión de polarización aplicada, como la de la carga atrapada, cuando su atrapamiento está caracterizado por constantes de tiempo largas, puede alterar adicionalmente las características de la estructura MIS, y provocar el fenómeno conocido como histéresis. La histéresis consiste en que la curva C-V medida variando el potencial de puerta desde acumulación a inversión no coincide con la misma curva tomada variando el potencial de polarización en sentido contrario, de inversión a acumulación, tal y como muestra la Figura 3.20. En el caso mostrado en la figura, la curva tomada desde inversión (las flechas sobre las curvas indican el sentido de la medida) está desplazada a tensiones negativas respecto de la tomada desde acumulación, por lo que se dice que la histéresis tiene el sentido de las agujas del reloj.

La histéresis puede estar provocada por un atrapamiento de la carga inyectada en la interfase aislante-semiconductor y por la polarización de los iones en el aislante. Ambas dan lugar a desplazamientos de la curva C-V en sentidos contrarios.[87-88-89] Así, el atrapamiento de carga provoca el desplazamiento de la curva hacia tensiones del mismo signo que el potencial de puerta que es aplicado, en cuyo caso la histéresis sigue el sentido de las agujas del reloj cuando el sustrato es tipo n. Lo más común, dado el cuidadoso procesado actual de las estructuras MIS, es que se dé este último tipo de histéresis, a la que contribuyen las trampas situadas tanto en la interfase como en el interior del aislante con constantes de tiempo (tiempo necesario para capturar ó emitir un portador) largas. La polarización de iones en el aislante provoca histéresis en sentido contrario a las agujas del reloj sobre sustratos tipo n.

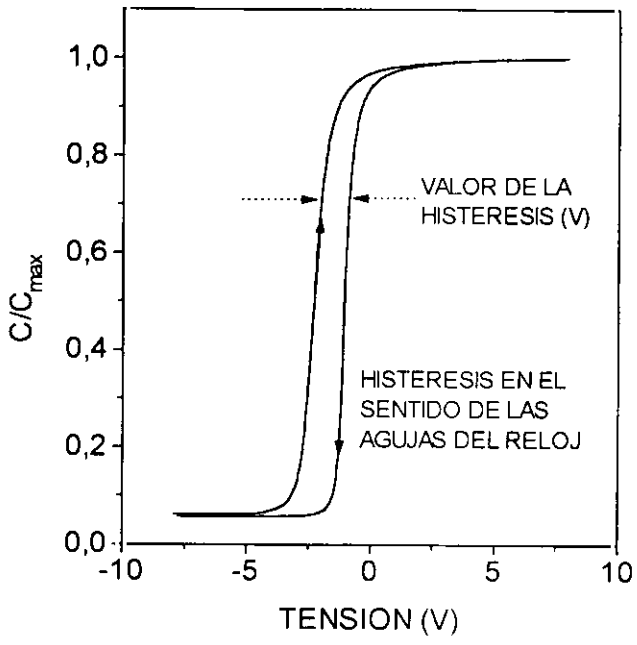



**Figura 3.20**: Ejemplo del fenómeno de histéresis observado en una de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas para este trabajo. Las flechas sobre las curvas indican el sentido de medida de cada una de ellas.

Las trampas existentes en el aislante que dan lugar a la carga atrapada deben distinguirse de las trampas interfaciales, puesto que las primeras son propias del aislante y pueden estar situadas tanto en la interfase aislante-semiconductor como en el interior del dieléctrico. Su origen puede estar en los defectos existentes en este último consecuencia de su depósito, tales como impurezas ó enlaces no saturados, de manera que se pueden minimizar optimizando el proceso de depósito y haciéndolo lo más libre posible de contaminantes. Sin embargo, este tipo de trampas puede ser también intrínseco a la estructura del aislante, y por lo tanto, inevitables. Estas son las trampas propias, por ejemplo, del $SiN_X$:H, material cuyo comportamiento eléctrico está dominado por las mismas, como ya hemos explicado. Su efecto sobre las curvas C-V y, en general, sobre el funcionamiento del MIS, dependerá de los niveles de energía en los que estén situados dichas trampas. Si estos niveles de energía se sitúan dentro del gap del semiconductor, su efecto sobre las características del MIS será dramático. En cualquier caso, es difícil determinar los niveles energéticos de las cargas del aislante, y por lo tanto, incluso distinguir éstos de los introducidos por las trampas de la interfase.[86] Ello se debe, fundamentalmente, a que la identificación química y estructural de cada uno de ellos es un trabajo aún por realizar, más avanzado en el caso del $SiO_X$ pero poco conocido en el del $SiN_X$:H.

### 3.8.2 Sistema de caracterización empleado

El sistema de caracterización empleado para obtener las curvas C-V y calcular a partir de ellas los parámetros necesarios para la caracterización del MIS ha sido el sistema Model82 Simultaneous C-V de la compañía Keithley Instruments. Las características que destacaríamos del sistema son dos: la toma de las curvas C-V cuasiestática y de alta frecuencia simultáneamente, y el cálculo de la densidad de estados interfaciales a partir del método de alta y baja frecuencia.

La medida simultánea de las curvas de alta y baja frecuencia se prefiere sobre la medida secuencial, ya que de esta manera se asegura que no hay desplazamientos de tensión entre las dos curvas, lo que podría afectar al cálculo de las diversas magnitudes que de las curvas se obtienen. El método de alta y baja frecuencia, empleado para calcular la densidad de estados interfaciales, ofrece distintas ventajas sobre los restantes, como ya hemos explicado antes, por lo que está reconocido como el más indicado para ello. Se sabe que el método empleado para tal cálculo afecta de manera dramática la densidad de estados obtenida, y que, por ejemplo, el método de Terman ofrece valores de la densidad de estados interfaciales menores (incluso en un orden de magnitud) que los obtenidos para la misma estructura por el método de alta y baja frecuencia.[90-91-92] Es importante, por ello, tener en cuenta el método de cálculo empleado a la hora de comparar los distintos resultados publicados, aunque es cada vez más común que éstos se obtengan por el de alta y baja frecuencia.

La medida de la curva a baja frecuencia añade una complicación experimental al sistema de caracterización, pero, por otra parte, constituye una excelente prueba para estimar el carácter resistivo del aislante. La existencia de pérdidas en éste, que no se manifiestan en la medida de la curva C-V a alta frecuencia, determina que la curva de baja frecuencia se pueda ó no tomar, hasta tal punto que se puede considerar un criterio razonable el considerar que un aislante presenta pocas pérdidas si es posible recoger la curva C-V cuasiestática en una estructura MIS fabricada con él, puesto que ésto supone que la resistividad del aislante es mayor que $10^{14}$-$10^{15}$ Ωcm.[93]

A continuación se realiza una somera descripción de las bases del sistema de caracterización, aunque se remite al manual del sistema para un mejor conocimiento de los detalles de funcionamiento. La Figura 3.21 muestra el diagrama de las conexiones entre los distintos aparatos que el sistema Model82 emplea para la medida simultánea de las curvas C-V de alta y baja frecuencia, dando a continuación una ligera explicación de cada uno de ellos.

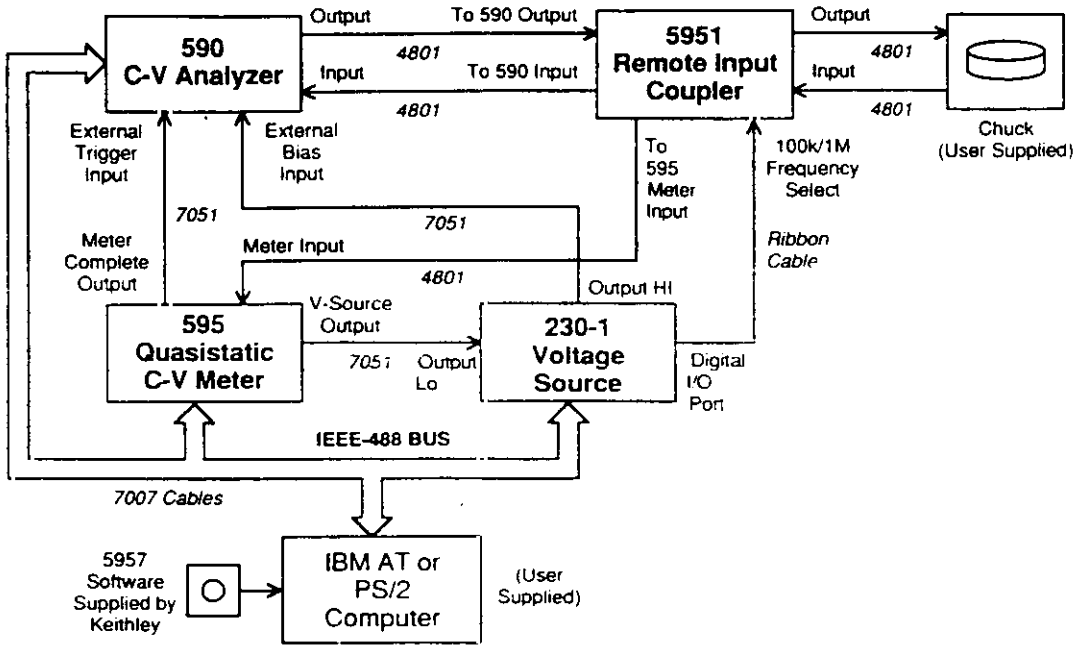



**Figura 3.21**: Diagrama de las conexiones entre los distintos aparatos que emplea el sistema Model82 de Keithley para la caracterización C-V de estructuras MIS.

1.- El **Analizador 590** es un analizador de impedancias que genera una señal ac de 100 kHz ó 1 MHz (de manera que las medidas a alta frecuencia se pueden realizar a cualquiera de estos dos valores), con una tensión pico-pico de 15 mV. En este trabajo, todas las medidas a alta frecuencia se han efectuado a 1 MHz. La resolución del analizador para la medida de la capacidad es de 10 fF, suficiente para el rango de capacidades medido en este trabajo, en el orden de 10-200 pF. La resolución para la medida de la conductancia es de 100 nS.

2.- El **Analizador 595** mide la capacidad a baja frecuencia (cuasiestática), la corriente que fluye a través de la estructura (Q/t), y genera la tensión en forma de escalón necesaria para la medida de tal capacidad. Contiene una fuente interna de tensión dc que es la que se emplea en las medidas. Esta tensión dc se superpone a la tensión ac que genera el analizador 590 a través del acoplador 5951 y se aplica a la estructura a medir. La resolución para la medida de la capacidad es de 10 fF.

3.- El **Acoplador 5951** conecta los analizadores 590 y 595 a la estructura a medir, simplificando las conexiones, y contiene circuitos de sintonización que minimizan la interacción entre las medidas a alta y baja frecuencia. Los circuitos son dos circuitos resonantes LC en paralelo que impiden el paso de la señal ac al analizador 595, y dos circuitos resonantes LC en serie (uno para la señal de 100 kHz y otro para la de 1 MHz) que permiten el paso de la señal ac al analizador 590.

4.- La **Fuente de Tensión 230** controla la frecuencia de operación del analizador 590 mediante su conexión al acoplador 5951.

Todo el sistema de medida está controlado, a través del protocolo IEEE, por un PC que utiliza el software 5957 de Keithley, tanto para realizar las medidas, como para calcular a partir de ellas los distintos parámetros utilizados en la caracterización de la estructura. La estación de análisis empleada en este trabajo se ha diseñado de manera que cumpla los requerimientos necesarios para una caracterización fidedigna de las estructuras MIS. La estación consta de un microscopio con distintos micromanipuladores y de un pedestal de acero donde se coloca la estructura a medir, encerrados en una caja de aluminio fabricada para este trabajo. De esta manera se asegura que las medidas se hagan empleando tres terminales: dos conectados al MIS, que van desde los BNC situados en la caja de aluminio al electrodo de puerta y al contacto trasero, y un tercero constituido por la caja de metal a tierra. Es evidente que el pedestal debe estar aislado de la caja mediante algún elemento aislante, en nuestro caso, cerámica. Los BNC están aislados entre sí y su apantallamiento está conectado a la tierra de la caja. La caja actúa no sólo como tercer terminal, sino que además ofrece el adecuado aislamiento del exterior para que la luz no afecte a las medidas en inversión, sensibles a ella, ni el ruido lo haga a las medidas cuasiestáticas. La Figura 3.22 muestra un esquema de la estación empleada en este trabajo. Tal y como aparece indicado en la misma, se emplea una pequeña bomba rotatoria para que, mediante vacío, se consiga un perfecto contacto entre el contacto trasero del MIS y el pedestal de acero. El pedestal no es calentable y las medidas se han realizado, por tanto, a temperatura ambiente.

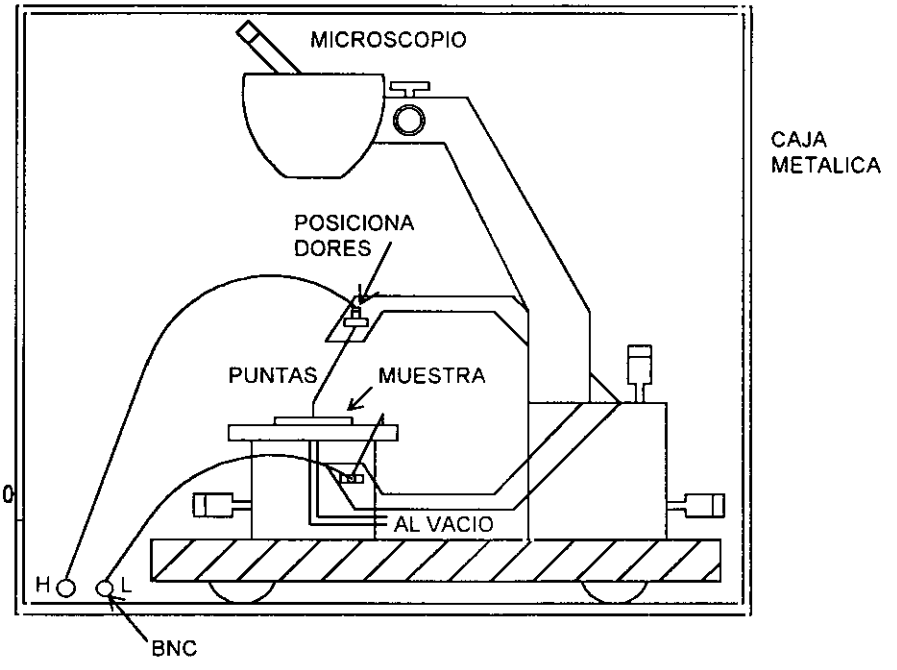



**Figura 3.22**: Esquema de la estación de medidas C-V empleada en este trabajo.

El método que el sistema Model82 emplea para la medida de una curva C-V a baja frecuencia es el de la carga realimentada. Cada medida de la capacidad cuasiestática se realiza en un proceso de dos pasos, en el que a la estructura a medir se le aplica una tensión en forma de escalón, de la que se puede elegir la altura del escalón y el tiempo durante el que se aplica la tensión, en función de la velocidad de barrido que se desee. La capacidad se calcula como diferencia de la carga transferida al condensador cuando la tensión aumenta de valor según el escalón elegido. Antes de la segunda medida de la carga, se realiza otra, también una vez que se ha aumentado el escalón, que precede a la segunda en un tiempo $t_O$, para de la pendiente de la carga obtener la corriente que circula por el condensador, Q/t. Las medidas a alta y baja frecuencia se toman alternativamente durante el barrido utilizando una señal de disparo que actúa entre los analizadores 590 y 595. La Figura 3.23 muestra esquemáticamente el procedimiento seguido para tal propósito.[94] El valor de la polarización al que se supone que el Analizador 595 efectúa la medida de la capacidad cuasiestática ($V_m$) es un promedio entre los dos valores de la tensión que se tienen antes y después de aumentar la polarización por el valor del escalón. Una vez que el Analizador 595 ha realizado la medida de la capacidad como se ha comentado en el párrafo anterior, se dispara el Analizador 590, de manera que éste sólo efectúa medidas en cada dos escalones de tensión, y a un valor de la polarización ($V_2$) distinto al que lo hace el 595. Para compensar este desplazamiento en tensiones, el valor de la capacidad cuasiestática, $C'_1$, se interpola a la polarización $V_2$ a la que se mide la capacidad de alta frecuencia utilizando la expresión [3.21].

$$C'_1(V_2) = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{V_4 - V_2}\frac{\Delta V}{2} \qquad [3.21]$$

El software del sistema de caracterización permite, además de adquirir los datos, calcular las principales magnitudes necesarias para caracterizar las estructuras MIS. De ellas, destacaremos las que se han empleado en este trabajo.

1.- **Potencial de bandas planas** ($V_{fb}$).

Se obtiene como el valor interpolado de la polarización de la puerta al que la capacidad adquiere el valor de la capacidad de bandas planas. La definición y el método se siguen de los empleados por Nicollian y Brews.[86] Para el cálculo de la capacidad de bandas planas es necesario conocer el valor de la capacidad del aislante, que el programa adquiere del valor de la capacidad en fuerte acumulación de la curva de alta frecuencia, y la longitud de Debye extrínsica del semiconductor, definida como $\left(\varepsilon_s kT/q^2N\right)$, donde $\varepsilon_S$ es la permitividad del semiconductor y N es su dopado, tomado como uniforme.

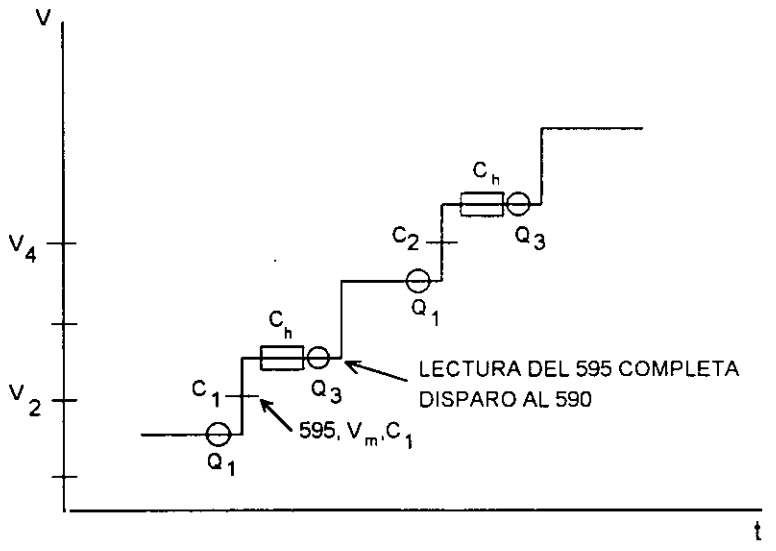



**Figura 3.23**: Esquema del procedimiento que utiliza el sistema Model82 para simultanear las medidas cuasiestáticas y de alta frecuencia. (rectángulo) Medidas efectuadas por el analizador 590. (circulo) Medidas efectuadas por el analizador 595, ($C_h$) capacidad medida a alta frecuencia.

El valor de N es el que el programa toma del perfil de dopado que él mismo calcula al 90% de la anchura máxima de vaciamiento. Tal método de cálculo está afectado de un porcentaje de error que resulta elevado para el caso de estructuras con una alta densidad de estados interfaciales ($\geq 10^{12}$-$10^{13}$ $cm^{-2}eV^{-1}$) ó que utilicen sustratos de un alto dopado ($\geq 10^{17}$ $cm^{-3}$).[86,94] En nuestro caso, se puede considerar que tal error afecta al cálculo de $V_{fb}$ en las estructuras MIS fabricadas sobre InP, que son las que presentan una densidad de estados interfaciales en el orden de $10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$. Por otra parte, dicho error es mínimo (~0.12V)[87] en aquellas estructuras fabricadas sobre silicio, por lo que los resultados de la tensión de bandas planas que aparecen en este trabajo se han calculado en las estructuras fabricadas sobre este semiconductor. Ésto, por otra parte, no supone pérdida de información, ya que la principal magnitud a obtener de $V_{fb}$ es la densidad de carga en el aislante, para lo cual es mejor utilizar una estructura fabricada sobre un semiconductor conocido y fácil de medir, y no una fabricada sobre InP, más afectada por los problemas tanto de la superficie del InP como del aislante.

A partir de la capacidad del aislante, el programa utiliza el área del electrodo y la permitividad del aislante, introducidos ambos como dato, para calcular el espesor del aislante. El valor de la permitividad empleado en este trabajo para el $SiN_x$:H ha sido de 7.5, y se ha comprobado la buena correlación entre este valor, teóricamente el del $Si_3N_4$ depositado por CVD térmico, con el de las láminas de $SiN_x$:H depositadas en este trabajo, al coincidir el valor del espesor calculado por el programa con el conocido por la medida mecánica de éste con el perfilómetro.

El valor de la histéresis de las curvas C-V de alta frecuencia se ha calculado como la diferencia entre la tensión de bandas planas calculada para la curva medida desde acumulación y la calculada para la medida desde inversión.

2.- **Densidad de carga en el aislante** ($Q_i$).

Se ha calculado a partir de la expresión de la tensión de bandas planas dada por la ecuación [3.20]. La diferencia de funciones de trabajo entre el metal y el semiconductor la calcula el propio programa teniendo en cuenta el metal utilizado como puerta, la naturaleza del semiconductor y su dopado. Debido a los errores que afectan al cálculo de la tensión de bandas planas comentados anteriormente, la densidad de carga en el aislante también vendrá afectada por el mismo error, por lo que los valores que se presentan en este trabajo no se pueden tomar como referencia absoluta, aunque sí es válida su variación con la composición del aislante, que ha sido el principal objeto de análisis relacionado con ella. Se ha verificado que el error estimado para $V_{fb}$ no afecta al signo de la diferencia $V_{fb} - W_{ms}$ , para poder asegurar así el signo de la carga del aislante obtenido de ella.

3.- **Densidad de estados interfaciales en función de la energía en el gap del semiconductor** ($D_{it}$).

Ya indicamos al comienzo de esta sección que la forma en que el sistema Model82 calcula la densidad de estados interfaciales es el método de alta y baja frecuencia, cuya base teórica se explicó en la sección anterior. Una vez conocida la densidad de estados en función de la tensión de polarización, es necesario conocer el potencial en el semiconductor $\psi_S$ en función de dicha polarización. Una vez conocido ésto, es fácil obtener $D_{it}$ en función de la energía del gap, puesto que $\psi_S$ es fácilmente relacionable con ésta última. El método que el sistema de caracterización emplea para conocer $\psi_S$ *vs* V es el conocido como método de Berglund,[86,95] consistente en integrar el área existente entre la curva C-V cuasiestática normalizada al valor de la capacidad del aislante y una línea horizontal que pasara por esta última capacidad. El método viene afectado por una constante de integración que el sistema calcula utilizando la tensión de bandas planas.

## 3.8.3 Procedimiento de medida seguido

El programa empleado permite corregir la medida de la impedancia de los cables, y de las corrientes de pérdidas y capacidades parásitas ajenas a la estructura y asociadas al sistema de medida y a las conexiones. La corrección asociada a la impedancia de los cables sólo es preciso hacerla cuando se cambian éstos ó las conexiones entre ellos y el sistema, de manera que, como todos estos elementos han sido comunes en las distintas medidas

efectuadas, sólo se ha efectuado tal corrección una vez, haciéndola válida para el resto de las medidas. Por el contrario, la corrección de las corrientes de pérdidas y capacidades parásitas ajenas a la estructura se ha realizado para cada estructura medida, aunque se la ha considerado válida para los distintos electrodos de cada una. Tal corrección se hace antes de colocar la punta sobre el electrodo de puerta.

Otra corrección que permite hacer el programa de análisis es la relacionada con la **resistencia serie** de la estructura, fenómeno que afecta a la curva C-V de alta frecuencia. La resistencia serie tiene como origen dos principales factores: i) la resistencia que presenta el semiconductor debido a su dopado, que será menor cuanto mayor sea éste, y ii) el contacto trasero del semiconductor, según la calidad que éste tenga.[86] Su presencia afecta a la curva de alta frecuencia y a la conductancia de la estructura, provocando en la primera valores mayores que los reales en la zona de acumulación, de manera que la capacidad del óxido aparece sobreestimada. El sistema Model82 calcula el valor de la resistencia serie que afecta cada medida y dá la posibilidad de corregir ésta con el valor calculado. El cálculo se efectúa mediante el procedimiento desarrollado por Nicollian y Brews,[86] simulando la estructura en acumulación por un circuito serie de tres elementos (la capacidad del aislante, la medida en acumulación y la resistencia serie), que en situación de fuerte acumulación se simplifica para obtener la resistencia serie y el valor de la capacidad del aislante. La referencia citada ofrece más detalles sobre el procedimiento utilizado.

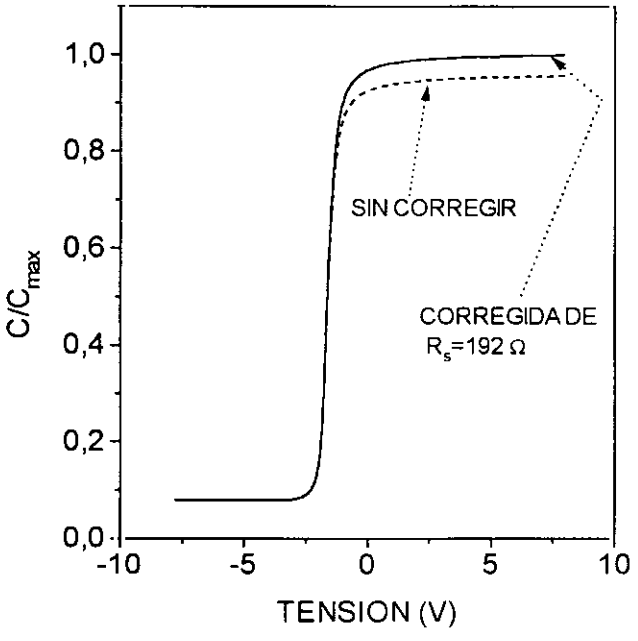



**Figura 3.24**. Curva C-V a alta frecuencia para una estructura Al/SiN$_X$:H/Si corregida (línea continua) y sin corregir (línea punteada) de resistencia serie ($R_S$). $R_S$=192 Ω.

Todos los resultados que se presentan en este trabajo están corregidos de resistencia serie, calculada para cada una de las medidas. En el caso de las estructuras fabricadas sobre Si, con un dopado medio en el semiconductor de $4.5x10^{14}$ $cm^{-3}$ y contacto trasero de aluminio, la resistencia serie suele estar alrededor de 200 Ω. En el caso del InP, con un dopado medio de $5x10^{15}$ $cm^{-3}$ y contacto trasero de AuGe/Au, está alrededor de 20 Ω. La Figura 3.24 muestra la curva C-V a alta frecuencia de una de las estructuras MIS sobre Si fabricada en el trabajo, en la que se puede apreciar el efecto de la corrección de la resistencia serie.

Un factor que afecta definitivamente a la curva C-V cuasiestática es la elección de una **velocidad de barrido** lo suficientemente lenta como para permitir que los portadores minoritarios y las trampas interfaciales (relacionados ambos con procesos físicos de tiempos de respuesta largos) respondan a las variaciones de la tensión de polarización. En general, las velocidades más indicadas para efectuar el barrido en tensión son del orden de 50 mV/s (lo que corresponde a una frecuencia de 0.16 Hz), aunque ésto depende del semiconductor utilizado en la estructura, al estar relacionado con el tiempo de vida de los minoritarios.[87,95] La simple inspección visual de la curva C-V cuasiestática medida permite determinar si la velocidad de barrido es la correcta, puesto que, en caso contrario, aparecen deformaciones en la misma. Tales deformaciones consisten principalmente en la aparición de un pico en una zona próxima a la débil inversión, que muchas veces impide que la capacidad en inversión vuelva a tomar el valor de la de acumulación. El efecto está relacionado con la generación de trampas interfaciales cuando el cuasinivel de Fermi cruza la mitad del gap del semiconductor, aunque su origen depende de si se barre desde inversión ó desde acumulación.[86]

La Figura 3.25(a) muestra distintas curvas C-V cuasiestáticas medidas a varias velocidades de barrido sobre un mismo electrodo de una estructura MIS fabricada sobre Si. Como se puede apreciar, el pico que aparece en débil inversión es fácilmente observable cuando la velocidad de barrido es demasiado rápida (500 mV/s), mientras que la curva aparece sin ninguna deformación a medida que esta velocidad disminuye hasta 50 mV/s. El pico también aparece en la curva de la distribución de estados interfaciales en función de la energía del gap del semiconductor, como se puede apreciar en la Figura 3.25(b), que presenta la distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del silicio calculada a partir de las curvas C-V cuasiestáticas y de alta frecuencia correspondientes a la figura 3.25(a). 50 mV/s es la velocidad que se ha elegido como óptima en todas las estructuras MIS fabricadas sobre Si. En las fabricadas sobre InP, es suficiente que los barridos se efectúen a una velocidad de 100 mV/s.

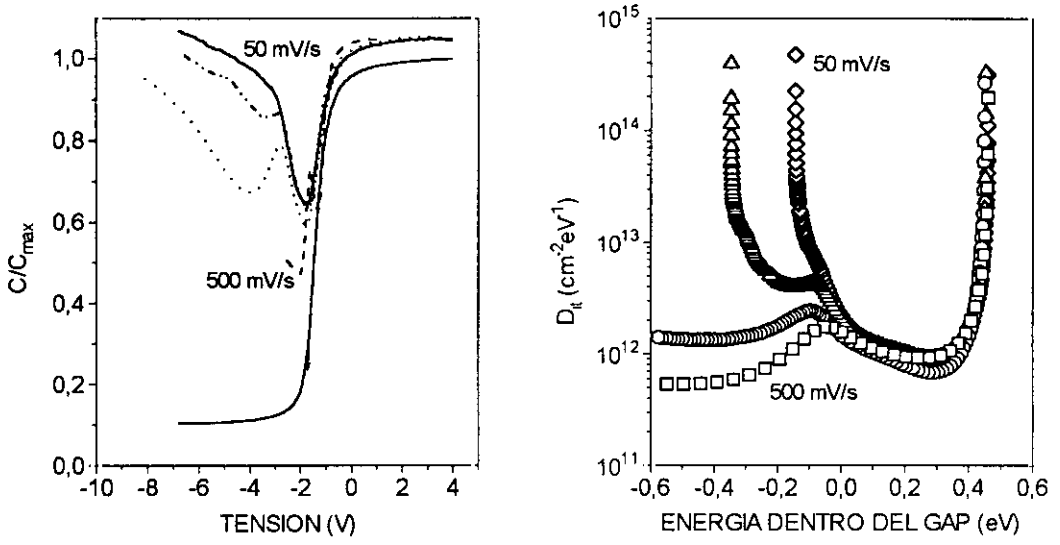



**Figura 3.25**: (a) Curvas C-V cuasiestáticas medidas a diferentes velocidades de barrido sobre un mismo electrodo de una estructura Al/SiN$_x$:H/Si: (---) 500 mV/s, (····) 200 mV/s, (—··—··) 100 mV/s, (—) 50 mV/s. La curva a 1 MHz que aparece en la figura corresponde a aquella tomada a 50 mV/s. (b) Distribución energética de estados interfaciales dentro del gap obtenida de las mismas y de las correspondientes curvas a 1 MHz: (□) 500 mV/s, (O) 200 mV/s, (Δ) 100 mV/s, (◊) 50 mV/s. El cero de energías se sitúa en la mitad del gap.

Para velocidades por debajo de estos valores, las curvas medidas y los resultados calculados son similares a los que se obtienen a ellas. En el caso del sistema de medida empleado, se calcula la velocidad de barrido como la altura del escalón de la función escalón de tensión utilizada para medir la capacidad cuasiestática ($C_q$) dividido por el tiempo durante el que se aplica la tensión antes de cambiar la tensión de polarización.

En todas las medidas efectuadas, para cada electrodo se han realizado dos barridos. Primero, uno desde acumulación hasta inversión, seguido por un segundo en sentido contrario. Para medir la curva cuasiestática de manera que el equilibrio con la estructura bajo análisis esté garantizado, se ha esperado un cierto tiempo desde que se aplica la tensión en acumulación hasta que se inicia el barrido. El tiempo de espera necesario se puede estimar por medio de la medida de la corriente a través de la estructura (Q/t) que ofrece el Analizador 595. El barrido se inicia 30 s después de aplicar la tensión inicial, tiempo para el que la corriente alcanza el valor original que tiene tras la corrección de la corriente de pérdidas del sistema. Para la medida de la curva desde inversión se ha seguido el mismo procedimiento, aunque el tiempo de espera es más largo (1 min), ya que se polariza directamente en inversión y la estructura se encuentra fuera del equilibrio. Por esta misma razón, se ha elegido calcular todos los parámetros de la estructura en los que estamos interesados a partir de la curva medida desde acumulación. Hay que mencionar que en

aquellas estructuras fabricadas con aislantes con pérdidas, ambos tiempos de espera resultan insuficientes, porque las estructuras conducen más cuanto mayor es la tensión (positiva ó negativa). Aunque se observa que la corriente de pérdidas disminuye según transcurre el tiempo, se ha comprobado que los tiempos de espera necesarios en algunos de estos casos para alcanzar el equilibrio son inviables para realizar las medidas en un espacio de tiempo que resulte práctico, puesto que se ha esperado hasta 15-20 min sin que la medida varíe sustancialmente. Las Figuras 3.26(a)-(b) muestran las curvas C-V tomadas desde acumulación de una estructura con un aislante con pérdidas y las de uno sin pérdidas, respectivamente. Se observa cómo en la del aislante con pérdidas la capacidad cuasiestática alcanza valores muy bajos en acumulación y altos en inversión, tal y como se predice para medidas tomadas fuera del equilibrio.[86]

Los barridos en tensión para obtener las curvas C-V se han realizado en un margen suficiente para poder medir la capacidad del aislante con precisión (imprescindible para calcular la carga en el aislante) y para alcanzar la capacidad en fuerte inversión (necesaria para la estimación del dopado del semiconductor que hace el programa). La tensión de acumulación ha sido elegida de manera que la capacidad apareciera plana en un margen de tensiones apreciable y sin que la corriente de pérdidas a través de la estructura fuera tan grande que saturase el medidor.

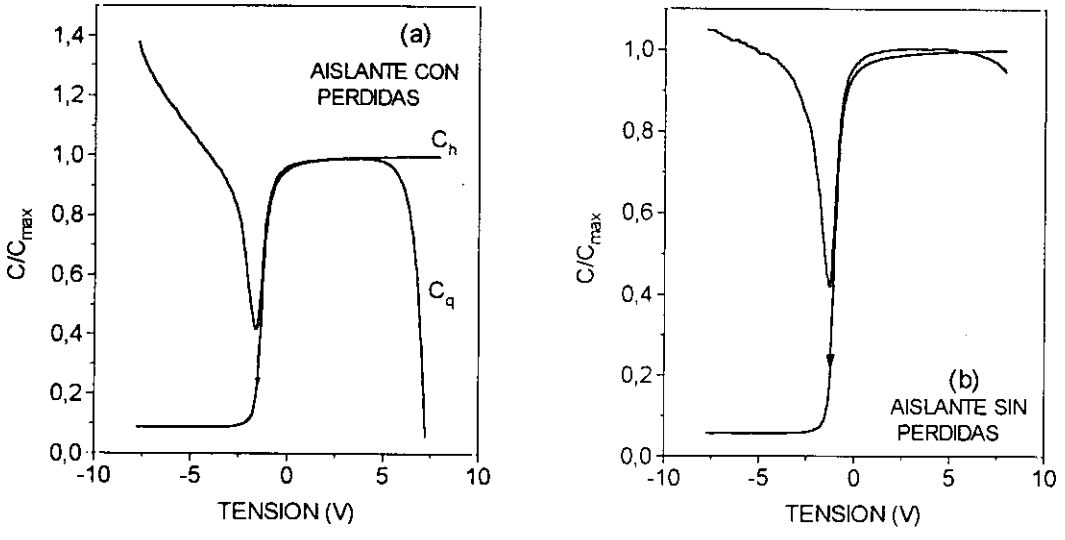



**Figura 3.26**: (a) Curva C-V medida desde acumulación sobre una estructura Al/$SiN_X$:H/Si fabricada con un aislante con pérdidas. (b) Idem para una estructura Al/$SiN_X$:H/Si fabricada con una aislante sin pérdidas.

En el caso de las estructuras fabricadas sobre Si, no se ha tenido este último problema, y los barridos efectuados entre +8V y -8V han sido suficientes para obtener una curva C-V de alta frecuencia con precisión. En el caso del InP, los barridos se han limitado al intervalo (+5,-5V), rango de tensiones en el que se alcanza perfectamente la fuerte inversión pero que en algunos casos no es capaz de llegar a la acumulación.

El procedimiento de medida empleado en este trabajo sigue las indicaciones de Lau, Fonash y Kanicki para la caracterización con fiabilidad del sistema Al/$SiN_X$:H/Si, teniendo en cuenta que el $SiN_X$:H es un aislante cuyo comportamiento eléctrico está dominado por las trampas presentes en él.[50] Así, estos autores aconsejan emplear barridos de tensión simétricos, y que las características del dispositivo sean calculadas de la primera curva tomada para cada electrodo.

En cuanto a la primera observación, la Figura 3.27(a) muestra la curva C-V a alta frecuencia de una de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas en este trabajo medida en el margen de tensiones (+4,-8)V junto con la medida para la misma estructura en el margen de tensiones (+8,-8)V. Como se puede observar, la tensión de bandas planas es mayor, en valor absoluto, en la tomada en el intervalo (+4,-8)V lo que provoca que la tomada en el intervalo (+8,-8)V esté situada en valores más positivos de la tensión, pero con una diferencia tan solo de 0.2 V, lo que entra dentro del error experimental que se tiene en el cálculo de la tensión de bandas planas. La Figura 3.27(b) muestra la distribución energética de estados interfaciales en el gap del semiconductor calculada a partir de las dos medidas y de las curvas cuasiestáticas correspondientes. Como se vé, en ambos casos se alcanza practicamente el mismo margen de barrido del nivel de Fermi dentro del gap, aunque con las curvas ligeramente desplazadas una respecto de la otra. Además, la densidad de estados interfaciales es sólo ligeramente menor en el caso del barrido en (+8,-8)V ($8.43 \times 10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$) que en el de (+4,-8)V ($1.13 \times 10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$).

Aunque consideramos que las diferencias observadas entre los resultados obtenidos según una y otra medida son mínimas, todos los resultados que se presentan en este trabajo se han obtenido a partir de barridos de tensión simétricos siguiendo la referencia indicada. La diferencia entre lo indicado por dichos autores y lo aquí observado se puede explicar en términos de las distintas características que presentan las láminas de $SiN_X$:H dependiendo del método de depósito empleado, lo que hace que la densidad de trampas sea muy dependiente de éste y por tanto, también, sus características eléctricas. En cualquier caso, esta diferencia no se ha podido comprobar puesto que el trabajo citado no ofrece el dato de la densidad de trampas en el aislante.

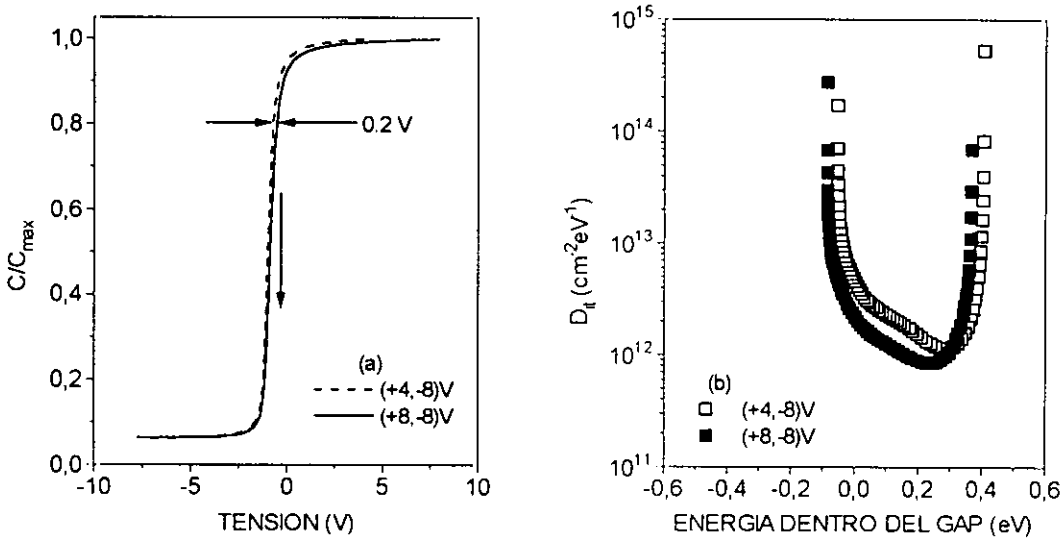



**Figura 3.27**: (a) Curvas C-V a 1 MHz para una misma estructura Al/$SiN_X$:H/Si empleando para la medida un intervalo de tensiones de (+4,-8)V y otro de (+8, -8)V. La curva cuasiestática no se ha incluido por claridad. (b) Idem para la distribución energética de estados interfaciales en el gap del silicio obtenida de las correspondientes curvas. El cero de energías se sitúa en la mitad del gap.

En cuanto a la segunda observación, estos autores indican que el atrapamiento de carga en el $SiN_X$:H puede provocar que dos curvas tomadas sucesivamente sobre un mismo electrodo no dén resultados similares. La Figura 3.28(a) presenta las curvas C-V a alta frecuencia tomadas sucesivamente sobre un mismo electrodo de una de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si analizadas, y la Figura 3.28(b) hace lo mismo con la distribución energética de estados interfaciales en el gap del semiconductor de estas mismas estructuras. Como se vé, existe un pequeño desplazamiento entre las curvas C-V, pero prácticamente despreciable ó dentro del margen de error con el que se calcula la tensión de bandas planas. En cuanto a su efecto sobre la densidad de estados interfaciales, se puede tomar como practicamente nulo, dada la escasa diferencia entre el valor del mínimo obtenido en las distintas curvas, por lo que se considera que el problema mencionado por estos autores no es determinante en el análisis de las estructuras aquí realizado.

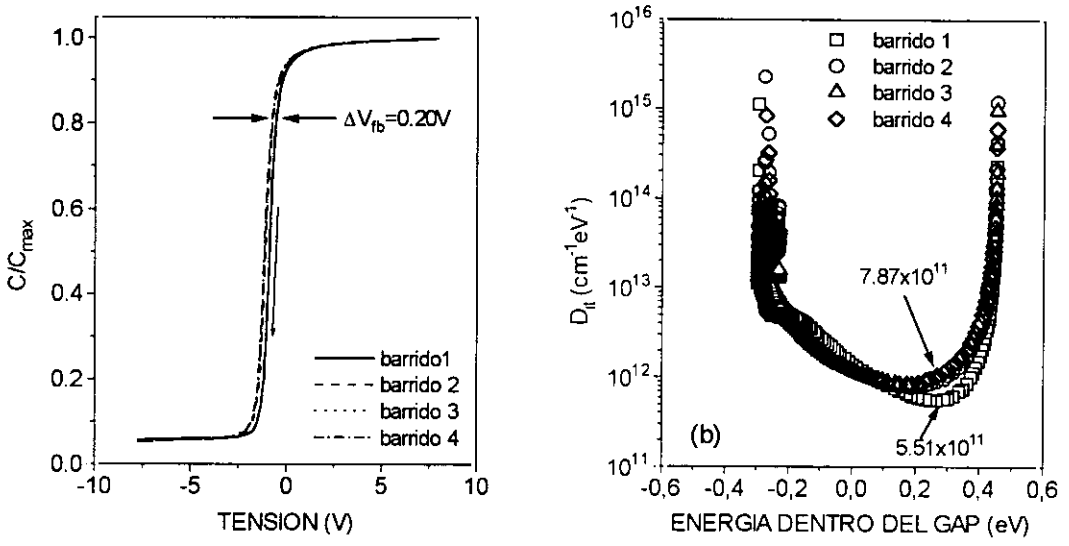



**Figura 3.28**: (a) Curvas C-V a alta frecuencia tomadas secuencialmente sobre un mismo electrodo de una estructura Al/SiN$_X$:H/Si para estudiar el efecto sobre ellas del posible atrapamiento de portadores. El número de la leyenda indica el orden en que se tomaron las curvas. (b) Idem para la distribución energética de estados interfaciales en el gap del silicio calculada a partir de dichas curvas y de sus correspondientes cuasiestáticas. El cero de energías se sitúa en la mitad del gap.

## 3.9 REFERENCIAS

[1] M. L. Forman, J. Opt. Soc. Am. **56**, 978 (1966).

[2] E. Holzenkämpfer, F. W. Richter, J. Stuke y U. Voget-Grote, J. Non-Cryst. Solids **32**, 327 (1979).

[3] T. Makino, J. Electrochem. Soc. **130**, 450 (1983).

[4] W. L. Warren, C. H. Seager, J. Kanicki, M. S. Crowder y E. Sigari, J. Appl. Phys. 77, 5730 (1995).

[5] J. S. McKillop, J. C. Foster y W. M. Holber, Appl. Phys. Lett. **55**, 30 (1989).

[6] N. Sadeghi, T. Nakano, D. J. Trevor y R. A. Gottscho, J. Appl. Phys. **70**, 2552 (1991).

[7] M. L. Lucia, J. L. Hernandez-Rojas, J. Santamaria, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz y F. Sanchez-Quesada, Appl. Phys. Lett. **61**, 231 (1992).

[8] *Dispositivos de heterounión basados en el semiconductor cuaternario Cu(GaIn)Se$_2$*, Tesis doctoral de J. L. Hernandez Fernandez de Rojas, Madrid, junio 1994.

[9] S. S. Chao, J. E. Tyler, Y. Takagi, P. G. Pai, G. Lucovsky, S. Y. Lin, C. K. Wong y M. J. Mantini, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1574 (1986).

[10] G. G. Fountain, S. V. Hattangady, R. A. Rudder, R. J. Markunas, G. Lucovsky, S. S. Kim y D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 576 (1989).

[11] G. Lucovsky, S. Y. Lin, P. D. Richard, S. S. Chao, Y. Takagi, P. Pai, J. E. Keem y J. E. Tyler, J. Non-Cryst. Solids **75**, 429 (1985).

[12] S. S. Kim, D. J. Stephens, G. Lucovsky, G. G. Fountain y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2039 (1990).

[13] Principal Auger Electron Energies, Physical Electronics (1995).

[14] L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach y R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2ª edic., Physical Electronics Industries, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN 1976.

[15] A. Joshi, L. E. Davis y P. W. Palmberg, Methods of Surface Analysis, ed. A. W. Czanderna, Elsevier Publications, Amsterdam 1975.

[16] J. N. Hodgson, Optical Absorption and Dispersion in Solids, Butler&Tanner, Londres (1970).

[17] H. Ibach y H. Lüth, Solid State Physics, Springer-Verlag, Berlin (1993).

[18] D. V. Tsu, G. Lucovsky y M. J. Mantini, Phys. Rev. V **33**, 7069 (1986).

[19] G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 681 (1986).

[20] G. Lucovsky y D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2231 (1987).

[21] G. Lucovsky y D. V. Tsu, J. Cryst. Growth **86**, 804 (1988).

[22] G. Lucovsky, Solid State Commun. **29**, 571 (1979).

[23] S. Hasegawa, H. Anbutsu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **59**, 365 (1989).

[24] S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **56**, 633 (1987).

[25] W. R. Knolle y J. W. Osenbach, J. Appl. Phys. **58**, 1248 (1985).

[26] G. Lucovsky, R. J. Nemanich y J. C. Knights, Phys. Rev. B **19**, 2064 (1979).

[27] B. R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang, W. H. Ritchie, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 176 (1989).

[28] W. R. Knolle, J. W. Osenbach y A. Ellia, J. Electrochem. Soc. **135**, 1212 (1988).

[29] M. Boudreau, M. Boumerzoug, P. Mascher y P. E. Jessop, Appl. Phys. Lett. **63**, 3014 (1993).

[30] J. Robertson, Phil. Mag. B **69**, 307 (1994).

[31] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **57**, 2211 (1990).

[32] D. V. Tsu y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 480 (1986).

[33] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini, S. S. Chao, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1998 (1987).

[34] W. A. Lanford, H. P. Trautvetter, J. F. Ziegler y J. Keller, Appl. Phys. Lett. **28**, 566 (1976).

[35] W. A. Lanford y M. J. Rand, J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).

[36] A. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen y W. M. v.d. Wijgert, J. Electrochem. Soc. **132**, 893 (1985).

[37] S. V. Hattangady. G. G. Fountain, R. A. Rudder y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 570 (1989).

[38] J. R. Flemish y R. L. Pfeffer, J. Appl. Phys. 74, 3277 (1993).

[39] D. E. Kotecki y J. D. Chapple-Sokol, J. Appl. Phys. **77**, 1284 (1995).

[40] *Modificaciones estructurales en el óxido de silicio térmico inducidas por los procesos tecnológicos en microelectrónica: aplicación de la espectroscopía infrarroja*. Tesis doctoral de Blas Garrido Fernandez, Barcelona, febrero 1993.

[41] P. G. Pai, S. S: Chao, T. Takagi y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 689 (1986).

[42] J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda y E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 153 (1989).

[43] G. Lucovsky, M. J. Mantini, J. K. Srivastava y E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 530 (1987).

[44] G. Lucovsky, J. T. Fitch, D. V. Tsu y S. S. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 1136 (1989).

[45] P. Pan, L. A. Nesbit, R. W. Douse y R. T. Gleason, J. Electrochem. Soc. **132**, 2012 (1985).

[46] T. V. Herak, T. T. Chau, D. J. Thomson, S. R. Mejia, D. A. Buchanan y K. C. Kao, J. Appl. Phys. **65**, 2457 (1989).

[47] T. Matsumoto, Y. Murata y J. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **60**, 1942 (1992).

[48] C. Kittel, Introducción a la fisica del estado sólido, cap. 17, 2ª edic., Ed. Reverté, Barcelona 1981.

[49] W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong y E. H. Poindexter, J. Electrochem. Soc. **139**, 880 (1992).

[50] W. S. Lau, S. J. Fonash y J. Kanicki, J. Appl. Phys. **66**, 2765 (1989).

[51] M. J. Powell, C. van Berkel y J. R. Hughes, Appl. Phys. Lett. **54**, 1323 (1989).

[52] G. N. Parsons, J. H. Souk y J. Batey, J. Appl. Phys. **70**, 1553 (1991).

[53] D. Jousse, J. Kanicki, D. V. Krick y P. M. Lenahan, Appl. Phys. Lett. **52**, 445 (1988).

[54] J. Kanicki y W. L. Warren, J. Non-Cryst. Solids **164&166**, 1055 (1993).

[55] A. Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, J. W. Allen, C. W. Bates Jr., J. Appl. Phys. **61**, 2947 (1987).

[56] J. Robertson, Phil. Mag. B **63**, 47 (1991).

[57] Y. Cross, J. C. Rostaing, J. Peisner, G. Leveque y C. Ance, J. Appl. Phys. **62**, 4538 (1987).

[58] A. J. Lowe, M. J. Powell y S. R. Elliot, J. Appl. Phys. **59**, 1251 (1986).

[59] S. Hasegawa, M. Matuura y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **49**, 1271 (1986).

[60] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **58**, 741 (1991).

[61] A. D. Stewart y D. I. Jones, Phil. Mag. B **57**, 431 (1988).

[62] E. A. Davis, N. Piggins y S. C. Bayliss, J. Phys. C **20**, 4415 (1987).

[63] S. H. Wemple, Phys. Rev. B **7**, 3767 (1973).

[64] O. S. Heavens, Optical properties of thin solid films, Dover Publications, NY 1965.

[65] E. Elizalde, J. M. Frigerio y J. Rivory, Appl. Optics **5**, 41 (1989).

[66] Y. Aparna, P. S. Reddy, B. Srinivasulu Naidu y P. Jayarama Reddy, Semicond. Sci. Technol. **6**, 1147 (1991).

[67] J. L. Hernandez-Rojas, M. L. Lucia, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, J. Santamaria y F. Sanchez Quesada, Appl. Optics **31**, 1606 (1992).

[68] S. M. Sze, J. Appl. Phys. **38**, 2951 (1967).

[69] A. K. Sinha y T. E. Smith, J. Appl. Phys. **49**, 2756 (1978).

[70] M. Maeda y Y. Arita, J. Appl. Phys. **53**, 6852 (1982).

[71] J. M. Albella y J. M. Martinez Duart, Física de Dieléctricos, cap. 8, Ed. Marcombo, Barcelona 1994.

[72] S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara y H. Abe, J. Appl. Phys. **51**, 5470 (1980).

[73] P. Boher, M. Renaud, L. J. Van Ijzendoorn, J. Barrier y Y. Hily, J. Appl. Phys. **63**, 1464 (1988).

[74] J. W. Osenbach y W. R. Knolle, J. Appl. Phys. **60**, 1408 (1986).

[75] C. H. Ling, C. Y. Kwok y K. Prasad, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1874 (1987).

[76] P. C. Arnett y D. J. DiMaria, J. Appl. Phys. **47**, 2092 (1976).

[77] C. M. Svensson, J. Appl. Phys. **48**, 329 (1977).

[78] S. Fujita, M. Nishimara, W. L. Hoi y A. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 917 (1981).

[79] S. M. Hu, D. R. Kerr y L. V. Gregor, Appl. Phys. Lett. **10**, 97 (1967).

[80] P. C. Arnett y D. J. DiMaria, Appl. Phys. Lett. **27**, 34 (1975).

[81] G. N. Parsons, J. H. Souk y J. Batey, J. Appl. Phys. **70**, 1553 (1991).

[82] J. Batey y E. Tierney, J. Appl. Phys. **60**, 3136 (1986).

[83] H. Dun, P. Pan, F. R. White y R. W: Douse, J. Electrochem. Soc. **128**, 1555 (1981).

[84] R. Coelho, Physics of Dielectrics, cap. 12, Elsevier Publications, Amsterdam 1979.

[85] T. A. Brooks y D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **135**, 3086 (1988).

[86] E. H. Nicollian y J. R. Brews, MOS Physics and Technology, Wiley & Sons, New York 1982.

[87] B. E. Deal, P. J. Fleming y P. L. Castro, J. Electrochem. Soc. **115**, 300 (1968).

[88] D. Fritzsche, Elec. Lett. **14**, 51 (1978).

[89] J. I. Lee, K. N. Kang, J. A. Baglio, H. J. Lim y H. L. Park, J. Mater. Sci. Lett. **10**, 1043 (1991).

[90] H. Hasegawa y T. Sawada, Thin Solid Films **103**, 119 (1983).

[91] K. Hattori y Y. Torii, J. Appl. Phys. **69**, 3130 (1991).

[92] D. Landheer, Z. H. Lu, J. M. Baribeau, L. J. Huang y W. M. Lau, J. Electron. Mater. **23**, 943 (1994).

[93] C. W. Wilmsen, Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces, Plenum Press, New York (1985).

[94] Manual de operaciones del Model82 Simultaneous C-V measurements

[95] C. N. Berglund, IEEE Trans. Electron. Devices **ED-13**, 701 (1966).

# CAPITULO 4

# *INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE DEPOSITO SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE LAS LAMINAS*

# 4.1 INTRODUCCION

De lo examinado en la literatura, se puede decir que los primeros trabajos publicados sobre depósito de $SiN_X$:H y $SiO_X$ por la técnica ECR-CVD tuvieron como finalidad fundamental evaluar la potencialidad de esta técnica en comparación con otros métodos ya existentes de depósito por plasma. Estos trabajos se dedicaron, esencialmente, a estudiar las propiedades de las láminas en función de dos parámetros fundamentales, la potencia de microondas y la relación $N_2/SiH_4$ (u $O_2/SiH_4$).[1-2-3] La influencia que la corriente del electroimán pueda tener sobre los procesos de depósito pareció relegada desde el principio a un segundo lugar, y sólo se consideró en aquellos trabajos dedicados al estudio de las características del plasma.[4] Además, aunque algunos analizaron láminas depositadas a temperatura ambiente,[5] lo más habitual es que la temperatura de depósito utilizada fuera mayor, alrededor de 300°C.[6-7] Por otra parte, los trabajos sólo se centraron en láminas de composición próxima a la estequiométrica,[1,6-7] sin estudiar otras posibilidades de la técnica, y se limitaron al estudio de las propiedades de las láminas, sin apenas relacionar éstas con las características propias del método de depósito empleado.

Posiblemente debido a la obtención de buenos resultados en un corto espacio de tiempo, los trabajos posteriores se dedicaron al depósito de láminas empleando como parámetros aquellos típicos de fuentes rf, como son la relación de flujos $N_2/SiH_4$ ($O_2/SiH_4$) y la potencia aplicada.[8-9-10] La influencia que tienen sobre las propiedades de las láminas elementos propios de la técnica, como pueden ser la geometría y tamaño de la fuente de plasma, fué relegada a un segundo término. Sin embargo, si se analizan los trabajos publicados, es fácil deducir que las características de la fuente de plasma empleada tienen gran importancia sobre las propiedades de las láminas obtenidas, y que determina, de manera definitiva, el margen más adecuado de operación del sistema para el depósito de láminas de buena calidad.[11-12] El no atender a parámetros básicos de la técnica como los indicados, es la causa fundamental de que, hasta hace muy pocos años, los resultados obtenidos con ella respondieran más al método de prueba y error, que no a la comprensión de la técnica de depósito, independientemente de los buenos resultados obtenidos. Para poder comparar unos resultados con otros, hacerlos coherentes con la fuente de plasma utilizada, y poder optimizar las características de los sistemas que dan lugar a láminas de buena calidad en un amplio rango de condiciones de depósito, es necesario un estudio cuidadoso de cómo cada una de las variables influye en las propiedades de las láminas, y de cómo su influencia está determinada por el diseño de la fuente de plasma en cada caso concreto.

Por otra parte, los resultados obtenidos inicialmente parecían indicar la existencia de problemas asociados a esta técnica. Aunque desde un principio ésta demostró ser capaz de conseguir láminas de buena calidad en condiciones de depósito que en muchos casos aventajaban a las técnicas de plasma rf para ciertas aplicaciones (la temperatura de depósito en especial), uno de los problemas más mencionados en buen número de ellos es la presencia de oxígeno en láminas de $SiN_x$:H bajo ciertas condiciones de depósito.[7,13-14] Los trabajos que mencionan tal problema no se ocupan de investigar el origen del oxígeno, que por defecto es atribuido a factores de carácter general, como son malas condiciones de vacío previas al depósito,[7] ó trazas de oxígeno ó vapor de agua no evacuadas antes del mismo.[13] Otros grupos dan una justificación al mismo más directamente relacionada con la técnica ECR-CVD, como es la pulverización de las paredes de la cámara que contiene la descarga, pero no ofrecen datos que lo justifiquen ó que determinen las condiciones que lo producen.[14] El único trabajo que analiza detalladamente el problema es el realizado por Gorbatkin y Berry, aunque éste está dedicado al estudio del plasma y no de las láminas con él depositadas.[15] Dicho trabajo explica el recubrimiento de carácter metálico encontrado en la ventana de microondas y en distintos testigos de prueba introducidos en la fuente de plasma como consecuencia de la pulverización de las paredes metálicas de la cámara que contiene la descarga. El efecto de dicha pulverización sobre las láminas depositadas no se aborda en el trabajo, así como en ningún otro de los mencionados.

Este capítulo se dedica a estudiar en profundidad la dependencia de las características de las láminas depositadas con los parámetros de depósito empleados. Tal estudio tiene dos objetivos fundamentales. Por una parte, realizar un análisis de la técnica de depósito ECR-CVD que contribuya a su comprensión. Por otra, establecer una relación precisa entre condiciones de depósito y composición de las láminas, para, una vez establecida ésta, estudiar las características de las láminas únicamente en función de su composición, lo que se hará en el próximo capítulo. Con este capítulo no se pretende, por tanto, hacer un estudio en profundidad de las láminas, sino, a partir de un primer análisis de sus características, estudiar el funcionamiento de cada una de las fuentes y su relación con las láminas obtenidas. El capítulo está dividido en cuatro apartados, cada uno abordando distintos aspectos relacionados con la introducción anteriormente ofrecida.

En el segundo apartado, se analiza la simetría y uniformidad de los depósitos, como paso previo necesario a garantizar la fiabilidad y reproducibilidad del sistema en cuanto a estos aspectos. Este apartado permitirá determinar los parámetros que influyen en dicha uniformidad y que luego se han mantenido fijos en el depósito de las láminas.

El apartado 4.3 es el dedicado a establecer la relación condiciones de trabajo-propiedades de las láminas de $SiN_x$:H. En él se analizan las propiedades de las láminas depositadas con las fuentes de plasma empleadas, la Compacta y la AX4500. El apartado

4.4 es similar al anterior, pero abordando el caso de las láminas de $SiO_X$, que sólo han sido depositadas utilizando la fuente AX4500. En ambos, se determinan de forma precisa las condiciones de depósito que provocan cada tipo de lámina de las obtenidas, y se concretan aquellas en las que se obtienen láminas con propiedades próximas a las estequiométricas. En el caso de las láminas de $SiN_X$:H, se estudian primero las condiciones de trabajo de la fuente Compacta, para luego compararlas con las de la fuente AX4500. El análisis en profundidad de las propiedades de las láminas obtenidas con cada una de las fuentes, la comparación del funcionamiento de ambas, y la comparación con otros resultados previamente aparecidos en la literatura, permite un detallado análisis de la técnica de depósito empleada en este trabajo, tanto en el caso del $SiN_X$:H como en el del $SiO_X$. Ambos apartados incluyen, además, el análisis óptico de las descargas creadas con ambas fuentes.

Además de ésto, el apartado 4.3 analiza el problema de la presencia de oxígeno en las láminas de $SiN_X$:H. En él se estudian las condiciones de depósito que provocan la incorporación de oxígeno a la lámina y se determina la fuente del mismo.

## 4.2 SIMETRIA Y UNIFORMIDAD DE LOS DEPÓSITOS

Las primeras pruebas realizadas con las fuentes de plasma se dirigen a comprobar si, efectivamente, la simetría cilíndrica del sistema completo se conserva en los depósitos de las láminas, y a analizar, en primer término, la uniformidad de su espesor. Para ello, se utilizan obleas de silicio tanto de 2" como de 3" de diámetro. En la literatura, y según nuestros datos, ningún trabajo recoge los parámetros que influyen en la uniformidad de los depósitos. En principio, por el análisis de las características del plasma que se puede encontrar en numerosos trabajos, se deduce que ésta debe ser bastante dependiente de la corriente del electroimán, puesto que es esta variable la que determina la configuración del campo magnético.[4,16-17]

Con respecto a la fuente Compacta, que fué la primera utilizada, se parte de condiciones estándar de potencia de microondas, presión, relación de flujos $N_2/SiH_4$, y distancia portasustratos-salida de la fuente de plasma. Éstas son, respectivamente, 200 W, 2 mTorr, 2.5, y 10 cm. En cuanto a la corriente del electroimán, ésta se ajusta al valor necesario para minimizar la potencia reflejada hasta el valor de 7-8 W, que ha sido siempre el mínimo conseguido. Esta corriente es de 20.5 A.

La Ilustración 4.1 muestra una de las láminas obtenidas en estas condiciones sobre una oblea de Si de 2". Los distintos colores observados en ella corresponden a distintos valores del espesor, y se producen por los fenómenos de interferencia de la luz en el sistema lámina/sustrato. El espesor correspondiente a cada uno de los colores puede ser deducido a través de las expresiones de los máximos de interferencia. Lo que en primer lugar se deduce

de la ilustración es que los depósitos son marcadamente asimétricos, puesto que las distintas franjas de color no aparecen distribuidas de forma radial entorno al centro de la oblea, sino desplazadas hacia uno de sus bordes. Además, y estableciendo el espesor de la forma aproximada que se ha explicado, se comprueba que su máximo no está situado en el centro de la oblea, sino que se encuentra en una zona de la periferia. Aparte del problema de la asimetría detectado en estas condiciones de trabajo, los resultados son altamente irreproducibles, puesto que las distintas franjas de color observadas aparecen distribuidas de forma diferente para ciclos de trabajo efectuados en iguales condiciones.

Dada la importancia que la configuración de campo magnético tiene en el proceso de absorción de las microondas y en la uniformidad de los depósitos a través de la distribución de las líneas de flujo magnético (ver capítulo 2), el primer parámetro que se modifica con el propósito de conseguir depósitos simétricos es la corriente del electroimán, entre 15 A y 25 A, que es su máximo. Con el fin de cuantificar de manera más precisa las diferencias en el espesor de la lámina sobre toda la superficie de la oblea, se mide su espesor con un perfilómetro Sloan-Dektak en anillos concéntricos separados por 0.5 cm, y definidos sobre la lámina por litografía.

La Tabla 4.I lista las variaciones de espesor para algunas de las corrientes empleadas. Se indican los valores máximo y mínimo del espesor (t) y la diferencia relativa entre los dos valores calculada sobre el espesor máximo ($\sigma=[t_{máximo}-t_{mínimo}]/t_{máximo}$). Para cualquiera de las condiciones, la posición del máximo vuelve a no corresponder al centro de la oblea, y además, como se puede comprobar en la tabla, las diferencias punto a punto en el espesor de la lámina resultan ser más marcadas cuanto más se aleja la corriente, bien por arriba ó bien por abajo, del valor de 20.5 A utilizado inicialmente.

| I (A) | $t_{máxima}$ (Å) | $t_{mínima}$ (Å) | $\sigma$ |
|---|---|---|---|
| 15 | 6500 | 4600 | 0.29 |
| 17 | 5300 | 4500 | 0.15 |
| 20.5 | 2200 | 1900 | 0.14 |
| 23 | 2100 | 1300 | 0.38 |

**Tabla 4.I**: Espesores máximo y mínimo y variaciones relativas de espesor medidas en láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta a distintas corrientes del electroimán sobre obleas de Si de 3". Los resultados obtenidos a 25 A son similares a los obtenidos a 23 A, de manera que no se indican.

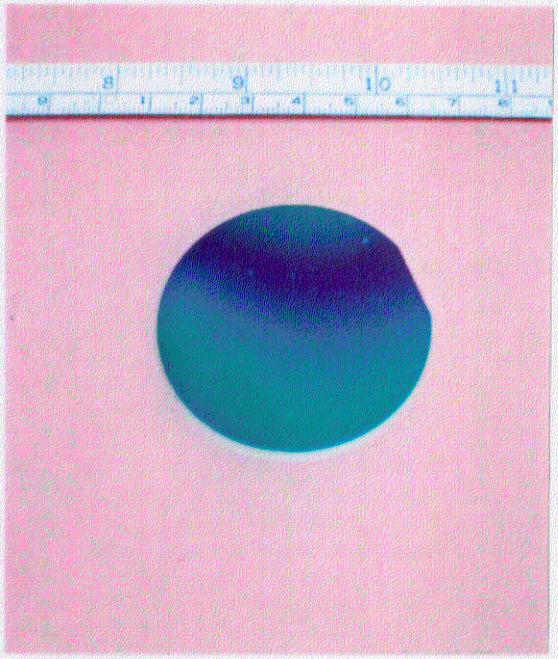


**Ilustración 4.1**: Lámina obtenida en condiciones de trabajo de la fuente Compacta que provocan un depósito no uniforme y asimétrico, como se puede comprobar por las franjas de color aparecidas en la lámina y desplazadas hacia uno de los bordes.

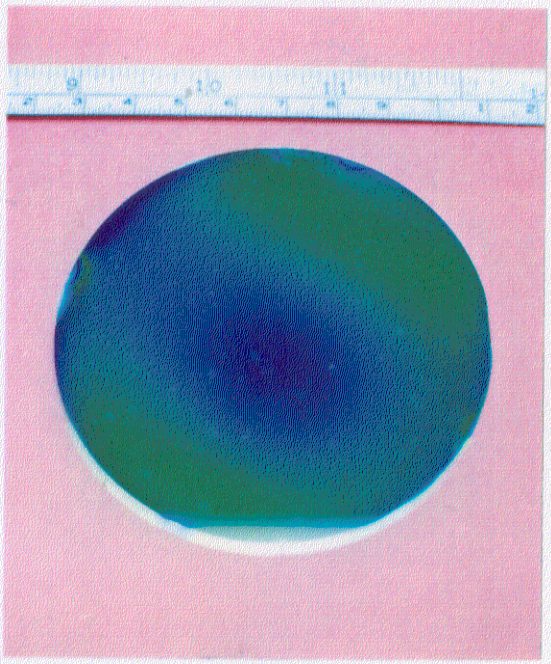
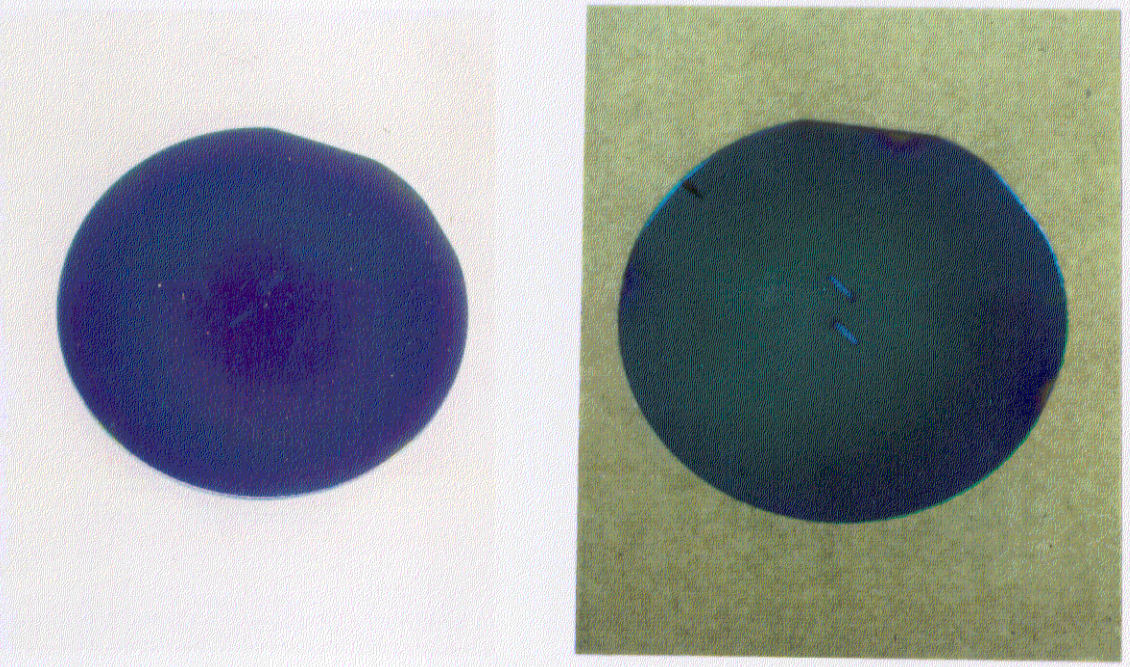


**Ilustración 4.2**: Lámina de $SiN_X$:H sobre una oblea de Si de 3" depositada a 0.6 mTorr con la fuente Compacta (I=20.5 A, distancia portasustratos-fuente: 10 cm, potencia:200 W, **R**=2.5). El espesor máximo aparece situado en el centro de la oblea.



(a) 8 cm (b) 14 cm

**Ilustración 4.3**: Láminas de $SiN_X$:H depositadas sobre obleas de Si de 3" de diámetro a una distancia portasustratos-fuente de plasma de 8 cm (a) y 14 cm (b) con la fuente Compacta. El resto de las condiciones de trabajo son 0.6 mTorr, 20.5 A, 200 W, **R**=2.5.

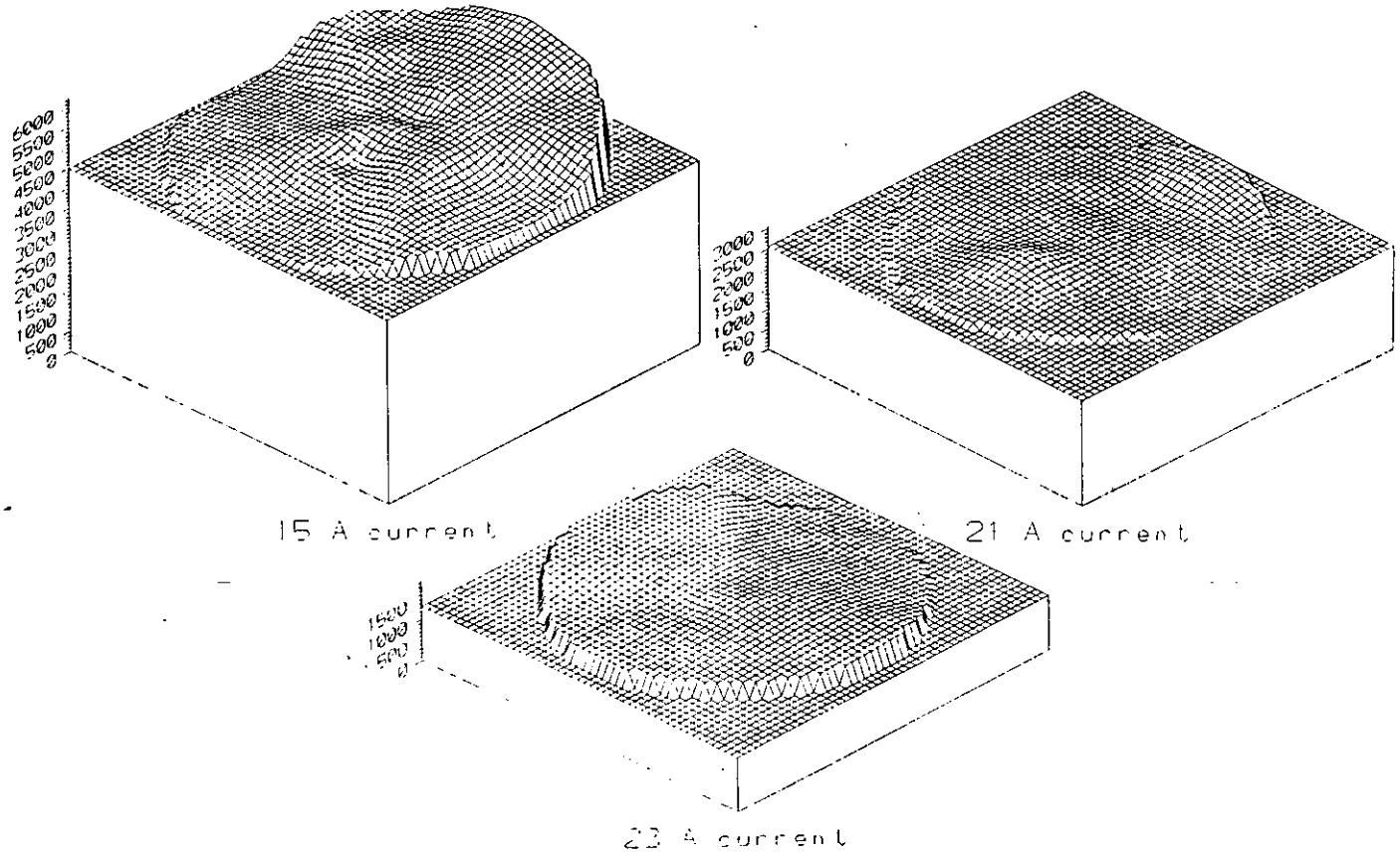



**Figura 4.1**: Mapas de espesor de láminas de $SiN_X$:H depositadas sobre obleas de silicio de 3" con la fuente Compacta para distintas corrientes del electroimán: 15 A, 21 A y 23 A. Las unidades del eje y son Å.

La Figura 4.1 presenta los mapas de espesor de algunas de las láminas obtenidas en las condiciones indicadas en la tabla 4.I. Como se puede observar, la asimetría en el depósito es claramente visible en todos los casos, de manera que el hecho de variar la corriente del electroimán no provoca la obtención de depósitos más simétricos, sino todo lo contrario: parece que la asimetría se acentúa cuando la corriente se aleja del valor 20.5 A. Señalar, por último, que el espesor determinado con el perfilómetro midiendo en los distintos anillos definidos está de acuerdo con el determinado a partir de las franjas interferenciales dentro del error de medida del aparato (en torno al 10%).

El siguiente paso para intentar conseguir depósitos simétricos y uniformes es, utilizando la corriente del electroimán que resulta ser la más adecuada (20.5 A), variar el otro parámetro que parece tener mayor influencia en el acoplamiento entre el campo de microondas y el plasma, i.e., la presión de depósito, entre 2.0 y 0.4 mTorr. Debido a que el espesor calculado a partir de los máximos de interferencia del sistema lámina/sustrato está en buen acuerdo con el medido utilizando el perfilómetro, se determina, llegados a este punto, evaluar la simetría de los depósitos y las diferencias de espesor entre las distintas zonas de la oblea guiándonos por el espesor deducido de los diferentes colores de la lámina. Además, se emplean dos testigos colocados sobre la oblea previamente al depósito de la

lámina, uno sobre el centro y otro a una distancia aproximada de 1.5-2.0 cm, para medir después sobre ellos el espesor en esa zona usando el perfilómetro.

El resultado de variar la presión de depósito entre 2.0 y 0.6 mTorr es que las franjas de color descritas se desplazan desde un borde hasta el centro de la lámina a medida que la presión disminuye, de manera que, a 0.6 mTorr, el anillo de color correspondiente al espesor máximo aparece situado en dicho centro. Las Ilustración 4.2 muestra una lámina de $SiN_X$:H sobre una oblea de silicio depositada a 0.6 mTorr, en la que se aprecia el anillo situado en el centro de la oblea. Cuando la presión se reduce aún más, a 0.4 mTorr, el máximo se aleja del centro en sentido contrario al que se acercó. Se concluye, pues, que la simetría radial en los depósitos se consigue sólo trabajando a una presión tan baja como son 0.6 mTorr, y que la configuración de campo magnético empleada es poco determinante sobre ésta. Los resultados a esta presión son, además, completamente reproducibles. Por otra parte, se observa también que ni la relación de flujos $N_2/SiH_4$ ni la potencia de microondas tienen influencia sobre la uniformidad, una vez que la presión se fija a 0.6 mTorr.

Como explicamos en la sección dedicada a la descripción de las fuentes empleadas en el trabajo, la configuración divergente de las líneas de campo magnético hace que, en un punto de la cámara de depósito situado a una distancia **z** de la fuente, la variación de la intensidad del campo magnético sobre una superficie dada es menor cuanto mayor es **z**, lo que debe traducirse en una mayor uniformidad. En consecuencia, el tercer parámetro variado con el propósito de aumentar la uniformidad del espesor, es la distancia portasustratos-salida de la fuente de plasma (entiendo por esta última el extremo de la fuente de plasma rasante con la tapa superior de la cámara de depósito), para lo cual se efectuaron depósitos a distintos valores de esta distancia (8-14 cm). Las Ilustraciones 4.3(a)-(b) muestran dos láminas de $SiN_X$:H depositadas sobre obleas de 3" con el portasustratos situado a 8 y 14 cm, respectivamente, de la boca de la fuente de plasma. En la primera, se observan distintos anillos de colores situados concéntricamente alrededor del centro de la oblea, cada uno correspondiendo a un espesor. En la segunda, sin embargo, los anillos desaparecen, y toda la lámina presenta un solo color, indicando un depósito de espesor más uniforme. De hecho, medidas de elipsometría indican que la uniformidad de la lámina depositada a 0.6 mTorr, 14 cm y 20.5 A sobre una oblea de silicio de 3" de diámetro es del 95% (3065 Å en el centro de la oblea y 2920 Å en un borde). Estos han sido los valores de dichos parámetros utilizados en el estudio de las características de las láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta.

Con la fuente AX4500 sólo se ha analizado la uniformidad del espesor de la lámina en función de dos parámetros, la presión y la corriente del electroimán. La distancia portasustratos-fuente del plasma que se utiliza siempre para el depósito de las láminas con esta fuente es 14 cm. En primer lugar, decir que con ella nunca se encuentran problemas de simetría, y todos los depósitos efectuados guardan la simetría radial esperada.

En cuanto a la uniformidad, y contrariamente a lo observado en la fuente Compacta, el parámetro que más influye sobre ella es la corriente del electroimán. Así, por ejemplo, las láminas depositadas a 0.6 mTorr, 200 W y **R**=9 tienen un espesor cuya uniformidad coincide con la conseguida con la fuente Compacta, en torno al 95% sobre obleas de igual tamaño, cuando la corriente es de 17.7 A. Por el contrario, cuando la corriente es de 18.6 A, anillos de colores correspondientes a distintos espesores aparecen en la lámina. Lo mismo ocurre en las condiciones de 0.6 mTorr, 50 W y **R**=9 cuando la corriente es de 16.8 A (lámina uniforme) ó de 17.7 A (anillos en la lámina). La diferente influencia que la corriente del electroimán tiene sobre la uniformidad de las láminas en ambas fuentes está de acuerdo con el distinto comportamiento de las mismas respecto de este parámetro. Ya hemos comentado (capítulo 2), que mientras que el valor de la corriente del electroimán que minimiza la potencia reflejada es independiente del resto de las condiciones de trabajo en la fuente Compacta (20.5 A), no ocurre lo mismo en la fuente AX4500, para la que hay que ajustar dicho valor para cada una de las condiciones empleadas.

En cuanto a la presión, y una vez determinada la corriente adecuada para obtener depósitos uniformes en función de la potencia y la relación de flujos **R**, ésta no tiene ninguna influencia sobre la uniformidad, que se mantiene en toda la oblea en torno al 95% en el margen de presiones 0.6-4.0 mTorr estudiado.

Por último, sólo comentar que los resultados de uniformidad obtenidos con las láminas de $SiO_X$ presentan una dependencia con los parámetros de depósito similar a la del $SiN_X$:H. Como en el caso de éste, se observa que variaciones mínimas en la corriente tienen una fuerte influencia sobre la uniformidad de las láminas, de manera que es necesario controlar la primera muy bien para obtener depósitos completamente uniformes sobre obleas de 2" de diámetro.

No podemos dar una razón concreta a la que se deban los problemas de simetría aparecidos en la fuente Compacta. La casa comercial suministradora de la fuente tampoco ha sabido darnos una explicación certera. Lo que parece claro es que dichos problemas deben estar muy relacionados con la dificultad de trabajar en diámetros inferiores al tamaño crítico adecuado para la propagación de las microondas, pues se resuelven al emplear una fuente sólo ligeramente mayor, en la que este diámetro ha sido superado (ver cap. 2). La influencia que ello tiene en el modo de absorción de las microondas, aunque no afecte directamente a la potencia reflejada, que es similar en las dos fuentes, parece determinante a

la hora de conseguir una simetría completa del proceso y una adecuada uniformidad. Por otra parte, tal uniformidad es similar en ambas fuentes cuando se eligen los parámetros adecuados en cada una de ellas.

## 4.3 RELACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO Y LAS PROPIEDADES DE LAS LÁMINAS DE $SiN_x$:H

En este apartado se analiza la influencia que dos parámetros fundamentales, uno que afecta a la fuente de plasma directamente, la potencia de microondas, y otro que lo hace al depósito en sí mismo, la relación de flujos **R**, tienen sobre las propiedades de las láminas. Se analiza también la influencia que sobre las mismas tiene la temperatura del sustrato. Los resultados descritos en el apartado anterior justifican que la utilización de la corriente del electroimán como parámetro de depósito quede limitada a ajustar de forma eficiente las microondas a la descarga, y a conseguir la mayor uniformidad posible en los depósitos, sin estudiar con ella la variación de las propiedades de la lámina. En el análisis considerado en este apartado la potencia de microondas se varía entre 50 W y 200 W, y **R** entre 1.6 y 9. La temperatura de depósito lo hace entre temperatura ambiente y 200°C, y la presión se mantiene constante a 0.6 mTorr. El portasustratos se encuentra a potencial flotante con respecto a las paredes de la cámara, por lo que alcanzará el potencial de autopolarización determinado por la llegada a él de electrones dentro del plasma.

### 4.3.1 Modos de operación de la fuente Compact-ECR

La Figura 4.2 presenta la variación de la razón [N]/[Si] en las láminas en función de la relación de flujos **R** para las distintas potencias empleadas en el depósito. En este primer subapartado, la temperatura del sustrato es siempre temperatura ambiente. El primer hecho de la figura que queremos destacar es el amplio rango de composiciones obtenido para las láminas, en las que la estequiometría **x** ó razón [N]/[Si] varía desde 0.27 a 1.38. En segundo lugar, la figura indica una muy distinta variación de x con **R** dependiendo de los rangos de potencia utilizados. Así, para potencias que podríamos considerar bajas (50-100W) en relación a la máxima permitida, la relación [N]/[Si] aumenta claramente con **R**, variando en un amplio rango de valores (0.27-1.38). Por el contrario, para valores altos de la potencia (150-200W), el aumento observado es mucho más suave que en el caso anterior, y **x** varía entre 1.00 y 1.38.

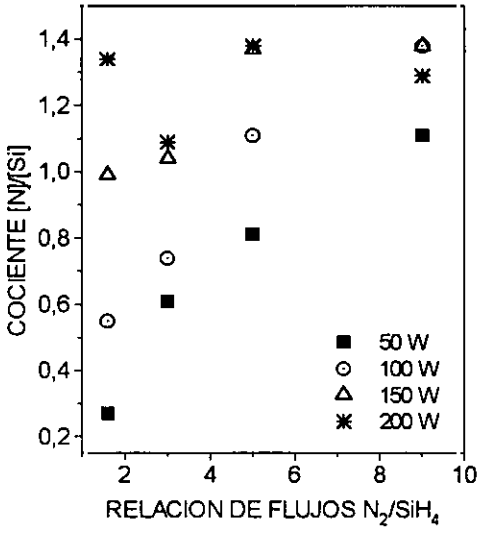



**Figura 4.2**: Razón [N]/[Si] frente a la relación de flujos **R** empleada para depositar láminas de $SiN_X$:H a distintas potencias de microondas. Fuente de plasma: Compac-ECR.

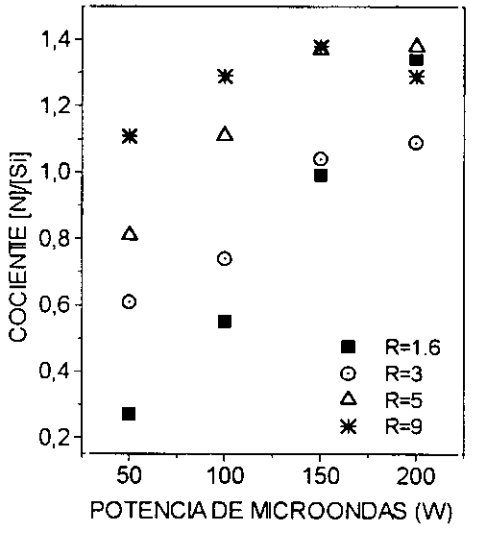



**Figura 4.3**: Razón [N]/[Si] frente a la potencia de microondas empleada para depositar láminas de $SiN_X$:H a distintas **R**. Fuente de plasma: Compac-ECR.

La Figura 4.3 muestra una representación similar a la anterior pero en la que potencia de microondas y **R** se han intercambiado, ésto es, la razón [N]/[Si] se representa en función de la potencia para las distintas relaciones **R** empleadas. Como vemos, el comportamiento explicado anteriormente vuelve a repetirse con tan sólo intercambiar potencia por **R**. Es decir, para relaciones de flujo $N_2/SiH_4$ bajas (1.6-3), **x** varía de forma acusada con la potencia (entre 0.27 y 1.09). Para valores de **R** más altos (7.5-9), la potencia afecta de forma muy ligera al cociente [N]/[Si], que varía entre 1.11 y 1.38. Se observa que el rango de variación de **x** a baja potencia es similar al obtenido a baja **R**, y lo mismo ocurre para alta potencia y elevada relación **R**.

Un comportamiento similar se puede observar para distintas propiedades de las láminas, tanto para el gap óptico $\mathbf{E_g}$ como para el índice de refracción, **n**. Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran, respectivamente, la variación de $\mathbf{E_g}$ y de **n** con **R** para las distintas potencias utilizadas. Los valores de **n** que se presentan en la figura 4.5 son los obtenidos de la ley de dispersión a la longitud de onda correspondiente al láser de He-Ne, 6328Å, que es la longitud de onda a la que habitualmente se mide éste en la literatura. Observamos que a bajas potencias (50-100W), $\mathbf{E_g}$ se vé muy influido por **R**, variando entre 2.0 eV y 4.8 eV, al igual que **n**, que varía entre 1.81 y 2.71. A altas potencias (150-200W), **R** influye muy ligeramente sobre ambos, y $\mathbf{E_g}$ varía entre 3.7 eV y 5.2 eV mientras que **n** lo hace entre 1.67 y 1.82.

Si ahora intercambiamos de nuevo **R** por la potencia, observamos lo mismo que en el caso de **x**. Para valores de **R** bajos (1.6-3), $\mathbf{E_g}$ varía entre 2.0 eV y 5.2 eV, mientras que para valores altos (7.5-9), lo hace entre 3.7 eV y 5.0 eV. Algo similar se observa en el comportamiento del índice de refracción.

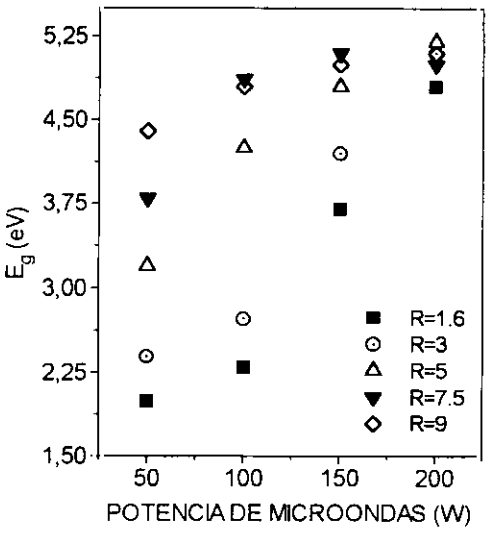



**Figura 4.4**: Valores de $\mathbf{E_g}$ representados en función de la potencia para las distintas relaciones **R** empleadas en el depósito de $SiN_x$:H. Fuente de plasma: Compact-ECR.

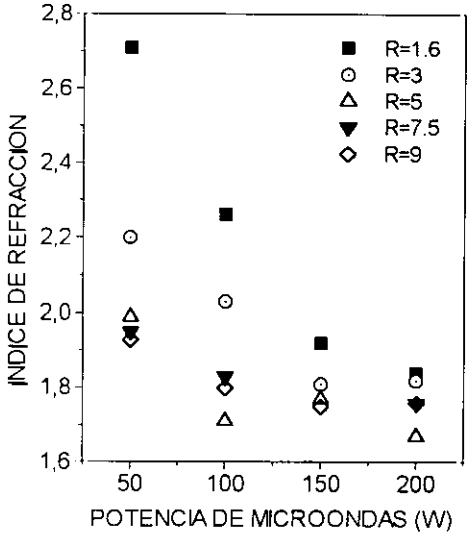



**Figura 4.5**: Valores del índice de refracción a 6328 Å en función de la potencia para las distintas relaciones **R** empleadas en el depósito de $SiN_x$:H. Fuente de plasma: Compact-ECR.

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran, respectivamente, la posición de las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-N y Si-H *stretching* observados en los espectros de infrarrojo en función de la potencia para las distintas **R**. Se puede observar que existe un grupo de láminas, las obtenidas a baja **R** y baja potencia, en las que la posición de los picos de Si-N y Si-H se encuentra por debajo de la considerada adecuada en láminas estequiométricas con poco contenido en H (aquellas depositadas por CVD a alta temperatura, que suelen tener como mucho un 2% at. de H).[18] Para ellas, el Si-N se encuentra alrededor de 820 $cm^{-1}$ y el Si-H alrededor de 2120-2140 $cm^{-1}$. En otro grupo de láminas, aquellas obtenidas a **R** bajas y potencias altas, ó bien a **R** altas y potencias bajas, las posiciones del Si-N y el Si-H se observan alrededor de 840 $cm^{-1}$ y 2180 $cm^{-1}$, respectivamente, valores muy próximos a los correspondientes a láminas estequiométricas depositadas por CVD térmico (830 $cm^{-1}$ y 2160 $cm^{-1}$).[18] El resto de las láminas, depositadas a altas **R** y altas potencias, presentan valores de la posición de estos enlaces desplazados a números de onda por encima de los estequiométricos. Para ellas, el pico Si-N se encuentra aproximadamente a 880 $cm^{-1}$, y el pico Si-H entorno a 2200 $cm^{-1}$.

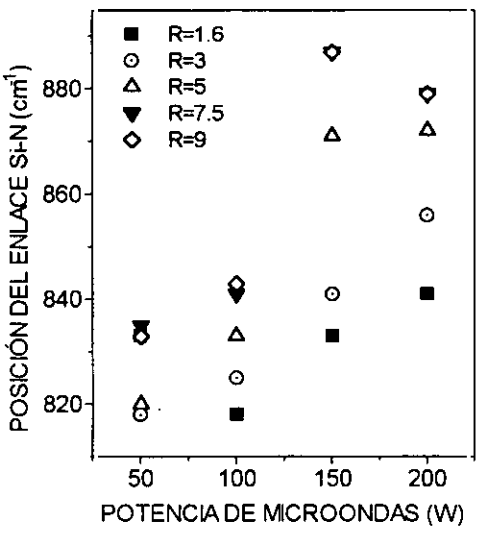



**Figura 4.6**: Posición de la vibración correspondiente al enlace Si-N *stretching* en el espectro de infrarrojos en función de la potencia para las distintas relaciones de flujo **R** utilizadas. Fuente de plasma: Compact-ECR.

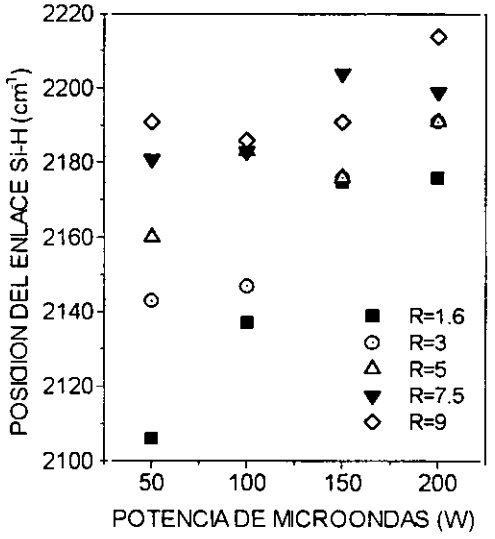



**Figura 4.7**: El pié de figura es similar al de la anterior, esta vez representando la posición de la vibración correspondiente al enlace Si-H *stretching*.

Atendiendo a todos los resultados presentados, las láminas se pueden clasificar en tres tipos diferentes: láminas ricas en Si, láminas con propiedades cercanas a las estequiométricas, y láminas que podrían ser ricas en N ó estar contaminadas con oxígeno.

Las láminas ricas en Si son las que tienen un valor de **x** inferior a 0.90, de acuerdo con los resultados aparecidos en la literatura sobre láminas depositadas por plasmas rf.[19-20-21] Los valores de $\mathbf{E_g}$ y **n** que les corresponden están entre 2.0 eV y 2.7 eV y entre 2.71 y 2.27, respectivamente. Los bajos valores del gap estarían de acuerdo con el comportamiento observado en láminas de $SiN_x$:H depositadas por plasma rf cuando la estequiometría **x** se hace muy pequeña, es decir, cuando el carácter de la lámina es muy similar al del *a*-Si:H, que tiene un gap de 1.9 eV.[22-23] De la misma manera, los altos valores de **n** están de acuerdo con el alto contenido de Si de las láminas, y se aproximan al valor correspondiente al del *a*-Si, 3.7.[22,24] Así mismo, el desplazamiento que se observa a números de onda bajos para las posiciones de los picos Si-N y Si-H está de acuerdo con el mayor contenido de Si de estas láminas con respecto a las depositadas por CVD térmico, debido a la menor longitud del enlace que provoca la mayor electronegatividad del Si comparada con la del N.[25-26]

Las láminas que se podrían considerar más próximas a la estequiometría presentan valores **x** entre 1.00 y 1.29, $\mathbf{E_g}$ entre 3.7 eV y 5.1 eV, e índices de refracción entre 1.80 y 1.93. Los valores de $\mathbf{E_g}$ están de acuerdo con los considerados como válidos para láminas depositadas por plasma con propiedades cercanas a las estequiométricas.[27-28-29] Los valores de **n** son, sin embargo, ligeramente bajos con respecto al valor de las láminas depositadas por CVD térmico, lo que puede ser debido al hidrógeno que estas láminas contienen, cuya cantidad supera a la de aquellas depositadas a alta temperatura.[22] El efecto del hidrógeno sobre las propiedades de las láminas se considerará en el próximo capítulo. En estas láminas, los picos correspondientes a los enlaces Si-N y Si-H *stretching* se encuentran próximos a las posiciones consideradas como estequiométricas.[18,26]

El resto de las láminas presentan valores de **x** por encima del estequiométrico, 1.33, con valores de $\mathbf{E_g}$ alrededor de 5.1 eV y de **n** entre 1.72 y 1.76. Así mismo, a ellas les corresponden valores de las posiciones de los enlaces Si-N y Si-H por encima de los estequiométricos. Las propiedades de estas láminas pueden corresponder, en un principio, a dos tipos distintos de láminas. Por una parte, podrían ser láminas de las consideradas ricas en N, debido al aumento de **x** por encima de 1.33 y de $\mathbf{E_g}$ por encima de 4.7 eV.[29-30] Por otra parte, los bajos valores de **n**, y los altos de las posiciones del Si-N y el Si-H inducirían a pensar en una posible contaminación con oxígeno de las láminas, al estar de acuerdo con los valores publicados para láminas de oxinitruro, en las que la incorporación de oxígeno a la matriz de nitruro provoca el comportamiento observado en las magnitudes mencionadas.[31-32-33] El último apartado de este capítulo explicará que sus propiedades son debidas a la presencia de oxígeno en la matriz de nitruro, y así es como se las describirá a partir de ahora.

Cada tipo de lámina se obtiene en condiciones de depósito muy precisas, determinadas tanto por la potencia de microondas como por la relación de flujos **R**. La forma característica de variación que se ha descrito, con especial detalle en el caso de **x**, $\mathbf{E_g}$ y **n**, indica que ambos parámetros de depósito se pueden considerar equivalentes en cuanto a su influencia sobre las propiedades de las láminas. La equivalencia entre ellos hace que las condiciones de trabajo de la fuente Compacta, atendiendo a las propiedades de las láminas depositadas, se puedan dividir en cuatro tipos diferentes. La Figura 4.8 intenta mostrar gráficamente las diferentes condiciones de trabajo deducidas para la fuente Compacta combinando potencia de microondas y relacion de flujos $N_2/SiH_4$, y la Tabla 4.II esquematiza las propiedades de las láminas obtenidas para cada conjunto de condiciones. Dos de estos tipos de operación han sido designados como modo A (50-100W y **R**=7.5-9) y modo B (150-200W y **R**=1.6-3). Utilizando las condiciones de depósito correpondientes a ambos modos, las láminas obtenidas tienen propiedades cercanas a las estequiométricas.

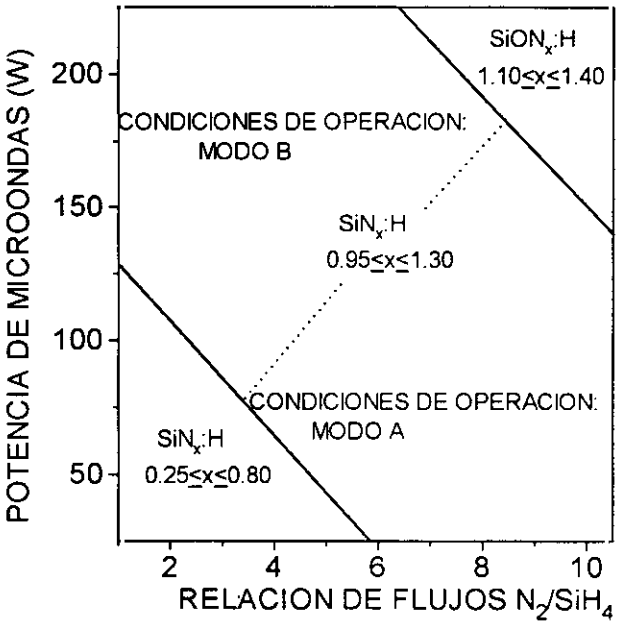



**Figura 4.8**: Condiciones de trabajo de la fuente Compact-ECR definidas en función de la potencia y la relación de flujos utilizada para el depósito de $SiN_X$:H.

Fuera de estos modos, las propiedades de las láminas se alejan de las estequiométricas, bien por un exceso de Si ó por una incorporación de O. En codiciones que combinan baja potencia (50-100W) y baja **R** (1.6-3), las láminas obtenidas son ricas en Si. En combinaciones que emplean altas potencias (150-200W) y altos valores de **R** (7.5-9), las láminas contienen O.

| | **n** | **$E_g$** (eV) | relación [N]/[Si] | posición Si-N ($cm^{-1}$) | posición Si-H ($cm^{-1}$) | FWHM Si-N ($cm^{-1}$) | FWHM Si-H ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MODO A (1) | 1.80-1.93 | 3.8-4.9 | 1.11-1.29 | 825-841 | 2191 | 206 | 120-135 |
| MODO B (2) | 1.81-1.84 | 3.7-5.1 | 0.99-1.34 | 831-856 | 2176-2191 | 207 | 111-141 |
| RICAS EN Si (3) | 2.21-2.71 | 2.0-2.7 | 0.27-0.74 | 818-825 | 2106-2137 | 220 | 156 |
| CON O (4) | 1.72-1.76 | 5.1 | 1.38 | 879-887 | 2214-2191 | 226 | 99 |

**Tabla 4.II**: Láminas de $SiN_X$:H agrupadas según las condiciones de potencia y relación de flujos **R** en las que se obtienen: (1) Modo A: 50-100 W y **R**=7.5-9; (2) Modo B: 150-200 W y **R**= 1.6-3; (3) Láminas ricas en Si: 50-100 W y **R**=1.6-3; (4) Láminas que contienen oxígeno: 150-200 W y **R**=7.5-9

Si consideramos los distintos trabajos existentes en la literatura sobre depósito de $SiN_X$:H por técnicas de plasma se observa que la estrecha relación entre potencia y relación de flujos empleados es sólo propia de sistemas ECR, pero, más concretamente, de sistemas ECR de un tamaño similar al utilizado en este caso.[5,11,34]

En efecto, la variación de las propiedades de las láminas con la relación **R** es similar a la que se puede encontrar en otras láminas depositadas por plasmas rf, donde, por ejemplo, $\mathbf{E_g}$ y la razón [N]/[Si] aumentan a medida que los átomos de N se incorporan a la matriz de Si (es decir, a medida que **R** aumenta).[22-23] Por el contrario, la fuerte dependencia de las propiedades de las láminas con la potencia aparece sólo en sistemas de depósito que emplean plasmas ECR, y no es tan clara en sistemas de plasma rf, incluidos en este caso los de plasma remoto por radiofrecuencia.[28,35] En estos sistemas, la relación $NH_3/SiH_4$ es el principal parámetro que se utiliza para modificar la estequiometría del compuesto, mientras que los resultados aquí presentados indican que, en el caso de sistemas ECR-CVD, la potencia puede cambiar ésta de forma parecida.

Las razones para esta distinta influencia de la potencia en uno y otro tipo de plasma debe buscarse, principalmente, en los diferentes mecanismos de acoplamiento del campo eléctrico a la descarga, al ser uno un plasma de radiofrecuencia y el otro un plasma de microondas.[36] Por otra parte, la dependencia de las propiedades de las láminas con la potencia es explicable por su fuerte influencia sobre las características del plasma ECR, según se puede desprender de distintos trabajos publicados al respecto.[37-38]

Atendiendo a los mecanismos de acoplamiento del campo de excitación a la descarga, debemos considerar que en el caso de plasmas rf el acoplamiento es, ó bien inductivo a través de una bobina, ó bien capacitivo a través de dos electrodos. En cualquier caso, la potencia no es el parámetro más determinante de la energía comunicada a la descarga, sino que ésta depende de otros factores tales como corriente de la bobina y sistemas de acoplo (en el caso de las inductivas) ó tensión de los electrodos (en el caso de las capacitivas), utilizados para ajustar la impedancia del campo de excitación a la de la descarga, y que a su vez influyen en la potencia que se le puede comunicar al plasma. Probablemente la diferencia fundamental entre el acoplamiento rf y el acoplamiento de microondas en cuanto a la potencia es que, en los plasmas rf, todos estos elementos influyen en la potencia que puede incidir sobre el plasma y, a su vez, en la que éste puede absorber. Por el contrario, en los plasmas ECR, se tiene una mayor independencia de la potencia con respecto a los elementos que se utilizan para ajustar la impedancia del campo a la de la descarga (corriente del electroimán y posición de los discos de sintonización), lo que permite utilizar ésta como un parámetro independiente en el depósito. El acoplamiento de la energía del campo a la descarga, efectuado a través de una cavidad semirresonante,

establece, una relación directa entre la energía absorbida por la descarga y la energía incidente.

Esta independencia se relaciona con la fuerte influencia que la potencia tiene en las características de la descarga ECR. Para ilustrarlo, atenderemos a un parámetro significativo del plasma como es la corriente de iones, basándonos en resultados publicados sobre la caracterización del plasma. Los resultados de Samukawa, Mori y Sasaki[38] indican que la densidad de la corriente de iones en la zona ECR no aumenta linealmente con la potencia, sino que es prácticamente constante para valores bajos (200-600W en su sistema) y aumenta de forma brusca por encima de 600 W. También indican que la densidad medida depende de los distintos tamaños de la fuente de plasma empleada, de manera que el valor de la potencia al que se produce el aumento brusco varía con la fuente. Ghanbari, Trigor y Nguyen[37] publican un resultado similar, con un brusco aumento de la corriente que ocurre alrededor de 450 W y cuya magnitud depende del flujo del gas utilizado para mantener la descarga.

Los resultados presentados en las figuras 4.2-4.7, relativos a las características de las láminas, parecen responder a la variación brusca de las características del plasma por encima de una cierta potencia de microondas, cuyo valor depende del flujo del gas empleado en la descarga. Si atendemos, por ejemplo, a la variación de la posición del pico Si-H *stretching* con la potencia, que aparece en la figura 4.7, observamos una variación brusca de su posición con la potencia para **R**=1.6-3, mientras que la variación es más suave para valores de **R** más altos. Esta dependencia hace que, por debajo de 150 W, la posición del pico dependa claramente del flujo de gas empleado en la descarga, (ó equivalentemente, de la razón de flujos **R**) y que sólo se obtengan láminas con propiedades cercanas a las estequiométricas cuando se usan valores altos de **R**. Para los valores de **R** restantes, la posición del pico es representativa de láminas subestequiométricas, con **x**<1.33. Por el contrario, para valores de la potencia por encima de 150 W, la posición del pico Si-H es prácticamente independiente de **R**, y, en todo caso, ésta indica que la estequiometría de las láminas es cercana a 1.33 ó superior.

De todo ello, parece deducirse un valor umbral de la potencia necesario de superar para la eficiente formación de la lámina de $SiN_X$:H, el cual podría estar relacionado con el valor umbral existente para la densidad de corriente de iones en el plasma.[37-38] Por debajo del valor umbral, el número de especies ionizadas en el plasma no es lo suficientemente alto para promover una reacción efectiva entre especies de $N_2$ y radicales de $SiH_n$ (n=0-4), de manera que las láminas depositadas en tales condiciones son ricas en Si excepto que se utilicen altos flujos de $N_2$, ó equivalentemente, valores altos de **R**. Para valores por encima del umbral, el aumento de la densidad de especies ionizadas es representativo de la formación eficaz de un plasma energético, que hace que la reacción entre radicales de $N_2$ y radicales $SiH_n$ sea posible a cualquier relación de flujos **R**. Dicha reacción se produce de

manera eficiente independientemente del flujo de $N_2$ introducido gracias a la alta activación de las especies en el plasma.[39-40] Los radicales $SiH_n$, con n=0-4, son los habitualmente presentes en descargas de $N_2$ y $SiH_4$ como consecuencia de la descomposición de la molécula de $SiH_4$ en sus colisiones con las de $N_2$ ó con otras presentes en el plasma (electrones, p.ej.).

El valor de la potencia umbral depende de distintos factores que afectan a las características del plasma, como son la configuración de campo magnético y el flujo de gases utilizado, pero lo hace, sobre todo, de la geometría y tamaño de la fuente de plasma.[11] Este hecho se verá más claramente cuando en el apartado siguiente comparemos las dos fuentes de plasma utilizadas en este trabajo, pero también es deducible de los diferentes resultados aparecidos en la literatura sobre depósito de $SiN_x$:H con fuentes de plasma ECR.[8,41] La Figura 4.9 muestra una comparación de los resultados del índice de refracción obtenidos en este trabajo para dos potencias diferentes (50 y 150 W), junto con los resultados de Popov, Shapoval y Yoder,[41] y los de Manabe y Mitsuyu,[8] todos éstos para una potencia de 200 W. Como puede observarse, los resultados de los primeros autores varían claramente con **R**, como los aquí analizadós a 50 W, mientras que los de Manabe y Mitsuyu, trabajando a la misma potencia que ellos, son muy poco dependientes de **R**, como los aquí estudiados a 150 W. Los diferentes resultados obtenidos por ambos grupos a una misma potencia podrían explicarse porque la potencia umbral de los sistemas es distinta, y mientras que unos trabajarían por debajo de ella (Popov, Shapoval y Yoder), los otros trabajarían por encima (Manabe y Mitsuyu). En cualquier caso, parece clara la existencia de una potencia umbral necesaria de superar para la eficiente formación de láminas de buena calidad, cuyo valor depende, drásticamente, de la fuente de plasma empleada.

### 4.3.2 Dependencia de las propiedades de las láminas con el tamaño de la fuente de plasma

Es sabido, por los trabajos publicados sobre las características del plasma creado por el método ECR, que el tamaño de la fuente de plasma, y más concretamente, el tamaño de la pieza dentro de la fuente que limita la descarga (el tubo de cuarzo en la fuente Compacta y la campana en la AX4500) influye de manera decisiva en características de la misma tales como eficiencia de acoplamiento de las microondas, temperatura de los electrones, potencial del plasma y, en consecuencia, energía de los iones.[11,42]

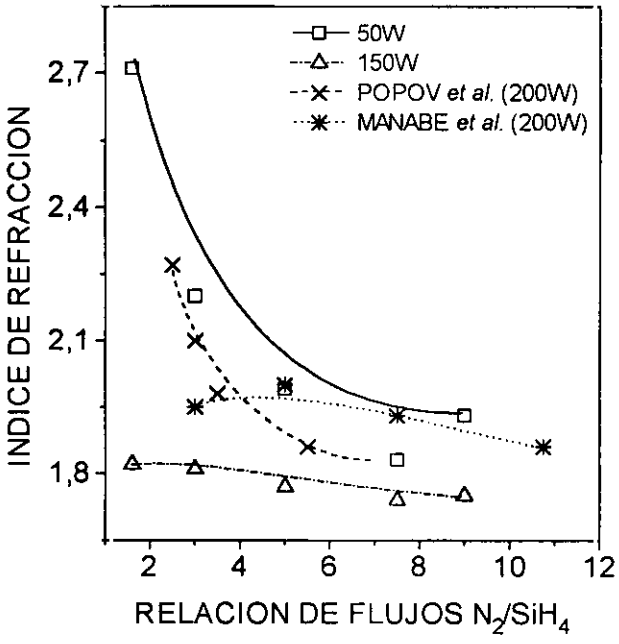



**Figura 4.9**: Resultados del índice de refracción de láminas de $SiN_x$:H obtenidos en este trabajo con la fuente Compacta a 50 W y 150 W, junto con los obtenidos por Popov, Shapoval y Yoder a 200 W y por Manabe y Mitsuyu también a 200 W.

De tal influencia, cabe suponer que dicho tamaño afecte también a las propiedades de las láminas depositadas, y que exista un tamaño óptimo de reactor para que tales propiedades sean las correspondientes a láminas de la mejor calidad utilizando el más amplio rango posible de condiciones de trabajo. Como ya se dijo en la introducción a este capítulo, una caracterización acerca de cómo influyen diferentes tamaños de reactor en las propiedades de las láminas depositadas no se ha llevado a cabo aún en el caso de depósito por ECR-CVD. El hecho de que en este trabajo se hayan utilizado dos reactores de plasma de tamaño diferente acoplados a la misma cámara de depósito, hace de esta condición la más adecuada para efectuar tal estudio, ya que el diseño de la cámara de depósito no varía de un reactor a otro.

En este subapartado, presentamos los resultados de la caracterización de las láminas depositadas con ambos reactores. De ellos se deducirán importantes diferencias entre ambas fuentes, que serán relacionadas con el tamaño de las mismas a través de diferentes parámetros que lo caracterizan. De nuevo, la temperatura del sustrato vuelve a ser temperatura ambiente.

**•Dependencia con la razón $N_2/SiH_4$**

La Figura 4.10 muestra la velocidad de depósito de las láminas en función de **R** a una potencia de 100 W en ambos reactores. En las dos curvas se observa un aumento de la velocidad de depósito según **R** disminuye (es decir, según aumenta el flujo de $SiH_4$), lo que indica que el proceso de formación de la lámina está limitado por la velocidad de llegada de los radicales $SiH_n$ al sustrato, como normalmente ocurre en todas las técnicas de depósito de $SiN_x$:H por plasma.[43-44] Por otra parte, es claro que la velocidad de depósito es bastante mayor en la fuente AX4500 que en la Compacta, prácticamente más del triple en todos los casos, con un aumento más pronunciado a **R** bajas. Esta diferencia pone de manifiesto que las especies de nitrógeno contenidas en el plasma de la fuente AX4500 son activadas de manera más efectiva que aquellas presentes en el plasma de la Compacta, favoreciendo así reacciones en fase gaseosa entre ellas y los radicales $SiH_n$ que dan lugar a la formación de la lámina. Las diferencias en las reacciones que tienen lugar en el sustrato sólo deben estar provocadas por diferencias en las reacciones en fase gaseosa, puesto que la temperatura de depósito utilizada con ambas fuentes es la misma.

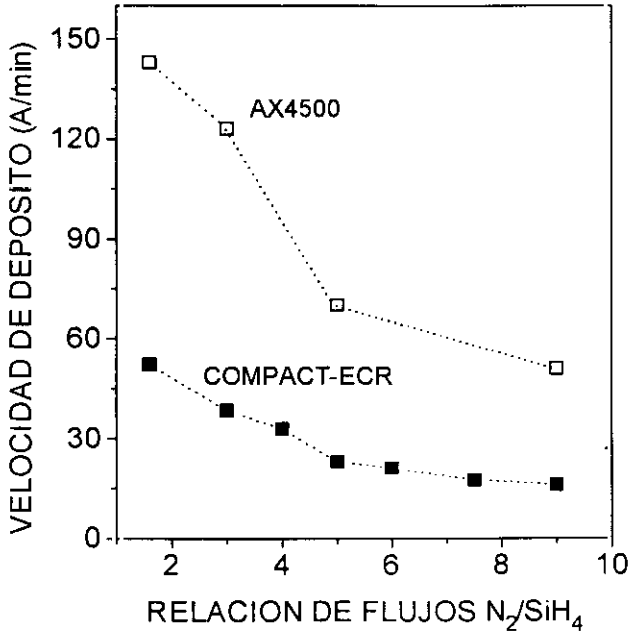



**Figura 4.10**: Velocidad de depósito de las láminas de $SiN_x$:H en función de **R** a una potencia de 100 W para ambos reactores. (símbolos sólidos) Fuente Compacta, (símbolos vacíos) Fuente AX4500.

La Tabla 4.III presenta la densidad de enlaces Si-H y N-H ([Si-H] y [N-H], respectivamente) y el contenido de hidrógeno ([H]) para láminas depositadas con las dos fuentes a distintos valores de **R** y 100 W. Con respecto a la densidad de enlaces Si-H, se observa un valor mucho más pequeño para cualquier **R** en las láminas depositadas utilizando la fuente AX4500, ocurriendo incluso que para las relaciones **R** más altas, i.e. mayor flujo de $N_2$, no se observan enlaces Si-H en el espectro infrarrojo de las muestras. En cuanto a la densidad de enlaces N-H, ésta es prácticamente la misma en ambas fuentes excepto a **R**=9, valor para el que es mayor en la AX4500. Estas variaciones provocan que la cantidad total de hidrógeno en las láminas, obtenida como suma de ambas densidades, sea significativamente menor en aquellas depositadas con la fuente más grande (excepto a **R**=9), debido al valor mucho más pequeño de [Si-H]. De hecho, el porcentaje atómico que representan estas cantidades de H en la lámina es del 18 al 30% en aquellas depositadas con la Compacta y del 10 al 23% en las depositadas con la AX4500. Los valores mínimos obtenidos en ambos casos están entre los más bajos publicados en la literatura para las láminas depositadas por otras técnicas de plasma,[44-45-46] resultado que es excelente si consideramos que éstas están depositadas alrededor de 300°C mientras que las aquí analizadas lo están a temperatura ambiente.

Por otra parte, del capítulo 1 sabemos que el carácter rico en Si ó rico en N de las láminas de $SiN_x$:H se puede deducir aproximadamente de la forma en la que el H aparece enlazado en la lámina: si éste aparece más ligado al N, la lámina es rica en este elemento ([N-H]>[Si-H]), mientras que si lo hace enlazado al Si ([N-H]<[Si-H]) es rica en Si. Según ésto, aquellas depositadas con la fuente Compacta a **R**=1.6-3 serían ricas en Si, mientras que aquellas depositadas a **R** mayores tendrían composiciones próximas a la

| | COMPACT-ECR | | | AX4500 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| R | [Si-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [N-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [Si-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [N-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) |
| 9 | 0.55 | 1.31 | 1.88 | ---- | 2.36 | 2.36 |
| 5 | 0.98 | 1.02 | 2.00 | ---- | 1.03 | 1.03 |
| 3 | 2.03 | 0.68 | 2.71 | 0.29 | 1.17 | 1.46 |
| 1.6 | 2.41 | 0.56 | 2.97 | 0.73 | 0.52 | 1.25 |

**Tabla 4.III**: Valores de la densidad de enlaces Si-H y N-H ([Si-H] y [N-H], respectivamente) y del contenido de H ([H]) de láminas de $SiN_x$:H depositadas a 100 W y diferentes **R** con las dos fuentes empleadas en el trabajo.

estequiométrica ó serían ricas en N, resultados ya conocidos del subapartado anterior considerando que la potencia es 100 W. Por el contrario, observamos que las láminas depositadas con la fuente AX4500 son, en cualquier caso, excepto para el menor valor de **R** utilizado aquí, ricas en N. Concluimos pues, que además de tener un contenido de hidrógeno mucho menor, las láminas depositadas con la fuente de mayor tamaño tienen un carácter marcadamente distinto al de las depositadas con la fuente Compacta, puesto que en general las primeras son ricas en N mientras que el carácter de las segundas varía desde ricas en Si a ricas en N. El hecho de que las láminas depositadas con la fuente AX4500 sean ó bien estequiométricas ó bien ricas en N, cuando la mayoría de las láminas depositadas por otras técnicas de plasma son ricas en Si debido a la baja activación de las especies del plasma,[29-30] apoya la idea apuntada antes de la alta activación de las especies de nitrógeno en el plasma creado por la fuente AX4500. En la fuente Compacta, como indicamos en el subapartado anterior, la activación depende de la potencia y relación **R** empleadas, lo que provoca distintos tipos de láminas según sean éstas.

La Figura 4.11 muestra la posición en el espectro de infrarrojos de la vibración correpondiente al enlace Si-N en función de **R**. Con respecto a los resultados obtenidos con la fuente Compacta, se observa el desplazamiento del pico desde frecuencias por debajo del

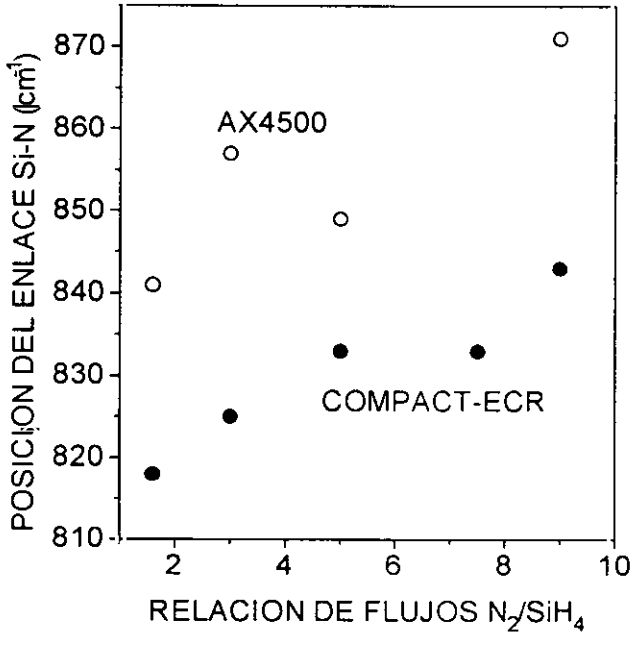



**Figura 4.11**: Posición en el espectro de infrarrojos de la vibración correspondiente al enlace Si-N en función de **R** para las láminas de $SiN_x$:H depositadas a 100 W con las dos fuentes empleadas. (símbolos sólidos) Fuente Compacta, (símbolos vacíos) Fuente AX4500.

valor correspondiente a láminas depositadas por CVD térmico (830 $cm^{-1}$) hasta valores muy próximos a él, lo que indica un aumento gradual en el contenido de N de estas láminas. En cuanto a los resultados obtenidos con la fuente AX4500, se puede ver que todos los valores están por encima del mismo. Esta posición está provocada por el número de enlaces N-H que estas láminas contienen, como se conoce de la relación existente entre posición del pico Si-N y densidad de enlaces N-H en láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma remoto de radiofrecuencia, que hace que el pico se sitúe en posiciones superiores a 850 $cm^{-1}$ cuando la densidad de enlaces N-H es mayor que ~$2.0x10^{22}$ $cm^{-3}$.[35,47] La composición de las láminas correspondería entonces a láminas con cociente [N]/[Si] próximo ó superior al estequiométrico y alto contenido de enlaces N-H. La Tabla 4.IV presenta la posición de la vibración correspondiente al enlace Si-H en láminas depositadas con las dos fuentes en función de **R**. En el caso de la fuente AX4500, este enlace sólo está presente en las láminas depositadas a menor **R,** en números de onda ligeramente superiores a los correspondientes a láminas depositadas por CVD térmico (2160 $cm^{-1}$). En cuanto a aquellas depositadas con la fuente Compacta, el pico Si-H se desplaza a mayores frecuencias según aumenta **R**, indicando el cambio del carácter de la lámina de rico en Si a estequiométrico[26,44] ya discutido para otras de sus propiedades.

Las Figuras 4.12(a)-(b) muestran, respectivamente, los valores de $\mathbf{E_g}$ y **n**, tomados éstos de la ley de dispersión a 6328 Å, en función de la razón $N_2/SiH_4$ para láminas depositadas a 100 W. Las diferentes características de ambas fuentes hasta ahora discutidas se ven también claramente reflejadas en estas gráficas. Por un parte, tanto $\mathbf{E_g}$ como **n** varían marcadamente según **R** aumenta en los depósitos efectuados con la fuente Compacta,

| | COMPACT-ECR | AX4500 |
|---|---|---|
| **R** | POSICIÓN ENLACE Si-H ($cm^{-1}$) | POSICION ENLACE Si-H ($cm^{-1}$) |
| 9 | 2186 | ----- |
| 5 | 2183 | ----- |
| 3 | 2160 | 2199 |
| 1.6 | 2140 | 2176 |

**Tabla 4.IV**: Posición en el espectro de infrarrojos de la vibración correspondiente al enlace Si-H en láminas de $SiN_X$:H depositadas a 100 W y distintos valores de **R** con las dos fuentes empleadas en este trabajo. La línea punteada indica que dicho enlace no aparece en la lámina correspondiente.

partiendo de valores correspondientes a compuestos ricos en Si ($E_g$=2.25 eV, **n**=2.27) para llegar a los correspondientes a láminas estequiométricas (~ 4.7 eV y 2.00).[22,23,48] En el caso de la fuente AX4500, el valor de $E_g$ obtenido a **R**=1.6 coincide con el de la lámina estequiométrica, mientras que todos los restantes lo superan y varían en un margen muy estrecho a **R** superiores. El aumento por encima de 4.7 eV estaría de acuerdo con la creciente densidad de enlaces N-H ya comentada que contienen estas láminas.[29-30] La escasa dependencia de $E_g$ con **R** en esta fuente también se observa en el comportamiento de **n**, que varía entre 2.15 y 1.90, indicando composiciones muy próximas a la estequiométrica.[24]

- **Dependencia con la potencia de microondas**

La Figura 4.13 presenta la variación de la velocidad de depósito con la potencia de microondas para láminas depositadas a **R**=3. En ambas fuentes, la velocidad aumenta con dicho parámetro, aunque a un ritmo distinto según la fuente. Así, en el caso de la Compacta, la velocidad de depósito se multiplica prácticamente por 4 cuando la potencia hace lo mismo, i.e. pasa de 50 a 200W, mientras que en el caso de la AX4500 el aumento es mucho menor, alrededor de 1.5 veces. Este hecho indica que la activación de las especies presentes en la descarga de la fuente Compacta es muy distinta según la potencia utilizada, puesto que a potencias altas la reacción entre especies de nitrógeno y radicales de silano parece más efectiva que a potencias bajas, en cuanto a su efectividad para la formación de la lámina.

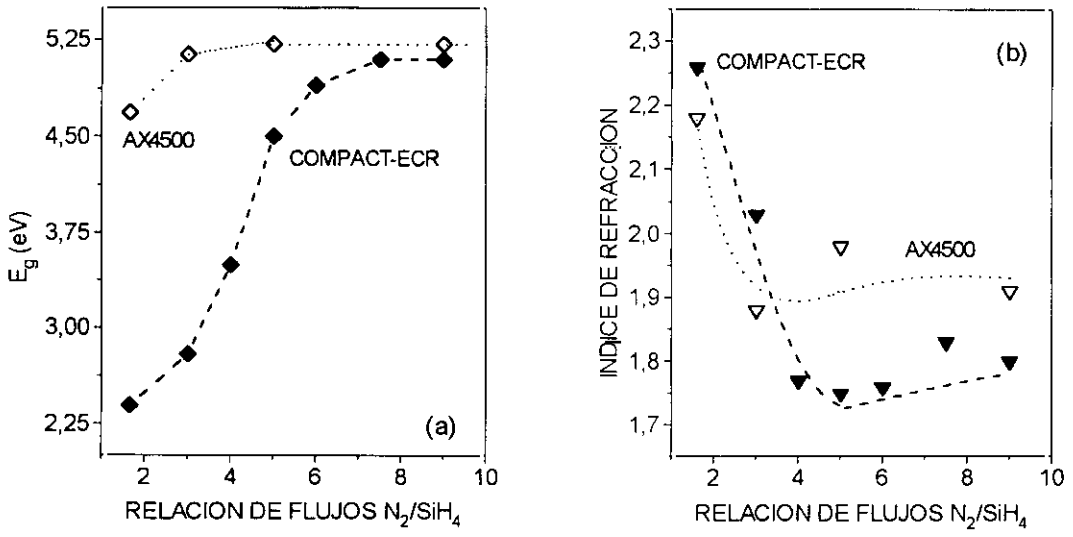



**Figura 4.12:**(a) Gap óptico, $E_g$, en función de la relación de flujos $N_2/SiH_4$ para láminas de $SiN_x$:H depositadas a 100 W con la fuente Compacta y con la AX4500. (b) Idem para los valores del índice de refracción a 6328 Å. En los dos casos, los símbolos cerrados corresponden a la fuente Compacta y los abiertos a la AX4500.

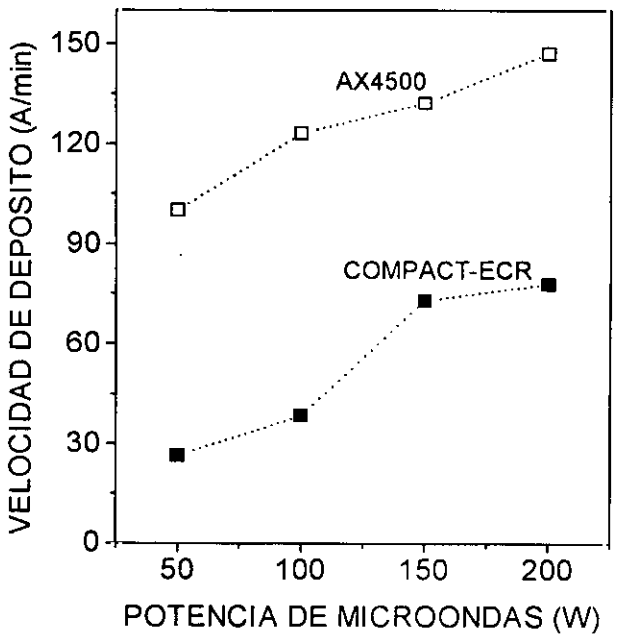



**Figura 4.13**: Velocidad de depósito en función de la potencia para láminas de $SiN_X$:H depositadas a **R**=3 con la fuente Compacta (símbolos sólidos) y con la AX4500 (símbolos vacíos).

Con respecto a la AX4500, la diferencia en activación de las especies sería menor, como indica la menor variación de la velocidad de depósito con la potencia. En cualquier caso, se observa de nuevo que esta velocidad es mayor en la fuente AX4500, mostrando la mayor activación de especies de nitrógeno en esta fuente para cualquiera de las condiciones empleadas.

La Tabla 4.V recoge los valores de la densidad de enlaces Si-H y N-H, y el contenido de hidrógeno, para láminas depositadas a **R**=3 y diferentes potencias. Los datos de la tabla indican claramente que la densidad de enlaces Si-H es, de manera espectacular, mucho menor en el caso de la fuente AX4500 para cualquier valor de la potencia. De hecho, los enlaces Si-H no aparecen en las láminas depositadas a las potencias más altas (>100 W), y su densidad a las más bajas (≤100 W) está muy por debajo de la mitad de la obtenida con la fuente Compacta. El menor contenido de enlaces Si-H en las láminas depositadas con la fuente de mayor tamaño hace que el contenido de H en estas láminas sea mucho menor que el calculado en aquellas depositadas con la Compacta, estando alrededor del 17%at. en la primera y del 30%at. en la segunda. Notar que los valores de [N-H] y [Si-H] en las láminas depositadas con la fuente AX4500 indican que todas ellas son ricas en N, mientras que con la fuente Compacta sólo lo son aquellas depositadas a potencias altas. Las restantes, son ricas en Si.

| | COMPACT-ECR | | | AX4500 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| POTENCIA (W) | [Si-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [N-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [Si-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [N-H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) | [H] ($x10^{22}$ $cm^{-3}$) |
| 200 | 0.39 | 3.83 | 4.22 | ---- | 1.85 | 1.85 |
| 150 | 0.81 | 1.91 | 2.72 | ---- | 1.42 | 1.42 |
| 100 | 2.03 | 0.68 | 2.71 | 0.29 | 1.17 | 1.46 |
| 50 | 2.44 | 0.30 | 2.74 | 0.67 | 1.02 | 1.69 |

**Tabla 4.V**: Densidad de enlaces Si-H y N-H ([Si-H] y [N-H] respectivamente) y contenido de H ([H]) calculados para las láminas de $SiN_x$:H depositadas con ambas fuentes a **R**=3 en función de la potencia.

La Figura 4.14 muestra la variación de la posición correspondiente al enlace Si-N con la potencia para láminas depositadas con ambas fuentes a **R**=3. Con respecto a la fuente Compacta, la variación de la posición entre 817 $cm^{-1}$ y 855 $cm^{-1}$ indica la progresiva sustitución de átomos de Si por átomos de N en la matriz de nitruro a medida que la potencia aumenta. En el caso de la fuente AX4500, la posición coincide ó supera la correspondiente a láminas depositadas por CVD térmico, con los valores más altos obtenidos para aquellas con mayor densidad de enlaces N-H, igual que se observaba en la variación con **R**. En cuanto a la posición del pico Si-H, su comportamiento con la potencia es similar al comentado antes con la relación **R** (asimilando valores de **R** a valores de potencia), por lo que no se incluyen aquí los datos.

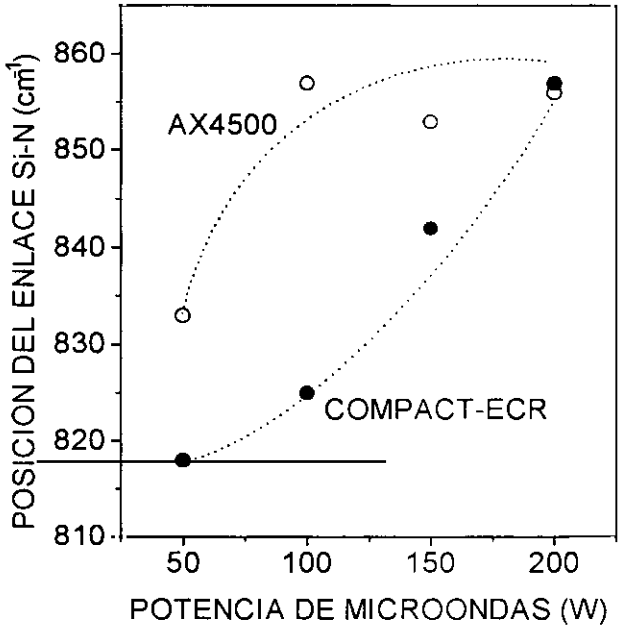



**Figura 4.14**: Posición en el espectro de infrarrojos de la vibración correspondiente al enlace Si-N en función de la potencia para láminas de $SiN_x$:H depositadas a **R**=3 con la fuente Compacta y con la AX4500.

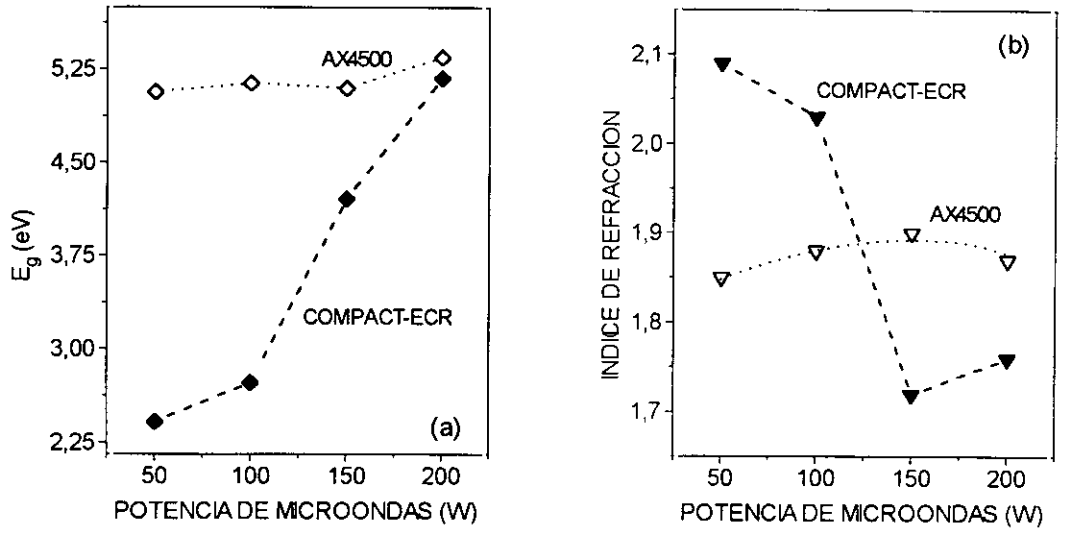



**Figura 4.15**: Valores de $\mathbf{E_g}$ (a) y **n** (b) en función de la potencia, para láminas de $SiN_X$:H depositadas con ambas fuentes a **R**=3.

Las Figuras 4.15(a)-(b) muestran, respectivamente, los valores de $\mathbf{E_g}$ y **n** representados ambos frente a la potencia para las mismas láminas consideradas anteriormente. En ambas se aprecia, de manera clara, la muy distinta influencia que la potencia tiene sobre las propiedades de las láminas según la fuente utilizada. De hecho, el aumento de $\mathbf{E_g}$ con esta variable de depósito en la fuente Compacta indica que la composición de las láminas cambia desde rica en Si hasta rica en N, como ya conocíamos del subapartado anterior. Por el contrario, en la fuente AX4500, todos los valores son muy similares (~5.0-5.2 eV), lo que indica que la potencia no tiene demasiada influencia en las propiedades de las láminas depositadas con tal fuente, y que todas ellas son ó estequiométricas ó ricas en N. Los valores de **n** confirman lo discutido, puesto que se mantienen siempre alrededor de 1.90 (dentro del error experimental) en las láminas depositadas con la fuente AX4500, y varían entre 2.20 y 1.80 para aquellas depositadas con la Compacta en el mismo rango de potencias. Estos comportamientos estarían de acuerdo con lo ya comentado anteriormente de que la activación de las especies en la fuente Compacta es muy dependiente de la potencia de microondas empleada, mientras que en la AX4500, ésta es practicamente independiente de la misma y, además, superior.

**• Diagnosis óptica de la descarga**

La Figura 4.16 muestra un espectro de $N_2$-$SiH_4$ obtenido en el plasma creado por la fuente Compacta a 100 W y **R**=3. En la figura se indican los principales picos observados, de los que los tres más intensos corresponden a las tres transiciones vibracionales más importantes de la molécula de $N_2^*$, las transiciones (1,0), (0,0) y (0,1) (el asterisco indica

especie excitada). El otro pico indicado, situado alrededor de 3577 Å, corresponde a la transición (0,0) del ión $N_2^+$.[3,8,49] Los picos observados coinciden con los comúmmente recogidos en distintas publicaciones sobre plasmas ECR en descargas $N_2$-$SiH_4$.[3,8,17,50]

Las intensidades de todos los picos las hemos denominado, según el orden en el que han sido mencionados, $I_1$, $I_0$, $I_2$ e $I_3$. En todos los espectros recogidos, la intensidad $I_0$, correspondiente a la transición (0,0) del $N_2^*$, ha sido la mayor, de manera que las intensidades del resto de los picos han sido normalizadas a ésta para poder hacer una comparación entre espectros. Por otra parte, también se ha observado que la intensidad de los picos de $N_2^*$ supera siempre a la del $N_2^+$, aunque las relaciones entre éstos y el pico (0,0) de la molécula ionizada dependen de las condiciones de depósito y de la fuente utilizada. La única señal proviniente del $SiH_4$ observada en el espectro corresponde a la línea 2880Å del Si, aunque su intensidad en muchas ocasiones se confunde practicamente con el ruido en comparación con las más altas de $N_2$. Cualitativamente, los espectros obtenidos con la fuente AX4500 son semejantes al presentado en la figura 4.16, aunque de una intensidad mayor de acuerdo con la mayor luminosidad que se puede observar en la descarga. Las diferencias entre los espectros recogidos en ambas fuentes son diferencias cuantitativas que afectan a la relación de intensidades entre los distintos picos, que analizamos a continuación.

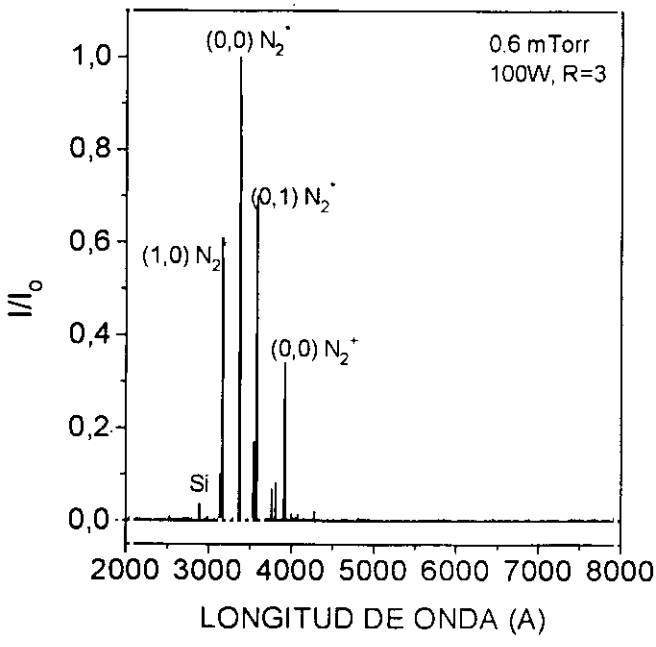



**Figura 4.16**: Espectro de la emisión óptica del plasma $N_2$-$SiH_4$ creado a 100 W y **R**=3 con la fuente Compacta. El espectro recogido en la fuente AX4500 es cualitativamente similar.

| | | COMPACT-ECR | | | AX4500 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **R** | POTENCIA (W) | $I_1/I_0$ | $I_2/I_0$ | $I_3/I_0$ | $I_1/I_0$ | $I_2/I_0$ | $I_3/I_0$ |
| 1.6 | 100 | 0.50 | 0.69 | 0.44 | 0.64 | 0.82 | 0.26 |
| 3 | 100 | 0.61 | 0.75 | 0.35 | 0.69 | 0.73 | 0.26 |
| 3 | 50 | 0.56 | 0.80 | 0.62 | 0.69 | 0.66 | 0.49 |

**Tabla 4.VI**: Valores $I_1$, $I_2$ e $I_3$ de las intensidades de los picos (0,1), y (1,0) de $N_2^*$ y del (0,0) del $N_2^+$, respectivamente, normalizados a aquella del pico más intenso ($I_0$, correspondiente al (0,0) del $N_2^*$) en espectros de emisión óptica del plasma creado por ambas fuentes.

La Tabla 4.VI presenta las intensidades normalizadas $I_1$, $I_2$ e $I_3$ de espectros tomados en ambas fuentes a distintas potencias y relaciones **R**. Para comparar los resultados obtenidos con ambas, nos centraremos en las intensidades $I_1$ e $I_3$, ya que la variación de la intensidad $I_2$ no permite obtener ninguna conclusión precisa. Se puede observar que, en cualquier caso de los analizados, la intensidad normalizada $I_1$, correspondiente a moléculas neutras de $N_2$, es menor en la fuente Compacta que en la AX4500, mientras que la intensidad normalizada $I_3$, correspondiente a iones $N_2^+$, es mayor. Por otra parte, si comparamos los resultados en cada fuente obtenidos a distintas potencias, observamos que la intensidad debida a iones $N_2^+$ aumenta al doble aproximadamente cuando la potencia disminuye a la mitad en ambas fuentes.

De los resultados presentados hasta ahora, se puede concluir el diferente funcionamiento de ambas fuentes de plasma. Puesto que la única diferencia entre ellas es su volumen, el diferente funcionamiento de ambas debe estar relacionado con este hecho. Tres son los parámetros que se utilizan normalmente en los trabajos dedicados al estudio de las características de la descarga ECR para caracterizar las fuentes del plasma: el volumen del elemento que físicamente limita la descarga (ó volumen de la descarga directamente), la denominada longitud de difusión de la cámara del plasma ($\Lambda$), y su densidad de potencia.[11]

El volumen de la descarga se calcula como $V=\pi r^2 xL$, donde los valores del diámetro 2r y de la altura L para cada una de las fuentes ya se dieron en el capítulo 2. La longitud de difusión de la cámara es un parámetro geométrico dependiente de r y L que caracteriza el tamaño de la descarga, y que se define como:[11]

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \sqrt{\left(\frac{2.405}{r}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2} \qquad [4.1]$$

La densidad de potencia se define simplemente como la potencia incidente dividida por el volumen V de la descarga. La Tabla 4.VII recoge los valores del volumen de la descarga, de $\Lambda$, y de la densidad de potencia, para las dos fuentes usadas en este trabajo. De estos valores se puede observar la visible diferencia entre ambas fuentes, la Compacta, de pequeño tamaño, y la AX4500, de tamaño moderado, que multiplica el volumen de la anterior practicamente por un factor 20.

Se sabe que los parámetros así definidos influyen en características de la descarga tales como temperatura del electrón, potencial del plasma, energía de los iones, y eficiencia del acoplamiento del campo de microondas.[11,42] De la comparación de descargas creadas en distintos reactores se concluye que existe un valor de $\Lambda$ óptimo para la mejor eficiencia del acoplamiento de las microondas, el cual varía entre 1.5 cm y 2.5 cm. Con estos valores, la energía transferida al plasma es superior al 80%, y la densidad de potencia que soporta la fuente está por debajo de 0.5 W/cm$^3$, lo que favorece la obtención de un plasma de alta densidad pero no excesivamente energético.[11]

Según esto, las características de la fuente AX4500 ($\Lambda$ y densidad de potencia) se encuentran dentro de las óptimas para la formación de un plasma eficiente, mientras que la longitud de difusión de la fuente Compacta es demasiado pequeña y la densidad de potencia soportada por la misma demasiado elevada. De los resultados sobre la caracterización de las láminas analizados antes, se puede decir que la optimización de las propiedades del plasma se refleja en la mayor calidad de las láminas depositadas con la fuente AX4500. Así, la mayor eficiencia del acoplamiento de microondas se traduce en reacciones más efectivas entre las moléculas excitadas de $N_2$ y los radicales $SiH_n$, y en una ruptura más eficaz de éstos, lo que provoca una velocidad de depósito más alta, favorece la incorporación de N

| | V ($cm^3$) | $\Lambda$ (cm) | Densidad de potencia ($W/cm^3$) |
|---|---|---|---|
| Compact-ECR | 55 | 0.47 | 0.9-4.5 |
| AX4500 | 936 | 1.83 | 0.05-0.27 |

**Tabla 4.VII**: Valores de los parámetros que caracterizan el tamaño de la descarga calculados para las dos fuentes utilizadas. Los rangos de variación de la densidad de potencia corresponden a los límites de variación de la potencia (50-200 W).

en la matriz de nitruro, y disminuye el contenido de hidrógeno de las láminas. Por otra parte, la eficiencia en cualquiera de las condiciones de trabajo es lo suficientemente alta como para que su funcionamiento se haga practicamente independiente de la potencia a la que se trabaje, al menos en el rango de valores estudiado. El efecto de la baja densidad de potencia y el menor calentamiento de las paredes de la cámara de plasma que ésto provoca se podrá ver claramente en el siguiente subapartado, en el que se estudia el efecto sobre las láminas de la pulverización de las paredes de la fuente de plasma. Por otra parte, está claro que las dimensiones de la fuente Compacta quedan por debajo de las óptimas, lo que hace que el acoplamiento sea menos eficaz (menor velocidad de depósito), y que las reacciones entre especies dependan de las condiciones de activación alcanzadas según los valores de potencia de microondas y relación de flujos empleados.

La menor velocidad de depósito conseguida con la fuente Compacta y, en general, las peores condiciones de activación en ella, vienen acompañadas de un aumento de la señal de iones $N_2^+$ en la descarga, según hemos podido comprobar en el análisis óptico de la misma. Además, al comparar para una misma fuente los resultados obtenidos a dos potencias distintas, también se puede observar la síncrona disminución de la velocidad de depósito y del aumento de la señal de $N_2^+$ cuando la potencia disminuye. Según ésto, y sin establecer ninguna relación cuantitativa, parece claro que el aumento en la intensidad de iones $N_2^+$ perjudica el proceso de formación de la lámina, puesto que un aumento de la misma siempre está acompañado de una menor velocidad de depósito y, atendiendo a los resultados de las dos fuentes, a láminas con características más lejanas de las estequiométricas. Dado que las únicas especies presentes en la descarga además de las de $N_2^+$ son las de $N_2^*$, parece que estas últimas deben ser las responsables del proceso de formación de la lámina, lo que estaría de acuerdo con lo observado en sistemas de depósito por plasmas rf y en contradicción con algunos trabajos iniciales sobre el proceso de formación de láminas de $SiN_x$:H por ECR-CVD, que lo atribuyen a los iones.[50] De hecho, con los resultados presentados aquí y los comentados en el subapartado anterior a propósito de la razón [N]/[Si] en las láminas, se puede decir que ésta disminuye al mismo tiempo que la intensidad de la especie $N_2^+$ aumenta (es decir, cuando la potencia disminuye).

Se puede concluir, por tanto, que, independientemente del tamaño de la fuente, la técnica de depósito ECR-CVD es capaz de depositar láminas de buena calidad, pero que, cuanto mayor es dicho tamaño, mayor es el rango de condiciones de trabajo en las que es posible hacerlo. La utilización de fuentes pequeñas, como la Compacta, se vería limitada a aplicaciones muy específicas que requieren tal tamaño, como por ejemplo el requerido en sistemas de MBE para ser utilizada como fuente de $N_2$. La utilización de fuentes de tamaño

moderado favorece el establecimiento de un plasma más denso y de especies más activadas, gracias al mejor acoplamiento del campo de microondas a la descarga.

Además, los resultados obtenidos confirman lo predicho en el subapartado anterior en relación a la potencia umbral existente en sistemas de depósito por plasma ECR. En la fuente AX4500, dicha potencia estaría por debajo de 50W, puesto que todas las láminas depositadas a esta potencia ó superiores presentan propiedades próximas a las estequiométricas ó características propias de láminas ricas en N. En cualquiera de los casos estudiados se estaría, entonces, por encima de la potencia umbral, y serían necesarios valores de **R** muy bajos (<1.6) para obtener láminas ricas en Si. Por el contrario, la potencia umbral de la fuente Compacta es 100 W, y sólo para potencias superiores se obtienen láminas con características próximas a las estequiométricas. De los resultados se deduce la clara influencia del tamaño de la fuente sobre el valor de la potencia umbral.

Los modos de operación definidos para la fuente Compacta han desaparecido en la AX4500, debido al bajo valor de la potencia umbral y a la escasa influencia que la potencia tiene sobre las propiedades de las láminas. En esta última, el análisis efectuado muestra que las láminas depositadas a valores de **R** entre 1.6 y 3 tienen propiedades que coinciden practicamente con las de la lámina estequiométrica, mientras que aquellas depositadas a mayor **R** son ricas en N. Este comportamiento se observa independientemente de la potencia empleada en el depósito. (Una corroboración de tales resultados con la medida del cociente [N]/[Si] en láminas depositadas con esta fuente a 200°C se puede encontrar en el capítulo 6 de esta tesis)

### 4.3.3 Pulverización de las paredes de la fuente de plasma

Como ya se comentó en la introducción de este capítulo, varios trabajos en la literatura mencionan la contaminación con oxígeno de las láminas de $SiN_X$:H depositadas por ECR-CVD, fundamentalmente basándose en el valor del índice de refracción de las mismas, pero sin investigar el origen del oxígeno, y limitándose a explicar que tal contaminación es un fenómeno inevitable en procesos de depósito ECR-CVD.[7,13-15]

Tal problema también ha sido encontrado en este trabajo. Como se recordará del apartado 4.3.1, existen condiciones de depósito utilizando la fuente de plasma Compacta, concretamente, potencias≥150W y relaciones de flujo **R**>5, en las que las láminas de $SiN_X$:H obtenidas presentan características propias de láminas en las que el O ha entrado a formar parte de su estructura. Por el contrario, del apartado 4.3.2, parece que tal efecto no se advierte en las láminas depositadas con la fuente AX4500. Este subapartado está dedicado a estudiar detenidamente la presencia de oxígeno en las láminas analizadas en este trabajo con ambas fuentes, y a determinar el origen de tal elemento.

• **Análisis de la composición de las láminas**

La Figura 4.17 presenta el contenido de oxígeno medido por AES (en porcentaje atómico, %at.) de las láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta en función de la relación de flujos **R** y la potencia empleada. Los resultados, además de confirmar la presencia de oxígeno en algunas de las láminas, determinan de manera clara las condiciones en las que éste se incorpora a las láminas de $SiN_X$:H. De hecho, parece apreciarse un umbral tanto en la potencia como en la relación **R** para tal incorporación. Para potencias menores de 150 W, el contenido de oxígeno está por debajo del límite de detección de la técnica (en la figura, los puntos representados en 0.5%at. correspoden a aquellas láminas en las que el contenido de O está por debajo de tal límite). Para potencias iguales ó superiores a 150 W y **R**<5, el contenido de oxígeno es bajo (~3%at.) ó está por debajo del límite de detección, mientras que, para **R**≥5, alcanza un valor de saturación, alrededor de 7%at.. Es significativo el aumento brusco que se observa a **R**=5 y 150 W, condiciones en las que el contenido de oxígeno pasa de estar por debajo del límite de detección a valer 6%at.

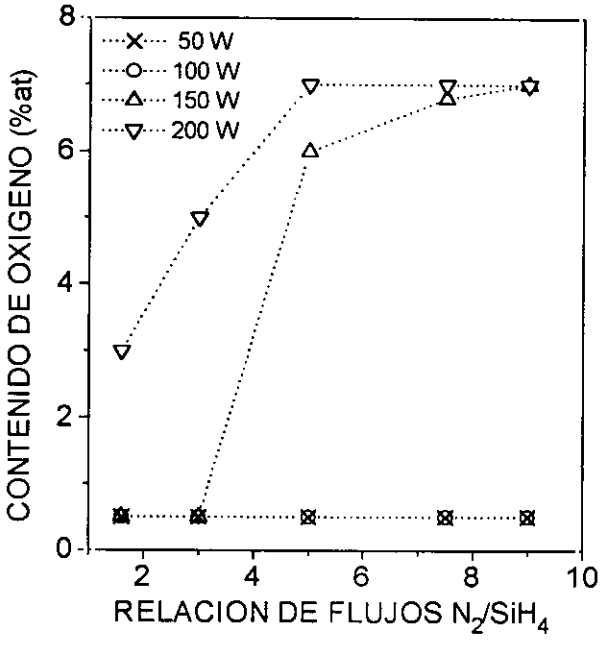



**Figura 4.17**: Contenido de oxígeno en porcentaje atómico medido en las láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta en función de la relación de flujos **R** para las distintas potencias empleadas.

**• Análisis de los espectros de IR**

La Figura 4.18 muestra los espectros de infrarrojo de dos de las láminas estudiadas, ambas con razón [N]/[Si] próxima a 1.33, pero una con un contenido de O por debajo del límite de detección (espectro denominado (a)) y la otra con un 7%at.(espectro (b)). En el espectro (a) se observan los típicos picos de láminas depositadas por plasma en posiciones próximas a las estequiométricas,[18] tal y como se indica en la figura. En el espectro (b), estos picos aparecen situados en números de onda más altos, pero, además, se observa un nuevo pico en el espectro, el correspondiente al modo N-H *bending*, situado alrededor de 1170 $cm^{-1}$. De todos los espectros analizados, tal pico aparece única y exclusivamente en aquellos de láminas que contienen oxígeno. Además, su presencia en el espectro de infrarrojos está previamente referida en la literatura para los espectros de láminas de oxinitruro con bajo contenido en oxígeno.[33,51] Por otra parte, en distintos trabajos sobre $SiN_x$:H depositado por plasma debidos a Tsu y Lucovsky,[18,35,47] tal pico también se observa en los espectros correspondientes a láminas de diimidas de silicio, que son aquellas láminas en las que el contenido de enlaces N-H es tan alto que provocan un compuesto distinto del nitruro y que responde a la fórmula $Si(NH)_2$.

La presencia de tal pico en los espectros correspondientes a las láminas aquí analizadas parece indicar, sin embargo, la incorporación de oxígeno a la lámina, puesto que su aparición está de acuerdo con los resultados de composición obtenidos por AES y porque, además, no se observan en los espectros otras características propias de la estructura $Si(NH)_2$, como es la presencia de enlaces $NH_2$, típicos de láminas de diimidas.

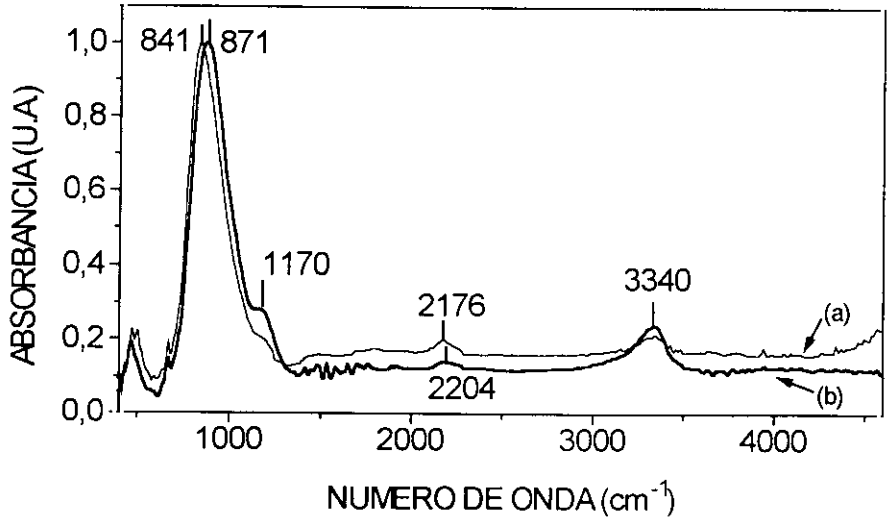



**Figura 4.18**: Espectros de absorción en el infrarrojo de dos de las láminas analizadas. (a) [N]/[Si]=1.29, con contenido de O por debajo del límite de detección, (b) [N]/[Si]=1.33, 7%at. de oxígeno. Fuente del plasma: Compacta.

Además, la diagnosis óptica del plasma no ha detectado especies precursoras de este tipo de láminas, como son especies moleculares $NH_n$, con $n \geq 1$.

La Figura 4.19 presenta las posiciones de los picos Si-H y Si-N para láminas depositadas a cualquier condición de potencia y **R** con la fuente Compacta en función del contenido de oxígeno medido en ellas. Se observa que la frecuencia de ambos aumenta a medida que el contenido de oxígeno lo hace, debido a los efectos de inducción del entorno atómico alrededor de dichos enlaces cuando los átomos de O se introducen en la red en las posiciones del N, dada su mayor electronegatividad.[25,52] La complicada dependencia que la posición del Si-H tiene con los primeros vecinos, que lo hace ser muy susceptible a la presencia no sólo de oxígeno, sino también de otros grupos de enlaces que pudieran contrarrestar la influencia del primero,[25] puede explicar la débil variación de la posición de este pico con el contenido de oxígeno.

En aquellas láminas que contienen oxígeno, los valores medidos para las posiciones tanto del Si-H como del Si-N coinciden con los publicados en la literatura para láminas de oxinitruro depositadas por otras técnicas de plasma con contenido de oxígeno similar al aquí medido.[52-53] Por otra parte, el progresivo aumento observado en las posiciones de ambos picos con el contenido de O, conduce a la conclusión de que las láminas en las que el oxígeno se incorpora son efectivamente láminas de oxinitruro, y no una mezcla de las fases $SiN_X$:H y $SiO_X$, lo que hubiera provocado la aparición de distintos picos correspondientes a cada una de las fases.

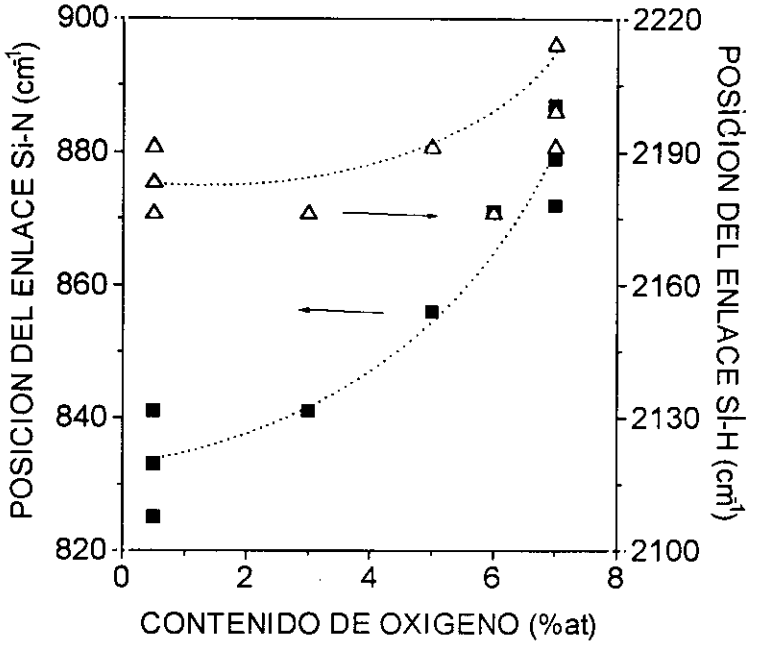



**Figura 4.19**: Posiciones de los picos Si-N y Si-H en función del contenido de oxígeno de las láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta.

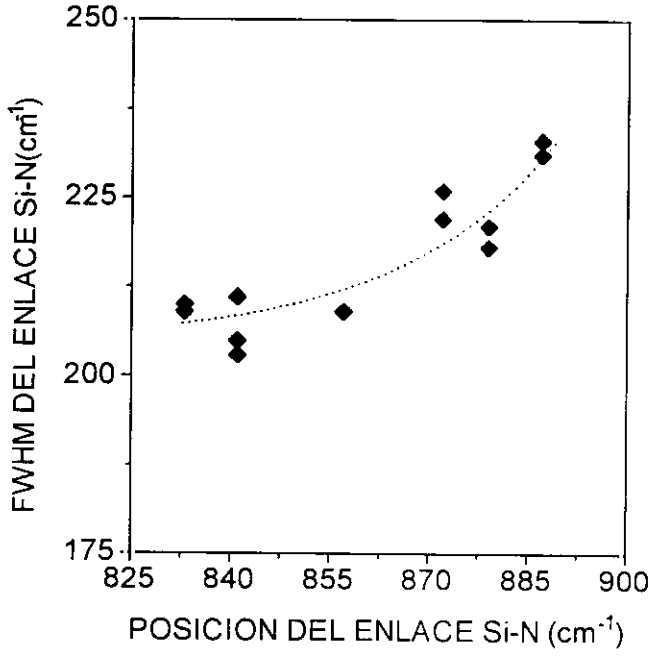



**Figura 4.20**: Anchura a mital de altura (FWHM) del pico Si-N en función de la posición del mismo pico en láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta.

La Figura 4.20, que presenta la anchura del pico Si-N *stretching* en función de su posición, confirma el carácter de oxinitruro del compuesto obtenido, pues el ensanchamiento de tal pico con su frecuencia es el típicamente observado en láminas de oxinitruro, tanto más claramente cuanto mayor es el contenido en oxígeno.[54] Tal ensanchamiento se atribuye a la dispersión de enlaces dentro de la lámina provocada por la incorporación de este elemento.

**• Análisis de las propiedades ópticas**

La Figura 4.21 muestra los valores del índice de refracción para láminas con **x**>1.00 depositadas con la fuente Compacta en función del contenido de oxígeno medido para las mismas. Como se observa, los valores son fuertemente dependientes de tal contenido, disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de O incorporada a la lámina. El progresivo desplazamiento observado hacia valores más bajos según aumenta el contenido de oxígeno, es característico de la sustitución de átomos de N en una red de $SiN_X$:H por átomos de O, a medida que el carácter de la misma se aleja de nitruro y pasa a ser de oxinitruro.[32,54] La situación final sería la sustitución de todos los átomos de N por átomos de O, lo que conduciría a valores tan bajos del índice de refracción como el correspondiente al $SiO_2$, 1.465. Por otra parte, la disminución de los valores de **n** no se puede atribuir a un aumento en el contenido de H de las láminas, pues, como veremos en el próximo capítulo,

el contenido de H no sigue la varación del índice de refracción, ni tampoco se puede hacer a una diferente composición de las láminas, dado que todas aquellas cuyo índice de refracción está representado en la figura 4.21 presentan valores de la razón [N]/[Si] en un margen de variación que no afecta significativamente al índice de refracción. La variación de **n** parece, por tanto, debida a la contaminación con oxígeno de las láminas.

Los valores del gap óptico $\mathbf{E_g}$ calculados para estas mismas láminas son prácticamente similares para todas ellas, sin aparecer influidos por su contenido de oxígeno. Solamente se observa una ligera tendencia a aumentar con el porcentaje de O en la lámina, pero muy suave y poco significativa, la cual, por otra parte, podría estar dentro de los límites de error del cálculo. Probablemente los bajos porcentajes de O que las láminas contienen explican la independencia de $\mathbf{E_g}$ de los mismos.

De los resultados presentados hasta aquí, parece clara la incorporación de oxígeno en las láminas de $SiN_X$:H bajo ciertas condiciones de potencia y relación de flujos $N_2/SiH_4$. El hecho de que el oxígeno se detecte solamente en aquellas láminas depositadas en condiciones muy concretas, hace poco probable que su origen pueda ser atribuido a un proceso aleatorio, como pudiera ser la existencia de fugas ó trazas de oxígeno en el sistema.

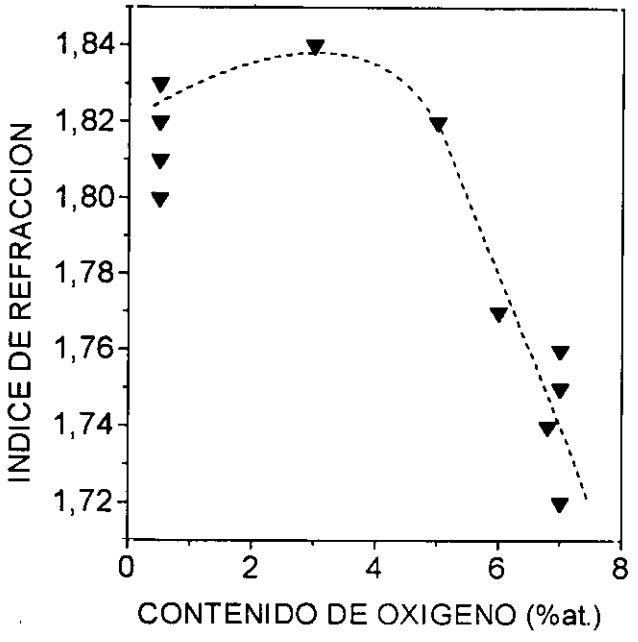



**Figura 4.21**: Valores del índice de refracción para láminas de $SiN_X$:H con razón [N]/[Si] mayor que 1.00 en función del contenido de oxígeno en las láminas depositadas con la fuente Compacta.

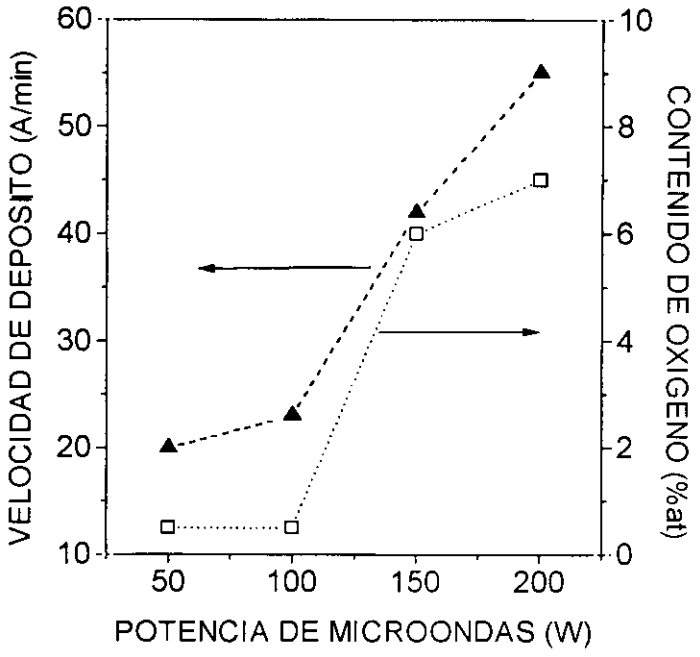



**Figura 4.22**: Velocidad de depósito y contenido de oxígeno medidos en láminas de $SiN_X$:H depositadas a **R**=5 con la fuente Compacta en función de la potencia de microondas empleada.

La Figura 4.22 presenta la velocidad de depósito junto con el contenido de oxígeno en función de la potencia de microondas para una relación cualquiera de flujos, **R**=5. Como se vé, ambas magnitudes aumentan al mismo tiempo con la potencia, comportamiento que también ha sido observado para cualquier otro valor **R** de los estudiados. Si la fuente de oxígeno fuera la presión parcial residual de este elemento provocada por distintos fenómenos aleatorios (fugas del sistema, vacíos últimos inadecuados, trazas de tal elemento en los gases empleados como precursores), el número de átomos de O en la cámara estaría determinado por el vacío último previo a todos los depósitos y por la velocidad de bombeo del sistema de vacío. Ambas son las mismas para todos los ciclos de trabajo efectuados, $5x10^{-7}$ Torr y 200l/s, respectivamente, de manera que en todos ellos debe existir un número similar de átomos de oxígeno previo al depósito independientemente de las condiciones en las que éste se efectúe. En este caso, y si consideramos que los átomos de O no se excitan en la descarga, la situación más favorable para la incorporación de O a la lámina serían aquellas condiciones de trabajo que determinaran velocidades de depósito lentas, para dar tiempo a tal incorporación. Según ésto, el contenido de O en la lámina debería aumentar según disminuye la velocidad de depósito, comportamiento contrario al observado en la figura 4.22.

Por otra parte, la activación en la descarga de los átomos de O provinientes de estas fuentes explicaría solamente su incorporación en condiciones de activación máxima, como

son altas potencias de microondas, pero no podrían explicar la dependencia del contenido de oxígeno en las láminas con la razón de flujos **R**. En general, la incorporación de oxígeno a partir de estas fuentes se produciría según un proceso aleatorio, dado el propio carácter aleatorio del origen, que no daría cuenta ni de los repetitivos valores del contenido de oxígeno medidos en las láminas para distintos ciclos de trabajo, ni de la fuerte dependencia que este contenido presenta con las condiciones de depósito (ver figura 4.17). Esta dependencia y, en especial, los valores umbrales de potencia y **R** encontrados para la incorporación de oxígeno a las láminas, parecen indicar más bien que el origen de tal efecto es un fenómeno físico dependiente de manera muy concreta de las condiciones de depósito indicadas.

Es de sobra conocido que cualquier superficie aislada en contacto con un plasma adquiere, en su presencia, un potencial negativo, denominado potencial de autopolarización, debido a la mayor movilidad que los electrones poseen. La energía con la que los iones de la descarga colisionan con dicha superficie atraídos por su potencial viene dada por la diferencia entre el potencial positivo del plasma y su potencial de autopolarización. Según los trabajos publicados sobre caracterización de plasmas ECR, esta diferencia aumenta con la potencia de microondas aplicada a la fuente y disminuye con la presión,[16] pudiéndose encontrar numerosos resultados que muestran que el potencial de autopolarización, en el entorno de -35 eV, tiene un comportamiento similar (en valor absoluto).[55-56] Por otra parte, también aparece publicado que la densidad del plasma aumenta con el flujo del gas que mantiene la descarga,[57] proporcional éste último, en nuestro caso, a la relación de flujos $N_2/SiH_4$. Según ésto, la energía de los iones que golpean el tubo aislante de cuarzo situado dentro de la cámara del plasma aumenta con la potencia y es especialmente alta en el caso aquí analizado, puesto que la presión de trabajo (0.6 mTorr) está en el límite inferior de las presiones que mantienen plasmas ECR.[58]

Aunque en este trabajo no se han efectuado técnicas de diagnosis cuantitativa de la descarga, como sería una sonda Langmuir, para poder confirmar los resultados, la figura 4.17 sugiere que, para potencias superiores ó iguales a 150 W y valores **R**>5, la energía de los iones que llegan al tubo de cuarzo es lo suficientemente alta, gracias a la potencia, como para superar la energía umbral de pulverización de este material, provocando la presencia de oxígeno en la cámara en cantidades determinadas por el rendimiento de pulverización e incorporándose a la lámina. Para estas mismas potencias y valores **R**<5, a pesar de que la potencia sería lo suficientemente alta como para provocar la pulverización del cuarzo, no lo es la cantidad de iones $N_2^+$ presentes en la descarga (proporcionales al flujo de gas que la mantiene), de manera que tal pulverización no se produce de forma efectiva y el contenido de oxígeno incorporado a la lámina es más bajo si no nulo. El valor de saturación observado

para el porcentaje de oxígeno en la lámina (7%at.) puede estar determinado porque las potencias y valores de **R** empleados en este trabajo no sean lo suficientemente altos como para provocar un cambio en el rendimiento de pulverización del cuarzo. En el resto de las condiciones (potencias inferiores a 150 W), la energía de los iones no es nunca lo suficientemente alta como para provocar la pulverización del cuarzo, de manera que las láminas no contienen oxígeno ó, al menos, su contenido es inferior al límite de detección de las técnicas de caracterización empleadas.

Todas estas explicaciones, junto con el trabajo ya mencionado de Gorbatkin y Berry,[15] que determina que altas potencias de microondas (700W) y bajas presiones (0.5 mTorr) propician la pulverización de las paredes metálicas de la cámara del plasma, parecen coincidir en que es la pulverización del cuarzo provocada por los iones energéticos de la descarga el origen del oxígeno incorporado en las láminas de $SiN_X$:H depositadas por ECR-CVD. Dada la mayor reactividad del O con el Si en comparación con el N y la menor energía del enlace Si-O, la incorporación de oxígeno a la lámina es muy probable incluso cuando las cantidades de este elemento en la cámara están muy por debajo de las de nitrógeno. De hecho, el principal contaminante de este tipo de láminas en los sistemas de plasma rf clásicos es precisamente el oxígeno. Por último, indicar que el estado del tubo de cuarzo situado dentro de la fuente Compacta es claramente indicativo de su erosión. Tal estado se ha examinado desarmando la fuente y limpiando el tubo. La Ilustración 4.5 pretende mostrar el estado erosionado del tubo, aunque por la calidad de la fotografía no es fácil de advertir. Si el tubo es examinado a simple vista, se pueden observar en él zonas erosionadas, en su parte central e inferior, en las que el cuarzo se ha desprendido dejando ligeramente horadada la superficie.

Cuando las láminas son depositadas con la fuente AX4500, mayor que ésta, en las condiciones más favorables para su contaminación determinadas con la fuente Compacta (200W y **R**=9), el contenido de oxígeno en las láminas se reduce a un 2%at., los espectros de infrarrojo no presentan características que indiquen la presencia de O, y el índice de refracción es de 1.82, valor que, aunque relativamente bajo, se considera dentro de los límites admitidos para láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma[22,48] (comparar con el 1.67 obtenido en condiciones similares con la fuente Compacta).

Se puede concluir, pues, que en esta fuente se han minimizado los problemas de pulverización del cuarzo que la otra presenta. Dos factores nos parecen determinantes de tal efecto. En primer lugar, su mayor tamaño hace que la densidad de potencia soportada por esta fuente sea mucho menor que la soportada por la Compacta, (comparar los valores

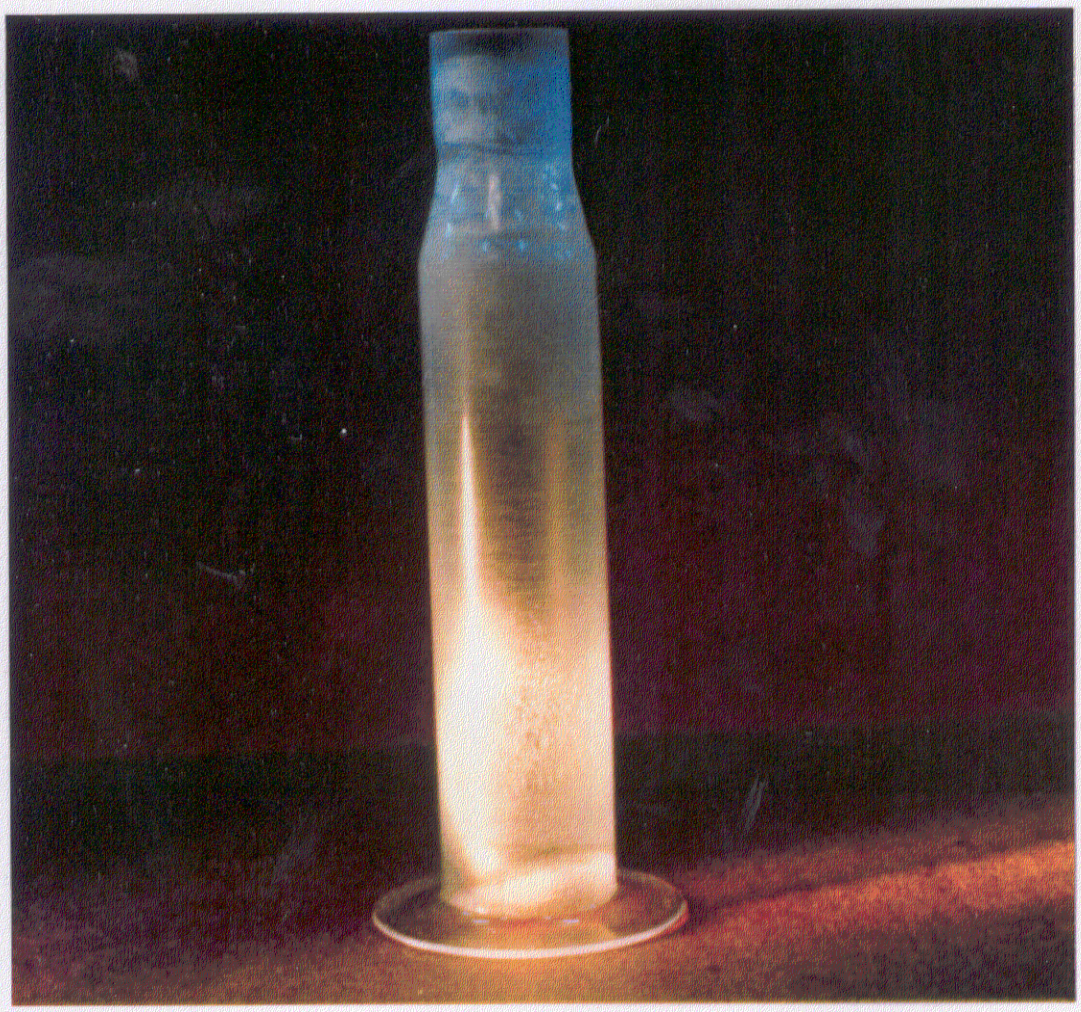


**Ilustración 4.5**: Fotografía de la funda de cuarzo situada dentro de la fuente Compacta y que delimita la descarga. Se aprecia cómo la funda está especialmente dañada en su parte central e inferior.

máximos de 0.27 y 4.5 W/cm$^3$ para una y otra, respectivamente), lo que viene acompañado por una menor energía de los iones según las publicaciones al respecto.[11] Por otra parte, se sabe que la densidad de iones en plasmas ECR es muy alta en aquellas regiones donde las líneas de campo magnético intersectan cualquier superficie situada dentro del plasma.[59]

Dado el pequeño diámetro de la fuente Compacta, la relación existente en la misma entre su volumen y la superficie de sus paredes es menor que 1 cm, de manera que se podría decir que lo único que el plasma encuentra en su difusión en ella son paredes, a las que ataca por su alta densidad dentro de la misma. Por el contrario, en la fuente AX4500, cuya relación volumen a superficie es superior a 1 cm, la potencia está más distribuida entre la que es absorbida por el volumen de la descarga y la que lo es por las paredes, lo que provoca que el calentamiento de éstas sea menor. La relación volumen a superficie queda perfectamente indicada por la longitud de difusión definida anteriormente, magnitud que es menor que 1 en la fuente Compacta y mayor que 1 en la AX4500. La dependencia de la densidad de potencia del tamaño de la fuente de plasma explica que la potencia a la que se produce pulverización de las paredes de ésta sea distinta en el trabajo de Gorbatkin y Berry que en el de esta tesis.

Ambos hechos se traducen en que la erosión que las paredes de la cámara del plasma sufren es, en general, mucho mayor en fuentes de pequeño diámetro en relación con su altura, como se ha demostrado aquí. En cualquier caso, tampoco hace falta aumentar excesivamente el mismo, pues ya hemos visto que la fuente AX4500, considerada de tamaño moderado, disminuye de forma efectiva tal erosión. Se puede decir, por tanto, que aunque la pulverización de las paredes de la fuente del plasma es inherente a los sistemas de plasma ECR, debido a la existencia de un campo magnético que hace que los iones se muevan según sus líneas de campo y a la alta densidad de potencia soportada por los reactores, los límites en las condiciones de trabajo a partir de los cuales se produce dicha pulverización varían de una fuente a otra, siendo muy dependientes de su geometría. Cuanto menor es el diámetro de la fuente, más acusado es el problema, pero, en cualquier caso, se pueden encontrar condiciones óptimas para el depósito de láminas de buena calidad. Con tan sólo aumentar ligeramente el mismo, como en el caso de la AX4500, tales problemas de pulverización se minimizan y prácticamente no aparecen en ninguna de las condiciones de trabajo empleadas.

La pulverización de un material como el cuarzo lleva a una contaminación de las láminas de $SiN_X$:H, tal y como se ha mostrado aquí, y llevaría a una incorporación de O en las de $SiO_X$ que sería necesario tener en cuenta para explicar sus propiedades. Una solución alternativa para evitar dicha incorporación sería utilizar materiales mecánicamente más duros, como el $Si_3N_4$ y el BN, pero que tienen la contrapartida de ser muy caros. Por otra parte, la eliminación de la funda de cuarzo del interior de la cámara del plasma provocaría la

contaminación de las láminas con metales provinientes de las paredes metálicas, como ocurre en los testigos de prueba del trabajo de Gorbatkin y Berry. En cualquier caso, los resultados presentados aquí demuestran que la contaminación es un proceso controlable, evitable utilizando las condiciones de trabajo adecuadas.

### 4.3.4 Influencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades de las láminas

Este subapartado estudia el efecto que el aumento de la temperatura del sustrato (de ambiente a 250°C) tiene sobre las propiedades de las láminas de $SiN_X$:H depositadas, y está organizado según las láminas hayan sido depositadas con el reactor Compact ó con el AX4500. Para tal estudio, la temperatura del sustrato se ha aumentado de 50°C a 250°C en incrementos de 50°C. La temperatura que el portasustratos adquiere en presencia del plasma, sin calentamiento externo inducido, es la que en este trabajo se denomina ambiente. Ya explicamos que esta temperatura se encuentra siempre alrededor de 40-50°C, y en este subapartado se ha tomado como 50°C para ayudar en la presentación de las gráficas que se presentan.

- **Láminas depositadas con el reactor Compact-ECR**

El estudio del efecto de la temperatura del sustrato sobre estas láminas se ha dividido siguiendo los tres tipos de láminas obtenidas con esta fuente en los cuatro grupos de condiciones de trabajo que dan lugar a ellos (tabla 4.II). Recordamos que las láminas obtenidas se clasifican en: **i)** ricas en Si (obtenidas a 50-100W y **R**=1.6-3), **ii)** próximas a la estequiometría (obtenidas a 50-100W y **R**=7.5-9 (modo A) y a 150-200W y **R**=1.6-3 (modo B)), y **iii)** contaminadas con oxígeno (obtenidas a 150-200W y **R**=7.5-9), siendo esta clasificación la obtenida cuando la temperatura de depósito es la ambiente. En este apartado, analizaremos láminas depositadas en cuatro tipos de condiciones: láminas que a temperatura ambiente son ricas en Si, obtenidas a 50W y **R**=1.6, láminas de composición próxima a la estequiométrica, depositadas a 50W y **R**=9 y 200W y **R**=1.6, y láminas contaminadas con oxígeno, obtenidas a 200W y **R**=9.

Antes de pasar a analizar las características de las láminas, la Figura 4.23 presenta la velocidad de depósito medida en las condiciones de trabajo descritas en función de la temperatura del sustrato empleada. La figura resume algo que ya hemos indicado anteriormente, puesto que se observa que la velocidad de depósito aumenta con la potencia y el contenido de $SiH_4$ de la relación de gases empleada en el depósito. También se vé que

las velocidades de depósito obtenidas en general con esta fuente de plasma son bajas (apenas por encima de 30 Å/min) en comparación con otros sistemas de plasma rf de los denominados directos, que alcanzan velocidades entorno a 200Å/min,[43,45] aunque son similares a las obtenidas en el depósito de láminas de $SiN_X$:H por la técnica de plasma remoto de rf.[18,35] Sólo en las condiciones de depósito que la influyen más favorablemente es posible que dichas velocidades (~100 Å/min) sean comparables a las primeras.

En cuanto a la influencia de la temperatura del sustrato, la velocidad de depósito disminuye gradualmente según ésta aumenta, tendencia que es más acentuada en el caso de las láminas depositadas a la velocidad más lenta, obtenida a 50W y **R**=9. En este caso, el aumento de la temperatura a 250°C provoca una disminución de la velocidad de depósito de un 52:1 respecto del valor conseguido a temperatura ambiente, llegando a valer 6 Å/min a 250°C. La disminución es menor (27:1-36:1) en el resto de las situaciones consideradas. La tendencia observada coincide con la normalmente encontrada en el depósito de $SiN_X$:H por técnicas de plasma,[43] puesto que el aumento de la temperatura del sustrato aumenta la movilidad de las especies en la superficie de éste, disminuyendo la probabilidad de que éstas se incorporen a la lámina. Por el contrario, es opuesta a la que se observa en el depósito de láminas de $SiN_X$:H por CVD térmico, en el que la única fuente de energía es la temperatura del sustrato, y, por tanto, la velocidad de la reacción aumenta según lo hace dicha temperatura.[60-61]

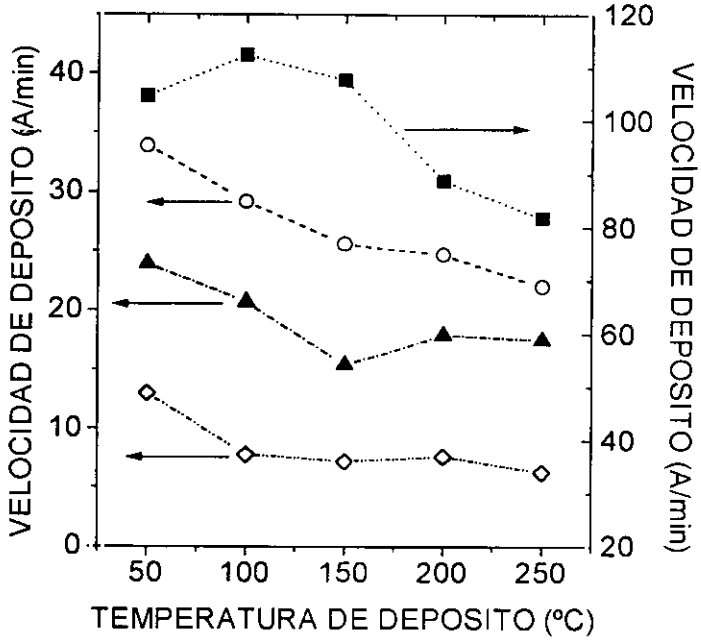



**Figura 4.23**: Velocidad de depósito en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compact-ECR a 50W y **R**=1.6 (triángulos), 50W y **R**=9 (rombos), 200W y **R**=1.6 (cuadrados), y 200W y **R**=9 (círculos).

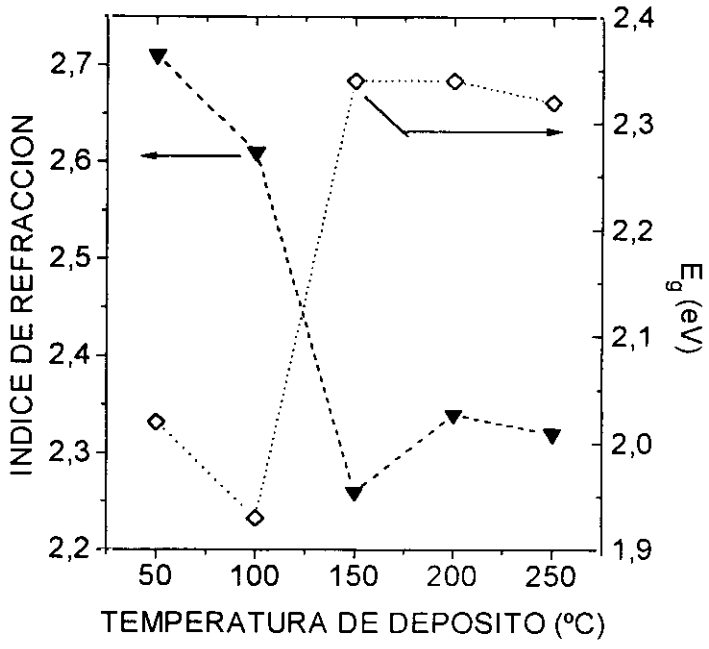



**Figura 4.24**: Valores del índice de refracción a 6328 Å (símbolos sólidos) y de $\mathbf{E_g}$ (símbolos vacíos) en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 50W y **R**=1.6 con la fuente Compact-ECR.

La Figura 4.24 muestra los valores del índice de refracción a 6328 Å y los de $\mathbf{E_g}$ frente a la temperatura de depósito para láminas depositadas en una condición que a temperatura ambiente dá lugar a láminas ricas en Si, 50W y **R**=1.6. La variación con la temperatura que en ambos casos se observa se puede dividir en dos etapas, delimitadas por el valor 150°C. A esta temperatura, el índice de refracción disminuye y $\mathbf{E_g}$ aumenta, ambos bruscamente, aunque los valores de los dos están en cualquier caso por encima y por debajo, respectivamente, de los correspondientes a la lámina estequiométrica (~2.00 y 4.7 eV respectivamente). A temperaturas superiores a 150W, los valores que ambas magnitudes alcanzan se saturan.

La Figura 4.25 presenta la posición en el espectro de infrarrojos de los picos Si-N y Si-H *stretching* en función de la temperatura de depósito para las mismas láminas. Como se observa, la posición del pico Si-N se puede considerar poco dependiente de la temperatura del sustrato empleada en el depósito, puesto que varía entre 830 y 825 $cm^{-1}$, aproximadamente, margen de variación que está dentro de la resolución del aparato($8cm^{-1}$). Por el contrario, la posición del pico Si-H sigue la misma tendencia que la antes observada para $\mathbf{E_g}$, puesto que a 150°C experimenta un aumento bruco (de 2100 $cm^{-1}$ pasa aproximadamente a 2150 $cm^{-1}$) y se satura a temperaturas superiores a este valor. La variación indica que la frecuencia de vibración de este pico se desplaza desde posiciones típicamente atribuidas a láminas ricas en Si (2100-2120 $cm^{-1}$) a posiciones muy próximas (2150 $cm^{-1}$) a la de la lámina estequiométrica (2160 $cm^{-1}$).[26]

La Figura 4.26 presenta la variación del contenido de H en función de la temperatura de depósito para estas mismas láminas, incluyendo también los resultados de láminas depositadas en otras condiciones que serán analizadas más adelante. Para láminas depositadas a 50W y **R**=1.6 se observa una disminución practicamente gradual del contenido de H de las mismas según aumenta la temperatura de depósito, pasando de ser del orden del 25%at. a temperatura ambiente ($2.52x10^{22}$ $cm^{-3}$) a aproximadamente el 18%at. ($1.76\text{-}1.93x10^{22}$ $cm^{-3}$) a 250°C. La disminución observada del contenido de H con el aumento de la temperatura de depósito es propia, en general, de las láminas depositadas por sistemas CVD, puesto que el aumento de la temperatura del sustrato evita la incorporación de H a la lámina al aumentar la desorción de este elemento por efecto de la temperatura.[45,62]

Ya hemos explicado que valores de **n** por encima del de la lámina estequiométrica y valores de $\mathbf{E_g}$ por debajo del mismo están provocados por una composición de la lámina rica en Si, de manera que, dejando a un lado el contenido de H, la disminución de **n** y el aumento de $\mathbf{E_g}$ significarían que el contenido en Si de la lámina disminuye según aumenta la temperatura de depósito, tendiendo a los valores de la lámina estequiométrica. En cualquier caso, tal comportamiento tiene una saturación por encima de 150°C, por lo que a pesar de aumentar la temperatura del sustrato hasta 250°C no es posible alcanzar los valores correspondientes a las láminas de $Si_3N_4$ depositadas por CVD térmico.

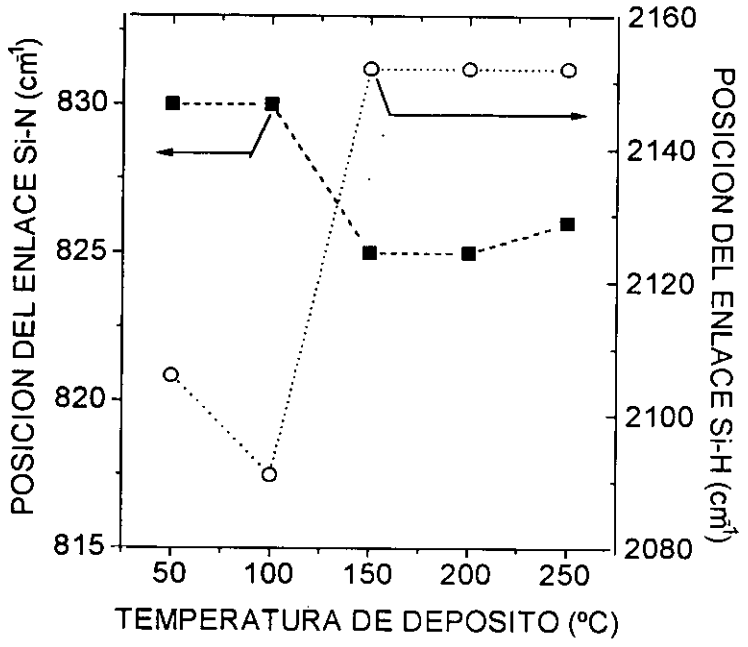



**Figura 4.25**: Posición de los enlaces Si-N (símbolos sólidos) y Si-H (símbolos vacíos) *stretching* frente a la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_x$:H depositadas a 50W y **R**=1.6 con la fuente Compact-ECR.

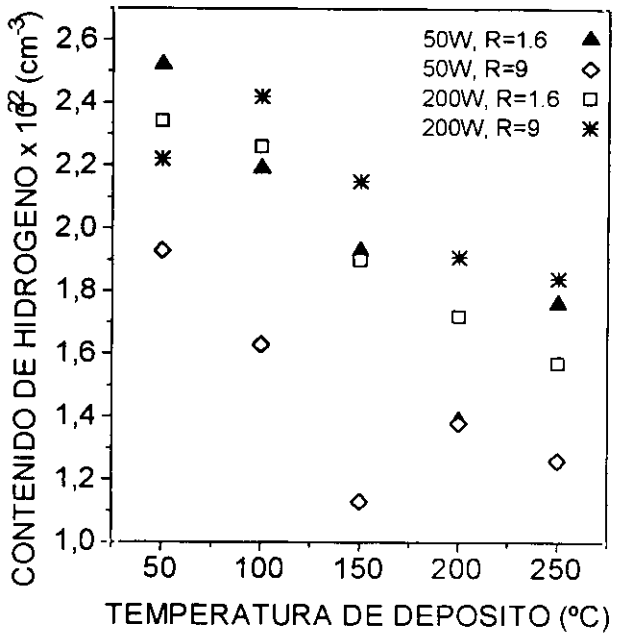



**Figura 4.26**: Contenido de hidrógeno frente a la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 50W y **R**=1.6, 50W y **R**=9, 200W y **R**=1.6, 200W y **R**=9. Fuente del plasma:Compact-ECR.

Si consideramos el contenido de H, parámetro éste que también afecta a los valores de **n** y $\mathbf{E_g}$, la variación del primero no está de acuerdo con la de los dos últimos. Así, si las variaciones de **n** y $\mathbf{E_g}$ estuvieran determinadas por el contenido de H, la disminución de éste según aumenta la temperatura de depósito debería provocar el aumento del índice de refracción[63-64] y la disminución de $\mathbf{E_g}$,[29,64] comportamientos que son contrarios a los observados en la figura 4.26. La variación de ambos parámetros con la temperatura de depósito es, por tanto, atribuible a un cambio en la composición de la lámina, y no al cambio experimentado a su vez por el contenido de H de la misma. La variación de la posición del pico Si-H con la temperatura del sustrato está de acuerdo con esta explicación, puesto que el aumento experimentado por ésta, desplazándose hacia números de onda próximos a la posición de la lámina estequiométrica, indica también una disminución del contenido de Si de la lámina.[26]

La Figura 4.27 presenta los valores del índice de refracción a 6328 Å y los de $\mathbf{E_g}$ en función de la temperatura del sustrato para láminas depositadas en condiciones propias del modo A, 50W y **R**=9, que, a temperatura ambiente, dan lugar a láminas con características próximas a las estequiométricas. Según se observa en la figura, ni **n** ni $\mathbf{E_g}$ experimentan una variación clara con la temperatura de depósito, puesto que ambos experimentan variaciones que parecen más propias de errores cometidos en su medida que provocados por el cambio de la temperatura del sustrato. Así, los valores de **n** se mueven entre 1.97 y 1.81 pero sin seguir una tendencia lógica, y, por ejemplo, las láminas depositadas a temperatura ambiente

tienen el mismo índice de refracción que las depositadas a 250°C. La misma descripción es válida para $\mathbf{E_g}$, puesto que su valor disminuye primero con la temperatura desde 4.51 eV hasta 3.97 eV para luego aumentar hasta valores cercanos al primero. El comportamiento de ambos parámetros parece indicar una independencia de las características de las láminas depositadas en estas condiciones respecto de la temperatura del sustrato.

La posición en el espectro de infrarrojos de los picos Si-N y Si-H *stretching* está de acuerdo con esta suposición, puesto que la posición de ambos permanece totalmente invariable según aumenta dicha temperatura. De hecho, la del primero se mantiene fija a 833 $cm^{-1}$, y la del segundo a 2173 $cm^{-1}$. El contenido de H calculado para estas láminas está incluido en la figura 4.26 presentada anteriormente. En ella se puede observar que éste disminuye gradualmente según aumenta la temperatura, desde valores próximos al 19%at. ($1.93 \times 10^{22}$ $cm^{-3}$) a temperatura ambiente hasta el 11-12%at. a temperaturas superiores (150-250°C). La disminución coincide con la observada antes para las láminas depositadas a 50W y **R**=1.6, aunque los valores del contenido de H que las láminas depositadas a 50W y **R**=9 presentan son mucho menores que los de éstas. En este subapartado no haremos una comparación del contenido de H que presentan los distintos tipos de láminas, dejando el análisis del mismo para el próximo capítulo.

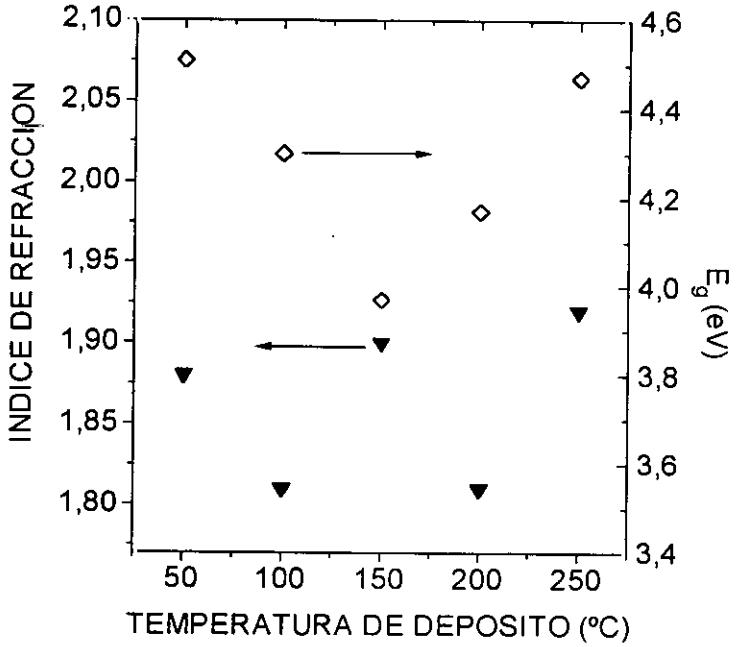



**Figura 4.27**: Valores del índice de refracción a 6328 Å (símbolos sólidos) y de $\mathbf{E_g}$ (símbolos vacíos) en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 50W y **R**=9 con la fuente Compact-ECR.

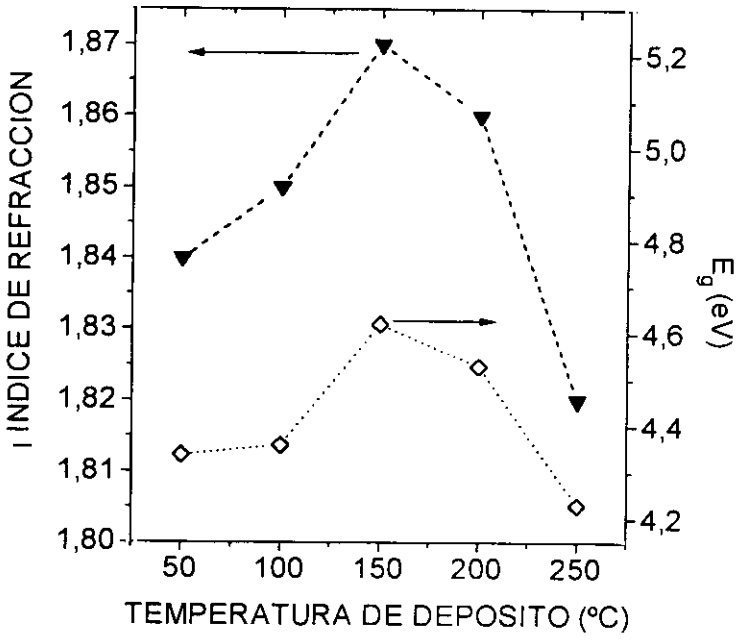



**Figura 4.28**: Valores del índice de refracción a 6328 Å (símbolos sólidos) y de $\mathbf{E_g}$ (símbolos vacíos) frente a la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 200W y **R**=1.6 con la fuente Compact-ECR.

La Figura 4.28 muestra los valores del índice de refracción a 6328 Å y los de $\mathbf{E_g}$ en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas en condiciones propias del modo B, 200W y **R**=1.6, que, a temperatura ambiente, originan láminas de características cercanas a las del $Si_3N_4$ depositado por CVD a alta temperatura. En la figura se observa que el índice de refracción varía muy poco con la temperatura de depósito, ya que sus valores se mueven alrededor de 1.85 para todas las temperaturas entre 50 y 250°C, con muy poca desviación respecto de este valor si exceptuamos la lámina depositada a 250°C.

El comportamiento de $\mathbf{E_g}$ es muy similar al observado antes para las láminas depositadas en condiciones propias del modo A, con fluctuaciones en su valor que parecen propias, más que de la variación de la temperatura de depósito, de errores cometidos en el cálculo de su magnitud. Así, $\mathbf{E_g}$ aumenta desde 4.34 eV a 4.53 eV hasta 100°C, para luego disminuir hasta un valor próximo al primero a 250°C (4.23 eV). Con este comportamiento, no se puede deducir ninguna influencia de la temperatura de depósito sobre este parámetro, cuyos valores, así como los de **n**, están dentro de los considerados como válidos para láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma con características próximas a las estequiométricas.[28,48,64]

La Figura 4.29 presenta la posición en el espectro de infrarrojos de los picos Si-N y Si-H *stretching* en función de la temperatura de depósito para estas mismas láminas. Ambas

aparecen muy poco influenciadas por dicha temperatura, puesto que la posición del Si-N varía entorno a un valor (840 $cm^{-1}$) muy próximo al de la lámina estequiométrica (830 $cm^{-1}$), y la del Si-H permanece practicamente fija a 2183 $cm^{-1}$. Como se vé, el comportamiento es prácticamente el mismo que el observado antes para las láminas depositadas a 50W y **R**=9 (modo A), cuyas características a temperatura ambiente coincidían con las de éstas en estar muy cercanas a las de la lámina estequiométrica. La figura 4.26 presentada anteriormente incluye la variación del contenido de H con la temperatura del sustrato para las láminas depositadas a 200W y **R**=1.6. Igual que para las depositadas a 50W y **R**=9, éste disminuye gradualmente según aumenta la temperatura del sustrato, desde valores correspondientes al 23%at. a temperatura ambiente hasta el 15%at. a 250°C.

La Figura 4.30 muestra el valor del índice de refracción a 6328 Å y el de $\mathbf{E_g}$ frente a la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 200W y **R**=9, condiciones que, a temperatura ambiente, provocan la incorporación de oxígeno a la lámina (~7%at.). Se observa que los valores de **n** no siguen una variación gradual con la temperatura de depósito, sino que cambian aleatoriamente entre 1.76 y 1.86, practicamente con subidas y bajadas cada 50°C. En cualquier caso, y dentro de lo que permite deducir la gráfica presentada, se puede decir que el índice de refracción de las láminas no disminuye.

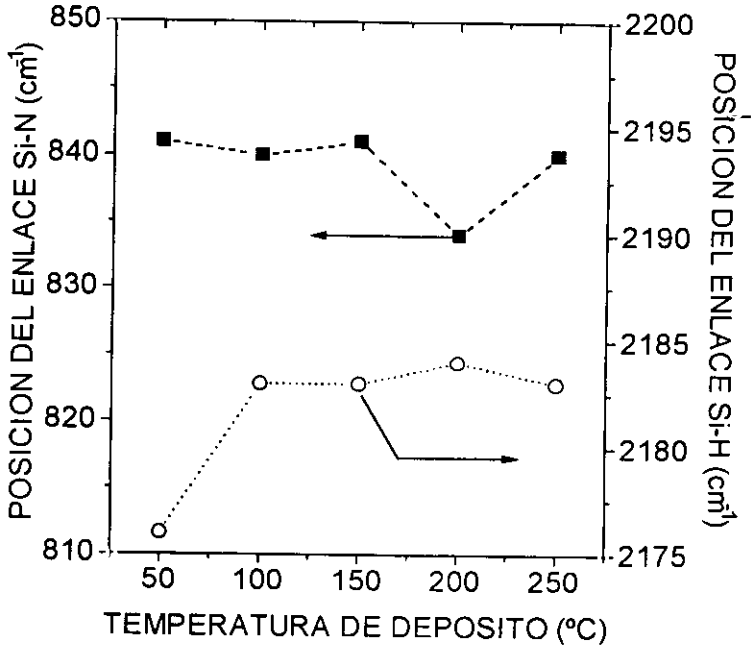



**Figura 4.29**: Posiciones de los picos Si-N (símbolos sólidos) y Si-H (símbolos vacíos) *stretching* en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 200W y **R**=1.6 con la fuente Compact-ECR.

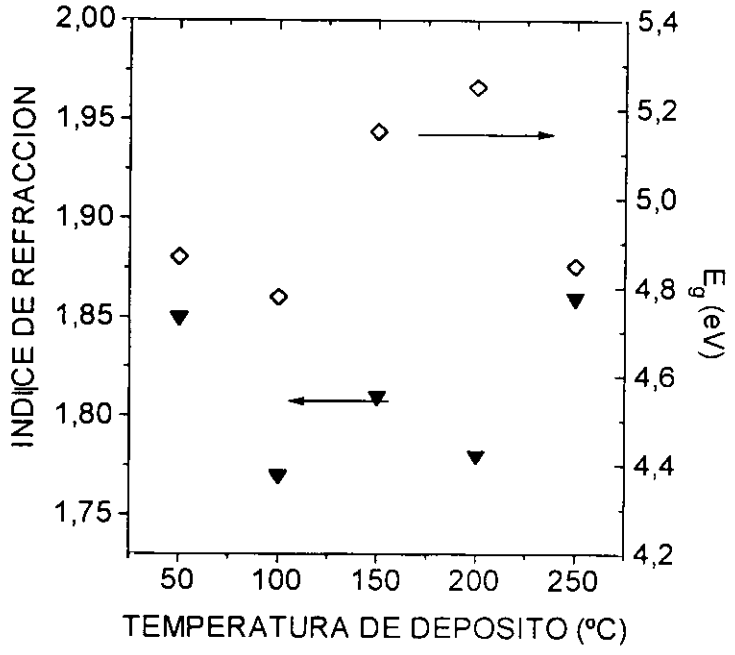



**Figura 4.30**: Valores del índice de refracción a 6328 Å (símbolos sólidos) y de $\mathbf{E_g}$ (símbolo vacíos) en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compact-ECR a 200W y **R**=9.

Los valores de $\mathbf{E_g}$ experimentan una tendencia muy parecida a la observada en las dos últimas gráficas presentadas que los han recogido. No experimentan una variación clara con la temperatura de depósito, sino que $\mathbf{E_g}$ disminuye primero, para luego aumentar, y volver a disminuir. La tendencia obtenida en el caso de ambos parámetros no permite deducir ninguna influencia de la temperatura de depósito sobre ellos.

La Figura 4.31 presenta la posición en el espectro de infrarrojos de las láminas del pico Si-N *stretching*. Según se observa, dicha posición se desplaza a números de onda cada vez más bajos según aumenta la temperatura de depósito, desde 864 $cm^{-1}$ a temperatura ambiente hasta 849 $cm^{-1}$ a 250°C. El pico Si-H *stretching* no aparece en los espectros de ninguna de estas láminas, mientras que, como ocurría en las depositadas a temperatura ambiente, sí lo hace el pico N-H *bending*, localizado en 1170 $cm^{-1}$. La variación del contenido de H de estas láminas frente a la temperatura de depósito está incluida en la figura 4.26. Como ya se ha observado para las analizadas previamente, el contenido de H disminuye gradualmente según aumenta la temperatura, desde el 22%at. ($2.23x10^{22}$ $cm^{-3}$) a temperatura ambiente hasta el 18%at. a 250°C.

Es difícil evaluar la influencia que en las láminas depositadas a 200W y **R**=9 tiene la temperatura de depósito. Los valores de **n** y $\mathbf{E_g}$ no permiten obtener ninguna información, y la obtenida de los espectros de infrarrojo es escasa, al no aparecer el pico Si-H *stretching*. El desplazamiento del pico Si-N *stretching* hacia números de onda más bajos, tendiendo al

valor de la lámina estequiométrica, se podría atribuir, en principio, tanto a una disminución del contenido de oxígeno de las láminas, como a una variación del cociente [N]/[Si] en ellas, ó a la influencia sobre él del contenido de H, tal y como hemos podido observar según se han analizado las distintas láminas. Es difícil aceptar una disminución del contenido de oxígeno, puesto que el aumento de la temperatura del sustrato favorecería la incorporación de este elemento a la lámina, al disminuir la velocidad de depósito. Por otra parte, el pico N-H *bending*, indicativo de la presencia de oxígeno en las láminas depositadas en las mismas condiciones a temperatura ambiente, está presente en los espectros de infrarrojo, por lo que se podría deducir que el oxígeno se incorpora a la lámina también a temperaturas de depósito superiores a la ambiente. En cuanto a las otras dos posibilidades, sólo medidas del cociente [N]/[Si], que no se han efectuado para estas láminas, permitirían deducir cuál de ellas es la responsable de la variación de las propiedades de estas láminas con la temperatura. Apuntar solamente que el desplazamiento a números de onda bajos de la posición del pico Si-N *stretching* bien podría ser explicado por la disminución que al mismo tiempo experimenta el contenido de H de la lámina, puesto que, en ellas, todo el H aparece ligado al N, de manera que una disminución del primero significa una disminución de la densidad de enlaces N-H. Ésto, unido al hecho de que es conocida la disminución de la frecuencia del Si-N *stretching* según lo hace la densidad de enlaces N-H en láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma remoto,[35,47] hace pensar que ambos efectos podrían estar relacionados en las láminas depositadas a 200W y **R**=9.

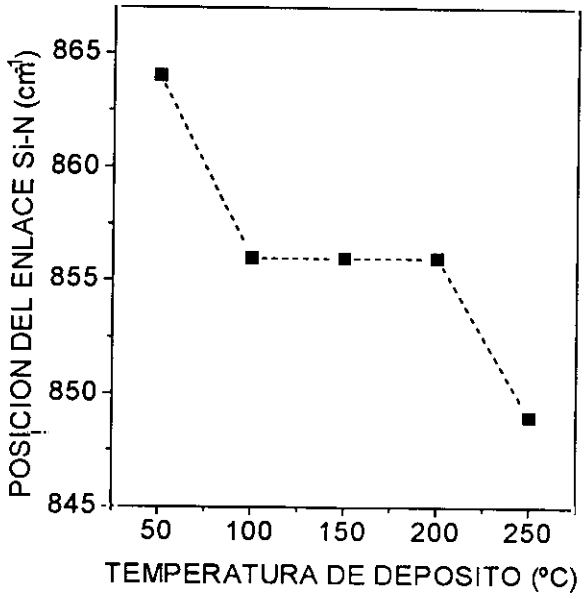



**Figura 4.31**: Posición en el espectro de infrarrojo del enlace Si-N stretching en función de la temperatura del sustrato para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 200W y **R**=9 con la fuente Compact-ECR.

Con los datos analizados, se puede decir que la única influencia que la temperatura de depósito tiene sobre las características de las láminas se observa en aquellas que, a temperatura ambiente, tienen una composición rica en Si. En ellas, el aumento de la temperatura hasta 250°C permite reducir el contenido en Si de estas láminas, según se deduce de la aproximación de **n**, $\mathbf{E_g}$, y de la posición del pico Si-H *stretching* a los valores de la lámina estequiométrica. Esta aproximación, sin embargo, no evita que las láminas depositadas a temperatura superior a la ambiente sigan siendo ricas en Si, puesto que la tendencia observada en las magnitudes antes señaladas se satura por encima de 150°C. Parece que el aumento en sólo 100°C de la temperatura del sustrato (de 50 a 150°C) proporciona a la lámina en formación la energía adicional necesaria para que el N se ligue al Si, disminuyendo así el contenido en Si de la misma al sustituir enlaces Si-Si por enlaces Si-N. Sin embargo, por encima de 100°C, la energía adicional aportada por la temperatura del sustrato parece saturarse, ó al menos no ser suficiente para provocar un aumento adicional del contenido de N en la lámina. De esta manera, las características de las láminas se hacen, para temperaturas iguales ó superiores a 150°C, independientes de la misma.

El comportamiento es bien distinto en las láminas que a temperatura ambiente tienen características próximas a las de la lámina estequiométrica. Para ellas, la variación de la temperatura entre ambiente y 250°C no tiene ninguna influencia (exceptuando el contenido de H), de manera que la activación que las especies alcanzan en el plasma en estas condiciones de depósito parece suficiente para la efectiva reacción entre ellas y la eficiente formación de las láminas de $SiN_X$:H. Esta conclusión confirma la alta activación de las especies en los plasmas ECR, y hace de la técnica ECR-CVD una de las más adecuadas para el depósito de aislantes a baja temperatura.

Por otra parte, como se ha explicado antes, es difícil determinar la influencia de la temperatura de depósito sobre las láminas que a temperatura ambiente contienen oxígeno, pareciendo que la única influencia es la de la disminución del contenido de H. Esta influencia es también la más importante sobre las láminas depositadas en los modos A y B, puesto que, en las condiciones de depósito analizadas, el aumento de la temperatura del sustrato desde 50°C hasta 250°C provoca una disminución del contenido de H desde ~20%at. hasta 10%at en las mismas. Una disminución similar se observa también en las láminas ricas en Si, en las que el contenido de H pasa del 25%at. a temperatura ambiente al 18%at. a 250°C.

- **Láminas depositadas con el reactor AX4500**

Como comentamos en el apartado 4.3.2, las láminas depositadas con la fuente AX4500 a temperatura ambiente tienen todas características muy similares entre sí, independientemente de la potencia de microondas empleada en el depósito. Estas

características coinciden practicamente con las de la lámina estequiométrica en las depositadas a **R**=1.6-3, y corresponden a láminas ricas en N a valores **R**>3. Por esta razón, el análisis de la influencia de la temperatura del sustrato sobre las características de las láminas obtenidas con esta fuente sólo se ha estudiado sobre aquéllas depositadas en unas condiciones que se han considerado estándar, 100W y **R**=3, centrándonos en las láminas con características practicamente estequiométricas. En el capítulo 6 de este trabajo de tesis se presentan más datos sobre las propiedades estructurales de las láminas depositadas con la fuente AX4500 a 200°C para cualquier **R** entre 0.5 y 9, que han sido aquéllas empleadas en el estudio de las propiedades eléctricas. Dichos datos completan la información que aquí se presenta.

La Figura 4.32 muestra la velocidad de depósito de láminas de $SiN_X$:H depositadas con la fuente AX4500 a 100W y **R**=3 en función de la temperatura del sustrato. Como en las depositadas con la fuente Compacta, se observa una disminución de la velocidad de depósito según aumenta la temperatura, del mismo orden (~23:1) que la descrita en dicha fuente. Esta disminución se produce entre 50°C y 100°C, y la velocidad de depósito se satura a temperaturas del sustrato superiores a 100°C.

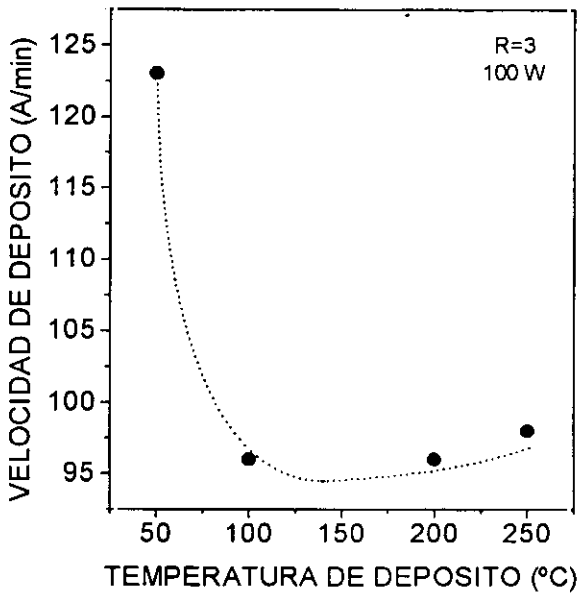



**Figura 4.32**: Velocidad de depósito en función de la temperatura del sustrato para láminas del $SiN_X$:H depositadas con la fuente AX4500 a 100W y **R**=3.

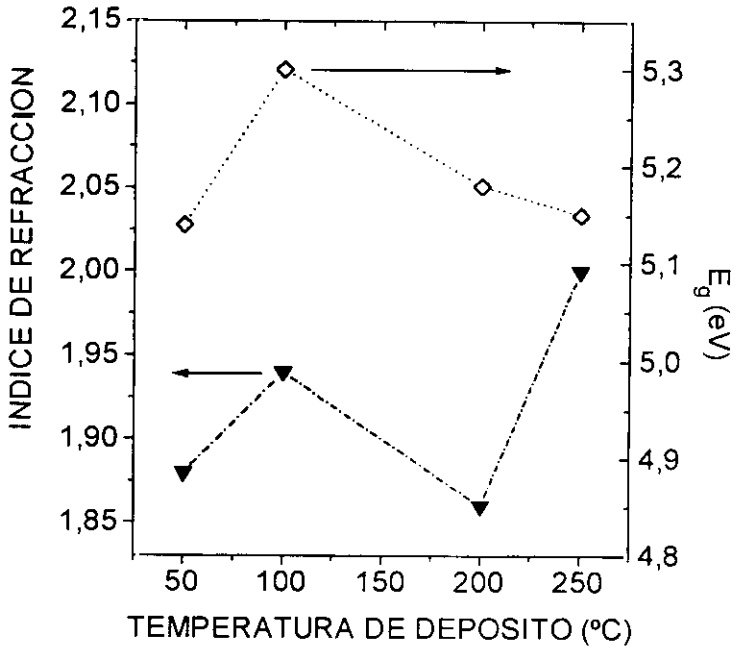



**Figura 4.33**: Valores del índice de refracción a 6328 Å (símbolos sólidos) y de $\mathbf{E_g}$ (símbolos vacíos) frente a la temperatura de depósito para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 100W y **R**=3 con la fuente AX4500.

La Figura 4.33 muestra el valor del índice de refracción a 6328 Å y de $\mathbf{E_g}$ frente a la temperatura del sustrato para láminas depositadas a 100W y **R**=3 con la fuente AX4500. El índice de refracción fluctúa entre 1.86 y 2.00 independientemente de la temperatura de depósito empleada, valores que son muy próximos al índice de la lámina estequiométrica (~1.95-2.00). Estos valores se consideran como indicativos de tal estequiometría en los resultados de la literatura relativos a láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma rf entorno a 300°C, como ya hemos comentado anteriormente.[28,48,64] En cuanto a $\mathbf{E_g}$, sus valores varían muy poco con la temperatura de depósito, exceptuando el dato obtenido a 100°C, que se sale fuera de la tendencia general. Los valores calculados, alrededor de 5.15 eV, son ligeramente superiores al de las láminas de $SiN_X$:H depositadas por CVD a alta temperatura (~4.7eV), circunstancia explicable considerando el mayor contenido de H que tienen las láminas aquí analizadas.[29,64]

La Figura 4.34 presenta la posición en el espectro de infrarrojos del pico Si-N *stretching* y el contenido de H de estas mismas láminas en función de la temperatura del sustrato. La posición del pico se encuentra ligeramente por encima de la correspondiente a la lámina estequiométrica (830 $cm^{-1}$), variando entre 848 $cm^{-1}$ y 857 $cm^{-1}$, independientemente de la temperatura empleada en el depósito. Tales variaciones suponen fluctuaciones que en la mayoría de los casos se pueden considerar dentro de la resolución

del aparato de medida (8 $cm^{-1}$). El pico Si-H *stretching* no aparece en los espectros de infrarrojo de las láminas, de manera que todo el H presente en ellas aparece ligado al N en forma de N-H. El contenido de H disminuye gradualmente según aumenta la temperatura de depósito, como ocurría en todos los casos considerados con la fuente Compacta, con un valor cercano al 10%at. ($1.06x10^{22}$ $cm^{-3}$) en las láminas depositadas a 250°C.

La conclusión que se puede obtener con estos resultados es que la temperatura de depósito no afecta, en el rango utilizado para el análisis, a las propiedades estructurales de las láminas de $SiN_x$:H depositadas con la fuente AX4500 en condiciones (potencia y **R**) que a temperatura ambiente dan lugar a láminas practicamente estequiométricas (independientemente del contenido de H). La conclusión es similar a la obtenida en el caso de la fuente Compacta para láminas de las mismas características, de manera que, como entonces, parece que la activación que las especies alcanzan en el plasma es suficiente para provocar la eficiente formación de la lámina. La única influencia que se observa afecta al contenido de H, que disminuye con la temperatura de depósito. Este comportamiento es similar al habitualmente encontrado en el depósito de láminas de $SiN_x$:H por otras técnicas de plasma y por CVD a alta temperatura.[45,62]

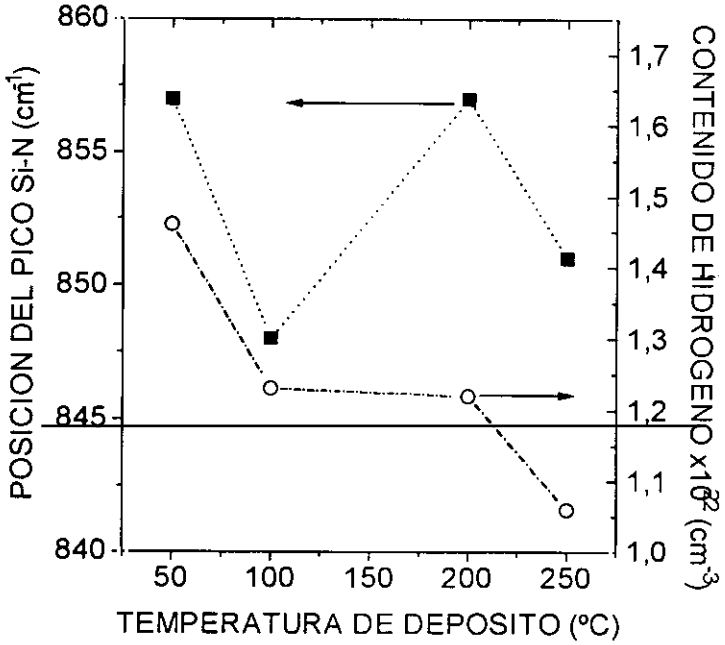



**Figura 4.34**: Posición en el espectro de infrarrojos del enlace Si-N *stretching* (símbolos sólidos) y contenido de H (símbolos vacíos) de las láminas depositadas a 100W y **R**=3 con la fuente AX4500 en función de la temperatura del sustrato.

# 4.4 RELACION ENTRE LAS CONDICIONES DE DEPOSITO Y LAS PROPIEDADES DE LAS LAMINAS DE $SiO_X$

El apartado precedente se ha ocupado de estudiar la relación existente entre las condiciones de depósito y las propiedades de las láminas en el caso del $SiN_X$:H, tanto para las láminas depositadas con la fuente Compacta como para aquellas depositadas con la fuente AX4500. En este último apartado se hace lo mismo con las láminas de $SiO_X$, que han sido depositadas únicamente con la fuente AX4500. Para tal depósito se utiliza una variable más de las consideradas en el caso del $SiN_X$:H, la presión en la cámara de depósito, que varía entre 0.6 y 4.0 mTorr. La potencia lo hace entre 50 y 200W y la relación de flujos **R** ($O_2/SiH_4$, en este caso) entre 0.5 y 20. La temperatura del sustrato lo hace entre ambiente y 200°C. Se ofrecen los resultados conseguidos en este trabajo y se comparan con los existentes en la literatura sobre depósito de $SiO_X$ por otras técnicas de plasma, pero, fundamentalmente, con la técnica ECR-CVD, aportando nuevos datos al considerar el depósito de láminas con cociente [O]/[Si] lejos del estequiométrico.

## 4.4.1 Diagnosis óptica de la descarga $O_2$-$SiH_4$

Las Figuras 4.35(a)-(c) presentan los espectros de diagnosis óptica de la descarga creada con relaciones de flujo $O_2/SiH_4$ de valores 1, 10 y 20, respectivamente, siendo el resto de las condiciones de trabajo 2.0 mTorr, 100W y temperatura ambiente. En los espectros se observan líneas de emisión centradas en una sola longitud de onda, correspondientes a la emisión por especies atómicas bien de $O^+$, Si e H (según las condiciones de trabajo), y grupos de emisión anchos correspondientes a transiciones vibracionales de especies moleculares, bien de $OH^+$, $O_2^+$ ó SiH, también según las condiciones de trabajo.

Existe una diferencia clara entre los espectros tomados en descargas formadas con relaciones de flujo **R**>1 (figuras 4.35 (a)-(b)) y el tomado a **R**=1 (figura 4.35 (c)). En los dos primeros, aparece el pico correspondiente al ión $OH^+$ (3084 Å), que en ambos es la emisión más intensa, y la triple banda ancha correspondiente a la transición vibracional de la molécula $O_2^+$ (5251, 5597 y 5973 Å), que no se distingue en el tercero.[49] En éste, el pico más intenso es el de Si (2881 Å),[65] y se observa el triplete vibracional centrado en 4142 Å correspondiente al grupo molecular SiH. Además de éstos, en él aparecen otros picos atómicos correspondientes al Si (2434 y 2516 Å) que no se distinguen en las descargas formadas a **R**>1 y, de forma menos intensa que en éstas, la emisión correspondiente al $OH^+$.

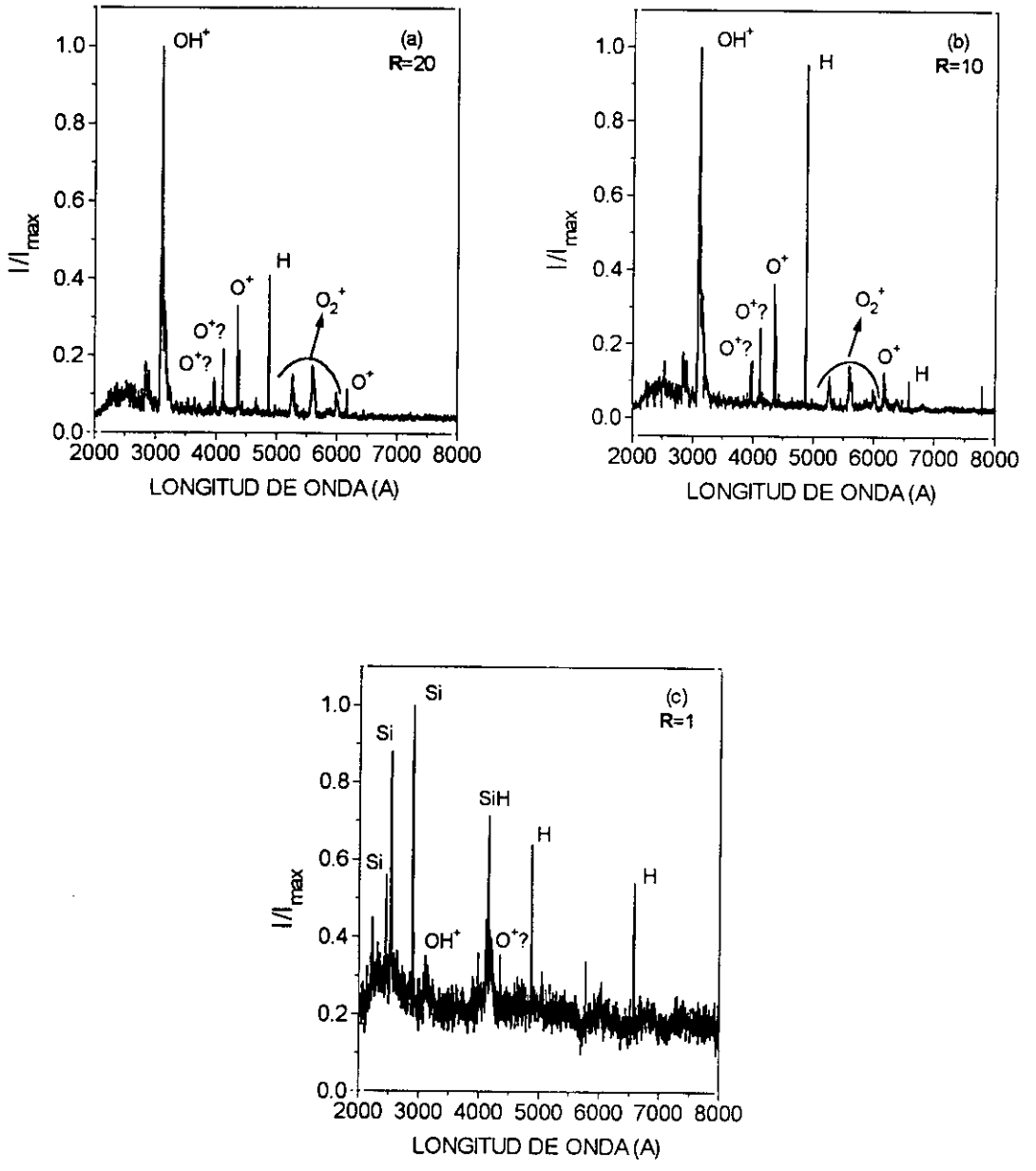



**Figura 4.35**: Espectros de diagnosis óptica de la descarga creada con relaciones de flujo $O_2/SiH_4$ de valores **R**=20 (a), **R**=10 (b) y **R**=1 (c). La presión en la cámara de depósito es 2.0 mTorr y la potencia 100W.

En los tres espectros aparece el pico correspondiente al H atómico (4856 Å) que, en el caso de aquellos obtenidos a **R**>1, es el segundo pico más intenso por debajo del correspondiente al $OH^+$. Por claridad, la Tabla 4.VIII contiene la identificación de éstos y de los restantes picos que aparecen en los tres espectros, según la asignación de picos de las referencias [49] y [65].

Dos son, en general, las principales diferencias entre los espectros tomados por encima de **R**=1 y a **R**=1. La primera es que, en el tomado a **R**=1, son más intensas las emisiones correspondientes a especies relacionadas con Si que en los primeros, para los que no se detectan éstas. Este hecho es facilmente atribuible a la relación de flujos $O_2/SiH_4$ a la que corresponde cada espectro, puesto que en las descargas formadas a **R**=1, la proporción de $SiH_4$ en el plasma es mayor que en las formadas a **R**>1. La segunda diferencia radica en la intensidad del pico correspondiente al $OH^+$. Como vemos, en las descargas formadas con **R**>1, este pico resulta ser el más intenso en el espectro, mientras que en la formada a **R**=1, resulta ser de los más débiles.

| λ teórica (Å) | Especie | Posición en el espectro de **R**=1 (Å) | Posición en el espectro de **R**=10 (Å) | Posición en el espectro de **R**=20 (Å) |
|---|---|---|---|---|
| 2435 | Si | 2434 | ----- | ----- |
| 2516 | Si | 2516 | ----- | ----- |
| 2881 | Si | 2879 | ----- | ----- |
| 3084 | $OH^+$ | 3087 | 3089 | 3088 |
| 3970 | H | ----- | 3969 | 3968 |
| 4097 | $O^{+(a)}$ | 4097 | 4099 | 4098 |
| 4101 | H (a) | | | |
| 4142 | SiH | 4140 | ----- | ----- |
| 4183 | SiH | 4181 | ----- | ----- |
| 4198 | SiH | 4193 | ----- | ----- |
| 4340 | H (b) | 4337 | 4339 | 4339 |
| 4345 | $O^{+(b)}$ | | | |
| 4366 | $O^+$ | ----- | 4366 | 4366 |
| 4861 | H | 4856 | 4858 | 4858 |
| 5251 | $O_2^+$ | ----- | 5253 | 5253 |
| 5597 | $O_2^+$ | ----- | 5583 | 5584 |
| 5973 | $O_2^+$ | ----- | 5972 | 5967 |
| 6156 | O | ----- | 6154 | 6153 |
| 6562 | H | 6558 | 6560 | ----- |

**Tabla 4.VIII**: Identificación de las principales emisiones aparecidas en los espectros presentados en la figura 4.23 e indicación de la posición que ocupan en los espectros analizados. (a) y (b) significan que son picos indistinguibles entre sí por su cercanía en el espectro de emisión, similar a la resolución del sistema de medida. Las líneas punteadas indican que tal pico no aparece en el espectro considerado.

En cualquier caso, queremos poner de manifiesto la presencia de $OH^+$ en forma gaseosa, formado gracias a la alta descomposición alcanzada por los gases dentro de la descarga (O proviniente del $O_2$ del plasma e H liberado de la descomposición del $SiH_4$), y que permite que se produzca la reacción gaseosa entre ellos para dar lugar a la formación del ión $OH^+$. La presencia de tal especie es difícilmente atribuible a la presencia de $H_2O$ en la cámara de depósito como consecuencia de un inadecuado vacío último, puesto que tal especie no ha sido detectada en los espectros de $N_2$-$SiH_4$ formados con la misma fuente en condiciones similares de vacío y analizados antes.

Además de ésta, también queremos señalar otras diferencias existentes entre estos espectros y los tomados en las descargas de $N_2$ y $SiH_4$ descritos en el apartado anterior. En los espectros $N_2$-$SiH_4$ las especies más abundantes son moléculas de $N_2$ (neutras ó ionizadas), mientras que en los espectros $O_2$-$SiH_4$, las más abundantes son especies atómicas, bien de $O^+$ ó de H (independientemente de la presencia de la molécula $OH^+$). La distinta naturaleza observada de las especies en el plasma es atribuible a la diferente energía de disociación del $O_2$ y el $N_2$ (5.1 eV y 9.7 eV, respectivamente),[65] lo que explica que sea más fácil disociar la molécula de $O_2$ que la de $N_2$ y, por tanto, crear en el plasma especies atómicas provinientes del primero y no del segundo. La diferente electronegatividad de ambos también provoca, por ejemplo, que en el plasma $O_2$-$SiH_4$ aparezcan especies $OH^+$, mientras que no se observan especies NH en el de $N_2$-$SiH_4$.

## 4.4.2 Influencia de la presión de depósito y la potencia de microondas

**• Efecto de la presión**

Consideraremos primero el efecto que la presión de depósito tiene sobre las propiedades de las láminas, para lo que se han depositado láminas a distintas presiones (0.6-4.0 mTorr) y distintas relaciones de flujo $O_2/SiH_4$ (0.5-20), a potencia y temperatura de depósito fijas (100W y ambiente, respectivamente).

La Figura 4.36 presenta la velocidad de depósito de láminas de $SiO_x$ en función de la razón de flujos $O_2/SiH_4$ a tres presiones diferentes (0.6, 2.0 y 4.0 mTorr). Como en el caso del $SiN_x$:H (ver figuras 4.10, 4.13), la velocidad de depósito aumenta según disminuye la razón **R** (i.e., según aumenta el flujo de $SiH_4$), de manera que dicha velocidad aparece limitada por la llegada a la superficie de la lámina en depósito de radicales que contienen Si. La tendencia observada es típica del depósito por plasma de compuestos de silicio (nitruros, óxidos u oxinitruros) y, como vemos, el depósito por plasma ECR-CVD sigue el mismo comportamiento.[43,66-67-68]

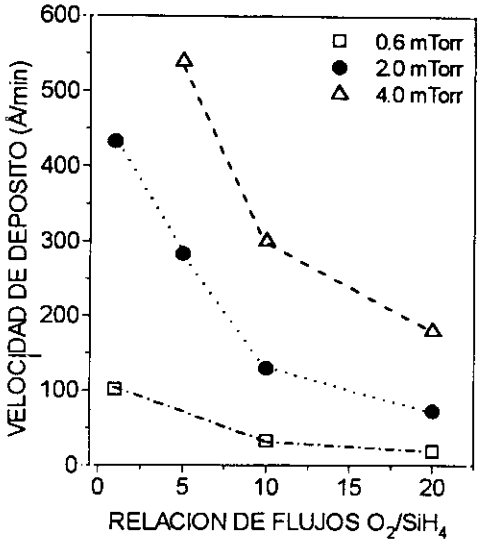



**Figura 4.36**: Velocidad de depósito de las láminas de $SiO_X$ depositadas a distintas presiones en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$. La potencia es 100W y la temperatura del sustrato, ambiente.

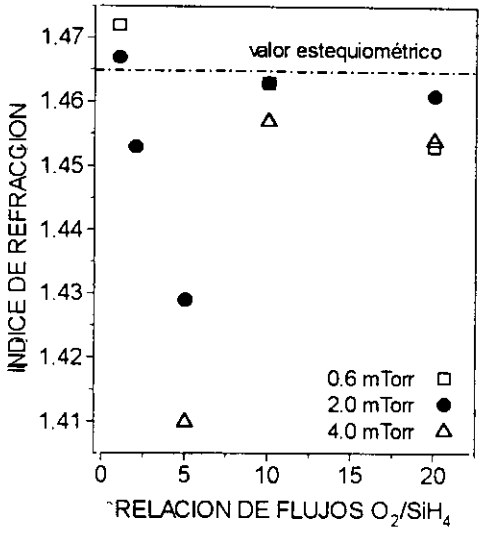



**Figura 4.37**: Valor del índice de refracción a 6328 Å en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$ para láminas de $SiO_X$ depositadas a tres presiones distintas. La potencia y temperatura del sustrato son 100W y ambiente, respectivamente.

En cuanto a la presión, la velocidad de depósito aumenta marcadamente con este parámetro, de manera que, por ejemplo, en el caso de **R**=10, ésta aumenta de 40 a 300 Å/min cuando la presión lo hace de 0.6 a 4 mTorr. A 0.6 mTorr, las velocidades de depósito obtenidas (<100 Å/min) son demasiado bajas en comparación con las normalmente publicadas para el depósito de $SiO_X$ por otros sistemas de plasma,[69-70] ó para sistemas de plasma ECR de mayor tamaño ó potencia,[66,68] mientras que los valores obtenidos a 2.0 y 4.0 mTorr, para **R**≤10, sí son comparables a muchos de ellos.[69-70]

La Figura 4.37 muestra el valor del índice de refracción a 6328 Å en función de la razón de flujos $O_2/SiH_4$ para las tres presiones consideradas en la figura 4.36. Los valores medidos en las distintas láminas oscilan alrededor del valor del índice de refracción del $SiO_2$ (1.465), con el error propio de la técnica de medida empleada (~5%), excepto para **R**=5, en cuyo caso los valores aparecen desviados de forma evidente. Hay que decir que los valores del ángulo $\Psi$ dados por el elipsómetro para el caso de las láminas depositadas a **R**=5 están fuera del rango que se considera aceptable para tomar una medida como fiable. Los valores obtenidos (entre 1.472 y 1.453) coinciden con los referidos en la literatura tanto para las láminas de $SiO_X$ depositadas por plasma a temperaturas entorno a 300°C,[70-71] como para aquellas crecidas por oxidación seca a distintas temperaturas (700-1000°C).[72-73] Además, según podemos ver en la figura 4.37, la presión empleada en el depósito no parece influir en el índice de refracción de la lámina obtenida, al menos en el rango de valores considerado en

este trabajo, puesto que no se observan diferencias apreciables en los valores de **n** medidos para cada relación **R** a las tres presiones consideradas.

Las Figuras 4.38(a)-(b) presentan la posición del pico Si-O *stretching* y la anchura de éste a mitad de altura (FWHM), respectivamente, en función de la relación **R** para las tres presiones consideradas en este análisis. Coincidiendo con la observación respecto al índice de refracción considerada en el párrafo anterior, la posición del pico Si-O *stretching* y su anchura no parecen indicar un efecto claro de la presión sobre la estequiometría de las láminas obtenidas. Así, todos los valores se encuentran por debajo de 1075 $cm^{-1}$ (posición del Si-O *stretching*) y por encima de 75 $cm^{-1}$ (FWHM), valores típicos de las láminas de $SiO_2$,[72,74] lo que indicaría una ligera desviación de la composición respecto de la estequiométrica, pero sin que la presión utilizada en el depósito influya de manera concluyente sobre esta desviación. Por ejemplo, en el caso de la posición del pico Si-O *stretching*, la presión de 4.0 mTorr parecería la más adecuada para obtener las láminas de composición más cercana a la del $SiO_2$, puesto que para ella se obtienen los valores más próximos a 1075 $cm^{-1}$, pero, sin embargo, la anchura a mitad de altura del mismo indicaría que la presión más adecuada para tal propósito es 0.6 mTorr, puesto que parece que dicha anchura disminuye con la presión de depósito.

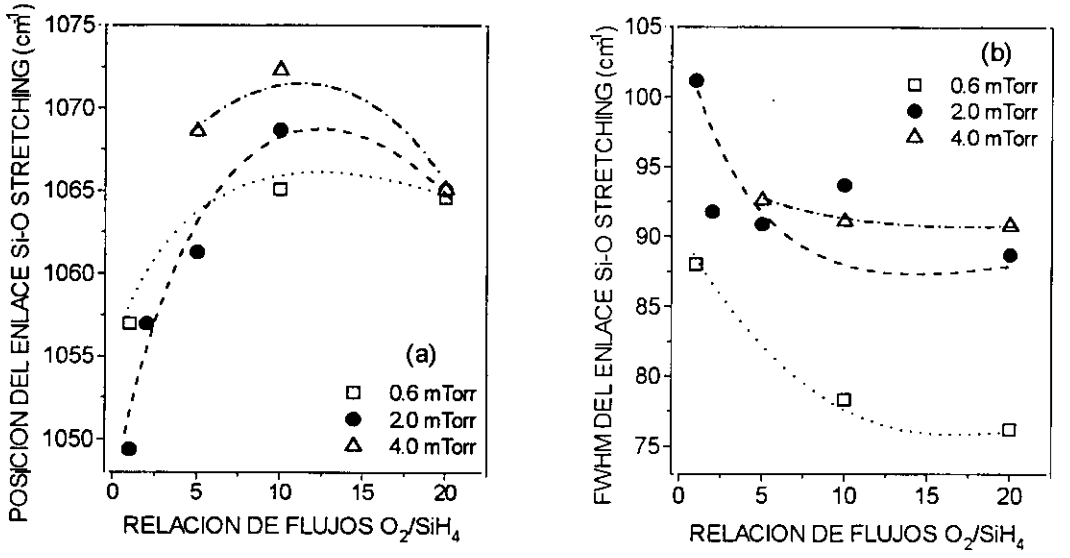



**Figura 4.38**: Posición del pico correspondiente a la vibración Si-O *stretching* (a) y anchura a mitad de altura del mismo (b) en función de la relación de flujos **R** para láminas de $SiO_x$ depositadas a tres presiones distintas. La potencia es 100W y la temperatura del sustrato, ambiente.

Según los resultados presentados, parece, por tanto, que la presión no tiene un efecto concluyente sobre las propiedades estructurales de las láminas depositadas, a pesar de tener una fuerte influencia sobre la velocidad de depósito obtenida. La literatura existente sobre depósito de $SiO_X$ por ECR-CVD no ofrece datos sobre el tema, puesto que la presión no es un parámetro habitualmente empleado en el depósito. De hecho, la mayoría de los análisis publicados se realizan a una presión fija, que varía entre 0.5 y 10 mTorr,[68,75-76-77] y de la comparación de los distintos trabajos no se puede obtener ninguna conclusión sobre aquella más óptima para que la composición de la lámina se acerque a la estequiométrica. Los resultados referentes a las características de las láminas son similares en todos los trabajos, coincidiendo con los aquí presentados, de manera que la estructura de las láminas aquí analizadas es semejante a la que aparece en distintas publicaciones al respecto, bien por depósito ECR-CVD[66-68,75-77] ó por cualquier otro método de plasma.[69-71]

- **Efecto de la potencia de microondas**

En este apartado se analizan las láminas de $SiO_X$ depositadas a distintas potencias (50-200W) y distintas relaciones de flujo **R** (0.5-20), empleando una presión y una temperatura de depósito fijas (2.0 mTorr y ambiente, respectivamente). Se ha elegido 2.0 mTorr como presión de depósito por ser un valor intermedio entre los antes analizados, ya que, como hemos visto, ésta no tiene ninguna influencia sobre las propiedades de las láminas.

La Figura 4.39 presenta la velocidad de depósito en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$ para tres potencias distintas (50, 100 y 200W). Como en el caso de la figura 4.36, se observa que la velocidad de depósito aumenta con el flujo de $SiH_4$ (i.e, según **R** disminuye), y, además, que la potencia empleada tiene escasa influencia en el proceso de formación de la lámina, puesto que los valores obtenidos para una misma **R** a potencias entre 50 y 200W son muy similares. Sólo se aprecia un efecto de la potencia sobre la velocidad de depósito para la relación de flujos más pequeña de las utilizadas (**R**=0.5), para la que ambas, potencia y velocidad, son directamente proporcionales.

La Figura 4.40 muestra el cociente [O]/[Si] en las láminas determinado por AES en función de la razón **R** para dos potencias distintas, 100 y 200W. Los resultados muestran claramente que la estequiometría **x** de la lámina (ó cociente [O]/[Si]) es independiente de la potencia empleada para su depósito, al menos en los rangos en los que permite trabajar la fuente de plasma empleada en el trabajo y dentro del error experimental de la técnica de medida. La principal dependencia se observa con **R**, apreciándose claramente dos regímenes diferenciados en el proceso de formación de la lámina.

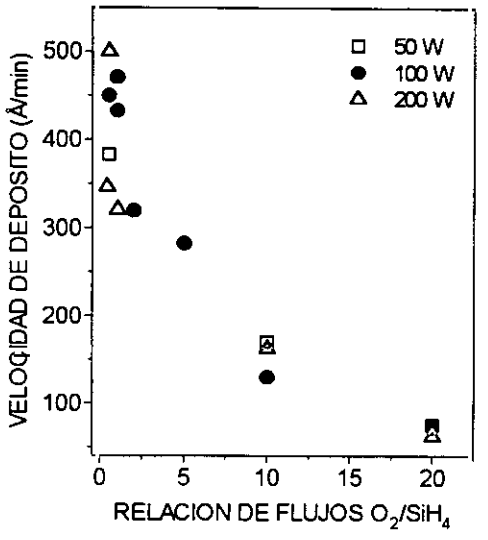



**Figura 4.39**: Velocidad de depósito de las láminas de $SiO_x$ depositadas a tres potencias distintas en función de la relación de flujos **R**. La presión de depósito es 2 mTorr y la temperatura del sustrato, ambiente.

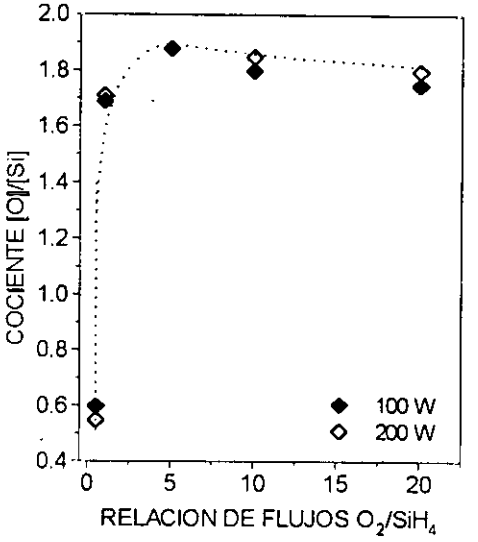



**Figura 4.40**: Cociente [O]/[Si] en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$ para láminas de $SiO_x$ depositadas a 100 y 200W. La presión de depósito son 2 mTorr y la temperatura del sustrato, ambiente.

Obedeciendo a la razón $O_2/SiH_4$ de la mezcla de gases empleada en el depósito, el contenido de O de la lámina aumenta según lo hace **R**, con un cambio brusco en **R**=1. La dependencia de la estequiometría y las propiedades de las láminas con **R** se estudiarán con más detalle en el próximo subapartado.

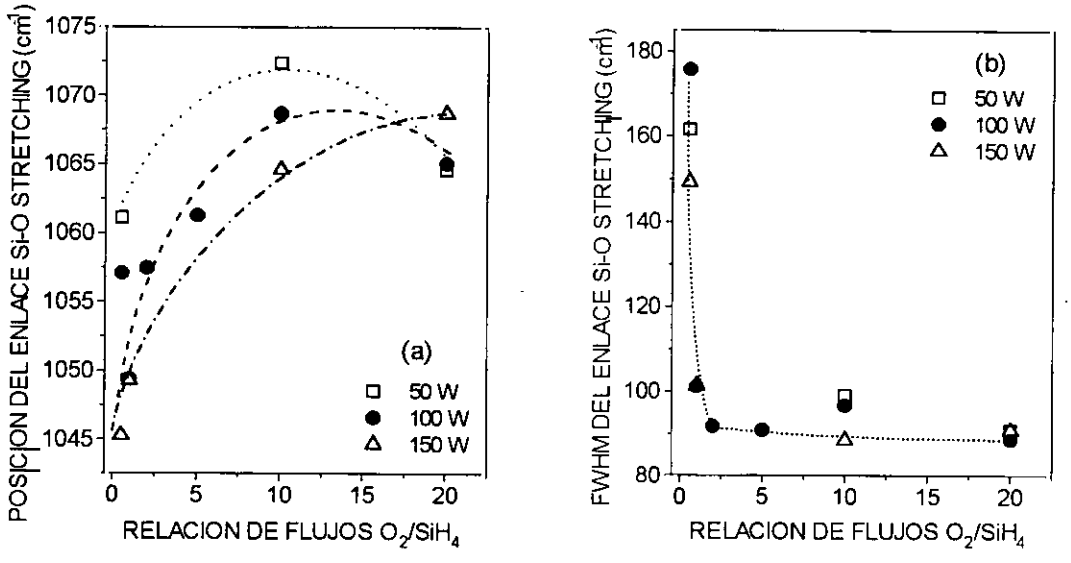



**Figura 4.41**: Posición del enlace Si-O *stretching* (a) y anchura a mitad de altura del mismo (b) para láminas de $SiO_x$ depositadas a distintas potencias en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$. La presión de depósito es 2 mTorr y la temperatura del sustrato, ambiente.

Las Figuras 4.41(a)-(b) presentan la posición del pico Si-O *stretching* y su anchura a mitad de altura, respectivamente, en función de **R**, para las tres potencias empleadas en este estudio. Ambas características de las láminas confirman las conclusiones del párrafo anterior, puesto que no se observa ninguna dependencia clara de los valores de ambas con la potencia de microondas. Como en el caso de **x**, la relación de flujos **R** parece ser el parámetro más determinante en la formación de la lámina, y así, mientras que los valores obtenidos para **R**≥10 (1065-1072 $cm^{-1}$) se encuentran próximos al valor de la lámina estequiométrica (1075 $cm^{-1}$), los obtenidos a **R**=0.5 (~1050 $cm^{-1}$), son inferiores a éste, sin que la potencia tenga un efecto decisivo sobre ellos.

La independencia de las propiedades de las láminas con la potencia es similar a la ya observada en el caso de las láminas de $SiN_x$:H depositadas con la fuente AX4500, para las que concluimos un efecto nulo de la potencia sobre la composición de las mismas. Según ésto, parece claro que la excitación que alcanza el gas empleado en la descarga dentro del plasma (tanto si es $N_2$ como si es $O_2$) es independiente de la potencia de microondas en el caso de la fuente AX4500, y que, en las condiciones en las que la estequiometría de las láminas de $SiO_x$ se encuentra más alejada del valor ideal (**R**=0.5), una variación de la potencia no posibilita una reacción más efectiva entre los radicales derivados del $O_2$ y del $SiH_4$ que acerque la composición de las mismas a la del $SiO_2$. En consecuencia, el análisis de la influencia de los restantes parámetros de depósito sobre las propiedades de las láminas se realiza sobre aquellas depositadas a una potencia intermedia, 100W.

## 4.4.3 Influencia de la relación de flujos $O_2/SiH_4$ y de la temperatura de depósito

Las láminas analizadas en este apartado han sido depositadas a distintas relaciones de flujo **R** (0.5-20), distintas temperaturas (ambiente-200°C), y a potencia y presión fijas (100W y 2.0 mTorr, respectivamente). En primer lugar, la Figura 4.42 muestra el cociente [O]/[Si] de las láminas en función de la razón de flujos $O_2/SiH_4$ para todas aquellas depositadas a temperatura ambiente, e incluye los resultados obtenidos para láminas depositadas a 200°C. Todos los valores de **x** en la gráfica se encuentran por debajo del valor estequiométrico **x**=2, lo que indica que todos los óxidos obtenidos son subestequiométricos con cocientes [O]/[Si] que dependen de la relación **R** empleada en su depósito.

En la dependencia de **x** con **R** se distinguen claramente dos zonas, separadas por una transición brusca en **R**=1 (caso de las láminas depositadas a temperatura ambiente). Para **R**<1, las láminas son muy ricas en Si, con valores de **x** tan bajos como **x**=0.55.

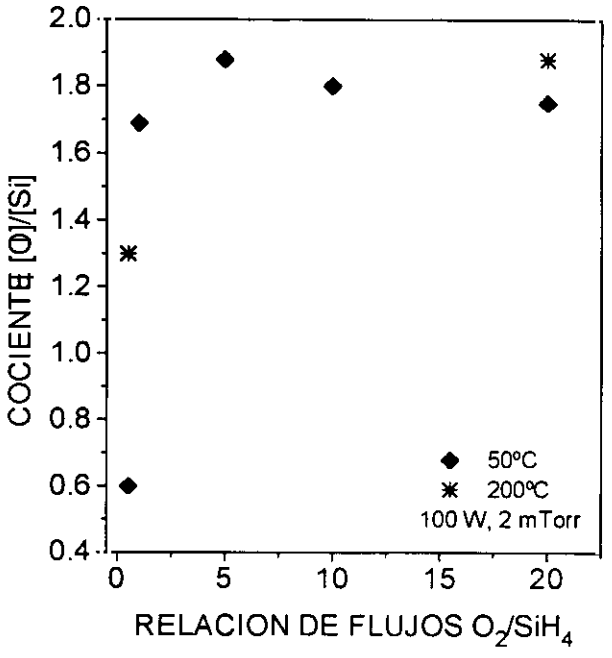



**Figura 4.42**: Cociente [O]/[Si] de las láminas de $SiO_x$ depositadas a temperatura ambiente (♦) y 200°C (*) en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$. La potencia y presión de depósito son 100W y 2 mTorr, respectivamente.

En **R**=1, el cociente [O]/[Si] experimenta un cambio brusco y pasa a valer 1.69, para crecer poco más (**x**=1.88 como máximo) para valores **R** superiores, a pesar del amplio margen de relaciones de flujo analizadas. El valor máximo de **x** se obtiene a **R**=5, lo que parecería indicar un problema en la incorporación de oxígeno a la lámina para valores de **R** superiores al indicado, a pesar de que la proporción de $O_2$ en el plasma para los mismos es superior. Este hecho se ha intentado corroborar con otras propiedades de las láminas que también lo indicaran, para poder confirmar dichos problemas, pero, aunque también la dependencia de la posición del pico Si-O *stretching* con **R** (ver figura 4.41(a)) tiene un máximo en **R**=10, los valores de **R** para los que ambos máximos aparecen no coinciden. Además, y como veremos, ninguna otra característica de la lámina presenta ningún máximo, por lo que pensamos que es más probable que lo observado se deba atribuir a errores de la técnica de medida.

Las Figuras 4.43(a)-(b) muestran la anchura a mitad de altura del pico Si-O *stretching* y el índice de refracción, respectivamente, en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$. Para la primera se incluyen los resultados obtenidos a tres temperaturas de depósito distintas. El comportamiento observado en la figura 4.43(a) coincide con el descrito antes para la dependencia de **x** con **R**, observándose dos zonas bien distintas separadas por **R**=1. Por debajo de este valor, la anchura es muy superior a la

correspondiente a las láminas de $SiO_2$ (75 $cm^{-1}$), y el valor obtenido (~180 $cm^{-1}$) está de acuerdo con el carácter muy rico en Si de la lámina que indica su estequiometría **x**. Según aparece referido en la bibliografía, el ensanchamiento del pico se debe a una dispersión de los ángulos de enlace del sistema Si-O-Si, provocada por los efectos de inducción que sobre él tienen los primeros vecinos de los átomos de Si.[74,78-79] Cuando la lámina es rica en Si, éstos primeros vecinos son mayoritariamente átomos de Si y la anchura del pico es siempre mayor que la correspondiente a la lámina estequiométrica.

El carácter rico en Si de la lámina se confirma por la posición del pico Si-O *stretching* en su espectro de infrarrojos (figura 4.41(a)), puesto que es sabido que posiciones por debajo de la correspondiente a la lámina estequiométrica (1075 $cm^{-1}$) responden a contenidos de Si superiores a los de las láminas con **x**=2.[80-81] Para **R**=1, la anchura del pico experimenta una brusca disminución, de manera que en un estrecho margen pasa de 180 $cm^{-1}$ a 100 $cm^{-1}$. Aunque este último valor indica que la lámina depositada a **R**=1 es también rica en Si, su contenido en Si es mucho menor que la depositada a **R**=0.5, como indica el cociente [O]/[Si] de ambas (1.69 y 0.55, respectivamente). Para **R**>1, los valores de la anchura del pico oscilan en un estrecho margen alrededor de 90 $cm^{-1}$, y su independencia del valor de **R** no confirma el máximo de **x** observado antes en **R**=5.

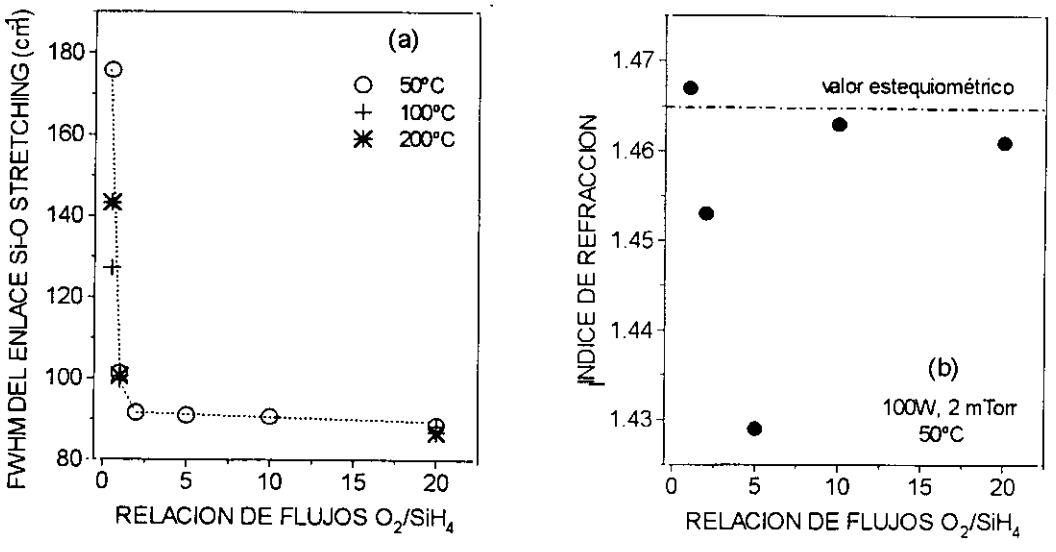



**Figura 4.43**: (a) Anchura a mitad de altura del pico correspondiente a la vibración Si-O *stretching* en función de la relación de flujos $O_2/SiH_4$ para láminas de $SiO_x$ depositadas a tres temperaturas de sustrato distintas: ambiente, 100°C, y 200°C. (b) Valor del índice de refracción a 6328 Å de láminas de $SiO_x$ depositadas a temperatura ambiente en función de la relación de flujos **R**. El resto de las condiciones de depósito son, en ambos casos, 2 mTorr y 100W.

Los valores del índice de refracción presentados en la figura 4.43(b) no indican que las láminas depositadas a **R**=5 posean una composición más próxima a la estequiométrica que la de las restantes depositadas a **R**>1. Por el contrario, el valor de **n** de la lámina depositada a **R**=5 es el que aparece más desviado del valor correspondiente a la lámina estequiométrica, aunque hay que decir que los resultados del ángulo Ψ dados por el elipsómetro para esta lámina se encuentran fuera de rango. Los valores restantes se mueven en un estrecho margen alrededor del valor 1.465. Las diferencias entre los mismos resultan ser aleatorias, y no determinadas por el valor de **R**, de manera que pueden atribuirse a errores de la técnica de medida. En dicha figura no se incluyen datos del valor del índice de refracción a **R**=0.5 porque las distintas láminas depositadas a ese valor de **R** en las diversas condiciones de depósito utilizadas no tienen el espesor adecuado para su caracterización en el elipsómetro utilizado (entre 1000 y 1500 Å).

Los resultados hasta aquí analizados permiten definir dos regímenes en la formación de las láminas de $SiO_X$ con la fuente AX4500, separados por la relación de flujos **R**=1. Por debajo de ella, las láminas son muy ricas en Si, con cocientes [O]/[Si] muy por debajo del estequiométrico, posiciones del pico Si-O *stretching* muy inferiores a la de la lámina estequiométrica, y amplia dispersión de ángulos en el enlace Si-O-Si, como manifiesta el alto valor de la anchura del pico Si-O *stretching*. Por encima de **R**=1, la composición de las láminas corresponde a la de un óxido subestequiométrico ligeramente rico en Si, y los valores del cociente [O]/[Si], el índice de refracción, y la posición y anchura del pico Si-O *stretching* coinciden con los publicados para láminas de $SiO_X$ depositadas por ECR-CVD (a temperaturas que van desde la ambiente hasta 200°C)[66-68,75-77] y por otras técnicas de plasma (a temperaturas alrededor de 300°C).[69-71,79] Según lo examinado en la literatura, el brusco cambio observado en **R**=1 no aparece en ninguno de los trabajos publicados sobre depósito de $SiO_X$ por ECR-CVD, aunque bien es cierto que todos ellos se centran en la obtención de láminas con características próximas a las estequiométricas y no indagan en condiciones de depósito para las que éstas estén muy alejadas de las mismas.

Los dos regímenes de formación de la lámina aparecen no sólo en las propiedades hasta aquí analizadas, sino también en las características del espectro de infrarrojos de láminas depositadas por debajo y por encima de **R**=1. La Figura 4.44 presenta los espectros de absorción en el infrarrojo para láminas depositadas a temperatura ambiente a **R**=0.5, 5 y 20, que corresponden a láminas de estequiometría **x**=0.55, 1.88 y 1.75, respectivamente. Como se puede ver, los espectros de aquellas depositadas a **R**>1 presentan únicamente los picos propios de las láminas de $SiO_2$ térmico (Si-O *stretching*, *bending* y *rocking*), siendo el resto del espectro practicamente plano.

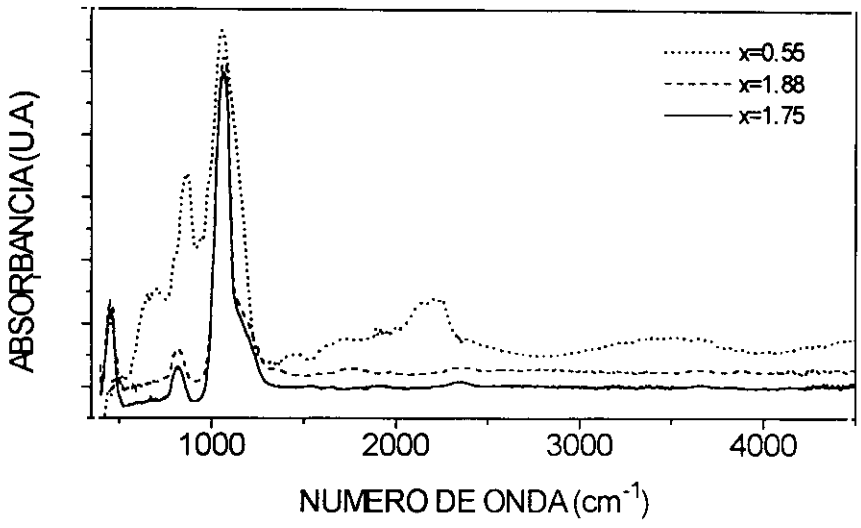



**Figura 4.44**: Espectros de absorción en el infrarrojo de láminas de $SiO_x$ depositadas a **R**=0.5 (**x**=0.55), **R**=5 (**x**=1.88) y **R**=20 (**x**=1.75). El resto de las condiciones de depósito son 100W, 2 mTorr y temperatura ambiente.

Las posiciones de estos picos están de acuerdo con la estequiometría medida en las láminas (sin considerar el máximo que **x** tiene a **R**=5). Así, éstas se encuentran, según el orden en que los picos han sido mencionados, en 1065, 814 y 447 $cm^{-1}$ para la lámina con **x**=1.75 (**R**=20) y en 1061, 814 y 447 $cm^{-1}$ para la lámina con **x**=1.88 (**R**=5). En ambos casos, las posiciones de los picos se encuentran muy próximas a las de las láminas de $SiO_2$ (1075, 800 y 450 $cm^{-1}$, respectivamente), y se observa que la posición del Si-O *stretching* de la lámina con **x**=1.75 está más cercana a la estequiométrica que la de la lámina con **x**=1.88, por lo que el máximo que apunta la variación de **x** con **R** a **R**=5 puede ser ficticio y deberse, como apuntamos antes, a errores en la medida del cociente [O]/[Si]. En ambos espectros también se observa el "hombro" del pico Si-O *stretching* propio de láminas de $SiO_2$, alrededor de 1200 $cm^{-1}$, con razones a/b de la intensidad del hombro a la del pico propias de las láminas estequiométricas (a/b=0.24 tanto para **x**=1.88 como para **x**=1.75, cuando ya indicamos (cap. 1) que la del $SiO_2$ suele ser 0.29).[77]

Las características del espectro son acusadamente distintas en el caso de las láminas depositadas a **R**<1. Como se ve, el pico Si-O *stretching* se ha desplazado a números de onda más bajos que los anteriores (1057 $cm^{-1}$), denotando un mayor contenido en Si de la lámina, aparece un pico no identificado en 706 $cm^{-1}$, practicamente desaparece el pico Si-O *rocking*, y no se observa el "hombro" característico del enlace Si-O *stretching*. Además, en el resto del espectro, aparecen picos correspondientes a enlaces que no son detectados en el espectro de láminas depositadas a **R**>1. Así, en la región alrededor de 2250 $cm^{-1}$ aparece un triple pico a 2145, 2199 y 2249 $cm^{-1}$. El pico a 2145 $cm^{-1}$ se relaciona en la literatura con el enlace Si-H presente en láminas de *a*-Si correspondiente a grupos moleculares $SiH_2$ y $SiH_3$, mientras que el que aparece a 2249 $cm^{-1}$ es atribuido al enlace Si-H de las láminas de

$SiO_X$ correspondiente al grupo $SiH_2$.[25,69,82] Ambos confirman el carácter muy rico en Si de las láminas depositadas a **R**<1, que no se pone de manifiesto de forma tan clara en la posición del pico Si-O *stretching*. La escasa dependencia de la posición de este pico con la estequiometría **x** manifiestada por los resultados presentados en este trabajo está de acuerdo con la habitualmente mostrada por láminas de $SiO_X$ depositadas por otras técnicas de plasma, en las que, por ejemplo, este pico se encuentra a 1046 $cm^{-1}$ para **x**=0.48.[69] El pico a 2199 $cm^{-1}$ no ha sido identificado, y hay que mencionar que no aparece en los espectros de láminas de $SiO_X$ que se pueden encontrar en la literatura. Por último, el otro pico que se observa en el espectro de la lámina con **x**=0.55 se encuentra alrededor de 3600 $cm^{-1}$, zona en la que está referido se encuentran las vibraciones correspondientes al OH (3600 $cm^{-1}$) y al Si-OH (3660 $cm^{-1}$).[69,81] La anchura que este pico tiene en el espectro no permite distinguir a cuál de las dos corresponde.

El efecto que la temperatura de depósito tiene sobre las propiedades de las láminas se puede observar en las figuras 4.42 y 4.43 presentadas anteriormente, que incluyen datos del cociente [O]/[Si] y de la anchura a mitad de altura del pico Si-O *stretching*, respectivamente, medidos en láminas depositadas a distintas temperaturas. En el régimen de depósito correspondiente a valores **R**>1, la temperatura tiene un escaso efecto sobre las propiedades de las láminas, puesto que, como muestra la figura 4.43, la anchura del pico no se ve afectada por este parámetro de depósito, y la estequiometría **x** (figura 4.42) aumenta muy ligeramente cuando la temperatura pasa de la ambiente a 200°C (**x**=1.75 y 1.88, respectivamente). Por el contrario, para valores **R**<1, el aumento de la temperatura de depósito parece activar la reacción entre las especies existentes en el plasma en la superficie del sustrato, y dar lugar a láminas con características más cercanas a las estequiométricas. Así se deduce de la disminución de la anchura a mitad de altura (de 180 $cm^{-1}$ a 130 $cm^{-1}$) y del aumento del cociente [O]/[Si] (de 0.55 a 1.30) cuando la temperatura pasa de ambiente a 200°C en el caso de **R**=0.5.

Según ésto, el aumento de la temperatura del sustrato, incluso siendo tan pequeño como el estudiado en este trabajo, aporta la energía térmica adicional necesaria para la formación de la lámina que no ha sido conseguida por la activación de las especies en el plasma. Aunque, en el margen de temperaturas estudiado, tal efecto no es apreciable cuando la activación por el plasma parece ser suficiente para la eficaz reacción entre las especies gaseosas existentes en él (**R**>1), bien pudiera ser que el aumento de la temperatura por encima de 200°C para **R**>1 favoreciera un ligero aumento de la estequiometría **x** en este rango de relaciones de flujo, permitiendo la obtención de láminas con cociente [O]/[Si] prácticamente igual a 2. El estudio de láminas de $SiO_X$ depositadas a temperaturas superiores a 200°C no se ha abordado en este trabajo, por los problemas que muestra la caracterización eléctrica de las láminas cuyas propiedades se han analizado. Como se verá

en el capítulo correspondiente, dichos problemas parecen tener un origen tecnológico (conducción por iones $Na^+$ y $H^+$), y no estar relacionados con las propiedades estructurales de las láminas, por lo que no se ha considerado la obtención de láminas con propiedades más cercanas a las estequiométricas que las aquí analizadas hasta que no se tengan los medios necesarios para solucionar dichos problemas. En cualquier caso, las propiedades de las láminas obtenidas en las condiciones de depósito empleadas para $\mathbf{R} \geq 1$ ($\mathbf{x}$ entre 1.69 y 1.88, $\mathbf{n}$ entre 1.472 y 1.437, y posición y anchura del pico Si-O *stretching* alrededor de 1065 y 90 $cm^{-1}$ respectivamente) son similares a las habitualmente publicadas para las láminas de $SiO_X$ depositadas por ECR-CVD incluso a temperaturas ligeramente superiores (300°C) que las empleadas en este trabajo. De hecho, la práctica totalidad de los trabajos publicados sobre depósito de láminas de $SiO_X$ por ECR-CVD presentan valores de $\mathbf{x}$ alrededor de 1.85, y posición y anchura del pico Si-O *stretching* similares a los aquí medidos.

Por último, señalar que la influencia de la temperatura de depósito sobre las láminas de $SiO_X$ depositadas con la fuente AX4500 es similar a la observada en el caso de las de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta. Como hemos visto, la temperatura de depósito parece sólo influir en las láminas de $SiO_X$ depositadas a $\mathbf{R}<1$ ($\mathbf{x}<<2$), al igual que en las de $SiN_X$:H depositadas con la fuente Compacta, en las que sólo lo hacía sobre aquellas ricas en Si ($\mathbf{x}<0.94$). Parece que el aumento de la temperatura de depósito a 200°C aporta a las especies reactivas en el plasma cierta energía adicional que ayuda a aumentar la proporción de O y N en las láminas respectivas. Por el contrario, cuando la razón $\mathbf{x}$ de ambos tipos de láminas está muy cerca de la de las láminas estequiométricas, el aumento de la temperatura sólo influye en el contenido de H de las láminas de $SiN_X$:H, dejando invariable la composición de las de $SiO_X$, y demostrando así la suficiente activación que las especies gaseosas alcanzan en el plasma creado por la técnica ECR.

## 4.5 REFERENCIAS

[1] S. Matsuo y M. Kiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L210 (1983).

[2] C. Keqiang, Z. Erli, W. Jinfa, Z. Hansheng, G. Zuoyao y Z. Bangwei, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 828 (1986).

[3] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Wasa y T. Izumi, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 2015 (1987).

[4] P. K. Shufflebotham, D. J. Thomson y H. C. Card, J. Appl. Phys. **64**, 4398 (1988).

[5] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Wasa, K. Tsukamoto y T. Izumi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 30 (1988).

[6] S. V. Nguyen y K. Albaugh, J. Electrochem. Soc. **136**, 2835 (1989).

[7] J. C. Barbour, H. J. Stein, O. A. Popov, M. Yoder y C. A. Outten, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 480 (1991).

[8] Y. Manabe y T. Mitsuyu, J. Appl. Phys. **66**, 2475 (1989).

[9] Y. C. Leon, H. Y. Lee y S. K. Joo, J. Electron. Mater. **21**, 1119 (1992).

[10] P. Bulkin, P. L. Swart y BB. M. Lacquet, Thin Solid Films **241**, 247 (1994).

[11] F. C. Sze y J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1289 (1993).

[12] W. Getty y J. B. Geddes, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 408 (1994).

[13] J. R. Flemish y R. L. Pfeffer, J. Appl. Phys. **74**, 3277 (1993).

[14] J. Moon, T. Ito y A. Hiraki, Thin Solid Films **229**, 93 (1993).

[15] S. M. Gorbatkin y L. A. Berry, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3104 (1992).

[16] S. M. Gorbatkin, L. A. Berry y J. B. Roberto, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2893 (1990).

[17] S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, M. D. Yoder Jr., P. D. Maciel y C. K. C. Lok, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 3971 (1991).

[18] D. V. Tsu, G. Lucovsky y M. J. Mantini, Phys. Rev. B, 33 (1986),

[19] S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **56**, 633 (1987).

[20] A. D. Stewart y D. I. Jones, Phil. Mag. B **57**, 431 (1988).

[21] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyere, S. Poulin y S. C. Gujrathi, Phys. Rev. B **38**, 8171 (1988).

[22] E. A. Davis, N. Piggins y S. C. Bayliss, J. Phys. C **20**, 4415 (1987).

[23] A. D. Stewart y D. I. Jones, Phil. Mag. B **57**, 431 (1988).

[24] N. Ibaraki y H. Fritzsche, Phys. Rev. B **30**, 30 (1984).

[25] G. Lucovsky, Solid State Commun. **29**, 571 (1979).

[26] W. R. Knolle y J. W. Osenbach, J. Appl. Phys. **58**, 1248 (1985).

[27] S. Hasegawa, M. Matuura y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **49**, 1272 (1986).

[28] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **58**, 741 (1991).

[29] J. Robertson, Phil. Mag. B **63**, 47 (1991).

[30] J. Robertson, Phil. Mag. B **69**, 307 (1994).

[31] Y. Cross, J. C. Rostaing, J. Peisner, G. Leveque y C. Ance, J. Appl. Phys. **62**, 4538 (1987).

[32] Y. Cross, D. Jousse, J. Liu y J. C. Rostaing, J. Non-Cryst. Solids **90**, 287 (1987).

[33] B. R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang y W. H. Ritchie, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 176 (1989).

[34] T. Hirao, M. Kitgawa, T. Kamada, K. Tsukamoto, Y. Yoshioka, K. Kuramasu, T. Korechika y K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1609 (1988).

[35] D. V. Tsu y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 481 (1986).

[36] J. A. Theil, S. V. Hattangady y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 719 (1992).

[37] E. Ghanbari, I. Trigor y T. Nguyen, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 918 (1989).

[38] S. Samukawa, S. Mori y M. Sasami, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 85 (1991).

[39] S. Garcia, J. M. Martin, I. Martil y G. Gonzalez-Diaz, Vacuum **45**, 1027 (1994).

[40] S. Garcia, J. M. Martin, I. Martil, M. Fernandez, E. Iborra y G. Gonzalez-Diaz, J. Non-Cryst. Solids **187**, 329 (1995).

[41] O. A. Popov, S. Y. Shapoval y M. D. Yoder, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3055 (1992).

[42] J. Asmussen, H. H: Lin, B. Manring y R. Fritz, Rev. Sci. Instrumm. **58**, 1477 (1987).

[43] A. K. Sinha, H. Levinstein, T. E: Smith, G. Quintana y S. E. Haszko, J. Electrochem. Soc. **125**, 601 (1978).

[44] K. Maeda y I. Umezu, J. Appl. Phys. **70**, 2745 (1991).

[45] W. A. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C: Willemsen y W. M. V. D. Wijgert, J. Electrochem. Soc. **132**, 893 (1985).

[46] S. V. Hattangady, G. G. Fountain, R. A. Rudder y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 570 (1989).

[47] G. Lucovsky y D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2231 (1987).

[48] A. J. Lowe, M. J. Powell y S. R. Elliot, J. Appl. Phys. **59**, 1251 (1986).

[49] R. W. B. Pearse y A. G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, 4ª edic., John Wiley&Sons, New York (1976).

[50] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, Y. Manabe, K. Wasa y S. Kohiki, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L544 (1987).

[51] M. Boudreau, M. Boumerzoug, P. Mascher y P. E. Jessop, Appl. Phys. Lett. **63**, 3014 (1993).

[52] W. R. Knolle, J. W. Osenbach y A. Elia, J. Electrochem. Soc. **135**, 1212 (1988).

[53] W. A. Claassen, H. A. J. Th. v. d. Pol, A. H. Goemans y A. E. T. Kuiper, J. Electrochem. Soc. **133**, 1458 (1986).

[54] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini y S. S. Chao, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1998 (1987).

[55] K. Shirai, T. Iizuka y S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 897 (1989).

[56] O. A. Popov, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 894 (1989).

[57] N. Sadeghi, T. Nakano, D. J. Trevor y R. A. Gottscho, J. Appl. Phys. **70**, 2552 (1991).

[58] W. M. Holber y J. Forster, J. Vac. Sci. Technol. A, 3720 (1990).

[59] Modeling and Simulation of Low Pressure Reactive Plasma Discharges as Used in Semiconductor Processing, curso impartido por la Universidad de Berkeley, CA, Viena, junio 1992.

[60] T. L. Chu, C. H. Lee y G. A. Gruber, J. Electrochem. Soc. **114**, 717 (1967).

[61] K. E. Bean, P. S. Gleim, R. L. Yeakley y W. R. Runyan, J. Electrochem. Soc. **114**, 733 (1967).

[62] W. A. P. Claassen, W. G. J. M. Valkenburg, W. M. v. d. Wijgert y M. F. C. Willemsen, Thin Solid Films **129**, 239 (1985).

[63] W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, F. H. P. M. Habraken y Y. Tamminga, J. Electrochem. Soc. **130**, 2419 (1983).

[64] J. Bauer, Phys. Stat. Sol. **39**, 411 (1977).

[65] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1979).

[66] O. A. Popov y H. Waldron, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 9 (1989).

[67] F. Plais, B. Agius, F. Abel, J. Siejka, M. Puech, G. Ravel, P. Alnot y N. Proust, J. Electrochem. Soc. **139**, 1489 (1992).

[68] M. J. Hernandez, J. Garrido y J. Piqueras, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 581 (1994).

[69] P. Pan, L. A. Nesbit, R. W. Douse y R. T. Gleason, J. Electrochem. Soc. **132**, 2012 (1985).

[70] S. C. Shei, Y. K. Su, C. J. Hwang, M. Yokoyama y F. M. Pan, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 237 (1995).

[71] S. W. Hsieh, C. Y. Chang y S. C. Hsu, J. App. Phys. **74**, 2638 (1993).

[72] G. Lucovsky, M. J. Mantini, J. K. Srivastava y E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 530 (1987).

[73] J. T. Fitch, C. H. Bjorkman, G. Lucovsky, F. H. Pollak y X. Yin, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 775 (1989).

[74] J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda y E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 153 (1989).

[75] K. A. Buckle, K. Pastor, C. Constantine y D. Johnson, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1133 (1992).

[76] R. G. Andosca, W. J. Varhue y E. Adams, J. Appl. Phys. **72**, 1126 (1992).

[77] T. V. Herak, T. T. Chau, D. J. Thomson, S. R. Mejia, D. A. Buchanan y K. C. Kao, J. Appl. Phys. **65**, 2457 (1989).

[78] W. A. Pliskin y H. S. Lehman, J. Electrochem. Soc. **112**, 10 (1965).

[79] G. Lucovsky, J. T. Fitch, D. V. Tsu y S. S. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 1136 (1989).

[80] G. Lucovsky, S. Y. Lin, P. D. Richard, S. S. Chao, Y. Takagi, P. Pai, J. E. Keem y J. E. Tyler, J. Non-Cryst. Solids **75**, 429 (1985).

[81] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 689 (1986).

[82] M. H. Brodsky, M. Carmona y J. J. Cuomo, Phys. Rev. B **16**, 3556 (1977).

# CAPÍTULO 5

# *PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS LÁMINAS DE $SiN_X$:H DEPOSITADAS A TEMPERATURA AMBIENTE*

# 5.1 INTRODUCCIÓN

Los trabajos existentes en la literatura sobre depósito de láminas de $SiN_X$:H mediante la técnica ECR-CVD están dedicados, mayoritariamente, a estudiar la relación existente entre propiedades de las láminas y parámetros de depósito, en especial la relación de flujos $N_2/SiH_4$ y la temperatura del sustrato.[1-2-3] Estos trabajos, además, se centran en láminas con propiedades cercanas a las del compuesto estequiométrico, depositadas a una temperatura similar a la empleada en otros sistemas tradicionales de depósito por plasma rf (alrededor de 300°C).[4-5] Mucha menos información existe sobre láminas con composición alejada de la estequiométrica, y sobre aquellas depositadas a temperatura ambiente, a pesar de que ésta es una de las principales ventajas que la técnica ofrece. Por otra parte, los trabajos se basan fundamentalmente en la influencia que los parámetros de depósito tienen sobre las propiedades de las láminas, que, aunque útil para estudiar la técnica de depósito empleada, no ofrece demasiada información sobre la estructura de la lámina en sí misma, al obviar un estudio profundo de la relación entre su composición (relación [N]/[Si], contenido de H y posible contenido de O en el $SiN_X$:H) y sus propiedades. Tal estudio ha sido el normalmente utilizado para el conocimiento de la estructura de las láminas depositadas por técnicas de plasma rf.[6-7-8]

Por otra parte, cabe decir que son muy escasos los datos existentes sobre la caracterización de las propiedades ópticas de las láminas de $SiN_X$:H depositadas por ECR-CVD (ley de dispersión del índice de refracción y coeficiente de absorción),[5] obviando la valiosa información que estas propiedades contienen acerca de los estados electrónicos y su relación con las características eléctricas que las láminas presentan. Tal información ha sido una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de la estructura de las láminas depositadas por técnicas de plasma rf.[7,9-10] Además, un aspecto por clarificar en este tipo de láminas, tanto en las depositadas por plasma rf como por ECR-CVD, es el papel que el hidrógeno incorporado en ellas por la utilización de técnicas de plasma tiene en la estructura de las mismas, papel que ha sido analizado por pocos grupos de trabajo, aunque es el que está dominando las publicaciones aparecidas en los últimos años sobre láminas de $SiN_X$:H.[11-12-13-14]

La combinación de los tres elementos, Si, N y O, en un solo compuesto, el oxinitruro ($SiO_XN_y$), es un tema de estudio en vigencia en cuanto al depósito de láminas aislantes basadas en Si que busca reunir en un solo compuesto las buenas propiedades tanto del $SiN_X$:H como del $SiO_X$.[15-16] Las láminas de oxinitruro que se depositan por técnicas de plasma suelen tener composiciones en las que abunda el oxígeno, mientras que el N es un elemento de muy baja proporción en la composición final. Así, aunque se pueden encontrar

numerosos trabajos dedicados al estudio de este tipo de láminas, son muy escasos los datos existentes sobre oxinitruros de alto contenido en N y bajo en O.[17-18] Además, son más numerosos los estudios sobre sus propiedades ópticas y su estructura de enlaces,[15,16] mientras que son muy pocos los dedicados a su estructura de defectos,[17] fundamental a la hora de determinar su comportamiento eléctrico y de decidir cuál es el papel que juega el N frente al O (ó viceversa) en la matriz de Si.

Este capítulo está dedicado al estudio de la estructura de las láminas de $SiN_x$:H ya no en función de las condiciones de depósito, sino en función de su composición. En él se estudian láminas de una variada estequiometría depositadas a temperatura ambiente, y se comparan con las depositadas por otras técnicas de plasma a temperaturas, por lo general, superiores (~300°C). Puesto que lo que determina las propiedades de las láminas es su composición, y ésta se puede obtener independientemente de la fuente de plasma utilizada, en el capítulo no se hace ninguna referencia a la fuente de plasma empleada, si no fuera por el análisis que se efectúa de las láminas de oxinitruro, que sólo se obtienen con la fuente Compacta. Por tanto, indicar que las láminas que este capítulo analiza han sido depositadas con dicha fuente.

El capítulo se divide en cuatro apartados, cada uno atendiendo a un tipo de propiedades estructurales de las láminas. El primer apartado está dedicado al estudio del contenido de H de las láminas, y será fundamental para analizar cómo éste determina las propiedades de las láminas. El segundo apartado aborda la estructura de enlaces de las láminas, obtenida a partir de sus espectros de absorción en el infrarrojo. El tercero se dedica a la caracterización óptica de las láminas, efectuada a través del estudio de sus espectros de transmitancia y reflectancia en el UV-VIS-NIR. Por último, el cuarto presenta el análisis de su estructura de defectos deducida a partir de los espectros de resonancia paramagnética de espín. El estudio de todo el capítulo se organiza en función de la clasificación de las láminas efectuada en el capítulo 4, en el que ya se establecieron las condiciones de depósito adecuadas (ver figura 4.8) para obtener los tipos de lámina que se recuerdan a continuación:

- láminas ricas en Si, con **x** entre 0.25 y 1.00, aproximadamente, y contenido de oxígeno por debajo del límite de detección
- láminas prácticamente estequiométricas, con **x** entre 1.00 y 1.29 y contenido de oxígeno por debajo del límite de detección
- láminas de oxinitruro, con **x** entre 1.10 y 1.40 y contenido de oxígeno entre 3 y 7 %at.

# 5.2 CONTENIDO DE HIDRÓGENO

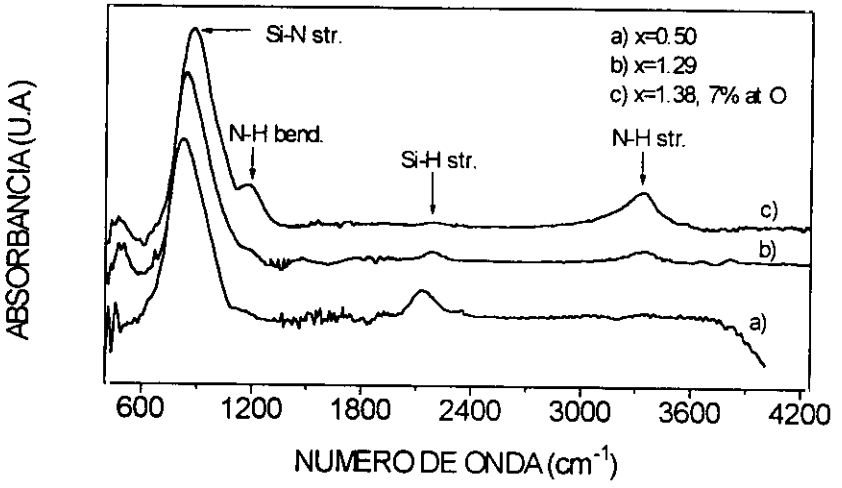



**Figura 5.1**: Espectros en el infrarrojo representativos de los tres tipos de láminas de $SiN_x$:H obtenidos, clasificados según x y el contenido de oxígeno. (a) x=0.50, contenido de oxígeno por debajo del límite de detección, (b) x=1.29, contenido de oxígeno por debajo del límite de detección, (c) x=1.38, 7 %at. de oxígeno.

La Figura 5.1 muestra tres espectros de infrarrojo representativos de cada uno de los tipos de láminas mencionados. En general, todos presentan las absorciones típicas de las láminas de $SiN_x$:H depositadas por técnicas de plasma, las correspondientes a las vibraciones *stretching* de los enlaces Si-N, Si-H y N-H, cuyas posiciones varían según la composición de las láminas.[19-20] La forma de los picos es también la usualmente observada en este tipo de láminas, es decir, una forma asimétrica con mayor contribución de las frecuencias más bajas que componen el pico.[8,21-22]

Los estudios de diagnosis másica efectuados en descargas de $N_2$-$SiH_4$ creadas por sistemas de plasmas de los denominados remotos, como es el ECR, en los que el gas directamente excitado es el $N_2$, mientras que el $SiH_4$ se introduce en la cámara de depósito, indican que las especies precursoras típicas de las láminas de $SiN_x$:H son radicales trisilamina de la forma $(SiH_3)$-N.[23-24] Estos radicales provendrían de una reacción en cuatro pasos en la que se verían envueltos radicales $SiH_3$, moléculas de disilano ($Si_2H_6$) y moléculas excitadas de $N_2$. Los radicales $SiH_3$ serían la fuente de los enlaces Si-H presentes en la lámina. De hecho, flujos altos de $SiH_4$ (i.e., valores pequeños de **R**) dan lugar, como hemos visto, a láminas ricas en Si (es decir, razón [N]/[Si] pequeña), cuyos espectros en el infrarrojo presentan una fuerte absorción en el pico correspondiente a la vibración *stretching* del enlace Si-H (espectro a) en la figura 5.1, con x=0.50). Según aumenta el contenido de N de las láminas, la intensidad de esta absorción en el espectro disminuye,

mientras que al mismo tiempo aparece la asociada a la vibración *stretching* del enlace N-H (espectro b) de la figura, con **x**=1.29). A medida que la razón [N]/[Si] en las láminas sigue aumentando, el pico relacionado con el enlace Si-H prácticamente desaparece, y el asociado con la vibración mencionada del N-H se convierte en la absorción dominante en el espectro de aquellas relacionadas con el H (espectro c) de la figura 5.1, con **x**=1.38 y 7%at. de oxígeno). Al mismo tiempo, en el espectro de las láminas que contienen oxígeno (espectro c)) se observa la aparición del pico N-H *bending* provocado por la incorporación de dicho elemento.[25-26-27]

Dos pueden ser las fuentes de los enlaces N-H presentes en las láminas, teniendo en cuenta que no se utiliza $NH_3$ como gas precursor de nitrógeno.[20,23,28] Por una parte, estos enlaces pueden provenir de una reacción superficial en el sustrato bajo condiciones de abundancia de especies de nitrógeno excitadas, que consistiría en un intercambio de átomos de hidrógeno desde los radicales $SiH_3$ a los grupos N-H. Por otra, los enlaces N-H podrían provenir de la reacción en estado gaseoso entre átomos de hidrógeno y especies de nitrógeno presentes en el plasma, promovida por la excitación que los átomos de H, eliminados de la molécula $SiH_4$, alcanzarían si se difundieran desde el anillo distribuidor de $SiH_4$ al interior de la fuente de plasma. Las especies NH que se deberían observar en la diagnosis óptica del plasma en el caso de que este último proceso se produjese no han sido detectadas en los espectros de diagnosis recogidos. Sin embargo, su posición (en 3250Å y 3370Å) coincide con una zona donde los picos debidos a las moléculas de $N_2^*$ son abundantes (ver fig. 4.16), lo que hace difícil su indentificación. En cualquier caso, esta posible fuente indica una forma de controlar la incorporación de H a la lámina, puesto que cuanto más alejado estuviera el anillo distribuidor de $SiH_4$ de la fuente de plasma, menor sería la probabilidad de excitación de los átomos de H. Tal distancia es un parámetro a considerar en el depósito de las láminas del que no se ha hecho uso en este trabajo.

Antes de pasar al análisis del contenido de H de las láminas, señalar que aquellas en las que la razón [N]/[Si] está por encima del valor 1.33 estequiométrico son las mismas que aquellas en las que se incorpora el O, debido a que las condiciones que dan lugar a la pulverización del tubo de cuarzo dentro de la fuente de plasma coinciden con las necesarias para depositar láminas de esta estequiometría **x** (i.e. altas potencias para activar lo suficientemente el nitrógeno y altas relaciones **R** para que sean abundantes las especies de nitrógeno presentes en la descarga). Más adelante se analiza la relación entre la presencia de oxígeno y la razón [N]/[Si]. Por último, decir que en los espectros de infrarrojo de las láminas con los menores valores de **x** obtenidos, no se han detectado los picos Si-Si y Si-H correspondientes a la vibración *wagging* de estos enlaces, característicos de las láminas de *a*-Si:H,[29] de manera que se puede decir que las láminas con los menores valores [N]/[Si] que aquí se estudian son efectivamente láminas de $SiN_X$:H muy ricas en Si, y no láminas de

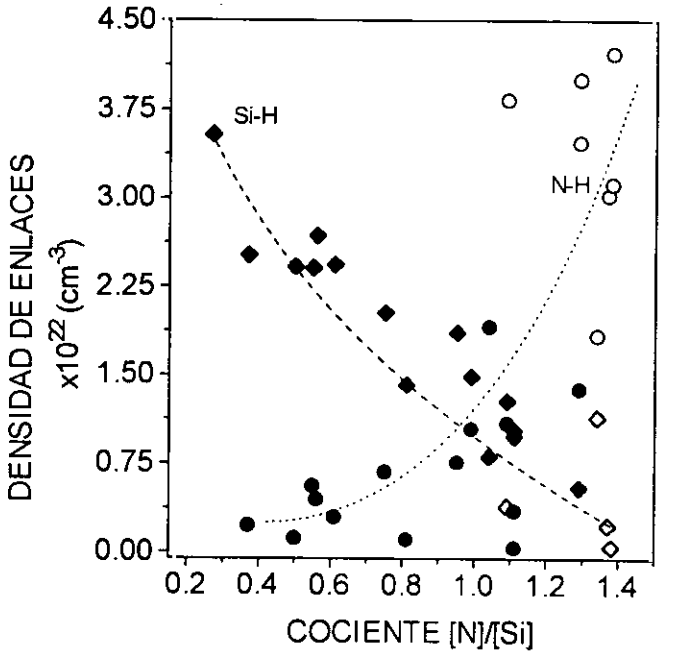



**Figura 5.2**: Densidad de enlaces Si-H y N-H calculada en las láminas de $SiN_x$:H presentada en función de la razón [N]/[Si].

*a*-Si:H con bajo contenido en N.

La Figura 5.2 muestra la densidad de enlaces Si-H y N-H en función de la razón [N]/[Si] de las láminas. Como se puede observar, la cantidad de enlaces de H establecidos con Si ó con N depende fuertemente de la composición de la lámina. Así, para $x<1.00$, los enlaces Si-H son los enlaces dominantes relacionados con el H, mientras que no se advierten enlaces N-H para los valores más bajos de **x** (0.27-0.67) ó éstos son escasos para **x** comprendidos entre 0.67 y 1.00. La disminución de la densidad de enlaces Si-H es muy pronunciada al principio, acompañada de un ligero aumento de la de enlaces N-H en el mismo rango. Por encima de $x=1.00$, la densidad de enlaces N-H supera a la de enlaces Si-H, para seguir aumentando según lo hace la razón [N]/[Si].

La tendencia observada para ambas densidades coincide con la descrita por Hasegawa *et al.* para láminas depositadas por plasma rf, pero con distintos ritmos de variación.[11] Los resultados coinciden, además, en el valor de **x** en el que la densidad de enlaces N-H supera la de Si-H. Por estas razones, pensamos que la alta densidad de enlaces N-H detectada en las láminas que contienen oxígeno no está relacionada con la incorporación de tal elemento, sino que viene provocada por la razón [N]/[Si] que estas láminas presentan, y que la tendencia de la variación de enlaces N-H sería la misma (con otros valores, por supuesto), independientemente de si las láminas contuvieran ó no

oxígeno. De hecho, la creciente incorporación de enlaces N-H por encima de **x**=1.00 se debe (según los autores antes citados) a la necesidad de introducir este tipo de enlaces en láminas de estequiometría superior a 1.00, con el fin de disminuir la tensión intrínseca que se produce en la red debido al creciente número de átomos de N.[30] Resulta más favorable, a partir del valor **x**=1.00, introducir N en la forma de enlaces N-H que no solamente en la forma de átomos de N. Esta teoría es desarrollada por Hasegawa *et al.* modificando el modelo ya descrito del enlace aleatorio (ver capítulo 1) aplicable a la formación de las láminas de $SiN_x$:H para considerar el papel del H en la red de $SiN_x$:H.[11,30,31] Sus resultados son relativamente recientes y los presentados aquí son, en nuestro conocimiento, de los primeros que los corroboran, dado que con anterioridad el papel del H había sido siempre obviado.

Por otra parte, se observan diferencias con los resultados obtenidos por otros autores relativos a las láminas de oxinitruros consideradas en este trabajo. Los resultados publicados indican que la incorporación de oxígeno en la red del nitruro provoca, por lo general, una disminución en el contenido de H de las láminas, dado que los átomos de O sustituyen a los de H.[15,32] Sin embargo, en los resultados presentados en este trabajo, se observa que los átomos de O deben sustituir a los de N, dado que el contenido de H en las láminas de oxinitruros no disminuye con respecto a las que no tienen oxígeno y tienen parecido cociente [N]/[Si]. Tal sustitución debería provocar una disminución de la relación [N]/[Si] con respecto a las láminas que no lo tienen, disminución que no se observa debido a la alta densidad de enlaces N-H que estas láminas presentan ($3\text{-}4\times10^{22}$ $cm^{-3}$), la cual provoca el aumento de dicha relación. La incorporación de oxígeno a la lámina al mismo tiempo que lo hacen los enlaces N-H provoca, por la misma razón, menores valores [N]/[Si] que los esperados para láminas ricas en N con similar densidad de enlaces N-H.[13,33]

La Figura 5.3 muestra el contenido total de hidrógeno de las láminas en función de la razón [N]/[Si], que, como se observa, alcanza un valor mínimo ($\sim1.02\times10^{22}$ $cm^{-3}$) en aquellas láminas con estequiometría alrededor de **x**=1.00. La tendencia observada para el contenido de H con **x** es esperable del comportamiento de la densidad de enlaces Si-H y N-H descrito antes, puesto que el primero se obtiene como suma de ambas. De hecho, en **x**=1.00, la densidad de enlaces Si-H ha disminuido hasta aproximadamente su valor mínimo, mientras que la de enlaces N-H es prácticamente nula, puesto que tales enlaces no se han incorporado aún a la lámina. Por debajo de **x**=1.00, los enlaces Si-H son muy abundantes, mientras que, por encima, lo son los enlaces N-H. La variación observada del contenido de H difiere de resultados aparecidos recientemente sobre el depósito de $SiN_x$:H por plasma ECR utilizando como gases precursores $NH_3$ y $SiH_4$, que muestran que la cantidad de hidrógeno en las láminas no varía con su composición.[34] La diferencia debe provenir de las diferentes especies presentes en la descargas de $NH_3$ y $N_2$, lo que provoca que la fuente del

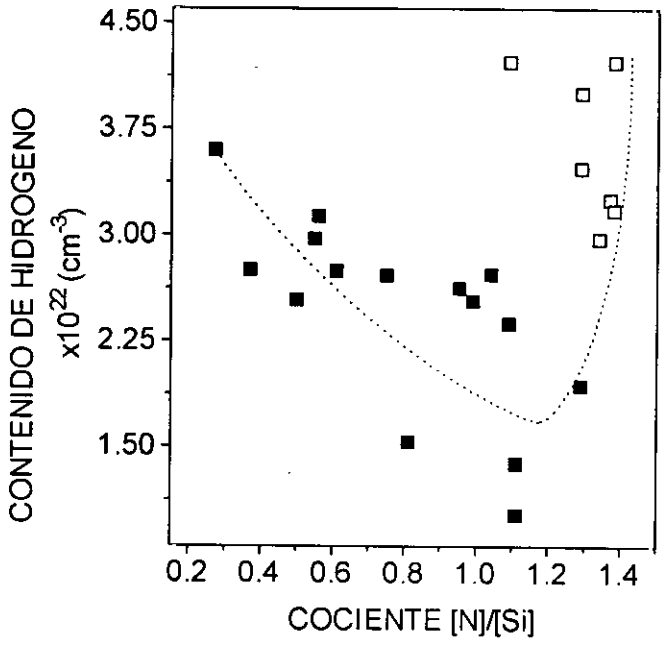



**Figura 5.3**: Contenido de H medido en las láminas de SiNx:H en función del cociente [N]/[Si] de las mismas.

hidrógeno presente en las láminas sea distinta según se utilice uno u otro gas. Así, de lo que hemos discutido previamente, el H en las láminas aquí analizadas proviene del $SiH_4$, mientras que en las del trabajo citado lo hace fundamentalmente del $NH_3$.

El análisis de las figuras 5.2 y 5.3 permite determinar el papel que juega el H en el mecanismo de formación de las láminas de $SiN_X$:H. Los resultados indican que la incorporación de N a la red de Si desde relaciones [N]/[Si] bajas está muy relacionada con la presencia de átomos de H enlazados al Si, y que tal incorporación no consiste únicamente en la sustitución de átomos de Si, tal y como los resultados en los que se basa el modelo del enlace aleatorio parecieron indicar,[7,29] sino en la sustitución de ambos, Si e H, por N. Si la incorporación de N consistiese únicamente en la sustitución de primeros vecinos de Si alrededor de los sitios de Si, la densidad de enlaces N-H aumentaría al mismo tiempo que disminuye la de enlaces Si-H, y el contenido total de H de las láminas debería permanecer constante. En lugar de ésto, de los resultados presentados se deduce que los átomos de N sustituyen también a los de H, lo que provoca la disminución del contenido total de H. La sustitución únicamente de átomos de Si se produciría en ausencia de átomos de H en la matriz inicial de Si, lo que no es usual en las láminas depositadas por técnicas de plasma, en especial a una temperatura de depósito tan baja como la aquí empleada. Los resultados están de acuerdo con los obtenidos por Hasegawa *et al.* en láminas depositadas por plasma rf a 300°C y con su teoría del enlace aleatorio modificado, en la que se define una

probabilidad de incorporación dada para los enlaces Si-H y N-H en la lámina según el valor de la estequiometría de la misma.[11,31]

Los valores más bajos del contenido de hidrógeno obtenidos suponen un 10%at. en la lámina (tomando como densidad atómica del $Si_3N_4$ $1x10^{23}$ $cm^{-3}$ según la ref. [3]), y son similares a los más bajos de los medidos en láminas depositadas por otras técnicas de plasma a mayor temperatura.[22,35] Los valores coinciden con los publicados para láminas depositadas por plasma ECR a temperatura ambiente por Nguyen y Albaugh[4] y Barbour *et al.*,[2] y sólo son ligeramente superiores a los obtenidos en las mismas condiciones por Hirao *et al.*[36] y Flemish *et al.*,[3] para los que el contenido de H está alrededor de $4.0\text{-}5.0x10^{21}$ $cm^{-3}$ (4-5%at.). La técnica de plasma ECR permite, por tanto, el depósito de láminas de $SiN_x$:H a temperatura ambiente con un contenido de H similar al obtenido por otras técnicas a temperatura superior, gracias a que la mayor activación de las especies en la descarga permite sustituir el $NH_3$ por $N_2$ y eliminar de forma más efectiva el H de las especies precursoras presentes en la descarga. Las diferencias entre los distintos valores publicados para láminas depositadas por ECR-CVD puede atribuirse (como consecuencia de lo que vimos en el capítulo anterior) a los distintos tamaños de la fuente de plasma empleada (recordemos que el contenido de H en las láminas para las depositadas con la fuente AX4500 es menor que con la fuente Compacta), ó a detalles en la cámara de depósito que afectan a la excitación de átomos de H y radicales $SiH_3$ en el plasma, como la posición del anillo distribuidor de $SiH_4$ y la distancia de la fuente al portasustratos.

## 5.3 ESTRUCTURA DE ENLACES

La Figura 5.4(a) presenta la posición en el espectro de infrarrojos de la vibración *stretching* correspondiente al enlace Si-N en función de la razón [N]/[Si] en las láminas. La representación también incluye resultados de otros grupos para comparación con los aquí presentados. En las láminas sin oxígeno, se observa una muy ligera dependencia de tal posición con **x**, tal y como ocurre en láminas depositadas por otro tipo de plasmas.[15,19] La variación es mucho más clara en cuanto a las láminas de oxinitruro, para las que la frecuencia de la vibración aumenta de forma significativa debido a la mayor electronegatividad de los átomos de O comparada con la del N.[15,19,32,37] Las posiciones de los picos (alrededor de 835 $cm^{-1}$) obtenidas para las láminas con razón [N]/[Si] próxima al valor estequiométrico (1.00-1.29) son menores que las habitualmente referidas en láminas de $SiN_x$:H depositadas por otras técnicas de plasma[15] ó incluso por plasmas ECR para el mismo valor de **x**,[2,4] puesto que éstas se encuentran normalmente alrededor de 850-860 $cm^{-1}$. La razón de la diferencia entre ellas es la baja densidad de enlaces N-H (por debajo de

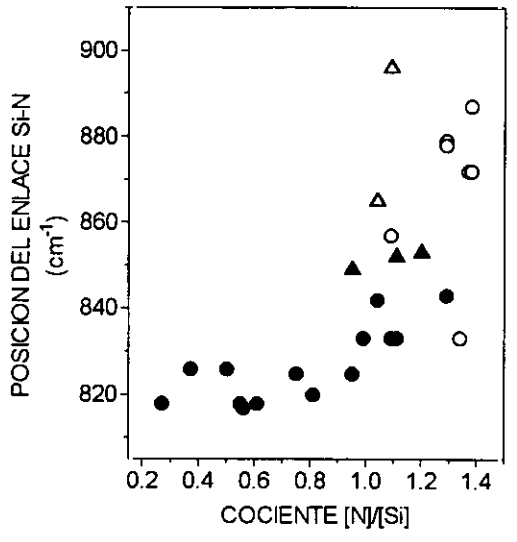



**Figura 5.4**:(a) Posición en el espectro de infrarrojos de la vibración correspondiente al enlace Si-N en función de la razón [N]/[Si] en las láminas de $SiN_X$:H. Triángulos: resultados de Knolle *et al.*[15] Círculos: Resultados obtenidos en este trabajo. Los símbolos vacíos son para láminas con oxígeno.

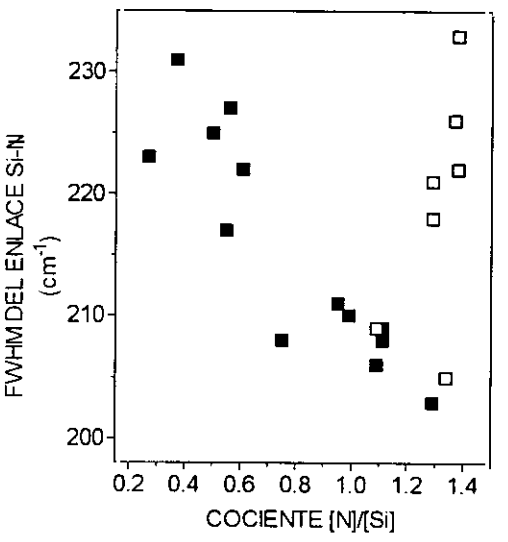



**Figura 5.4**:(b) Anchura a mitad de altura del pico Si-N *stretching* en función de la razón [N]/[Si] de las láminas de $SiN_X$:H obtenidas en este trabajo sin oxígeno (símbolos sólidos) y con oxígeno (símbolos vacíos).

$1.4x10^{22}$ $cm^{-3}$) que contienen las láminas aquí analizadas en ese rango de composición. De hecho, es conocido que la frecuencia de vibración del enlace Si-N aumenta según lo hace la densidad de enlaces N-H, y que el enlace se localiza a frecuencias por debajo de 845 $cm^{-1}$ cuando tal densidad es menor que $1.0x10^{22}$ $cm^{-3}$.[20,38] Este mismo hecho puede influir también en el desplazamiento a números de onda mayores de las láminas de oxinitruro a medida que la razón [N]/[Si] aumenta, cuando en todas ellas el contenido de oxígeno es prácticamente el mismo. En cuanto a las láminas ricas en Si ($x<1.00$), el pico está situado a frecuencias entre 820 y 830 $cm^{-1}$, con un desplazamiento muy pequeño a frecuencias por debajo de la posición correspondiente al compuesto estequiométrico, a pesar de la naturaleza rica en Si de estas láminas. Tal comportamiento, también observado en láminas de $SiN_X$:H ricas en Si depositadas por otras técnicas de plasma,[19,23] es, según algunos autores,[19] difícil de explicar, y la teoría más aceptada lo atribuye al aumento del número de átomos de H como primeros vecinos alrededor de los sitios de Si,[19] comportamiento que se produce en las láminas aquí analizadas según se ha comentado en párrafos previos.

La Figura 5.4(b) muestra la anchura a mitad de altura del pico correspondiente al enlace Si-N en función de la estequiometría [N]/[Si]. Se observa que los valores mínimos corresponden a las láminas de estequiometría entre 1.00 y 1.29, con valores mayores tanto para las ricas en Si como para las que contienen oxígeno. Es de destacar la influencia que pequeños contenidos de oxígeno (alrededor de un 7%at., como ya sabemos) tienen en la

anchura del pico, pues los valores obtenidos para las láminas de oxinitruro son marcadamente distintos a los obtenidos para las láminas de razón [N]/[Si] similar (1.11-1.29) sin oxígeno. Todos los valores de la anchura del pico obtenidos son similares a los aparecidos en la literatura para láminas depositadas por plasma rf,[25,39] lo que indicaría una estructura similar de las láminas aquí analizadas pero obtenida a una menor temperatura de depósito. Dicha similaridad aparece reflejada también en los valores de la posición del pico Si-N discutidos antes. Si se compara la variación de la anchura del pico frente a **x** con la que se analizó antes para el contenido de hidrógeno, se observa una cierta similaritud entre ellas, aunque el valor [N]/[Si] en el que cada una alcanza su valor mínimo no sea exactamente el mismo. Así, parece que mayores cantidades de H corresponden a anchuras de pico mayores. La relación entre ambos puede ser explicada por efectos de inducción de los átomos de H sobre el enlace Si-N, puesto que se cree que la aproximación del H al enlace en el entorno de primeros vecinos provoca una transferencia de carga entre Si y N que modifica el ángulo entre ambos átomos.[19] La tendencia observada en las láminas con oxígeno parece reflejar también dicha modificación en el ángulo, y está de acuerdo con los resultados de Tsu *et al.*, en los que la anchura a mitad de altura del pico Si-N cambia con la posición del mismo según la composición de las láminas de oxinitruro varía de $Si_3N_4$ a $SiO_2$.[40]

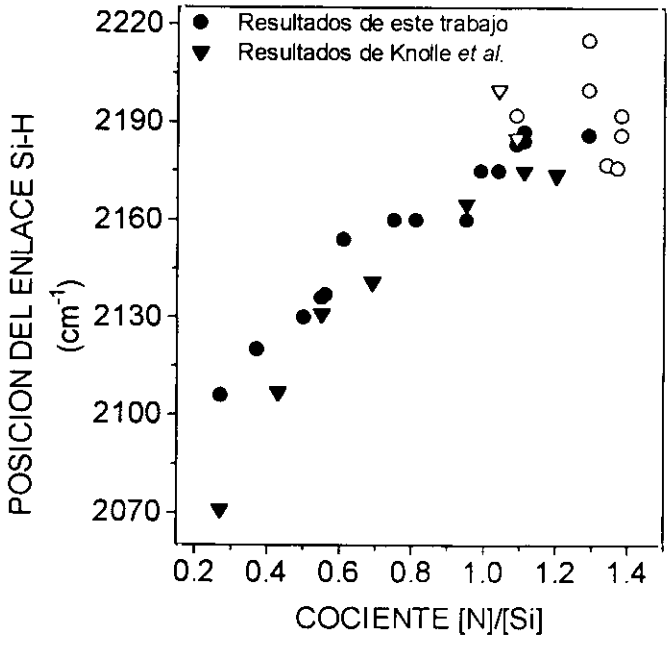



**Figura 5.5**: Posición en el espectro de infrarrojos de la vibración correspondiente al enlace Si-H en función de la razón [N]/[Si] de las láminas: Resultados de Knolle *et al.*[15] para láminas sin oxígeno (triángulos sólidos) y con oxígeno (triángulos vacíos). Resultados obtenidos en este trabajo para láminas sin oxígeno (círculos sólidos) y con oxígeno (círculos vacíos).

La Figura 5.5 presenta la posición de la vibración *stretching* correspondiente al enlace Si-H en función de la razón [N]/[Si] en las láminas aquí estudiadas, e incluye los resultados obtenidos por otros autores para poder comparar con ellos. La dependencia de la posición del Si-H con la razón [N]/[Si] se puede dividir en tres tendencias distintas de acuerdo con la naturaleza de los tres tipos de láminas aquí analizados. Para las láminas ricas en Si, la frecuencia de la vibración aumenta claramente al principio (hasta $x<0.81$) con la razón [N]/[Si], y se satura después a una posición correspondiente a la de las láminas de $SiN_x$:H depositadas por CVD térmico (2160 $cm^{-1}$) que contienen bajo contenido en H (~2 %at.),[20] para valores de **x** entre 0.81 y 1.00. Para las láminas con la razón [N]/[Si] más próxima a la estequiométrica ($1.00<x<1.29$), la variación consiste en un ligero aumento de la frecuencia con **x**, por encima del valor correspondiente a las láminas depositadas por CVD térmico. Por último, en las láminas de oxinitruro, se observa un desplazamiento claro de la frecuencia a valores más altos según lo hace **x** .

La variación observada en las láminas ricas en Si ha sido ampliamente referida por otros autores para láminas depositadas por plasma, y se debe a la mayor electronegatividad de los átomos de N en relación con la de los de Si.[7,8,19,29,41] Así, a medida que la razón [N]/[Si] aumenta, los átomos de N sustituyen a los de Si en el entorno de primeros vecinos del enlace Si-H, y la mayor electronegatividad de los primeros hace que el enlace Si-H disminuya en longitud, aumentando, por tanto, la frecuencia de su vibración. Tal y como hemos indicado al comentar la relación entre la incorporación de átomos de H y de N a la red, el desplazamiento a mayores frecuencias no es solamente debido a la sustitución de átomos de Si, sino a la sustitución de ambos, Si e H. La aparición de una componente del pico Si-H en 2100 $cm^{-1}$ debido a tal sustitución, influye también en su desplazamiento a frecuencias más altas según aumenta el número de átomos de N en la red.[39] La saturación de la posición del pico a $x=0.81$-1.00 en aquella correspondiente a nitruro de silicio depositado por CVD a alta temperatura debe estar determinada porque las láminas con esta estequiometría ($x\sim1.00$) son las que presentan menor contenido de H de todas las analizadas, muy similar al que presentan las depositadas por CVD térmico, y no por su razón [N]/[Si], que es menor que la correspondiente al valor estequiométrico. Por último, aunque en muchos de los espectros de infrarrojo de las láminas de oxinitruro no se observa la absorción debida al enlace Si-H *stretching*, el pico se desplaza a frecuencias mayores (hasta ~2200 $cm^{-1}$) con la razón [N]/[Si] en aquellos espectros en los que aparece. Tal desplazamiento ya ha sido descrito por otros autores a medida que la composición de la lámina cambia desde nitruro de silicio a oxinitruro.[15,32] De hecho, y como se puede observar en la figura, los resultados de Knolle *et al.* para láminas de $SiN_x$:H dopadas con oxígeno de contenido similar al medido en las láminas aquí analizadas coinciden con los valores aquí obtenidos. Esta coincidencia en los resultados apoya la idea de que estos

valores estén provocados por la incorporación de oxígeno a la lámina, y no por el aumento de la densidad de enlaces N-H, como ocurre en el *a*-Si:H a medida que el N se incorpora a la matriz de Si.[41] El progresivo desplazamiento del pico a medida que el carácter de la lámina cambia hacia el de un oxinitruro es indicativo, como ya comentamos, de que las láminas con oxígeno no son una mezcla de fases de enlaces Si-N y Si-O, sino una sóla fase oxinitruro con bajo contenido en oxígeno.

## 5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

La Figura 5.6 muestra la ley de dispersión del índice de refracción para láminas de diversa composición, cada una de las cuales aparece indicada en la figura. En todos los casos se observa perfectamente la zona transparente, en longitudes de onda superiores a ~7000-8000Å, donde **n** varía muy ligeramente con la energía del fotón. Para longitudes de onda inferiores, se observa que **n** aumenta marcadamente a medida que la energía de la luz se aproxima al borde de absorción de la lámina. En la figura se ha indicado la longitud de onda del láser de He-Ne (6328Å), longitud a la que normalmente se mide el índice de refracción de las láminas de $SiN_X$:H por medios elipsométricos. Como se aprecia, dicha longitud de onda cae dentro de la zona de absorción de la lámina para la mayoría de las composiciones (**x**<1.00), y sólo en el caso de valores [N]/[Si] próximos al estequiométrico (**x**>1.00), es un parámetro fiable de la composición de las láminas y de su densidad, puesto que sólo en éstas no está afectado por la absorción. En cualquier caso, como ya hemos comentado que esta longitud es la habitualmente empleada para medir **n**, en este trabajo se utilizan los valores del índice de refracción obtenidos de la ley de dispersión a la longitud de onda del láser de He-Ne para poder compararlos con los obtenidos por otros grupos.

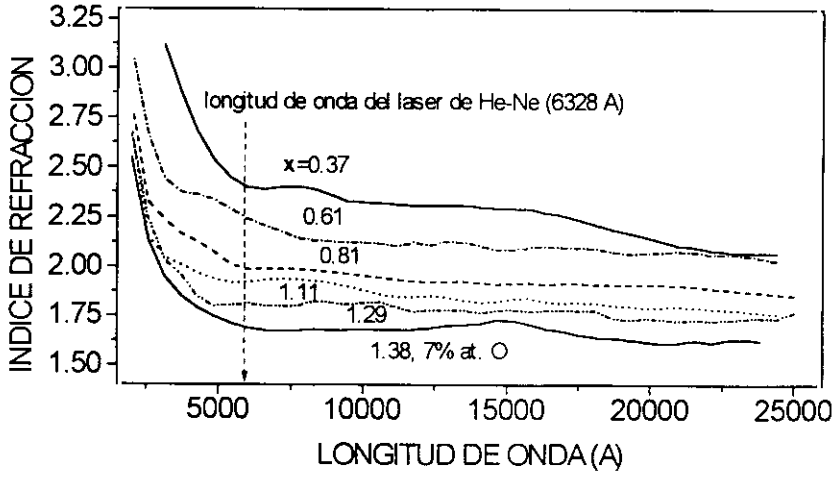



**Figura 5.6**: Ley de dispersión del índice de refracción para láminas de $SiN_X$:H de diversa composición.

La Tabla 5.I recoge los valores de **n** para las láminas de composición más representativa de cada uno de los tipos obtenidos, así como distintas energías características de las láminas que serán analizadas más adelante. También se incluyen en la misma los resultados de Davis *et al.* para utilizarlos como comparación.[42] Los resultados obtenidos muestran una tendencia similar a la que presentan los publicados por otros grupos (comparar con los de Davis *et al.*), con valores ligeramente inferiores en nuestro caso. La tendencia observada responde a una disminución de los valores de **n** con la estequiometría **x**, desde 2.39 (**x**=0.37) hasta 1.89 (**x**=1.29), variación que indica un cambio gradual en la composición de las láminas desde ricas en Si a estequiométricas[6-10,42] (**n**~2.00 para láminas depositadas por CVD térmico). Para las láminas que contienen oxígeno, se observa una acusada disminución de **n** (que llega a tener valores tan bajos como 1.67) propia de láminas de oxinitruro, cuyo índice varía desde valores próximos al de las láminas de $Si_3N_4$ hasta valores cercanos al de las de $SiO_2$ (~1.46) según aumenta éste.[15,18,19,40]

| [N]/[Si] | %at. O | **n** | **n*** | $E_o$ (eV) | $E_o$* (eV) | $E_d$ (eV) | $E_d$* (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.37 | --- | 2.39 | 3.18 | 5.32 | 3.36 | 22.11 | 30.6 |
| 0.55 | --- | 2.21 | | 6.85 | | 26.05 | |
| 0.75 | --- | 2.19 | 2.53 | 7.02 | 4.76 | 20.35 | 25.7 |
| 0.95 | --- | 1.96 | 2.30 | | 5.34 | | 22.9 |
| 0.99 | --- | 1.92 | 2.48 | 8.54 | 5.02 | 19.18 | 25.8 |
| 1.04 | --- | 1.81 | 2.20 | | 6.24 | | 23.9 |
| 1.11 | --- | 1.98 | 2.33 | 8.14 | 5.52 | 20.12 | 24.4 |
| 1.29 | --- | 1.80 | 1.95 | | 8.86 | | 24.8 |
| 1.34 | 3 | 1.84 | | 5.43 | | 11.53 | |
| 1.09 | 7 | 1.82 | | 5.22 | | 8.64 | |
| 1.29 | 7 | 1.76 | | 5.87 | | 11.93 | |
| 1.38 | 7 | 1.75 | | 6.14 | | 16.90 | |

**Tabla 5.I**: Valores del índice de refracción a 6328Å (**n**), y energías características $\mathbf{E_0}$ y $E_d$, para las láminas más representativas de cada uno de los tipos estudiados, para las que se indican el valor de la razón [N]/[Si] y el contenido de O (%at.). Las líneas punteadas aparecen en aquellas láminas en las que este último está por debajo del límite de detección. Los valores con asterico corresponden a los resultados de Davis *et al.*[42]

Como ya se comentó en el capítulo 3, en este trabajo se han ajustado las curvas de dispersión del índice de refracción en la zona próxima al borde de absorción del material para obtener algunas energías características de las láminas, que luego relacionaremos con las obtenidas del ajuste del coeficiente de absorción. La Figura 5.7 muestra un ajuste representativo de los efectuados para los valores de **n** a la expresión de un oscilador simple de energía $\mathbf{E_0}$ (ver capítulo 3). Recordamos simplemente que $\mathbf{E_0}$ representa la energía de las transiciones electrónicas banda-banda desde el pico dominante de la densidad de estados en la banda de valencia a la de conducción (ver fig. 3.11). Como se observa, los valores experimentales se ajustan a la expresión en una amplio rango de energías intermedias (~2 eV), con desviaciones a energías altas y bajas. La tabla 5.I presentada anteriormente recoge los valores de $\mathbf{E_0}$ y $E_d$ obtenidos del ajuste para las láminas más representativas. Tales valores no han sido calculados en el caso de que el rango en el que se efectúa el ajuste sea menor que el indicado, lo que aparece en la tabla como espacios vacíos. Recordamos además que $E_d$ es un parámetro que refleja la intensidad de las transiciones banda-banda y que está relacionado empíricamente con factores tales como el número de cationes que rodean a un anión.

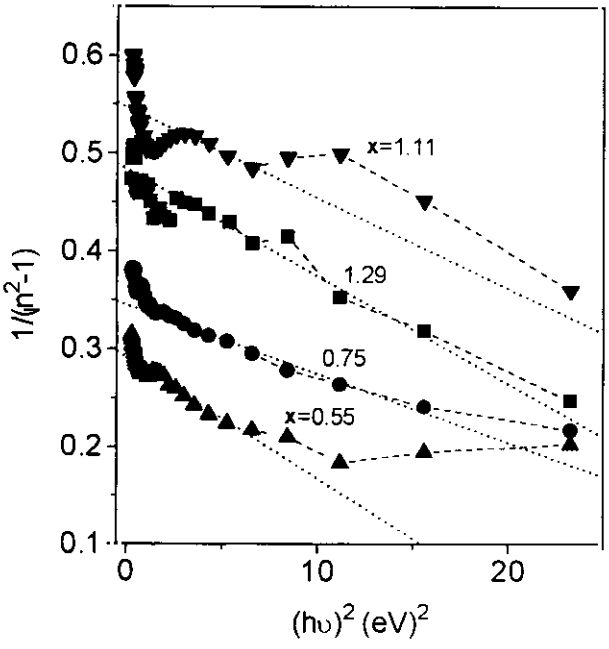



**Figura 5.7**: Ajuste representativo de todos los efectuados para los valores del índice de refracción a la energía del fotón según la expresión de un oscilador simple de energía $\mathbf{E_0}$.

Según se puede observar en la tabla, $\mathbf{E_0}$ aumenta rápidamente para láminas con **x** pequeña según lo hace el contenido de N de las láminas, para después hacerlo más suavemente a medida que la relación [N]/[Si] se acerca al valor estequiométrico. Los resultados de Davis *et al.*,[42] obtenidos para láminas depositadas por plasma rf se incluyen en la tabla, observándose que siguen una variación similar a la descrita, aunque con valores menores que los calculados en este trabajo. Las diferencias se pueden atribuir al diferente contenido de H de las láminas que, aunque en el trabajo citado sólo se calcula de manera aproximada, es mayor que en las láminas aquí analizadas. De hecho, es esperable que $\mathbf{E_0}$, parámetro relacionado con la posición del máximo de la densidad de estados en la banda de valencia, se desplace a mayores energías según aumenta el contenido de H en la lámina, puesto que, aunque el efecto del H no está aún clarificado en el caso del $SiN_X$:H, sí es sabido la recesión a energías más profundas de la banda de valencia del *a*-Si:H según el H se incorpora a la red.[13,42] Otro hecho significativo son los valores de $\mathbf{E_0}$ calculados para las láminas de oxinitruro. Aunque no se observa ninguna relación de estos valores con el contenido de oxígeno de las láminas, éstos son claramente menores que los obtenidos en aquéllas de razón [N]/[Si] similar pero sin oxígeno. En cuanto a los valores de la energía de dispersión $E_d$, no se observa ninguna tendencia clara con la razón [N]/[Si], al igual que ocurre con los valores calculados a partir de los datos de Davis *et al.*, según se puede ver en la tabla.

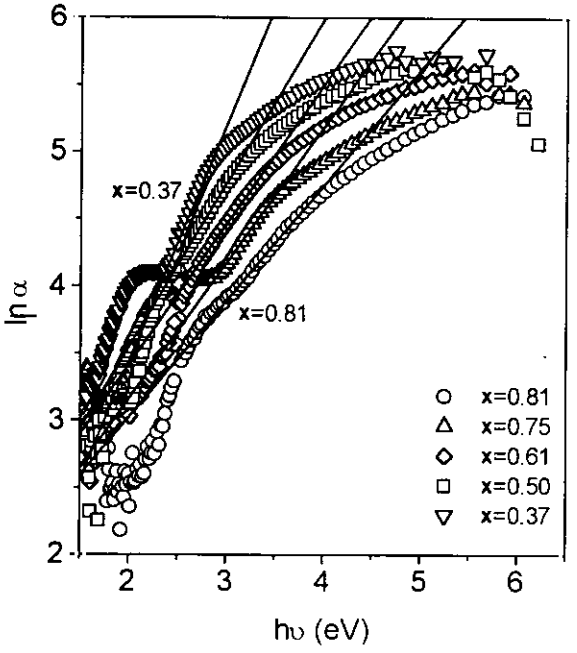



**Figura 5.8**: Ajuste del coeficiente de absorción de láminas de $SiN_X$:H representativo de los efectuados para las distintas láminas a la expresión del borde de absorción de Urbach.

Pasamos ahora a analizar las energías características obtenidas a partir del coeficiente de absorción. Como ya se explicó en el capítulo 3, los valores $\alpha<10^4$ $cm^{-1}$ se pueden ajustar al denominado borde de absorción de Urbach, del que el coeficiente más importante es el denominado parámetro de Urbach, $\mathbf{E_u}$. Esta magnitud es proporcional al desorden energético dentro del sólido, y representa, fisicamente, la pendiente de la distribución de estados dentro de la cola de la banda de valencia. La Figura 5.8 muestra tal ajuste para varias de las láminas depositadas, mientras que la Figura 5.9 presenta la variación de los valores de $\mathbf{E_u}$ obtenidos a partir del ajuste en función de la razón [N]/[Si] de las láminas.

En la figura 5.9 se puede observar que $\mathbf{E_u}$ aumenta con el contenido de N de las láminas hasta valores [N]/[Si] próximos a 1.00, a partir de los cuales comienza a disminuir. El comportamiento de $\mathbf{E_u}$ refleja el desorden energético que provoca la introducción de átomos de N en la matriz de Si hasta que no se alcanza el límite de percolación de los enlaces Si-Si en el compuesto ($\mathbf{x}$=1.1).[11,13,31] Tal desorden se refleja en la formación de colas de estados en las bandas que se introducen en el gap del material más profundamente y con una pendiente menor según aumenta la densidad de estados de las mismas provocada por el de la razón [N]/[Si].[43-44] El mismo comportamiento para $\mathbf{E_u}$ es obtenido por Hasegawa *et al.* en láminas de $SiN_x$:H depositadas por plasma rf a 300°C.[11,31] Los resultados presentados en este trabajo son los primeros que confirman un comportamiento

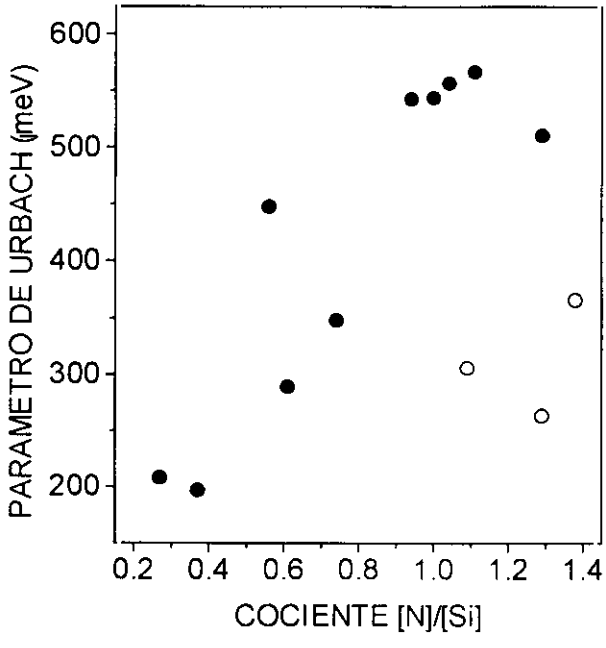



**Figura 5.9**: Valores del parámetro de Urbach $\mathbf{E_u}$ en función de la razón [N]/[Si] de las láminas de $SiN_x$:H. Símbolos cerrados: láminas sin oxígeno. Símbolos abiertos: láminas con oxígeno.

similar en láminas depositadas por ECR, que resulta estar de acuerdo con las últimas teorías desarrolladas para explicar la estructura del compuesto debidas a Robertson.[13] También queremos destacar el comportamiento de los valores de $\mathbf{E_u}$ calculados para las láminas de oxinitruro. En la figura se observa claramente que éstos son menores que los obtenidos para láminas de razón [N]/[Si] similar pero sin oxígeno, lo que indica que la incorporación del oxígeno a la lámina, a pesar de ser en cantidades tan pequeñas como las analizadas en este trabajo, aumenta el orden energético en la red. Tal conclusión estaría de acuerdo con los resultados de Cross *et al.* para láminas de oxinitruro.[18] Según estos autores, el aumento del orden en la red sería debido a que la incorporación de oxígeno provoca una disminución de la densidad de enlaces Si-Si en la parte superior de la banda de valencia que se traduce en una menor incursión de las colas de las bandas dentro del gap.

Para valores $\alpha > 10^4$ $cm^{-1}$, los valores del coeficiente de absorción se pueden ajustar, como sabemos, a la ley de Tauc, de la que se pueden obtener el gap óptico de las láminas, $\mathbf{E_g}$, y el coeficiente **B**, parámetro cuya magnitud es inversamente proporcional al grado de incursión de las colas de las bandas dentro del gap, y que físicamente representa el punto de encuentro entre la distribución de estados en las colas y el borde de las bandas.

La Figura 5.10 presenta el ajuste de los valores de $\alpha$ a la ley de Tauc para láminas de diversa composición. Se puede observar el amplio margen en el que los resultados experimentales se ajustan a la curva teórica, margen que en los mejores casos supera los 2 eV y en los peores, nunca es menor que 1 eV. Se aprecia también un significativo

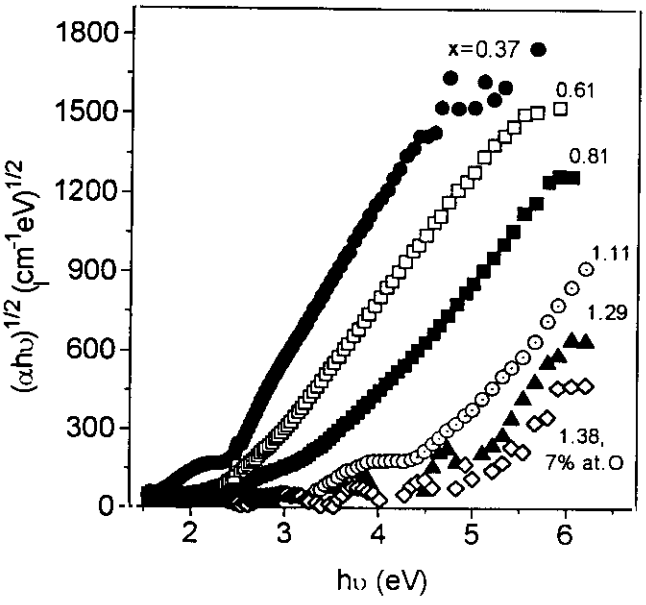



**Figura 5.10**: Ajuste del coeficiente de absorción a la ley de Tauc para láminas de $SiN_x$:H con distinta composición.

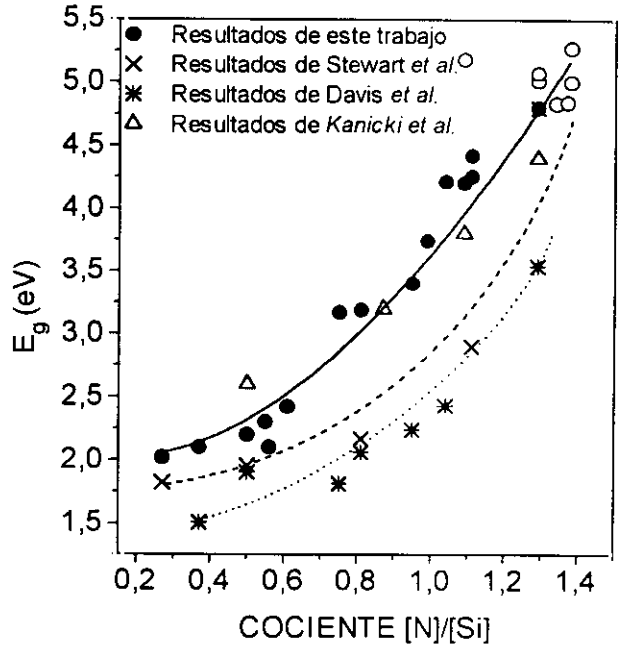



**Figura 5.11**: Representación de los valores de $E_g$ frente a la razón [N]/[Si] en las láminas de $SiN_x$:H depositadas en este trabajo sin oxígeno (•) y con oxígeno (○), y en otras analizadas por distintos autores sin oxígeno

desplazamiento de las curvas hacia valores mayores de intersección con el eje **x** (equivalentemente, hacia valores mayores de $E_g$) según aumenta la estequiometría **x** de la lámina.

La Figura 5.11 presenta los valores calculados de $E_g$ frente a la razón [N]/[Si] de todas las láminas analizadas, y en ella se incluyen también los valores obtenidos por Davis *et al.*,[42] Stewart *et al.*[44] y Kanicki *et al.*[45] para láminas depositadas por distintos métodos de plasma. El aumento de $E_g$ con el contenido de N observado en las láminas analizadas en este trabajo es similar al observado en aquellas depositadas por otros métodos de plasma. El aumento es ligero al principio, mientras que luego se observa una variación mucho más rápida cuando la razón [N]/[Si] supera el valor de 1.00. De hecho, el aumento es de 1.5 eV en un rango de **x** entre 0.27 y 1.00 y de 1.5 eV también para un rango entre 1.00 y 1.29. A una estequiometría (**x**=1.29) próxima a la del compuesto depositado por CVD térmico, $E_g$ alcanza el valor 4.8 eV, en buen acuerdo con el esperado para **x**=1.33 (4.7 eV). Las diferencias entre los valores analizados en este trabajo y los obtenidos por otros grupos consisten en valores de $E_g$ mayores en nuestro caso. El responsable de tal circunstancia debe ser el ligero contenido de H superior en nuestras láminas para valores **x** lejanos del valor estequiométrico, puesto que es conocido el aumento provocado en los valores de $E_g$

por la incorporación de H a las láminas.[18,33,42] Si ahora comparamos los valores calculados para $\mathbf{E_g}$ con los calculados antes para $\mathbf{E_0}$ y que aparecen en la tabla 5.I, podemos verificar lo ya descrito en el capítulo 3, es decir, que los valores $\mathbf{E_0}$ son efectivamente mayores que los de $\mathbf{E_g}$. La diferencia entre ellos, se debe, recordemos, en que a pesar de que los dos parámetros están relacionados con transiciones banda-banda, el valor $\mathbf{E_0}$ representa la energía de las transiciones desde el pico dominante de la densidad de estados en la banda de valencia a la de conducción, mientras que la energía $\mathbf{E_g}$ viene determinada por la transición desde el techo energético de la banda de valencia hasta el fondo de la banda de conducción (ver figura 3.11).

La Figura 5.12 presenta los valores de $\mathbf{B^{1/2}}$ obtenidos de la ley de Tauc en función de la razón [N]/[Si]. En la figura se aprecian las dos regiones definidas por $\mathbf{x}$=1.00 ya observadas en la representación de $\mathbf{E_u}$, con el valor mínimo de $\mathbf{B^{1/2}}$ obtenido en la misma composición ($\mathbf{x}$~1.00) en la que $\mathbf{E_u}$ alcanza el máximo. Para $\mathbf{x}$<1.00, los estados Si-Si que forman los bordes de las bandas se adentran más en el gap a medida que aumenta la incorporación de N en la red, provocando una disminución en la pendiente del punto de encuentro entre las colas y los bordes de las bandas (**B**) y una disminución en la pendiente de los estados que forman las colas ($\mathbf{1/E_u}$). La introducción de tales colas en el gap provoca el desorden energético en el sólido, mayor cuanto mayor es el contenido de N en la lámina, lo que explica la disminución de **B** y el aumento de $\mathbf{E_u}$ con la razón [N]/[Si] hasta un valor próximo ($\mathbf{x}$~1.00) al límite de percolación de enlaces Si-Si en la red de nitruro de silicio.

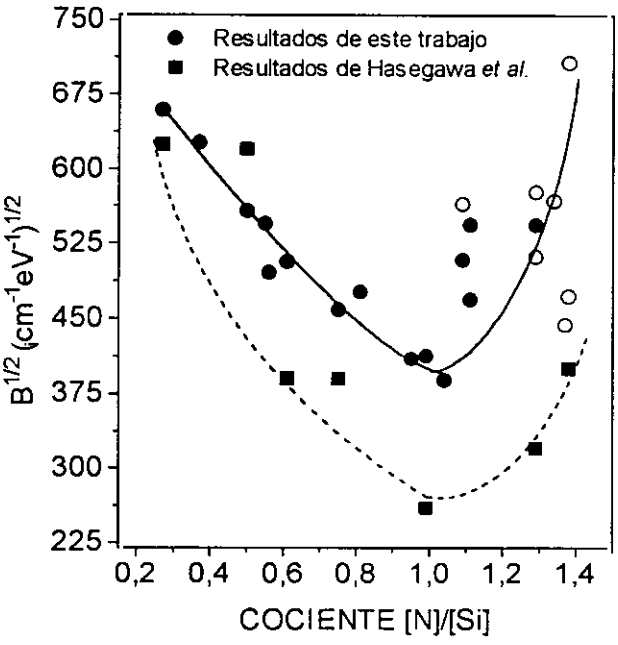



**Figura 5.12**: Parámetro $\mathbf{B^{1/2}}$ de la ley de Tauc representado frente a la razón [N]/[Si] de láminas de $SiN_x$:H. Los símbolos abiertos indican láminas con oxígeno.

Para **x**>1.00, las teorías más clásicas predicen que la sustitución de enlaces Si-Si por enlaces Si-N provoca una recesión de las colas hacia las bandas (reflejada por los mayores valores de **B**) y el aumento del orden energético (menores valores de $\mathbf{E_u}$).[7,42-44] Las teorías más novedosas, aunque sin excluir este fenómeno, consideran otro más importante para la consecución del orden energético por encima de **x**=1.00. De hecho, y tal y como se puede observar en la figura 5.2 expuesta anteriormente, a partir de este valor comienzan a aparecer los enlaces N-H en la red. La introducción de tal tipo de enlace obedece a la necesidad de relajar las tensiones intrínsecas en el compuesto originadas por la creciente incorporación de átomos de N, según Hasegawa *et al.*[11,30,31] A partir de **x**=1.00, la manera más favorable energéticamente para introducir los átomos de N en la red es hacerlo en la forma de enlaces N-H, y no únicamente en la forma de Si-N, lo que vemos está en completo acuerdo con los resultados obtenidos. Los resultados aquí presentados son de los primeros que se obtienen para láminas depositadas por ECR-CVD, y la tendencia observada coincide con los publicados por Hasegawa *et al.* para láminas depositadas por plasma rf a 300°C, grupo que ha abordado de forma rigurosa el estudio del papel del H en la estructura de enlaces del $SiN_X$:H. La diferencia que se puede observar en la figura 5.12 entre los valores calculados en este trabajo y los obtenidos por este grupo puede deberse al distinto contenido de H de las láminas, aunque tal aspecto no se ha podido comprobar porque el trabajo de estos autores no indica dicho contenido.

Los valores de $\mathbf{B}^{1/2}$ calculados para láminas de oxinitruro parecen ser ligeramente superiores a los de las láminas con la misma razón [N]/[Si] pero sin oxígeno, lo que estaría de acuerdo con los menores valores obtenidos en estas mismas láminas para $\mathbf{E_u}$ relativos al orden introducido por los átomos de O.

## 5.5 ESTRUCTURA DE DEFECTOS

Las Figuras 5.13(a)-(b) presentan, respectivamente, los valores de $g$ y de la anchura de línea $\Delta H$ obtenidos a partir de los espectros de ESR de las láminas de $SiN_X$:H en función de la razón [N]/[Si]. En todos los espectros recogidos, se ha observado una única línea isótropa, con valores de $g$ entre 2.0050 y 2.0026 y valores de $\Delta H$ entre 6.5 y 14 G, dependiendo de la razón [N]/[Si] y del contenido de O. Todos los valores encontrados son característicos del enlace colgante de Si en láminas de $SiN_X$:H depositadas por otras técnicas de plasma.[7,46]

La dependencia de $g$ y $\Delta H$ con la estequiometría **x** indica que la línea medida es una composición de varias líneas correspondientes a defectos del tipo $\bullet Si{\equiv}Si_{3-Z}N_Z$, con la proporción relativa de cada defecto dependiendo del valor de **x**.

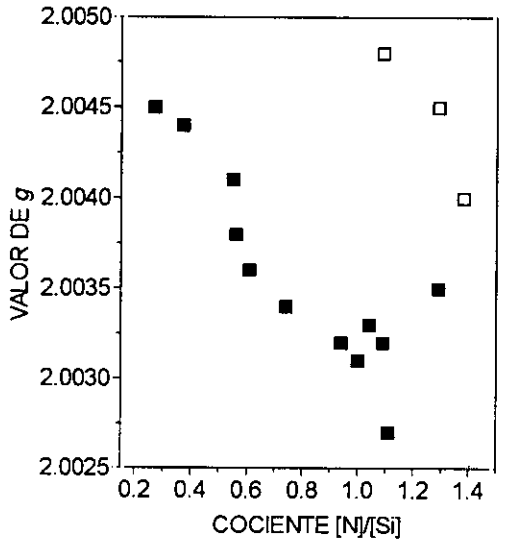



**Figura 5.13**:(a) Valores de $g$ de las láminas de $SiN_X$:H en función de la razón N/Si de las mismas. Los símbolos vacíos son para láminas que contienen oxígeno.

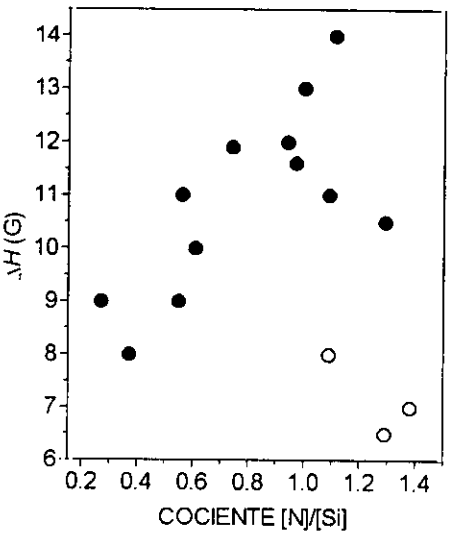



**Figura 5.13**:(b) Valores de $\Delta H$ de las láminas de $SiN_X$:H en función de la razón [N]/[Si] de dichas láminas. Los símbolos vacíos son para láminas que contienen oxígeno.

Los resultados ($g$≈2.0030, $\Delta H$≈13 G) obtenidos para las láminas con valor [N]/[Si] más próximo al estequiométrico indican que el defecto más abundante en ellas es el $\bullet Si{\equiv}N_3$ (z=3), conocido como centro K ($g$=2.0028, $\Delta H$=13 G), ya descrito en el capítulo 1 de esta tesis como el característico del compuesto estequiométrico $Si_3N_4$.[46,47] Para las láminas con mayor contentido en Si (**x**≈0.25), los valores $g$≈2.0045 y $\Delta H$=8 G indican que la mayoría de los enlaces colgantes de Si son de la forma $\bullet Si{\equiv}Si_3$ ($g$=2.0055, $\Delta H$=6 G).[46] La mayor anchura de línea del centro K observada en las láminas estequiométricas (13 G) se debe a la interacción hiperfina del electrón desapareado con el espín nuclear I=1 de los tres átomos vecinos del núcleo de N. En el caso de láminas ricas en Si, donde los primeros vecinos del sitio de Si están ocupados por átomos de Si cuyo espín nuclear es cero para el 95% de los isótopos, la anchura de línea es considerablemente menor (6 G).

Por otra parte, se observa un cambio notable en los valores de $g$ y $\Delta H$ en aquellas láminas que contienen oxígeno con respecto a las láminas de similar cociente [N]/[Si] sin él. Como se puede apreciar, los valores de $g$≈2.0045 y $\Delta H$≈7 G se desvían de la tendencia general observada en el resto de las láminas, para las que $g$ es aproximadamente 2.0030 y $\Delta H$~10 G. Tal comportamiento parecería indicar la existencia de un tipo predominante de defecto, diferente de aquel presente en las láminas sin oxígeno, que, en buena lógica, debe estar relacionado con tal elemento, a pesar de su baja concentración en el compuesto (~7 %at.). El defecto, en principio, no tendría porqué corresponder a un enlace colgante de Si y podría, por ejemplo, ser uno de los llamados radicales peróxidos existentes en el $SiO_2$.[48] Sin embargo, el valor $g$ que este tipo de defectos presenta (≈2.07), hace más probable que

tal defecto corresponda a enlaces colgantes, y, más aún, que deba estar asociado al Si, porque un enlace colgante de N produciría un triplete en la estructura de la línea del espectro ESR debido a la interacción hiperfina[46] que no ha sido observado en las medidas realizadas. Asímismo, el pequeño valor de $\Delta H$ obtenido para las láminas con oxígeno no podría ser explicado si uno ó más de los tres enlaces que establece el Si que provoca el defecto estuviera saturado con N (recordemos el ensanchamiento de la línea provocado por el espín nuclear I=1 del N), de manera que el centro debe ser de la forma $\bullet Si{\equiv}(Si_{3-z}O_z)$. Además, como el contenido de O en las láminas es muy bajo, parece lógico que en el centro no exista más de un átomo de O, por lo que los centros de defectos existentes en las láminas de oxinitruro analizadas en este trabajo se han identificado como enlaces colgantes de Si de la forma $\bullet Si{\equiv}(Si_2O)$ y $\bullet Si{\equiv}Si_3$. Los valores de $g$ predichos para este tipo de defectos (~ 2.0038 y ~2.0055, respectivamente) presentes en el $SiO_X$ están de acuerdo con los obtenidos (~2.0045).[49] Las medidas de ESR realizadas en iluminación que se presentan más adelante permiten discernir cuál de estos dos tipos de defectos es el más abundante en las láminas, resultando ser el $\bullet Si{\equiv}(Si_2O)$. La asignación de los defectos presentes en las láminas analizadas de razón [N]/[Si] altas (>1.09) y bajo contenido en O (~7%at.) a una estructura del tipo $\bullet Si{\equiv}(Si_2O)$, en la que todos los defectos están relacionados con enlaces Si-O, es una conclusión especialmente interesante en el estudio de la estructura de defectos existente en las láminas de oxinitruro en general, que indicaría un cambio espectacular de tal estructura con tal de que pequeñas cantidades de oxígeno se introduzcan en la matriz de nitruro de silicio.

La Figura 5.14 muestra la densidad de espines en las láminas frente a la razón [N]/[Si] para las muestras analizadas, calculada antes y después de someter a éstas a una irradiación con luz UV. Tras dicha irradiación, no se observan cambios significativos en los valores de $g$ y $\Delta H$, pero, sin embargo, sí se observa un claro aumento de la densidad de espines en todas las láminas que no contienen oxígeno, aumento que se satura tras 120 min. de iluminación. La variación observada es esperable a partir de los últimos resultados aparecidos sobre la estructura de los enlaces colgantes de Si en láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasmas rf.[13,46,50] Tales resultados indican un aumento de la densidad de enlaces colgantes de Si tras la iluminación UV debido a una redistribución de carga dentro del compuesto, y son los que apoyan la teoría de una energía de correlación U negativa para los defectos del $SiN_X$:H (ver cap. 3). Así, antes de la iluminación UV, el estado energéticamente más estable para los enlaces colgantes de Si es su estado diamagnético, en el que dos electrones ó ninguno existen en el enlace no saturado. La iluminación UV produciría una redistribución de carga que haría que fueran más abundantes los defectos con sólo un electrón en el enlace no saturado, aumentando así la densidad de centros con actividad paramagnética y provocando el aumento observado de la densidad de espines.

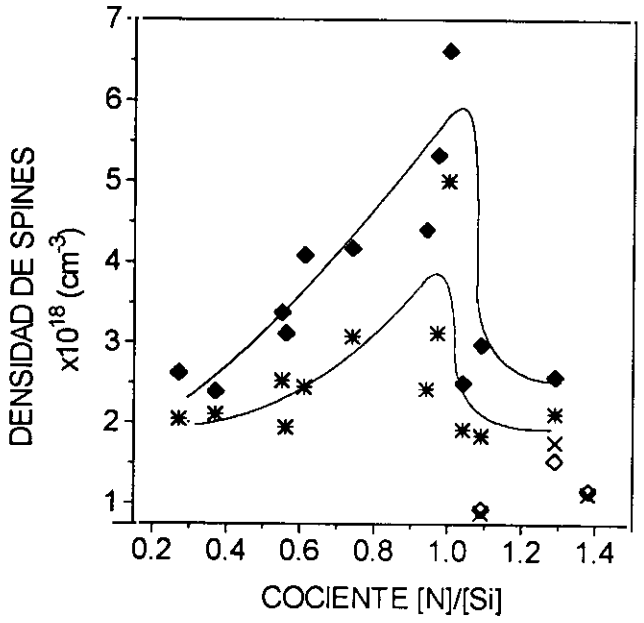



**Figura 5.14**: Densidad de spines antes de la iluminación UV en función de la razón [N]/[Si] en las láminas de $SiN_X$:H sin oxígeno (♦) y con oxígeno (◊).Idem para láminas sin oxígeno (*) y con oxígeno (×) después de la iluminación UV.

Según ésto, la densidad de espines medida tras la iluminación resulta ser una mejor estimación de la densidad total de defectos existente en las láminas, ya que, antes de la iluminación, no todos los defectos son activos paramagnéticamente. Los resultados obtenidos en este trabajo apoyarían, por tanto, la teoría de energía U negativa para el $SiN_X$:H depositado por cualquier tipo de técnica,[13,46] que, como se comentó en el capítulo 3, es motivo aún de controversia.

El aumento gradual de la densidad de espines con la razón [N]/[Si] hasta **x**=0.97-1.00 y la brusca caída observada para valores de **x** más altos están de acuerdo con la tendencia observada en láminas depositadas por otras técnicas de plasma.[31,51,52] El resultado en **x**=1.00, que aparece desviado de los valores promedio obtenidos, debe estar provocado por problemas en la medida para láminas con composición próxima al límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red de nitruro (**x**=1.1), ocasionado por los bruscos cambios en la estructura de las láminas en este valor de **x**., según lo publicado en la literatura y lo que se ha observado en este trabajo.[11,13,52] Además, hay que apuntar que el aumento de la densidad de espines medido en este trabajo tras la iluminación UV es pequeño comparado con los publicados en la literatura, lo que se puede explicar por la baja temperatura de depósito empleada en este trabajo.[13] De hecho, los resultados experimentales existentes hasta el momento para láminas depositadas por encima de 300°C predicen que el aumento sea proporcional a la temperatura de depósito, lo que corrobora

los resultados aquí analizados. Por otra parte, la densidad de espines medida tras la iluminación coincide con las publicadas (~$3x10^{18}$ $cm^{-3}$).[13]

En cuanto a las láminas de oxinitruro, se observa un comportamiento marcadamente distinto. Así, dentro del error experimental, se podría decir que no se observa ningún cambio de la señal de ESR tras la iluminación, como se puede observar en la figura, en la que la densidad de espines es prácticamente igual antes que después de iluminar. El distinto comportamiento observado confirma la distinta naturaleza de los defectos existentes en este tipo de láminas, así como el distinto signo de la energía U de estos defectos. Los resultados indicarían que los enlaces colgantes de Si en los defectos relacionados con el O tienen una energía U positiva, en contraste con lo observado para los relacionados con el N. Los resultados también sugieren que el centro más abundante en este tipo de láminas es el •Si≡ ($Si_2O$), dado que el otro centro sugerido para su estructura de defectos, el •Si≡$Si_3$, es muy sensible a la iluminación UV.[46,50] Además, la densidad total de defectos en las láminas de oxinitruro es menor que en las láminas sin oxígeno, lo que indica que la presencia de este elemento en las láminas, incluso en cantidades muy pequeñas, reduce su densidad total de defectos.

Los resultados estarían de acuerdo con los descritos anteriormente sobre la caracterización óptica de las láminas relativos al parámetro $\mathbf{E_u}$ del borde de absorción de Urbach (figura 5.9), que indicaban un mayor orden energético en el compuesto promovido por los átomos de oxígeno. El aumento del orden energético en la lámina está acompañado por una menor densidad total de defectos, tal y como indican los resultados de ESR discutidos para las láminas con oxígeno. La posibilidad de controlar el tipo de defecto existente en láminas de oxinitruro por medio de la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno en la matriz de nitruro, y de reducir con él la densidad total de defectos respecto de la que presentan láminas sin oxígeno, constituye un resultado novedoso, puesto que los oxinitruros normalmente estudiados tienen una estructura próxima a la del $SiO_x$ y bajo contenido en N.

Quisiéramos ahora llamar la atención sobre el comportamiento de la densidad total de defectos con la razón [N]/[Si]. En la calculada tras irradiar las muestras, se observa más claramente que tal densidad es máxima, como hemos comentado, en los valores [N]/[Si] alrededor de 1.00 (~$6x10^{18}$ $cm^{-3}$), que, como sabemos, están próximos al límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red de $SiN_x$:H,[13] mientras que para valores de **x** pequeños (~0.25-0.42) ó próximos al estequiométrico (1.29) la densidad disminuye hasta $3x10^{18}$ $cm^{-3}$. La importancia de este valor límite de estequiometría (**x**~1.00-1.09) para definir el comportamiento del $SiN_x$:H parece evidente si recopilamos todos los resultados en los que tal estequiometría ha delimitado comportamientos. Así, para láminas con **x**~1.00-

1.09, el contenido de H es mínimo ($1.03x10^{22}$ $cm^{-3}$), la densidad de enlaces N-H supera a la de Si-H, la posición de la vibración *stretching* del Si-H alcanza el valor cercano al estequiométrico (2160 $cm^{-1}$), el valor de $\mathbf{E_u}$ alcanza un máximo (~550 meV), el parámetro $\mathbf{B}^{1/2}$ de la ley de Tauc alcanza un mínimo (~410 $cm^{-1/2}eV^{-1/2}$) y, finalmente, la densidad de defectos es máxima (~$6x10^{18}$ $cm^{-3}$).

Los resultados presentados parecen confirmar lo propuesto teóricamente por Robertson,[13] quien, basándose en distintos cálculos teóricos y resultados experimentales obtenidos por Hasegawa *et al.*[11,30,31] y por Kanicki *et al.*,[46] propone que el límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red (**x**~1.1) sea el valor de la estequiometría que separe los distintos comportamientos de láminas ricas en Si (**x**<1.1) y ricas en N (**x**>1.1), y no el tradicional valor del compuesto estequiométrico (**x**=1.33). Los defectos observados para láminas con **x**<1.1 se deberían a la ruptura de enlaces Si-Si débiles como consecuencia de la incorporación de átomos de N y así, los enlaces Si-Si han sido propuestos por Robertson como precursores de los enlaces colgantes de Si existentes en láminas de $SiN_x$:H ricas en Si.[13] Estos enlaces de Si rotos, que, por otra parte, no pueden ser saturados con átomos de hidrógeno puesto que el contenido total de H va disminuyendo en la lámina a medida que la razón [N]/[Si] aumenta (ver figura 5.3), provocan el aumento observado de la densidad de defectos hasta **x**~1.00-1.09.

La formación de enlaces colgantes de Si para láminas ricas en N con **x**>1.1 no ha sido explicada aún. El mismo autor propone los enlaces Si-H como precursores de los defectos en este tipo de láminas, ya que la energía de estos enlaces es menor que la de los enlaces Si-N. Para el mismo tipo de láminas, Hasegawa *et al.* atribuyen la formación de defectos al aumento del gap óptico de las láminas, promovido por la incorporación de enlaces N-H en ellas para disminuir la tensión intrínseca de la red.[30,31] Los resultados presentados en este trabajo parecen estar más de acuerdo con lo propuesto por este último grupo, puesto que prácticamente no se observan enlaces Si-H en las láminas con **x**>1.00 analizadas y, además, se tiene una correlación entre el aumento de la densidad de enlaces N-H y la disminución de la densidad de enlaces colgantes de Si. La atribución, sin embargo, de los precursores de enlaces colgantes de Si en este tipo de láminas a enlaces N-H que esto parecería indicar se hace difícil, por el alto valor de la energía de estos enlaces (4.05 eV).[13] Es evidente que son necesarios más trabajos relacionados con la tensión estructural de la red, así como predicciones teóricas claras, sobre el papel de los enlaces N-H en la estructura del compuesto.

## 5.6 REFERENCIAS

[1] T. Hirao, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Tsukamoto, Y. Yoshioka, K. Kuramasu, T. Korechika y K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1609 (1988).

[2] J. C. Barbour, H. J. Stein, O. A. Popov, M. Yoder y C. A. Outten, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 480 (1991).

[3] J. R. Flemish y R. L. Pfeffer, J. Appl. Phys. **74**, 3277 (1993).

[4] S. V. Nguyen y K. Albaugh, J. Electrochem. Soc. **136**, 2835 (1989).

[5] Y. Manabe y T. Mitsuyu, J. Appl. Phys. **66**, 2475 (1989).

[6] W. A. P. Claassen, W. G. J. N: Valkenburg, F. H. P. M. Habraken y Y. Tamminga, J. Electrochem. Soc. **130**, 2419 (1983).

[7] A. J. Lowe, M. J. Powell y S. R. Elliot, J. App. Phys. **59**, 1251 (1986).

[8] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyere, S. Poulin y S. C. Gujrathi, Phys. Rev. B **38**, 8171 (1988).

[9] J. Bauer, Phys. Stat. Sol. **39**, 411 (1977).

[10] N. Ibaraki y H. Fritzsche, Phys. Rev. B **30**, 5791 (1984).

[11] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **57**, 2211 (1990).

[12] G. N. Parsons, J. H. Souk y J. Batey, J. Appl. Phys. **70**, 1553 (1991).

[13] J. Robertson, Phil. Mag. B **69**, 307 (1994).

[14] W. L. Warren, C. H. Seager, J. Kanicki, M. S. Crowder y E. Sigari, J. Appl. Phys. 77, 5730 (1995).

[15] W. R. Knolle, J. W. Osenbach y A. Elia, J. Electrochem. Soc. **135**, 1211 (1988).

[16] Q. A. Shams y W. D. Brown, J. Electrochem. Soc. **137**, 1244 (1990).

[17] Y. Cross, D. Jousse, J. Liu y J. C. Rostaing, J. Non-Cryst. Solids **90**, 287 (1987).

[18] Y. Cross, J. C. Rostaing, J. Peisner, G. Leveque y C. Ance, J. Appl. Phys. **62**, 4538 (1987).

[19] R. C. Budhani, S. Prakash, H. J. Doerr y R. F. Bunshah, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1644 (1987).

[20] D. V. Tsu, G. Lucovsky y M. J. Mantini, Phys. Rev. B **33**, 7069 (1986).

[21] T. Matsumoto, J. Watanabe, T. Tanaka y Y. Mishima, Appl. Phys. Lett. **58**, 39 (1991).

[22] R. Rocheleau, A. Zhang, D. W. Niles y A. Mason, J. Appl. Phys. **72**, 282 (1992).

[23] P. D. Richard, R. J. Markunas, G. Lucovsky, G. G. Fountain, A. N. Mansour y D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 867 (1985).

[24] G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, Y. Lin y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 681 (1986).

[25] B. R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang y W. H. Ritchie, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 176 (1989).

[26] M. Boudreau, M. Boumerzoug, P. Mascher y P. E. Jessop, Appl. Phys. Lett. **63**, 3014 (1993).

[27] S. Garcia, J. M. Martin, M. Fernandez, I. Martil y G. Gonzalez-Diaz, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 826 (1995).

[28] G. Lucovsky y D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2231 (1987).

[29] W. R. Knolle y J. W. Osenbach, J. Appl. Phys. **58**, 1248 (1985).

[30] S. Hasegawa, Y. Amano, T. Inokuma y Y. Kurata, J. Appl. Phys. **72**, 5676 (1992).

[31] S. Hasegawa, M. Matsuda y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **58**, 741 (1991).

[32] W. A. Claassen, H. A. J. Th. v. d. Pol, A. H. Goemans y A. E: T: Kuiper, J. Electrochem. Soc. **133**, 1458 (1986).

[33] J. Robertson, Phil. Mag. B **63**, 47 (1991).

[34] D. E. Kotecki y J. D. Chapple-Sokol, J. Appl. Phys. **77**, 1284 (1995).

[35] S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **56**, 633 (1987).

[36] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Wasa, K. Tsukamoto y T. Izumi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 30 (1988).

[37] G. Lucovsky, R. J. Memaninsch y J. C. Knight, Phys. Rev. B **19**, 2064 (1979).

[38] D. V. Tsu y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 480 (1986).

[39] S. Hasegawa, H. Anbutsu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **3**, 365 (1989).

[40] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini y S. S. Chao, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1998 (1987).

[41] G. Lucovsky, Solid State Commun. **29**, 571 (1979).

[42] E. A. Davis, N. Piggins y S. C. Bayliss, J. Phys. C **20**, 4415 (1987).

[43] Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, J. W. Allen y C. W. Bates Jr., J. Appl. Phys. **61**, 2497 (1987).

[44] A.D. Stewart y D. I. Jones, Phil. Mag. B **57**, 431 (1988).

[45] J. Kanicki y W. L. Warren, J. Non-Cryst. Solids **164&166**, 1055 (1993).

[46] W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong y E. H. Poindexter, J. Electrochem. Soc. **139**, 880 (1992) y referencias incluidas en este trabajo.

[47] D. Jousse, J. Kanicki, D. T. Trik y P. M. Lenahan, Appl. Phys. Lett. **52**, 445 (1988).

[48] D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids **40**, 211 (1980).

[49] E. Holzenkämpfer, F. W. Ritcher, J. Stujke y U. Voget-Grote, J. Non-Cryst. Solids **32**, 327 (1979).

[50] J. Kanicki, W. L. Warren, C. H. Seager, M. S. Crowder y P. M. Lenahan, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 291 (1991).

[51] S. Hasegawa, M. Matuura y Y. Kurata, Appl. Phys. Lett. **49**, 1272 (1986).

[52] T. Makino y M. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1300 (1986).

# CAPÍTULO 6

# *ESTRUCTURAS MIS SOBRE SILICIO*

# 6. 1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dedicado al análisis de las características I-V y C-V de las estructuras MIS fabricadas sobre Si, empleando tanto $SiN_X$:H como $SiO_X$ como aislante de las mismas. La fuente de plasma empleada para el depósito de ambos ha sido la AX4500.

En lo que respecta al $SiN_X$:H, ya comentamos en el capítulo 3 que las propiedades eléctricas de este aislante están determinadas por la presencia en él de centros profundos de atrapamiento de portadores.[1-2] Estos centros, que introducen estados localizados dentro del gap del material, están relacionados con la presencia de impurezas ó defectos en el aislante. En la literatura, tales defectos se atribuyeron inicialmente a los enlaces que la incorporación de H en las láminas depositadas por técnicas de plasma provoca.[1,3] Sin embargo, tal y como se puede observar en la figura 1.2 del capítulo de introducción, hoy se sabe que ninguno de los enlaces N-H ó Si-H introduce estados dentro del gap.[4-5] Por el contrario, y como se explicó en dicho capítulo, parece totalmente aceptado, teórica y experimentalmente, que las trampas dominantes en las láminas de $SiN_X$:H son enlaces colgantes de Si, independientemente de su composición ó de su método de preparación.[1,2,4,5] El papel concreto de estas trampas sobre los mecanismos de conducción del aislante ó sobre la carga existente en las láminas es aún motivo de investigación.[6-7-8]

Por otra parte, la influencia que la composición de las láminas depositadas por técnicas de plasma rf tiene en la existencia de estas trampas ha dado lugar a diversas publicaciones en los últimos años. Los trabajos más recientes a este respecto inciden en el diferente comportamiento eléctrico que tienen las láminas de $SiN_X$:H ricas en Si del que presentan las láminas ricas en N. Simples medidas C-V llevadas a cabo por Lau, Fonash y Kanicki del condensador formado por la estructura Al/$SiN_X$:H/Si, en la que el aislante es depositado por técnicas de plasma rf a temperaturas del orden de 500°C, indican que la histéresis de las curvas C-V es mayor en el caso de láminas ricas en Si, relacionando, además, mayor histéresis con mayor densidad de enlaces colgantes de Si.[2] Medidas publicadas por Lustig y Kanicki sobre las características de transferencia de transistores TFT utilizando como dieléctrico de puerta $SiN_X$:H depositado por plasma rf a temperaturas entre 250°C y 450°C, también indican que las características de la corriente fuente-drenador frente a la tensión aplicada a la puerta presentan una histéresis máxima de 12 V cuando el dieléctrico es rico en Si, mientras que dicha histéresis se ve reducida a 0.5 V cuando éste es rico en N.[9] A pesar de todas estas evidencias experimentales, existen también otros trabajos recientes sobre láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma que aseguran que su utilización como aislante de puerta en distintos dispositivos se ve imposibilitada incluso en el caso de las láminas ricas en N debido a los enlaces con el H que necesariamente incorporan este tipo de láminas. Así, Parsons, Souk y Batey miden las características C-V de un condensador de

estructura similar al antes citado utilizando láminas de $SiN_X$:H ricas en N y obtienen, para la estructura sin recocer, histéresis del orden de 7 V, lo que atribuyen a la presencia de numerosos enlaces N-H.[10]

Según todos estos resultados, aún está por establecer una relación clara entre los enlaces colgantes de Si y el comportamiento eléctrico de las láminas, así como el papel del H en las características eléctricas de la misma. Parte de este capítulo pretende contribuir a tal estudio con el análisis de la carga presente en el aislante obtenida a través de medidas C-V, y con el estudio de la histéresis que en ellas provoca dicha carga.

Por otra parte, también comentamos en el capítulo 3 que el estado de defectos en cualquier interfase aislante/semiconductor viene muy afectado por la técnica de depósito empleada para el aislante.[11] Tanto es así, que no todas las técnicas de depósito dan lugar a interfases lo suficientemente "limpias" ó "suaves" como para permitir su aplicación en la fabricación de estructuras MIS. Dada la novedad de la técnica de depósito de aislantes por ECR-CVD, el primer objetivo de este trabajo de tesis es determinar si tal técnica es capaz de proporcionar interfases aislante/semiconductor con características de calidad suficiente para su posterior utilización en dispositivos semiconductores. Por otro lado, y a pesar de la extensiva utilización del $SiN_X$:H en distintos procesos de la fabricación de circuitos integrados, llama la atención el escaso trabajo existente sobre las características de la interfase $SiN_X$:H/Si, sea cual sea la técnica de depósito de este aislante, con muy pocos resultados aparecidos sobre la densidad de estados interfaciales de esta estructura[12-13-14] y menos aún sobre la naturaleza de los defectos existentes en ella.[15] Sólo uno de ellos ofrece resultados sobre la densidad de estados interfaciales en estructuras Al/$SiN_X$:H/Si con el $SiN_X$:H depositado por ECR-CVD,[13] y sólo otro los da sobre la misma estructura para $SiN_X$:H depositado por RPCVD.[12] Ambos coinciden en obtener valores mínimos de $D_{it}$ en la mitad del rango de $10^{11}$ $cm^{-2}$ $eV^{-1}$, con un recocido de 400°C en atmósfera de $N_2$ durante 30 min. Sin embargo, el estudio de la influencia que la composición del aislante pueda tener sobre las características de la interfase obtenidas está aún por hacerse, y este trabajo de tesis presenta resultados que creemos clarificadores al respecto.

En cuanto a las estructuras fabricadas empleando $SiO_X$ como aislante, no cabe duda que los resultados existentes en la literatura son mucho más numerosos. A pesar de lo fácil que puede parecer el fabricar una estructura del tipo Al/$SiO_X$/Si, dado que el $SiO_X$ es el óxido natural del silicio, este tipo de estructuras está afectada por problemas tecnológicos que en el caso del $SiN_X$:H tienen menos importancia. Un claro ejemplo de ello es la influencia que los iones introducidos en el aislante consecuencia de los distintos pasos de limpieza (iones $Na^+$ ó iones $H^+$ provinientes del $H_2O$) pueden tener en las características C-V de la estructura.[16] Tal influencia es menor en el caso del $SiN_X$:H, puesto que este

aislante es una barrera natural de difusión para ellos.[17] En este capítulo se apreciará la importancia que este problema tiene en las características de las estructuras $Al/SiO_X/Si$ fabricadas. El estado del arte actual sobre tales estructuras indica que la densidad de estados interfaciales en el gap del silicio está en la mitad del rango de $10^{10}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ con $SiO_X$ depositado por distintas técnicas de plasma y recocido a 400°C en una atmósfera no oxidante.[18-19-20]

El capítulo se divide en dos apartados. El primero está dedicado a considerar todos los parámetros del depósito de las láminas y de la fabricación de las estructuras que influyen en sus características eléctricas. En él, se optimizan algunas de estas condiciones, y se decide cuál de ellas es la más favorable para hacer un análisis de la influencia de la estequiometría de la lámina sobre las características de las estructuras. Está subdividido en estructuras $Al/SiN_X:H/Si$ y en estructuras $Al/SiO_X/Si$. En el segundo apartado se estudia la influencia de la estequiometría de las láminas de $SiN_X:H$ en las características eléctricas, tanto I-V como C-V, de las estructuras. Los resultados del primer apartado justifican, como se verá, que no se haga lo mismo para las estructuras que utilizan láminas de $SiO_X$ como aislante.

## 6.2 CONSIDERACIONES PREVIAS

### 6.2.1 Estructuras $Al/SiN_X:H/Si$

La Figura 6.1(a) muestra las características C-V de una estructura $Al/SiN_X:H/Si$ que utiliza como aislante una lámina de $SiN_X:H$ depositada en iguales condiciones (presión, temperatura de depósito, potencia, **R**) que la que aparece en la figura 6.1(b) pero con una diferencia respecto de ella: el depósito de la lámina no va precedido de una limpieza previa de la cámara con un plasma de $N_2$ durante 15 min. Las figuras muestran de forma evidente que este paso de limpieza es fundamental para la obtención de unas curvas C-V de buena calidad, hasta tal punto que su eliminación implica unas pobres características eléctricas de las estructuras. Como se indicó en el segundo capítulo de este trabajo, el paso de limpieza previo de la cámara con el plasma se realiza sin haber introducido aún el sustrato semiconductor, para que la superficie de éste no resulte dañada por los iones del plasma, de manera que el vacío se rompe otra vez para introducir después el sustrato y proceder al depósito del aislante. Según ésto, el paso de limpieza podría parecer inútil, puesto que el vacío se rompe después, pero hay que considerar que el tiempo que la cámara permanece abierta para la introducción de los sustratos es mínimo (los sustratos se tienen preparados y su carga se realiza de forma instantánea), y que la cámara no se pone directamente en

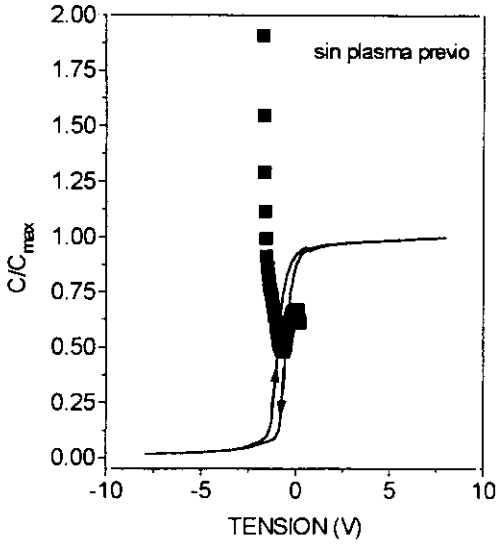



**Figura 6.1**:(a) Curvas C-V de la estructura Al/SiN$_X$:H/Si fabricada sin que el depósito del aislante sea precedido por un paso de limpieza previa de la cámara con plasma de $N_2$.

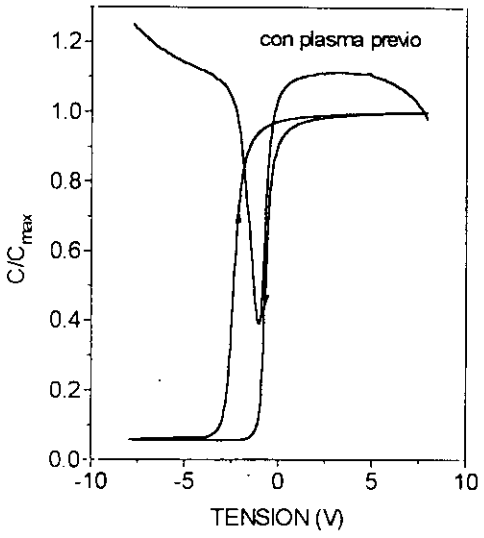



**Figura 6.1**:(b) Curvas C-V de una estructura Al/SiN$_X$:H/Si fabricada en idénticas condiciones a las de la figura (a) pero introduciendo un paso de limpieza de la cámara con plasma previo al depósito del aislante.

contacto con el aire, sino que lo hace con el ambiente de $N_2$ creado por la cámara estanca a la que la cámara de depósito está unida. En cualquier caso, el plasma debe eliminar de tal manera cualquier tipo de contaminantes adheridos a las paredes ($H_2O$, $CO_2$), que el estado de limpieza de la cámara resultante de la utilización de este paso hace que su eliminación impida medir la curva C-V cuasiestática. Por impedimento entendemos que la capacidad medida en el analizador 595 se satura, lo que ocurre cuando el aislante conduce extraordinariamente, ya que entonces la corriente que lo atraviesa es tan elevada que satura dicho analizador. (Como sabemos, la técnica de medida empleada para la curva cuasiestática hace que tal capacidad sea proporcional a la corriente que atraviesa el condensador).

Las Figuras 6.2(a)-(c) presentan las características C-V de tres estructuras Al/SiN$_X$:H/Si que difieren en la presión de depósito utilizada para el SiN$_X$:H. En la figura 6.2(a), la presión utilizada es 0.6 mTorr, en la 6.2(b) es 2.0 mTorr, y en la 6.2(c), 4.0 mTorr. El resto de las condiciones de depósito es similar (100W, **R**=1.6, temperatura ambiente). Como se vé, las características de las curvas empeoran de forma drástica a medida que la presión de depósito aumenta, imposibilitando que se pueda medir la curva C-V cuasiestática, y originando unas curvas de alta frecuencia en las que, en los mismos márgenes de tensión, no es posible alcanzar la fuerte inversión, puesto que, según aumenta la presión, la curva a 1 MHz se desplaza a tensiones cada vez más negativas. Esto provoca que la tensión de bandas planas sea cada vez más negativa, lo que indica un mayor número

de cargas positivas en el $SiN_X$:H según aumenta la presión de depósito de éste. Además, en la figura 6.2(b) se pueden apreciar deformaciones en la curva que pueden ser atribuidas por estados superficiales rápidos.[16,21]

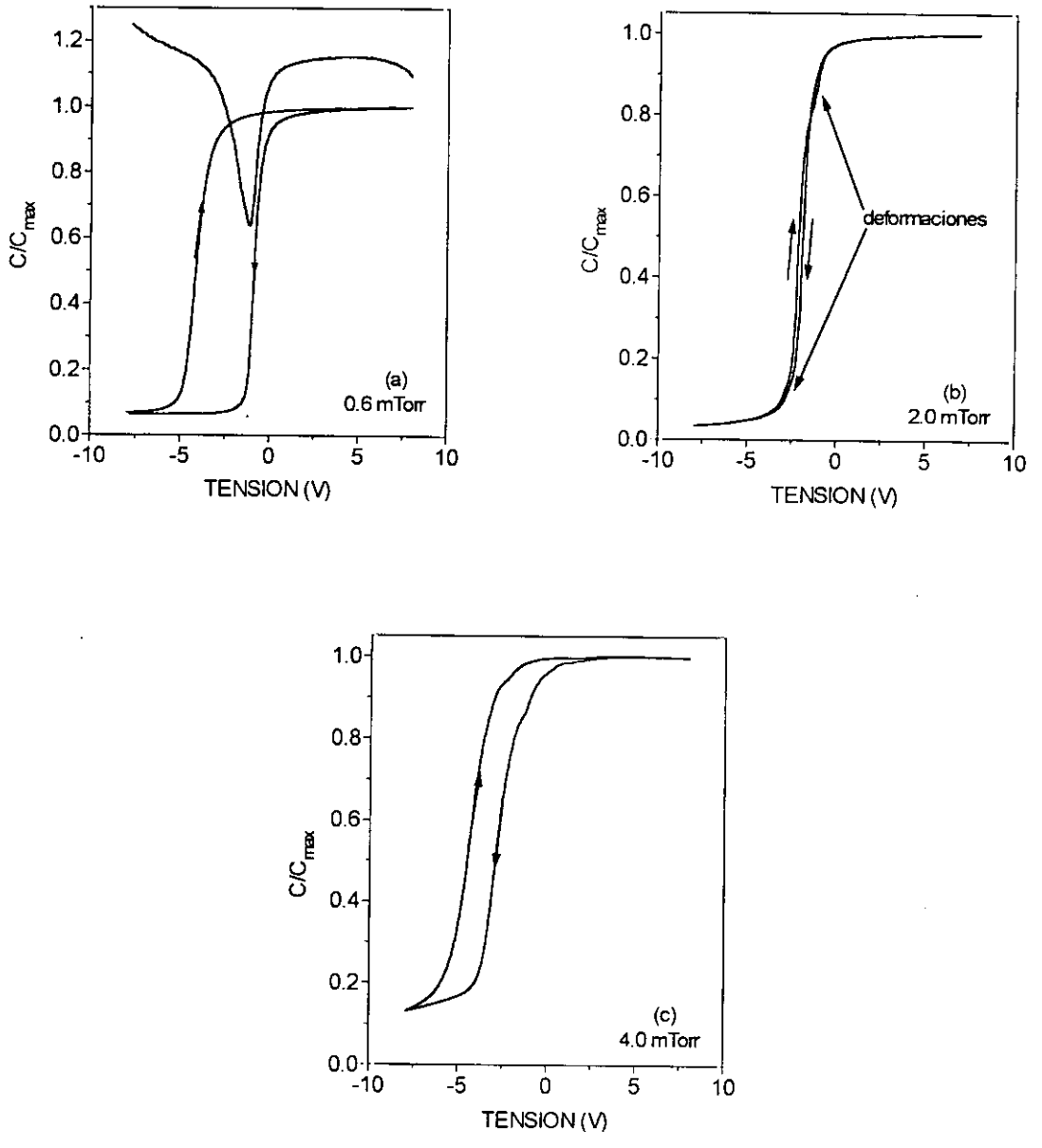



**Figura 6.2**: Curvas C-V de tres estructuras Al/$SiN_X$:H/Si en las que el $SiN_X$:H ha sido depositado a 0.6 mTorr (a), 2.0 mTorr (b), y 4.0 mTorr (c). El resto de las condiciones de depósito son **R**=1.6, 100W, y temperatura de depósito: ambiente.

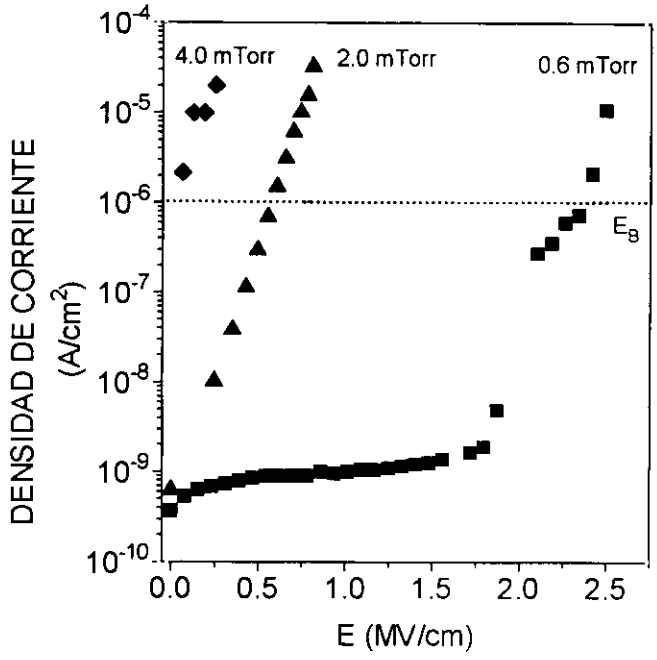



**Figura 6.3**: Curvas I-V de las estructuras MIS fabricadas empleando $SiN_X$:H depositado a distintas presiones de depósito: 0.6 mTorr, 2.0 mTorr, y 4.0 mTorr. El resto de las condiciones de depósito es similar para las tres: **R**=1.6, 100W, y temperatura de depósito: ambiente.

La degradación de las propiedades de las láminas cuando la presión de depósito aumenta se refleja también en las características I-V de las mismas estructuras. La Figura 6.3 presenta tales características. En las láminas depositadas a 2.0 y 4.0 mTorr, la corriente a través de ellas es muy alta (superior a $10^{-8}$ A/cm$^2$) incluso a campos eléctricos por debajo de 1 MV/cm, con un umbral para la inyección de portadores evidentemente muy inferior al que presenta la característica de la lámina depositada a 0.6 mTorr. El campo de ruptura dieléctrica es 2.37 MV/cm para esta última, mientras que para las láminas depositadas a 2.0 y 4.0 mTorr es 0.55 MV/cm y 0.05 MV/cm, respectivamente.

La Figura 6.4 presenta la posición del enlace Si-H *stretching* en el espectro de infrarrojos de las láminas y la densidad de enlaces Si-H de las mismas en función de la presión de depósito para las láminas empleadas en la fabricación de las estructuras MIS antes presentadas. El pico se desplaza claramente a números de onda por debajo del valor correspondiente a la lámina estequiométrica (2160 cm$^{-1}$) a medida que la presión aumenta, llegando a valores tan bajos como 2120 cm$^{-1}$. Como ya sabemos, tal comportamiento es indicativo de que la composición de las láminas es rica en Si,[22-23] lo que provoca que la conducción a través de ella sea también mayor.[10,24] Según ésto, el aumento de la presión de depósito hace aumentar el contenido de Si en la lámina, lo que provoca láminas menos resistivas que originan pobres propiedades de las características C-V e I-V medidas para las estructuras MIS fabricadas con ellas.

Probablemente, el aumento de la presión de depósito ocasione un mayor número de colisiones entre las moléculas de $N_2$ excitadas presentes en el plasma, ocasionando su desexcitación y, por tanto, una menor activación de las especies en la descarga. A alta presión, las moléculas de $N_2$ no están lo suficientemente activadas como para promover la ruptura de las moléculas de $SiH_4$ ni para reaccionar con los radicales $SiH_n$, lo que resulta en una elevada incorporación de átomos de Si en las láminas en la forma de enlaces Si-H. De hecho, la densidad de estos enlaces aumenta significativamente con la presión, según se puede observar en la figura 6.4.

El aumento de la temperatura de depósito a 200°C no mejora las características de las láminas depositadas a 2.0 y 4.0 mTorr, y la ligera disminución de la densidad de enlaces Si-H que ello provoca (para la lámina depositada a 2.0 mTorr la densidad de enlaces Si-H disminuye desde $1.54x10^{22}$ $cm^{-3}$ a temperatura ambiente hasta $1.03x10^{23}$ $cm^{-3}$ a 200°C) no es capaz de provocar mejores características de la curva C-V. La Figura 6.5 muestra las características C-V a 1 MHz de las estructuras $Al/SiN_X:H/Si$ fabricadas con $SiN_X:H$ depositado a 2.0 mTorr y dos temperaturas de depósito: ambiente y 200°C. Como se vé, la tensión de bandas planas es menor, en valor absoluto, para la curva obtenida a partir de $SiN_X:H$ depositado a 200°C, lo que indicaría un menor número de cargas en el aislante, pero, sin embargo, la curva C-V cuasiestática no se puede medir en ninguno de los dos casos, debido a la alta corriente que circula por la estructura.

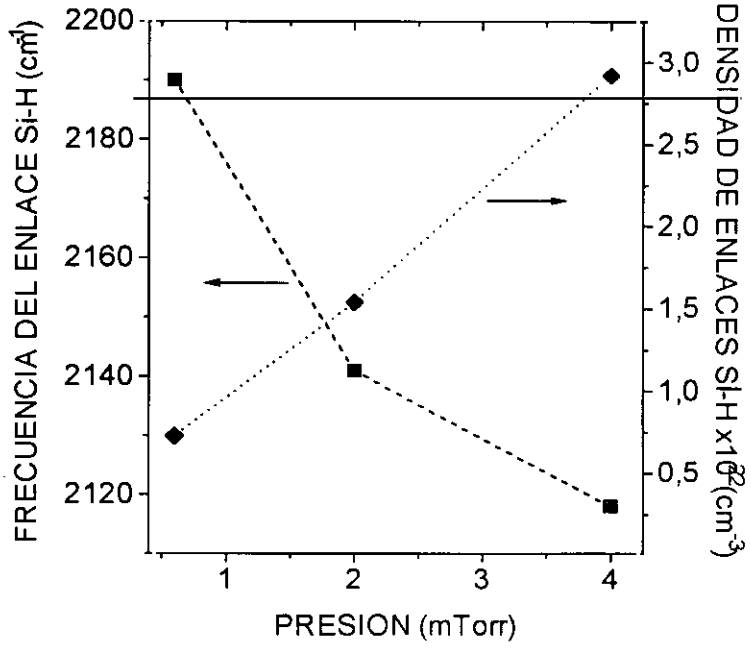



**Figura 6.4**: Posición de la vibración Si-H *stretching* en el espectro de infrarrojos (cuadrados) y densidad de enlaces Si-H (rombos) de láminas de $SiN_X:H$ en función de la presión de depósito empleada.

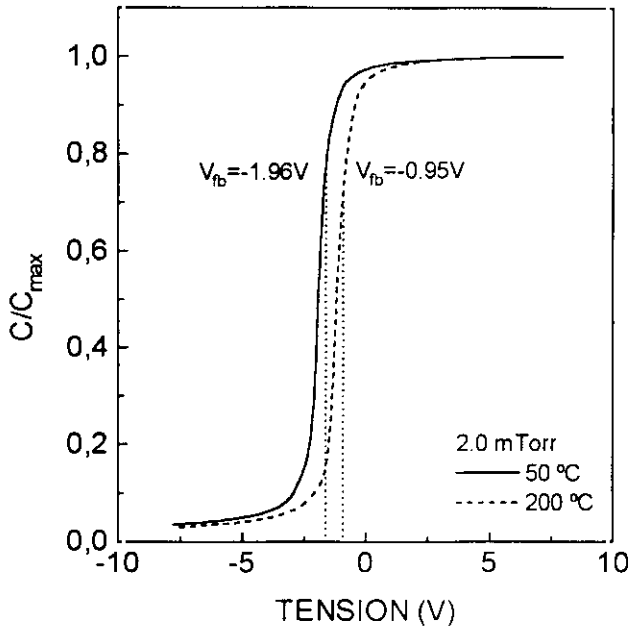



**Figura 6.5**: Curvas C-V medidas a 1 MHz en estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas con láminas de $SiN_X$:H depositadas a dos temperaturas: ambiente ó 50°C (línea continua) y 200°C (línea de trazas). El resto de las condiciones de depósito es similar para ambas: **R**=1.6, 100W, 2.0 mTorr.

Una vez decidido que la presión de depósito del aislante más óptima para obtener láminas de alto carácter resistivo y estructuras MIS con buenas características C-V parece ser 0.6 mTorr, el efecto sobre las características C-V de la temperatura de depósito del aislante se ha estudiado analizando curvas C-V que utilizan láminas depositadas a esta presión a 50°C y a 200°C.

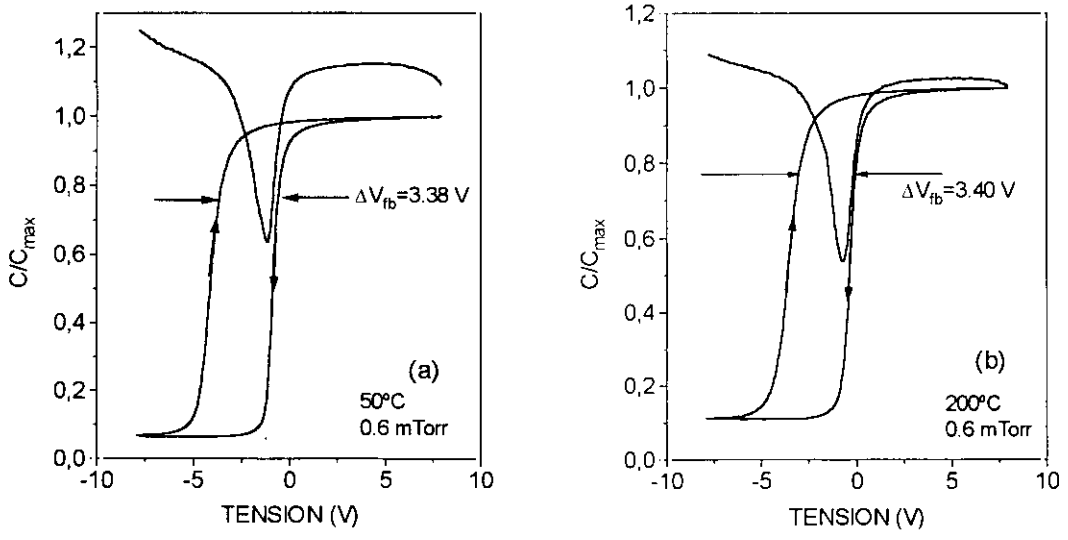



**Figura 6.6**: Curvas C-V de estructuras Al/$SiN_X$:H/Si en las que el $SiN_X$:H ha sido depositado a 50°C (a) y a 200°C (b). El resto de las condiciones de depósito son **R**=1.6, 100W, 0.6 mTorr.

Las Figuras 6.6(a)-(b) muestran las características C-V de dos estructuras Al/$SiN_X$:H/Si en las que el $SiN_X$:H ha sido depositado a temperatura ambiente en una (a) y a 200°C en otra (b) siendo el resto de las condiciones de depósito igual para ambas: **R**=1.6, 100W, 0.6 mTorr. Como se puede ver en la figura 6.6(a), las curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de la estructura correspondiente a la lámina depositada a temperatura ambiente no coinciden en acumulación, indicando con ello la dispersión de la permitividad de la lámina con la frecuencia,[16] hecho no observado en la lámina depositada a 200°C (fig. 6.6(b)). Además, la carga en el aislante calculada a partir de la tensión de bandas planas de las curvas medidas a 1 MHz es mayor en la lámina depositada a temperatura ambiente ($1.19x10^{12}$ $cm^{-2}$) que en aquella depositada a 200°C ($2.98x10^{11}$ $cm^{-2}$). En cuanto al valor de la histéresis, indicado en ambas figuras, se puede considerar similar en las dos.

La Figura 6.7 muestra la distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del silicio calculada para ambas estructuras. Esta densidad es practicamente la misma en ambas, lo que muestra que la diferencia entre el estado de la superficie del Si a temperatura ambiente y a 200°C es poco determinante en el valor de la densidad de estados interfaciales, probablemente debido a la pequeña diferencia de temperatura entre estos dos valores. Sin embargo, el margen de energías en el gap que el nivel de Fermi es capaz de barrer es menor en la curva obtenida a partir de la lámina depositada a temperatura ambiente ((-0.1,+0.4) eV), que en la obtenida de la depositada a 200°C ((-0.3,+0.5) eV), lo que justifica la utilización de 200°C como temperatura de depósito para obtener estructuras en las que el nivel de Fermi no se vea bloqueado en su barrido por defectos en la interfase. (Los valores de la energía dentro del gap tienen como origen de energías la mitad del gap).

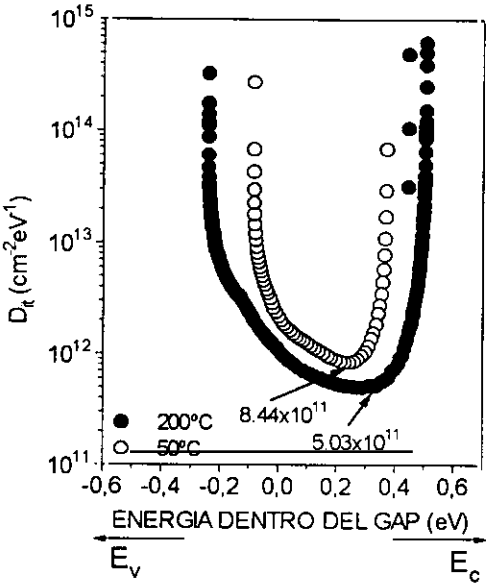



**Figura 6.7**: Distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del Si para las dos estructuras Al/$SiN_X$:H/Si presentadas en la figura 6.6.

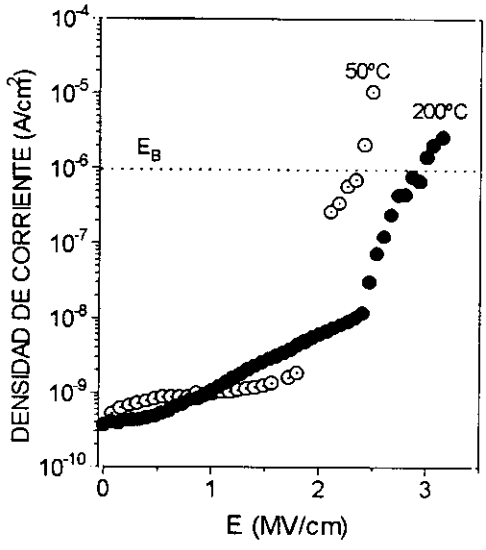



**Figura 6.8**: Características I-V de dos estructuras Al/$SiN_X$:H/Si en las que el $SiN_X$:H ha sido depositado a 50°C (símbolos vacíos) y a 200°C (símbolos sólidos). El resto de las condiciones de depósito es similar para ambas: **R**=1.6, 100W, 0.6 mTorr.

La Figura 6.8 presenta las características I-V de las mismas estructuras analizadas en el párrafo anterior. Como se observa, a campos superiores a 2 MV/cm la densidad de corriente para un mismo valor del campo eléctrico es mayor a través de la lámina depositada a temperatura ambiente, indicando un menor carácter resistivo de ésta. De hecho, el campo de ruptura dieléctrica para la depositada a temperatura ambiente es 2.37 MV/cm mientras que éste vale 2.95 MV/cm para la depositada a 200°C. Puesto que ya hemos indicado que la principal diferencia entre las láminas depositadas a temperatura ambiente y las depositadas a 200°C es el menor contenido de H de éstas últimas (cap. 4), el carácter menos resistivo de las láminas depositadas a temperatura ambiente se puede atribuir al mayor contenido de H que éstas presentan, de acuerdo con algunos resultados encontrados en la literatura.[24,25] En cualquier caso, como las diferencias en el contenido de H son pequeñas, también lo son las que aparecen en la densidad de corriente que circula a través del aislante y en el carácter resistivo de la lámina.

Los resultados sobre la influencia de la temperatura de depósito en el carácter resistivo de las láminas están de acuerdo con los que Maeda y Arita publican para láminas depositadas por plasma rf a 250-350°C.[24] Tanto los resultados publicados por este grupo como los que se presentan en este trabajo indican que, aunque con técnicas de plasma sea posible depositar láminas de $SiN_X$:H a una temperatura tan baja como la ambiente, con una razón [N]/[Si] próxima a la estequiométrica y buenas propiedades en general (ópticas, de enlace) es conveniente aumentar la temperatura de depósito para disminuir el contenido de

H y hacer que las propiedades de las láminas mejoren con ello. Este hecho, según los resultados presentados, se refleja claramente en el carácter resistivo de la lámina y en las características de la interfase obtenidas a partir de medidas C-V. Por otra parte, y según lo observado en la medida de las estructuras, el aumento de la temperatura de depósito ayuda a uniformizar las propiedades de la lámina en toda su superficie. La mayor uniformidad de las propiedades de la lámina cuando aumenta la temperatura de depósito se demuestra en que la razón Número de Electrodos Activos/Número de Electrodos Fabricados es mayor en las láminas depositadas a 200°C (~0.65) que en aquellas depositadas a temperatura ambiente (~0.30). Se entiende por electrodo activo aquél en el que se han medido tanto la curva C-V cuasiestática como la de 1 MHz. Es conveniente, pues, aumentar la temperatura de depósito de las láminas empleadas como aislante en las estructuras, aunque sólo sea en 200°C. En este trabajo no se han utilizado mayores temperaturas de depósito porque el objetivo final es fabricar estructuras MIS sobre InP, para lo que se ha tomado un compromiso entre una temperatura adecuada para el depósito del aislante y una que no perjudique al estado de la superficie del InP. Con el objetivo de comparar los resultados sobre Si y los de InP, se han empleado temperaturas de depósito del aislante similares en ambos semiconductores.

Una técnica habitual para reducir la densidad de estados en la interfase entre aislante y semiconductor de cualquier estructura MIS es someter a la estructura a un recocido a una cierta temperatura en presencia de un gas no oxidante de naturaleza variable y durante un cierto tiempo.[16] En general, se prefiere que este tratamiento se efectúe tras la metalización[16,19,26] y, en el caso del sistema $SiO_2$/Si formado por oxidación seca ó húmeda, se sabe que tal tratamiento posmetalización conduce a la reducción en un orden de magnitud de la densidad de estados interfaciales con energías dentro del gap del silicio.[16] Aunque no es fácil determinar con claridad el efecto concreto del recocido sobre la interfase, la explicación más evidente de la mejora de la misma con este tratamiento térmico es la mejor formación de los enlaces en ella, que llegan a completarse, lo que favorece la disminución del desorden existente entre dos capas de distinta estructura y el acoplo entre sus redes. Los detalles de lo que ocurre en cada interfase son propios de cada sistema, y no hay muchos trabajos dedicados al estudio de las interfases con $SiN_x$:H. La temperatura de recocido a la que se realizan estos tratamientos posmetalización puede variar desde 300°C hasta 700°C,[16] aunque lo más general es que dichos recocidos se lleven a cabo a temperaturas intermedias, entre 300°C y 500°C.[16,19,26] En el caso del sistema $SiO_2$/Si, la temperatura más óptima para rebajar la densidad de estados interfaciales es 400°C, y aunque el ambiente de recocido ($N_2$, Ar, $H_2$ ó forming) puede influir en los valores de la totalidad de la curva, siendo más favorable el $H_2$ para la reducción de $D_{it}$, el mínimo de la densidad de estados interfaciales se vé levemente influido por el gas empleado en el recocido.[16] El

tiempo más habitual de recocido suelen ser 30 min. Siguiendo estas pautas, las Figuras 6.9(a)-(b) presentan las curvas C-V y la distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del Si, respectivamente, para dos estructuras fabricadas con un aislante $SiN_X$:H depositado en idénticas condiciones (**R**=3, 100W, 0.6 mTorr, 200°C) pero que se diferencian en que una ha sido recocida tras la metalización y la otra no. El recocido se ha efectuado a 300°C en atmósfera de Ar, durante 20 min. Se puede observar la efectiva mejora de las curvas C-V de la estructura recocida respecto de la que no lo está: la caída de la curva a 1 MHz se hace más vertical, la curva cuasiestática se hace más profunda, la curva a 1 MHz llega sin ningún problema a la acumulación, la capacidad cuasiestática y la medida a 1 MHz coinciden en acumulación, indicando ausencia de dispersión con la frecuencia de la permitividad del aislante, y la tensión de bandas planas se reduce en valor absoluto, cambiando, además, de signo. Como se puede observar, la mejora se traduce de manera especial en la curva cuasiestática. Esta mejora de las curvas C-V con el recocido se traduce también en la densidad de estados interfaciales. De la figura 6.9(b) es evidente una reducción de $D_{it}$ en más de un orden de magnitud, y un barrido más amplio del nivel de Fermi dentro del gap del semiconductor cuando la estructura es sometida al recocido posmetalización.

La Figura 6.10 muestra la distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del silicio para una estructura Al/$SiN_X$:H/Si recocida a 300°C-

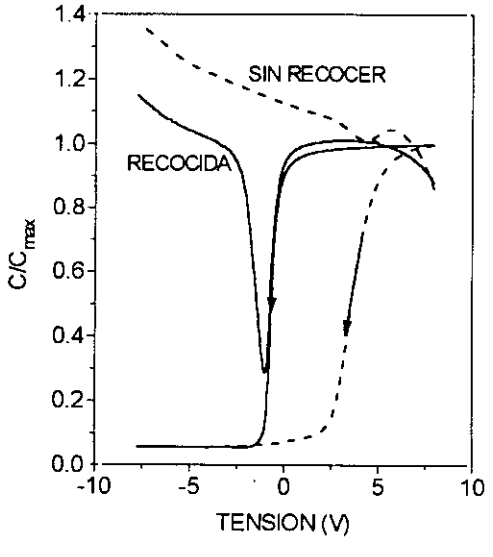



**Figura 6.9**:(a) Curvas C-V para una estructura Al/$SiN_X$:H/Si sin recocer (línea de trazos) y para la misma sometida a un recocido de 300°C-20min en atmósfera de Ar (línea contínua). Las condiciones de depósito del aislante son **R**=3, 100W, 0.6 mTorr, 200°C.

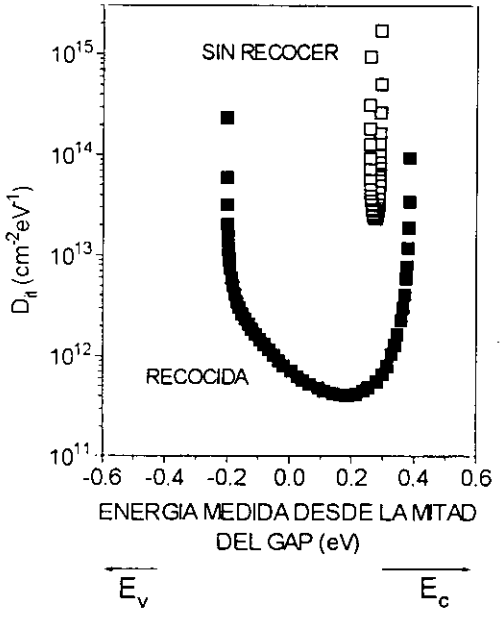



**Figura 6.9**:(b) Distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del silicio calculada a partir de las medidas C-V presentadas en la figura 6.9(a): estructura sin recocer (símbolos vacíos) y estructura recocida (símbolos sólidos).

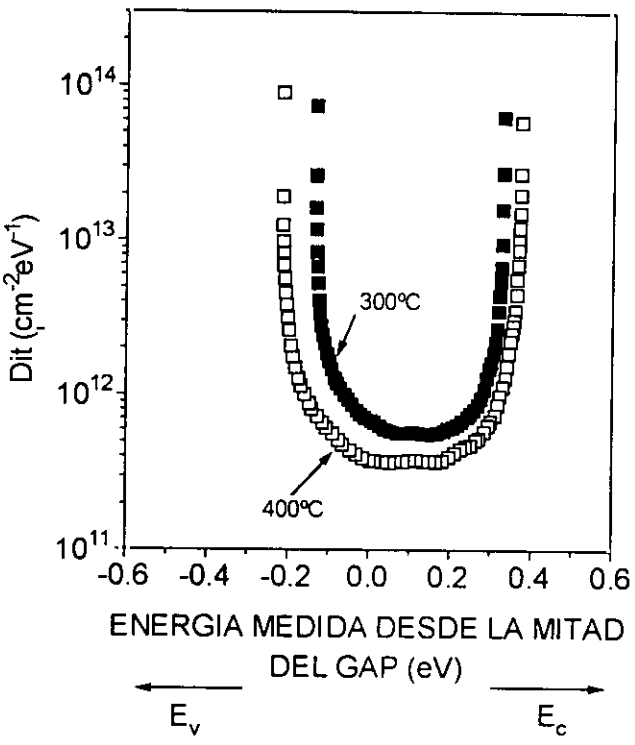



**Figura 6.10**: Densidad de estados interfaciales en función de la energía del gap del Si para una estructura Al/$SiN_X$:H/Si recocida a 300°-20min en Ar (símbolos sólidos) y para la misma recocida a 400°C-20min en Ar (símbolos vacíos).

20min en Ar y para la misma recocida a 400°C-20min también en Ar. Como se observa, aunque $D_{it}$ es ligeramente menor para la estructura recocida a mayor temperatura, las diferencias son mínimas. Según ésto, y aunque en el caso del silicio hubiera sido más indicado utilizar una temperatura de 400°C, todos los recocidos cuyos resultados se presentan en este trabajo se han efectuado durante 20min a la temperatura de 300°C en atmósfera de Ar, por ser ésta la temperatura que se ha empleado en el recocido de las estructuras fabricadas sobre InP, como se verá en el próximo capítulo.

Todos los resultados presentados hasta ahora permiten hacer una selección de las condiciones más óptimas para la fabricación de las estructuras MIS a estudiar. Se entiende que el depósito del $SiN_X$:H vaya siempre precedido de una limpieza de la cámara de depósito con un plasma de $N_2$ (fig. 6.1) y que tal depósito se efectúe a la presión de 0.6 mTorr (figs. 6.2-6.3) y a la temperatura de 200°C (fig. 6.6-6.8). Además, la potencia de la fuente de microondas ha sido la misma durante todos los depósitos, 100W, dada su escasa influencia sobre las propiedades de las láminas depositadas con la fuente AX4500 (capítulo 4). El único parámetro que se ha variado para el depósito de las láminas ha sido la relación de flujos $N_2/SiH_4$, entre 0.5 y 9. Por otra parte, dada la mejora de las características C-V de las estructuras con el recocido posmetalización (figs. 6.9-6.10), todos los resultados de esta caracterización que se presentan están obtenidos a partir de estructuras recocidas según

se ha indicado: 300°C-20min en Ar. En cuanto a las características I-V, los resultados que a continuación se presentan en los que no se indique nada se suponen obtenidos de estructuras sin recocer, por ser el análisis que habitualmente se efectúa en la literatura, mientras que en aquellos presentados para las recocidas se indicará explícitamente esta circustancia. El que sea más habitual estudiar las características I-V de las láminas sin recocer que recocidas se entiende dado que el objetivo de dicha caracterización es analizar las propiedades eléctricas de las láminas tal y como se obtienen según el método de depósito empleado, y sin que éstas sean sometidas a ningún tratamiento extra. A continuación, y antes de pasar al análisis de las características eléctricas de las estructuras MIS, se hace un estudio de las propiedades estructurales de aquellas láminas que se han empleado como aislante en las estructuras Al/$SiN_x$:H/Si estudiadas. Por lo explicado, se entiende que el parámetro empleado para estudiar la influencia de las propiedades de las láminas sobre las características de las estructuras haya sido la razón de flujos $N_2/SiH_4$ que se utiliza para su depósito.

La Figura 6.11 presenta el cociente [N]/[Si] en función de la razón de flujos $N_2/SiH_4$ para las láminas de $SiN_x$:H depositadas a 100W, 0.6 mTorr, y 200°C. El cociente varía entre 0.38 y 1.49, experimentando un aumento muy brusco para relaciones **R** pequeñas (0.5-3), y luego uno suave para **R**>3. Los valores del cociente [N]/[Si] indican que las láminas son ricas en Si para razones **R** iguales ó inferiores a 0.5 (recordar que en la literatura se consideran láminas ricas en Si aquellas con **x**<0.81),[27-28-29] de razón [N]/[Si] próxima a la estequiométrica para **R** entre 1 y 3, valor este último al que la razón **x** adquiere el valor más próximo (**x**=1.38) al estequiométrico, y ricas en N para **R**>5.

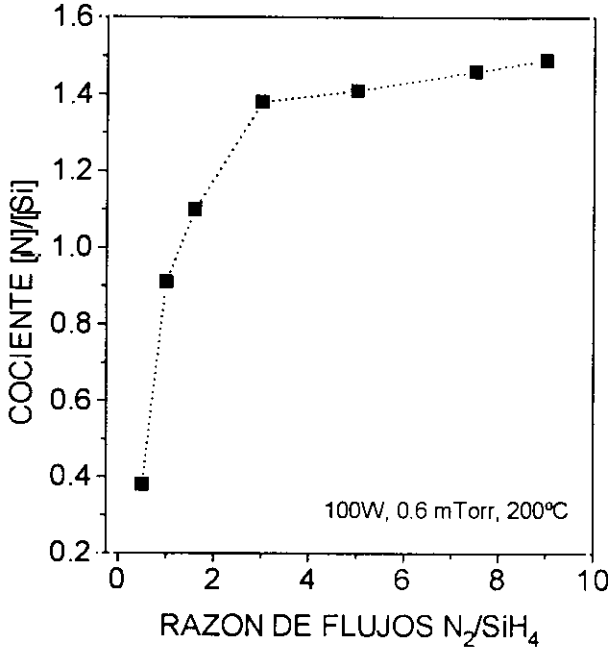



**Figura 6.11**: Cociente [N]/[Si] en láminas de $SiN_x$:H depositadas a 100W, 0.6mTorr, y 200°C en función de la razón de flujos $N_2/SiH_4$ utilizada en el depósito.

Dado el carácter rico en Si de las láminas depositadas a **R**=0.5 (**x**=0.38), cabe esperar de ellas un comportamiento eléctrico similar al descrito anteriormente para las láminas depositadas a presiones de 2.0 y 4.0 mTorr. De hecho, las características I-V y C-V de las estructuras fabricadas con estas láminas son similares a las presentadas en las figuras 6.2-6.3. Por esta razón, estas láminas se desestimarán para el estudio de la influencia de la estequiometría del aislante en las características C-V de las estructuras MIS, y nos centraremos en láminas con cociente [N]/[Si] próximo al estequiométrico ó ricas en N (**x**=0.91-1.49). Entre ellas, por los resultados presentados en la figura 6.11, se pueden hacer tres grupos de láminas: aquellas con cociente [N]/[Si] por debajo del estequiométrico (**x**=0.91-1.10, depositadas a **R**=1-1.6), aquellas con cociente [N]/[Si] próximo al estequiométrico (**x**=1.38-1.41, depositadas a **R**=3-5), y aquellas ricas en N (**x**=1.46-1.49, depositadas a **R**=7.5-9). Veremos la importancia de esta clasificación cuando analicemos las características eléctricas de las estructuras fabricadas con estas láminas.

La Figura 6.12(a) presenta la posición de la vibración Si-N *stretching* en el espectro de infrarrojos en función del cociente [N]/[Si] de estas mismas láminas. Para aquellas con **x**>1.10, el enlace está en posiciones superiores a la correspondiente a la lámina estequiométrica (830 $cm^{-1}$), lo que está de acuerdo con la densidad de enlaces N-H que estas láminas presentan.[30] Para comprobarlo, la Figura 6.12(b) muestra la densidad de enlaces Si-H y N-H en función del cociente [N]/[Si]. Se observa que los enlaces Si-H sólo aparecen en las láminas con **x**≤1.10, mientras que los N-H comienzan a estar presentes en

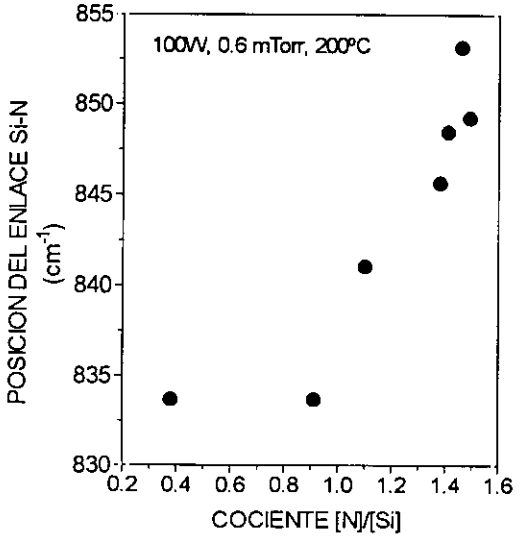



**Figura 6.12**:(a) Posición del enlace Si-N *stretching* en el espectro de infrarrojos para láminas depositadas en condiciones similares a las de la figura 6.11 en función del cociente [N]/[Si].

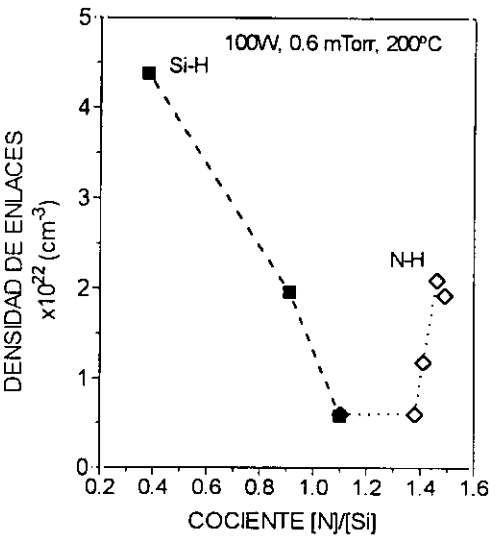



**Figura 6.12**:(b) Idem para la densidad de enlaces Si-H (símbolos sólidos) y N-H (símbolos vacíos).

las láminas con **x** igual a este valor. El comportamiento es similar al observado en la figura 5.2, donde ya comentamos que la incorporación de los enlaces N-H a la muestra se produce para cocientes [N]/[Si] próximos al límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red del $SiN_X$:H. En conexión con la posición del enlace Si-N, se comprueba efectivamente que este enlace está situado en las posiciones esperadas (~850 $cm^{-1}$) para la densidad de enlaces N-H que las láminas contienen (>1.45x$10^{22}$ $cm^{-3}$).[30]

La Figura 6.13 presenta el contenido de H de las láminas (suma de la densidad de enlaces Si-H y N-H) en función del cociente [N]/[Si] de las mismas. El comportamiento, consecuencia directa del que se presenta en la figura 6.12(b), indica que el contenido de H mínimo (6.10x$10^{21}$ $cm^{-3}$, lo que supone aproximadamente un 6%at.) se tiene para la lámina con cociente [N]/[Si] más próximo al estequiométrico, puesto que esta lámina no contiene enlaces Si-H y su densidad de enlaces N-H es mínima. Para láminas con **x**<1.38, el contenido de H aumenta debido a la presencia de enlaces Si-H, mientras que para **x**>1.38, lo hace como consecuencia de la presencia de enlaces N-H. El comentario es similar al ya efectuado en el capítulo 5, donde se explicó el mecanismo de incorporación del H a las láminas de $SiN_X$:H. Además, se observa una saturación en el contenido de H de las láminas para cocientes [N]/[Si] en el entorno de 1.46-1.49.

Los resultados presentados hasta ahora obtenidos acerca de la estructura de enlaces de las láminas de $SiN_X$:H son confirmados por los resultados obtenidos para el índice de refracción y el gap óptico. El primero varía entre 1.88 y 2.04 mientras que el segundo lo

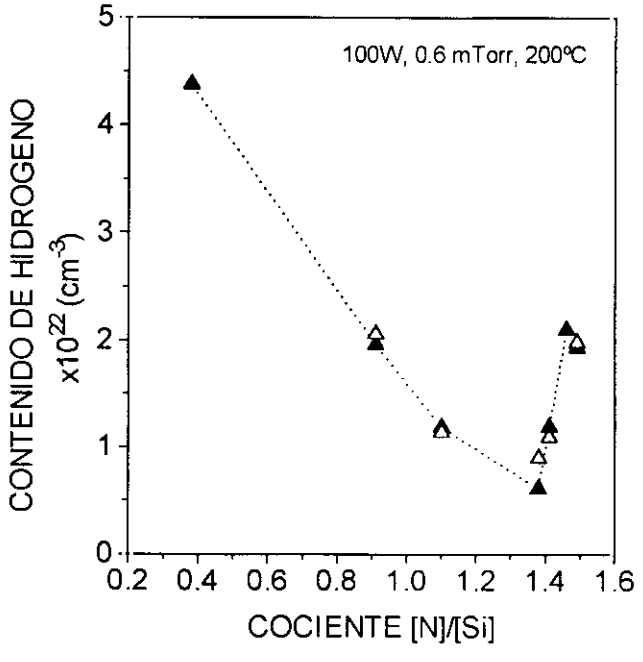



**Figura 6.13**: Contenido de H en las láminas de $SiN_X$:H depositadas a 100W, 0.6 mTorr, y 200°C en función del cociente [N]/[Si] de láminas sin recocer (símbolos sólidos) y recocidas a 300-20min en atmósfera de Ar (símbolos vacíos).

hace entre 5.07 eV y 5.30 eV cuando el cociente [N]/[Si] varía entre 0.91 y 1.49.

Algunas de las láminas de $SiN_X$:H que forman parte de las estructuras MIS han sido sometidas de manera independiente al mismo tratamiento de recocido que se efectúa sobre tales estructuras, para analizar de esta manera un posible cambio de su estructura de enlaces consecuencia de este tratamiento, y que pudiera influir en las características de las estructuras MIS. Como un ejemplo del efecto de tal tratamiento sobre las láminas, la figura 6.13 presentada anteriormente incluye la representación del contenido de H para láminas recocidas a 300°C-20min en Ar. Tal y como se observa, se encuentra que el efecto de tal recocido es prácticamente nulo, puesto que las diferencias en el contenido de hidrógeno entre láminas recocidas y láminas sin recocer entran dentro del error experimental esperable para la medida. Los resultados están de acuerdo con lo publicado sobre la influencia del tratamiento de recocido sobre láminas de $SiN_X$:H, dado que la baja temperatura de recocido empleada en este trabajo no hace esperable una eliminación del H presente en la lámina.[24,31] De hecho, está referido que dicha eliminación sólo se produce por encima de 900°C para láminas depositadas a presiones del orden de militores, y a temperaturas ligeramente inferiores (700°C) para otras condiciones de depósito. Además de ello, la intensidad de los espectros de infrarrojo que se han medido en láminas recocidas y sin recocer es la misma, así como la posición del enlace Si-N y las densidades de enlaces Si-H y N-H.

La Figura 6.14 muestra la densidad de espines, proporcional a la de defectos, medida en oscuridad a partir de medidas de ESR para láminas recocidas y láminas sin recocer en función del cociente [N]/[Si] de las láminas. Para aquellas sin recocer, el comportamiento es similar al ya presentado en este trabajo (figura 5.14). En cuanto a las recocidas, en la figura se aprecia la clara influencia que este tratamiento tiene sobre la densidad de espines que la lámina contiene, disminuyendo ésta hasta valores en el entorno de $10^{17}$ $cm^{-3}$. La disminución tras el recocido del número de espines, proporcional al número de enlaces colgantes de silicio, no debe estar relacionada con el H, puesto que, hasta el límite de detección del FTIR, los enlaces relacionados con el H que las láminas presentan son similares antes y después del recocido. La disminución se debe atribuir más bien a una transferencia de carga entre defectos presentes en la lámina ó a una relajación de los enlaces presentes en ésta, según Makino y Maeda.[32] Así, el recocido debe provocar que los enlaces colgantes de Si atrapen ó emitan un electrón, haciéndolos paramagnéticamente inactivos. El efecto ha sido observado por estos autores para láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma rf a temperaturas de 350°C, aunque recocidas a temperaturas superiores (>700°C), y es atribuido, en láminas próximas a la estequiometría ó ricas en N, a una transferencia de electrones entre los enlaces colgantes de Si y los enlaces colgantes de N, situados muy cerca de la banda de valencia del $SiN_X$:H y paramagnéticamente inactivos.

La relajación de la estructura mediante la formación de enlaces Si-N es difícil de aceptar en el recocido llevado a cabo, dada su baja temperatura, considerando además que no se observa ningún aumento en la intensidad del pico Si-N *stretching* tras dicho tratamiento. Se puede decir, por tanto, que la única influencia del tratamiento de recocido posmetalización al que se someten las estructuras MIS analizadas sobre las propiedades de las láminas de $SiN_X$:H que forman parte de ellas afecta a la estructura de defectos de las mismas, lo que más adelante será relacionado con las características eléctricas de las estructuras.

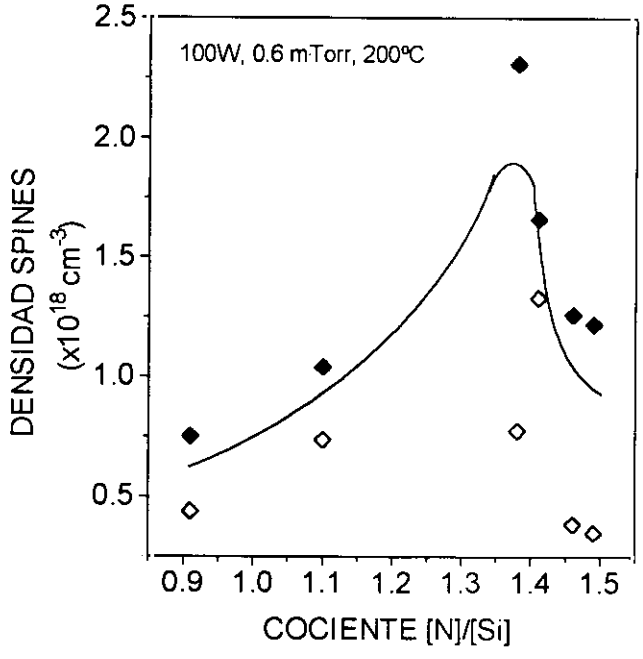



**Figura 6.14**: Densidad de espines medida para láminas de $SiN_X$:H depositadas a 100W, 0.6 mTorr, y 200°C en función de su cociente [N]/[Si] para láminas sin recocer (símbolos cerrados) y recocidas (símbolos abiertos) a 300°C-20min en atmósfera de Ar.

## 6.2.2 Estructuras Al/$SiO_X$/Si

El estudio de las condiciones de depósito más óptimas para el empleo de láminas de $SiO_X$ como aislante en estructuras MIS sigue aproximadamente los mismos pasos que el de las láminas de $SiN_X$:H, con algunas conclusiones válidas para ambos tipos de láminas. Así, se entiende que las estructuras que a continuación estudiamos utilicen todas un óxido cuyo depósito va precedido de una limpieza de la cámara con un plasma de $O_2$ ($N_2$ en el caso del $SiN_X$:H) durante 15 min, y que todas hayan sido sometidas a un recocido posmetalización a 300°C-20 min en Ar. En lo que sigue, los parámetros empleados para la optimización de las

condiciones de depósito han sido la temperatura del sustrato (entre ambiente y 200°C), y la presión de la cámara (entre 0.6 y 4.0 mTorr). La potencia se ha mantenido fija a 100W, como en el caso del $SiN_X$:H, porque ya comprobamos (cap. 4) que ésta tiene poca influencia sobre las propiedades de las láminas depositadas con la fuente AX4500. Por los resultados que se presentan, se entenderá que la relación de flujos **R** ($O_2/SiH_4$ en este caso) no haya sido variada para el estudio de las estructuras.

La Figura 6.15(a) muestra las curvas C-V de tres estructuras Al/$SiO_X$/Si que emplean láminas de $SiO_X$ depositadas a **R**=20, 2 mTorr, y diferentes temperaturas de sustrato (ambiente ó 50°C, 100°C, y 200°C). La Figura 6.15(b) hace lo mismo con la distribución energética de la densidad de estados interfaciales obtenida de cada pareja de curvas de las anteriores.

Las curvas C-V muestran una fuerte deformación de la curva cuasiestática medida en las estructuras con láminas depositadas a temperatura ambiente y 100°C, con una clara dispersión con la frecuencia de la capacidad del óxido medida en acumulación. Por el contrario, tanto la deformación como la dispersión han desaparecido en la curva medida sobre la estructura con la lámina depositada a 200°C. Además, la curva medida a 1 MHz se desplaza a tensiones más próximas al valor de la diferencia de funciones de trabajo entre el silicio y el aluminio cuando la temperatura de depósito de la lámina pasa a ser 200°C, con la menor densidad de cargas en el óxido que ello supone.

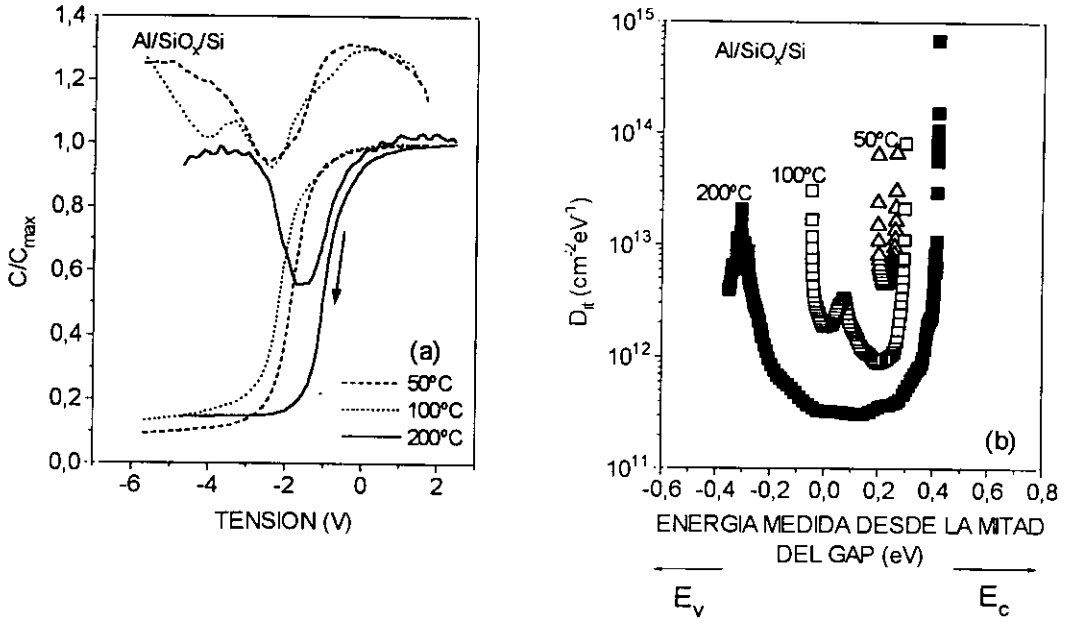



**Figura 6.15**: Curvas C-V cuasiestáticas y a 1 MHz (a) y distribución energética de la densidad de estados interfaciales (b) de tres estructuras Al/$SiO_X$/Si que utilizan láminas de $SiO_X$ depositadas a **R**=20, 100W, 2 mTorr, y distintas temperaturas de sustrato.

La mejora de las características C-V de las estructuras con la temperatura de depósito de las láminas de $SiO_X$ se confirma con la distribución energética de la densidad de estados en la interfase de cada una de ellas. Como se puede ver en la figura 6.15(b), la densidad de estados disminuye y el nivel de Fermi barre un margen más amplio de energía dentro del gap del semiconductor cuando la temperatura de depósito de la lámina aumenta de ambiente a 200°C. Por otra parte, el valor del mínimo de la densidad de estados ($3.08x10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ en la estructura que utiliza la lámina depositada a 200°C) es relativamente alto en comparación con los resultados existentes en la literatura sobre estructuras $Al/SiO_X/Si$ cuyo aislante ha sido depositado por ECR-CVD en condiciones similares (en la mitad del rango de $10^{10}$ $cm^{-2}eV^{-1}$, como ya se apuntó).[18]

La Figura 6.16 presenta las curvas C-V de tres estructuras que utilizan como aislante láminas de $SiO_X$ depositadas a **R**=20, 200°C, y tres presiones distintas (0.6, 2.0, y 4.0 mTorr). Lo que más llama la atención en la figura es la curva cuasiestática medida sobre la estructura que emplea la lámina depositada a 4.0 mTorr, que aparece completamente desplazada en el eje de la capacidad respecto del resto de las curvas. Además, se observa un desplazamiento de la curva medida a 1 MHz a tensiones positivas según aumenta la presión de depósito de la lámina de $SiO_X$, con un valor de la tensión de bandas planas para la estructura fabricada con la lámina depositada a 4.0 mTorr de -1.15 V. El acercamiento al valor de la diferencia de funciones entre aluminio y silicio (-0.34 V) según aumenta la presión de depósito indica una disminución de la densidad de cargas en el óxido. Sin embargo, tal mejora no se ve acompañada de una similar en las características cuasiestáticas, que extrañamente aparecen muy desplazadas en el eje de la capacidad cuando la presión de depósito empleada es 4.0 mTorr.

La elevada capacidad de la curva cuasiestática correspondiente a la lámina depositada a 4.0 mTorr podría estar provocada por un alto valor de la corriente que atraviesa la lámina de óxido, según el procedimiento de medida empleado, lo que indicaría un aislante con pérdidas. Sin embargo, es difícil aceptar esta hipótesis, puesto que el efecto reconocido de un aislante poco resisitivo sería evitar la medida de la curva cuasiestática[11] (como ya se ha observado en el caso del sistema $SiN_X$:H/Si en las figuras 6.1, 6.2 y 6.5 presentadas en este trabajo). Los problemas encontrados en la medida de la capacidad cuasiestática en los sistemas $SiN_X$:H/Si y $SiO_X/Si$ aquí analizados son radicalmente distintos, como se deduce de la comparación de sus curvas, por lo que se puede desestimar la suposición de que sea un óxido poco resistivo lo que cause la circunstancia descrita en la figura 6.16. Por otra parte, dado que el comportamiento descrito es observado en otras estructuras $Al/SiO_X/Si$ fabricadas en distintas condiciones durante este trabajo, apareciendo además de forma aleatoria sobre unas u otras, parece más proclive atribuir la misma a un mecanismo poco controlable extraño a la estructura de la lámina y de la interfase en sí.

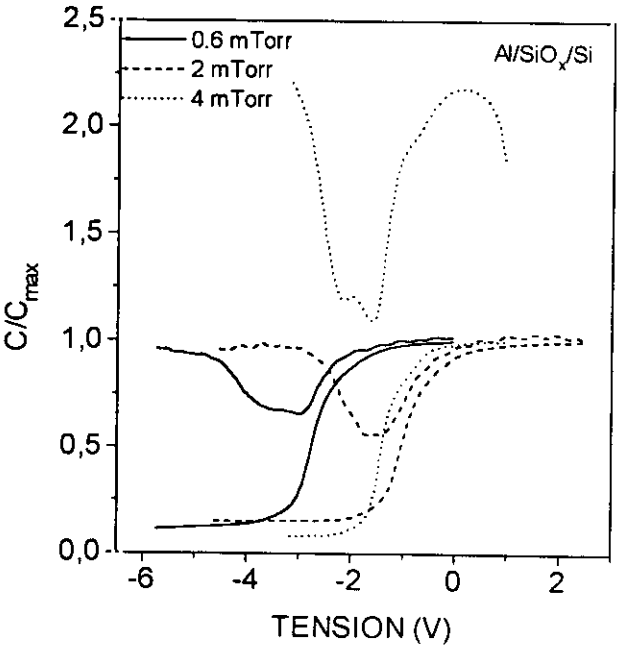



**Figura 6.16**: Curvas C-V cuasiestáticas y a 1 MHz de tres estructuras que utilizan como aislante láminas de $SiO_X$ depositadas a **R**=20, 100W, 200°C, y tres presiones distintas: 0.6 mTorr (línea continua), 2.0 mTorr (línea de trazos), y 4.0 mTorr (línea de puntos).

Uno de los efectos que se sabe más influencian el comportamiento eléctrico de las láminas de $SiO_X$ es la conducción que en ellas provocan los iones móviles de $Na^+$ ó de $H^+$.[16,17] Ambos tipos de iones tienen una velocidad de difusión eleveda dentro de la lámina, por lo que su presencia puede determinar las características eléctricas del $SiO_X$ y de las estructuras con él fabricadas. La fuente de $Na^+$ puede ser el agua y los disolventes orgánicos empleados en la limpieza de los sustratos, el propio ambiente, y la evaporación de Al en la estructura, en la que el $Na^+$ proviene del filamento de wolframio empleado. El origen más común para los iones $H^+$ es el agua de las limpiezas si éste no está desionizado. Las propiedades de la superficie del semiconductor están fuertemente afectada por la presencia de ambos iones, aún en cantidades muy pequeñas, y tal presencia puede hacer inestable el comportamiento de una estructura ó del dispositivo con ella fabricado.

Dada la importancia de este tipo de conducción en las láminas de $SiO_X$, la corriente que hemos visto asociada al óxido parece poder atribuirse a un efecto de este tipo. Esta idea puede parecer acertada si consideramos el agravante de que el $H_2O$ empleado en este trabajo para las limpiezas del semiconductor no está desionizada, y de que se han empleado filamentos de wolframio para la evaporación del Al. De hecho, la Figura 6.17 muestra las curvas C-V de dos estructuras que emplean láminas de $SiO_X$ depositadas a dos presiones distintas (0.6 y 2.0 mTorr) en iguales condiciones de depósito que las empleadas para las

láminas presentadas antes en la figura 6.16. Claramente se observa que las curvas de ambas figuras no coinciden, ya que, por ejemplo, la curva cuasiestática de la estructura que utiliza $SiO_X$ depositado a 0.6 mTorr tiene en la figura 6.17 unos valores muy altos de la capacidad, que esta vez sí parecen indicar una fuerte conducción a través del óxido, que no se observaba en la figura anterior para la lámina depositada en las mismas condiciones. Además, el desplazamiento con la presión de las curvas medidas a 1 MHz es contrario al observado anteriormente, puesto que en la figura 6.17 las curvas se desplazan a tensiones negativas según la presión aumenta.

La irreproducibilidad de los resultados, manifestada en numerosas pruebas aparte de las indicadas, hace propicio suponer que ésta pueda estar provocada por inestabilidades debidas a conducción por iones $Na^+$ y $H^+$ (iones de tipo alcalino, en general), según las razones antes apuntadas. Evidentemente, ésto es sólo una suposición, ya que no se han podido llevar a cabo las pruebas necesarias para confirmar la misma. Ahora mismo, el grupo de investigación donde se ha realizado este trabajo no dispone de un sistema de agua desionizada que pueda ser utilizado. Está claro, por tanto, que ésta podría ser una posible causa del problema, pero que éste podría estar provocado por otras razones, relacionadas con el depósito del $SiO_X$, las características de las láminas, ó con la limpieza de los sustratos, que puede no ser la más adecuada.

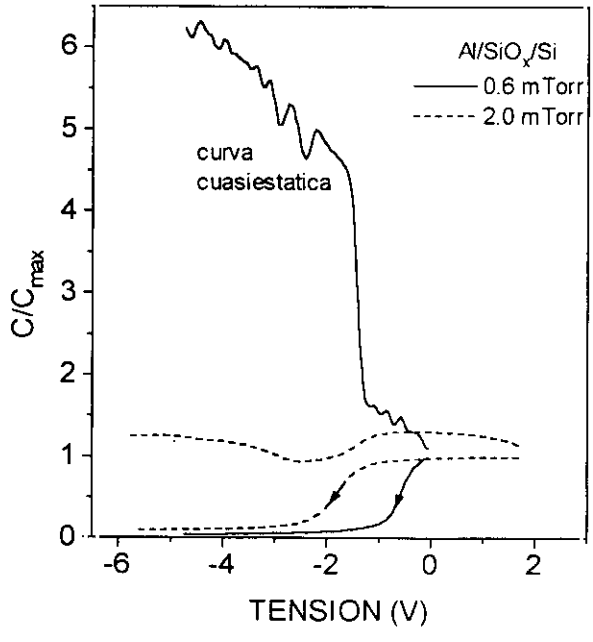



**Figura 6.17**: Curvas C-V cuasiestáticas y a 1 MHz de dos estructuras que utilizan como aislantes láminas de $SiO_X$ depositadas en las mismas condiciones que las de la figura 6.16 (**R**=20, 100W, 200°C) a 0.6 mTorr (línea contínua) y 2 mTorr (línea de trazos). Si se comparan con las de la figura 6.16, se aprecia la irreproducibilidad de los resultados.

El problema podría estar relacionado también con un mal acondicionamiento de la cámara para el depósito de este material, que haría falta estudiar. En cualquier caso, en la literatura aparecen buenas medidas C-V de estructuras $Al/SiO_X/Si$ fabricadas con láminas de $SiO_X$ depositadas por ECR-CVD de características similares a las obtenidas en este trabajo, lo que parece desestimar la suposición de que los problemas encontrados sean atribuibles a la estructura de la lámina.[18,33] Los problemas mencionados justifican que se haya abandonado el análisis de las características eléctricas de las estructuras $Al/SiO_X/Si$ hasta que las circunstancias tecnológicas y de equipamiento señaladas se subsanen. Tales problemas no afectan a las estructuras $Al/SiN_X$:H/Si porque los iones alcalinos y los de $H^+$ tienen una muy baja velocidad de difusión en el $SiN_X$:H, lo que hace precisamente que éste se emplee como barrera natural de su difusión en la fabricación de circuitos integrados.

## 6.3 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS LÁMINAS DE $SiN_X$:H EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS $Al/SiN_X$:H/Si

### 6.3.1 Características I-V

La Figura 6.18 muestra las características I-V más representativas de las láminas de $SiN_X$:H estudiadas utilizando como parámetro su cociente [N]/[Si]. El rasgo más característico de las curvas es una rápida subida de la corriente a campos bajos seguida de una saturación que se extiende en un amplio margen de tensiones, para luego, en muchos casos, aumentar abruptamente en varios órdenes de magnitud, y saturarse de nuevo. Parece evidente que dichas características no corresponden al mecanismo de conducción propio de la temperatura y el rango de campo eléctrico empleados, el Poole-Frenkel, predicho para láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma.[24,32,34] De hecho, las características I-V obtenidas no pueden ajustarse en el correspondiente margen de campo eléctrico (>2MV/cm) a la expresión de la corriente que responde a tal efecto (ecuación 3.9), ya que en estos valores del campo es para los que aparece la marcada saturación de la densidad de corriente. Si tal ajuste se hace en un margen inferior (entre 1.5 y 2.5 MV/cm), la permitividad del aislante que se obtiene a partir de la curva log I *vs.* $E^{1/2}$ tiene valores demasiado altos (entorno a 100) en comparación con la constante dieléctrica a altas frecuencias (7.5), lo que hace desestimar la validez de dicho ajuste.

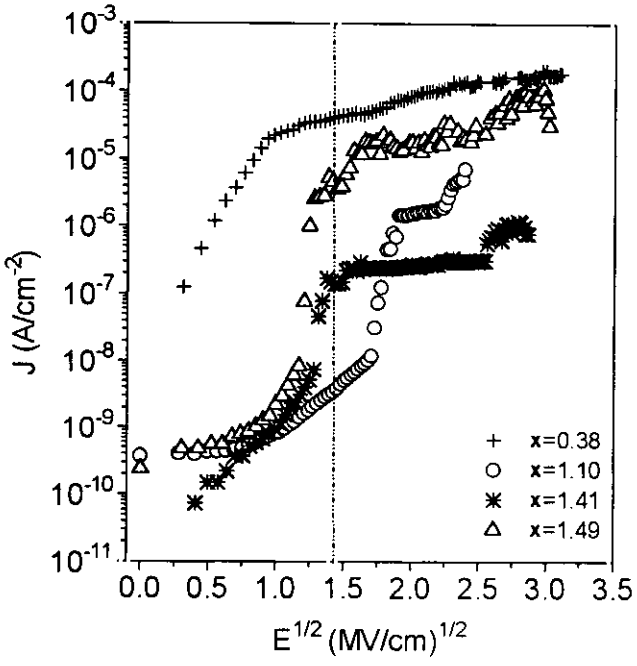



**Figura 6.18**: Características I-V más representativas de las láminas de $SiN_X$:H de distinta estequiometría estudiadas. En la figura se indica mediante una línea vertical el campo al que se ha medido la resistividad de las láminas, 2 MV/cm.

La dependencia potencial que parece manifestar la representación de J *vs.* E para campos eléctricos bajos, la saturación de la densidad de corriente, y los saltos bruscos en la misma, parecen responder mejor al mecanismo de conducción conocido en aislantes como conducción por carga espacial.[35-36] Se sabe que tal mecanismo se produce cuando la barrera de potencial metal-aislante es lo suficientemente baja para que los portadores puedan superarla facilmente, de manera que éstos son inyectados directamente a la banda de conducción del aislante. La acumulación de la carga dentro del dieléctrico presenta un límite, por repulsión electrostática, a la corriente que puede atravesar el material, y se demuestra que tal corriente responde a la expresión [6.1], conocida como ecuación de Mott y Gurney:[36]

$$J = \frac{9}{8}\mu\varepsilon_o\varepsilon_d\frac{V^2}{d^3} \qquad [6.1]$$

donde $\mu$ es la movilidad de los portadores, V el potencial aplicado y d el espesor del aislante. Los restantes parámetros ya han sido definidos en este trabajo. Tal ecuación debe ser corregida por un factor que afecta a la densidad de corriente si se consideran las trampas presentes en el aislante, que atraparán una cierta densidad de carga $\rho_t$ y harán que la densidad de corriente efectiva a través de la muestra sea menor en un factor $\rho_l/\rho_t$ que la

predicha por la ecuación [6.1], siendo $\rho_l$ la densidad de carga libre y $\rho_t$ la densidad de carga atrapada.

La zona de saturación de J que se observa en las curvas de la figura 6.18 puede atribuirse a la acumulación de la carga inyectada dentro de las trampas. Tal variación obedece a que la carga inyectada y atrapada evita un aumento de la corriente debido al campo interno creado por dicha carga, que cancela el campo aplicado. Por otra parte, las zona de saturación de saturación de la corriente observadas estarían de acuerdo con la conocida presencia de trampas en el $SiN_X$:H. Las variaciones ó saltos bruscos observados en las características I-V son propios también del mecanismo de conducción por carga espacial.[36] Así, para valores de campo menores que un cierto valor límite, todas las trampas se han llenado, de manera que un campo superior a este valor aplicado de forma posterior sobre la muestra provocará que todos los portadores inyectados contribuyan a la corriente, haciendo que ésta aumente bruscamente.

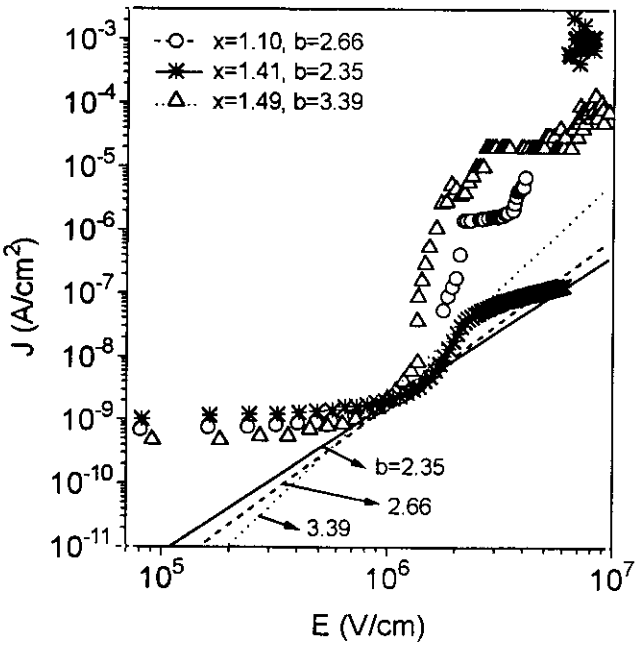



**Figura 6.19**: Representación de logJ frente a logE para aquellas láminas representativas de la estequiometría de todas las estudiadas. En la figura se indican los ajustes efectuados y el valor de la pendiente (b) obtenido.

La Figura 6.19 muestra la representación log J *vs* log E para algunas de las láminas estudiadas. En ella se incluyen también los resultados del ajuste lineal de dichas curvas, indicando la pendiente de la recta obtenida en cada caso. Como se vé, todas las curvas presentan practicamente la misma tendencia en la zona donde se ha efectuado el ajuste, por

lo que se hace difícil distinguir entre unas y otras. Como zona de ajuste se han elegido aquellos campos de valor inferior a aquél al que se produce el aumento brusco de corriente y la posterior saturación. Según indica la ecuación [6.1], la pendiente de la representación debería tener un valor de 2, hecho al que se ajustan bastante bien algunas de las curvas, mientras que otras (como la correspondiente a la lámina con **x**=1.49), presentan una pendiente mayor. El valor de la pendiente superior a 2 se atribuye, en este tipo de conducción, a ciertas distribuciones energéticas de las trampas en materiales amorfos,[36] aunque en los resultados aquí obtenidos no se puede establecer una relación cierta entre el valor de la pendiente y ningún parámetro estructural de la lámina. En todas las láminas estudiadas, la pendiente obtenida del ajuste se encuentra entre 2 y 4.

Aunque el mecanismo de conducción dominado por carga espacial no es el normalmente observado en láminas de $SiN_X$:H, tal fenómeno parece ser el responsable de la conducción en todas las características I-V de las láminas medidas en este trabajo, a pesar de que el metal que ha sido empleado para realizar el contacto coincide con el usualmente referido en la literatura. En los trabajos publicados al respecto, un mecanismo similar sólo es observado por Parson *et al.* en láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma rf a 250°C con una composición rica en N,[10] y por Jeon *et al.* para láminas depositadas por ECR-CVD a temperatura ambiente,[37] trabajo en el que no se indica su composición. En nuestro caso, no se ha observado ninguna dependencia con la estequiometría de la lámina y, por otra parte, nos parece poco probable que sea un fenómeno propio de láminas depositadas por ECR-CVD. Por nuestra parte, serían necesarios más estudios sobre las características eléctricas de las láminas para poder explicar las divergencias observadas con los mecanismos de conducción predichos. Por último, indicar que las curvas I-V tomadas barriendo desde 50 a 0V presentan histéresis con respecto a las tomadas subiendo la tensión en sentido contrario, de 0 a 50V, manifestando más claramente aún los efectos del atrapamiento de carga en zonas donde la corriente se satura en un margen más ancho de campo eléctrico, según puede observarse en la Figura 6.20, que representa las características I-V de una de las láminas de $SiN_X$:H analizadas barriendo desde 0 a 50V y en sentido contrario. Tales fenómenos de histéresis son recogidos en la literatura para láminas de $SiN_X$:H depositadas por distintos métodos de plasma como consecuencia del atrapamiento de portadores en la interfase $SiN_X$:H/Si.[10,37]

Según se puede observar en la figuras anteriores (6.18-6.20), la saturación de la corriente se produce normalmente alrededor de 2 MV/cm, lo que hace difícil comparar las características eléctricas de láminas de distinta composición, puesto que es en este margen de campo donde normalmente se analizan los parámetros empleados para su

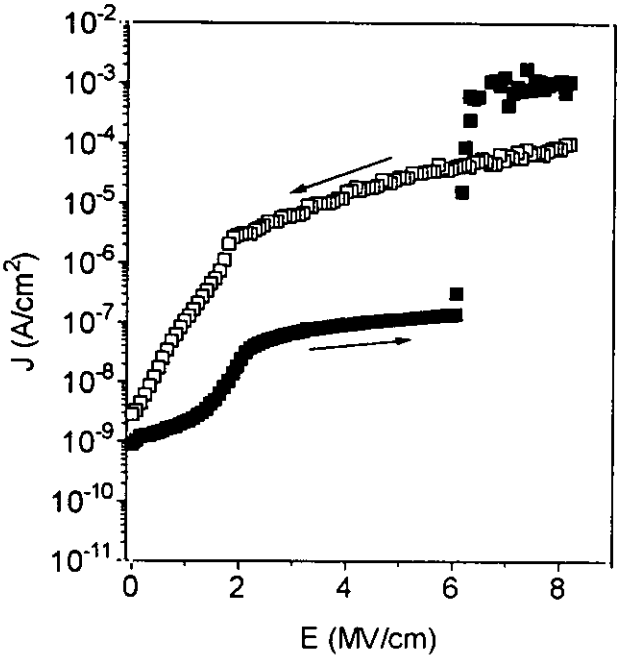



**Figura 6.20**: Representación de las características I-V de una de las muestras de $SiN_X$:H estudiadas (x=1.49) barriendo la tensión desde 0 V a 50V (símbolos sólidos) y desde 50V a 0 V (símbolos vacíos).

caracterización. Así, y según se puede observar en la figura 6.18, los problemas afectan claramente al valor del campo de ruptura $E_b$ (que recordamos se ha tomado como aquél en el que la densidad de corriente alcanza el valor 1 $\mu A/cm^2$), puesto que, en muchas de las láminas, los bordes de corriente aparecen antes de que dicha densidad alcance tal valor. Este hecho enmascara el verdadero campo de ruptura, puesto que si se toma dentro de la zona de saturación se sobreestima claramente su verdadero valor. Es lo ocurrido, por ejemplo, con la lámina de **x**=1.41. El valor de la resistividad sí se puede tomar como representativo de tal magnitud dado que, como se indica en la figura 6.18, el campo de 2 MV/cm es inferior al valor para el que los bordes de corriente aparecen (excepto para **x**=0.91, razón por la que la resistividad que se indica para esta lámina está sobreestimada). Si se comparan las distintas características, se observa que la densidad de corriente es acusadamente superior (sobre todo en campos inferiores a 2 MV/cm) para la lámina con menor cociente [N]/[Si] de las analizadas (**x**=0.38), disminuye en las láminas con **x**=1.10 y **x**=1.49, y más aún en aquella con **x**=1.41. Las características I-V de las láminas con **x**=0.91, **x**=1.38 y **x**=1.47 no se han introducido en la figura por claridad, puesto que coinciden practicamente con las correspondientes a **x**=1.10, **x**=1.41 y **x**=1.49, respectivamente. Las diferencias y similitudes entre las distintas láminas se observan mejor en la Figura 6.21, que presenta los valores de $E_b$ y $\rho$ obtenidos de las características I-V en función de la estequiometría **x** de la lámina.

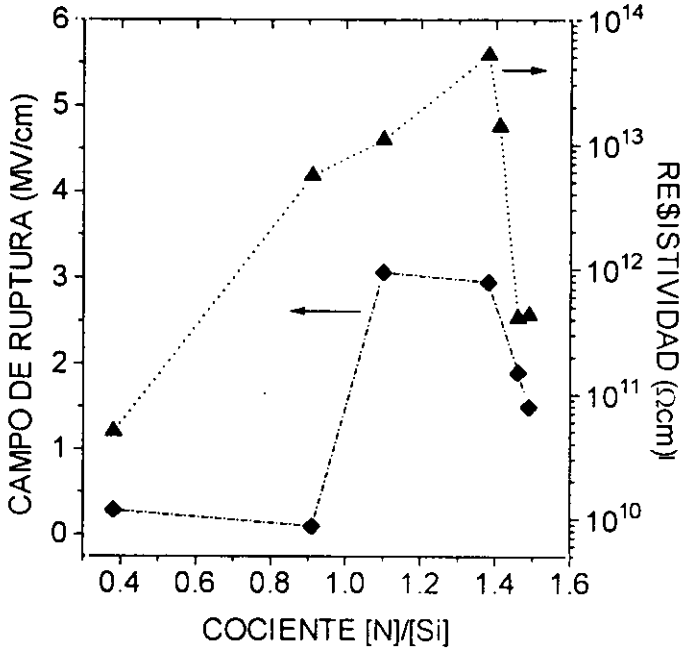



**Figura 6.21**: Campo de ruptura (rombos) y resistividad (triángulos) en función del cociente [N]/[Si] de las láminas de $SiN_X$:H analizadas en este capítulo.

Según esta figura, $E_b$ y ρ son máximos cuando el cociente [N]/[Si] está cercano al valor estequiométrico **x**=1.33 (~1.38), mientras que los valores son claramente menores para láminas ricas bien en Si (**x**=0.38-0.91) ó bien en N (**x**=1.47-1.49). El valor del campo de ruptura de la lámina con **x**=1.41 no ha sido incluido por los problemas relacionados con el borde de saturación ya comentados. Los mejores valores del campo de ruptura obtenidos (~3.6 MV/cm) coinciden con los publicados para láminas depositadas por otras técnicas de plasma a una temperatura de 300°C, cuando tal campo se define según el criterio utilizado en este trabajo.[2,38] De todas maneras, los problemas indicados no permiten una comparación fidedigna con los resultados que aparecen en la literatura. Los valores de ρ obtenidos se encuentran de acuerdo con los publicados para láminas de $SiN_X$:H depositadas por otras técnicas de plasma a temperaturas que van desde 300°C a 700°C (para las que ρ varía entre $10^7$ y $10^{14}$ Ωcm),[25,34,39] lo que se puede considerar un excelente resultado dada la baja temperatura de depósito aquí empleada (200°C). Puesto que todos los valores se encuentran por debajo del obtenido para láminas depositadas por CVD a alta temperatura (en torno a $10^{16}$ Ωcm), y dado que la principal diferencia entre unas y otras, según ya se ha comentado en este trabajo, es el contenido de H, se puede deducir que éste tiene un efecto dramático sobre el carácter resistivo del material. La Figura 6.22 presenta la variación de ρ y el contenido de H con el cociente [N]/[Si] para las láminas aquí analizadas. Tal y como se puede observar, parece clara la relación entre una y otra magnitud, pudiendo establecer una

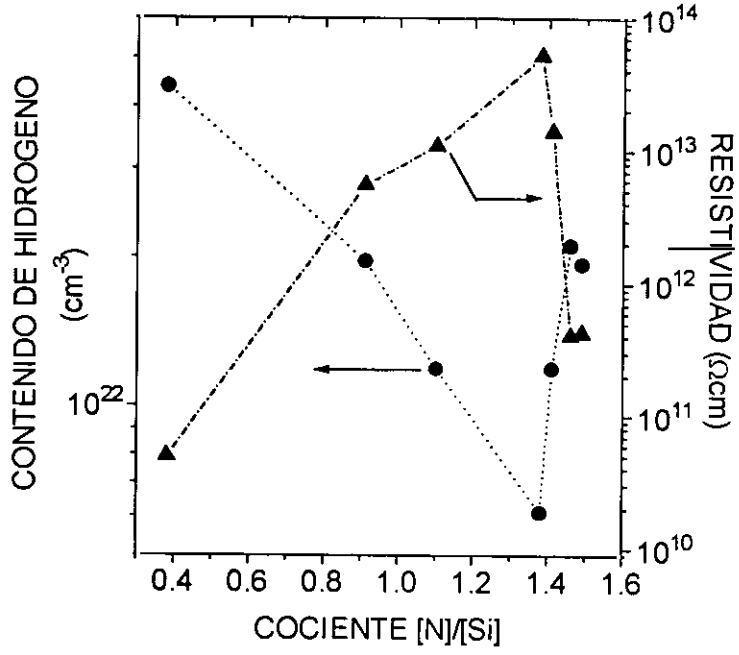



**Figura 6.22**: Contenido de hidrógeno (círculos) y resistividad (triángulos) en función de la estequiometría x de las láminas de $SiN_X$:H consideradas en este capítulo.

proporcionalidad entre el carácter menos resistivo de la lámina y su mayor contenido en H. Esto provoca que la resistividad sea máxima precisamente en aquellas láminas en las que el contenido de H es mínimo (**x**=1.38-1.41). Para láminas con **x** menor, en las que el contenido de H aumenta en la forma de Si-H, la resistividad disminuye, y lo mismo ocurre en aquellas láminas con **x** superior, para las que el contenido de H aumenta como N-H. La relación entre resistividad y contenido de H aparece insinuada en uno de los primeros trabajos de la literatura dedicados a la caracterización de láminas de $SiN_X$:H depositadas por plasma.[34] Sin embargo, la escasa atención que ha recibido el papel del H en la estructura del $SiN_X$:H hace que sean poco numerosas las referencias en las que se puede encontrar alguna relación entre resistividad y contenido de H,[24] siendo, en cualquier caso, abordada de forma mayoritaria en láminas con **x** por debajo del valor estequiométrico, en las que abundan los enlaces Si-H. Los resultados que aquí se presentan son de los primeros en ofrecer la misma relación para láminas ricas en N, en las que abundan los enlaces N-H.

Las Figuras 6.23(a)-(b) muestran las características I-V de dos láminas de $SiN_X$:H de las analizadas anteriormente con distinto cociente [N]/[Si] ( a) **x**=1.38, b) **x**=1.49), en las que aparecen la característica tomada sobre la estructura sin recocer y recocida (300°C, 20 min. en Ar). Los resultados que se muestran en ambas son representativos del resto de las láminas. Se observa que el efecto del recocido es disminuir la densidad de corriente que atraviesa las mismas, haciendo aparecer el fenómeno de saturación de dicha densidad a un

campo (~1.10 MV/cm) por lo general menor que el campo donde aparece en las estructuras sin recocer (~2 MV/cm) (ver fig. 6.23(a), **x**=1.38. Lo mismo ocurre en las láminas con **x**=0.91-1.10). El resultado es contrario para las dos láminas con mayor densidad de enlaces N-H (fig. 6.23(b), **x**=1.49), para las que el campo al que aparece el borde de corriente es mayor (~3.0 MV/cm) en la estructura recocida que sin recocer. Aunque los fenómenos de la saturación de la corriente y los saltos bruscos en ella siguen siendo evidentes en las características I-V de las láminas recocidas, no se ha podido efectuar para ellas ningún ajuste I *vs* V de tipo potencial, ni tampoco Poole-Frenkel, de manera que el mecanismo de conducción dominada por carga especial que se da en las láminas sin recocer parece desaparecer en las recocidas. La misma imposibilidad de ajustar a ninguno de los mecanismos de conducción referidos para aislantes es confesada por Manabe y Mitsuyu en uno de los primeros artículos publicados sobre depósito de láminas de $SiN_X$:H por ECR-CVD.[13] Aparte de la comparación con este trabajo y con el antes mencionado de Jeon *et al.*[37] no se pueden hacer más comparaciones de los resultados aquí obtenidos con los existentes en la literatura, dada la escasez de datos referentes a las características eléctricas del $SiN_X$:H depositado por ECR-CVD. En cualquier caso, la degradación de las propiedades eléctricas de las láminas con el tratamiento de recocido, como indica la disminución del valor del campo eléctrico al que se produce la saturación de corriente, está de acuerdo con la menor resistividad medida en láminas recocidas de $SiN_X$:H depositadas por plasma rf con respecto a aquellas sin recocer, según lo publicado en la literatura.[24,25,32]

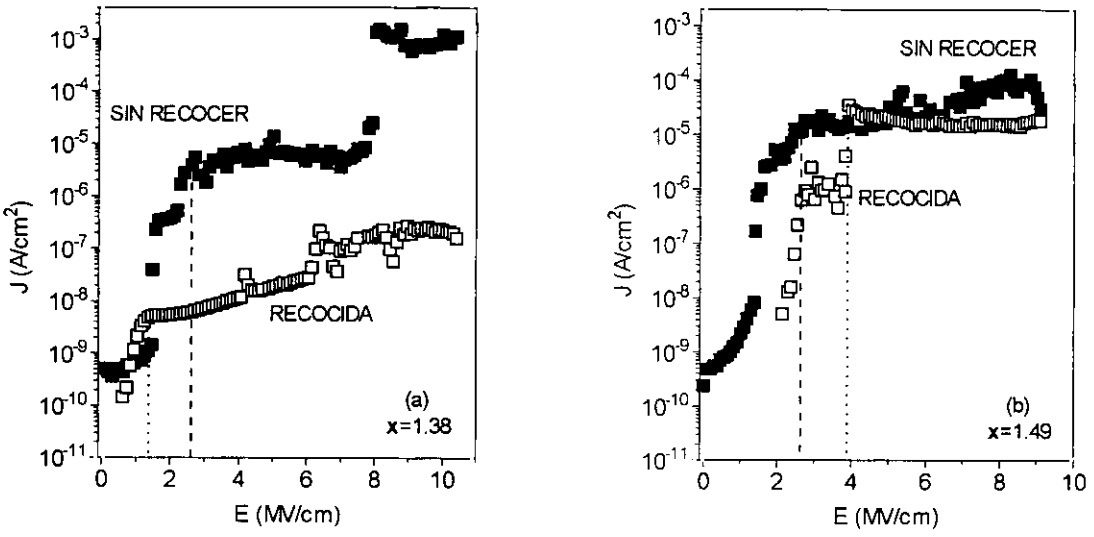



**Figura 6.23**: Características I-V de dos estructura MIS sin recocer (símbolos sólidos) y recocidas (símbolos vacíos) fabricadas con láminas de $SiN_X$:H de estequiometría **x**=1.38 (a) y **x**=1.49 (b). Las líneas verticales indican el valor del campo eléctrico al que aparecen los bordes de corriente: (línea de trazos) estructura sin recocer, (línea de puntos) estructura recocida.

## 6.3.2 Características C-V

La Figura 6.24 muestra el perfil de Auger medido en profundidad para una estructura Al/$SiN_X$:H/Si representativa del resto de las fabricadas en cuanto a la presencia cualitativa de especies en ella. Se distingue la zona de la interfase, en la que la señal de N disminuye y aumenta la de Si, debido a la presencia del sustrato, y se distinguen los contaminantes habituales de la superficie del silicio, oxígeno y carbono. El origen más probable del oxígeno es el óxido nativo que se forma en la superficie del Si antes de su introducción en la cámara de depósito, presente a pesar de que los sustratos son sometidos a una limpieza con HF antes de su introducción en la cámara y a que la carga de la misma se efectúa en atmósfera de N. En cuanto al C, se sabe que este elemento es un contaminante habitual de las superficies expuestas al aire, siendo muy difícil de eliminar incluso con limpiezas más exhaustivas que las aquí empleadas.[40-41] Es resistente incluso a limpiezas con luz UV/ozono efectuadas ex-situ, y la única forma de eliminarlo parece ser realizar esta misma limpieza in-situ.[40] También se observan a tiempo cero las intensas señales provinientes de los contaminantes de la superficie de la lámina, C y O.

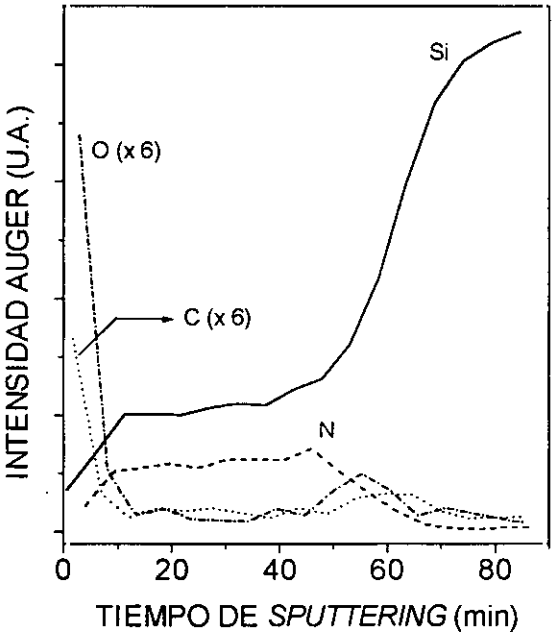



**Figura 6.24**: Perfil de Auger medido en profundidad para una de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas en el trabajo, representativa cualitativamente del resto. Línea continua: Si, línea de trazos: N, línea de puntos: C, línea de puntos y trazos: O. La intensidad de las señales de C y O está multiplicada por 6 respecto de las restantes.

Las Figuras 6.25(a)-(c) presentan las curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de tres de las estructuras medidas, las fabricadas con láminas de $SiN_X$:H con **x**=0.91, **x**=1.38, y **x**=1.46, respectivamente.

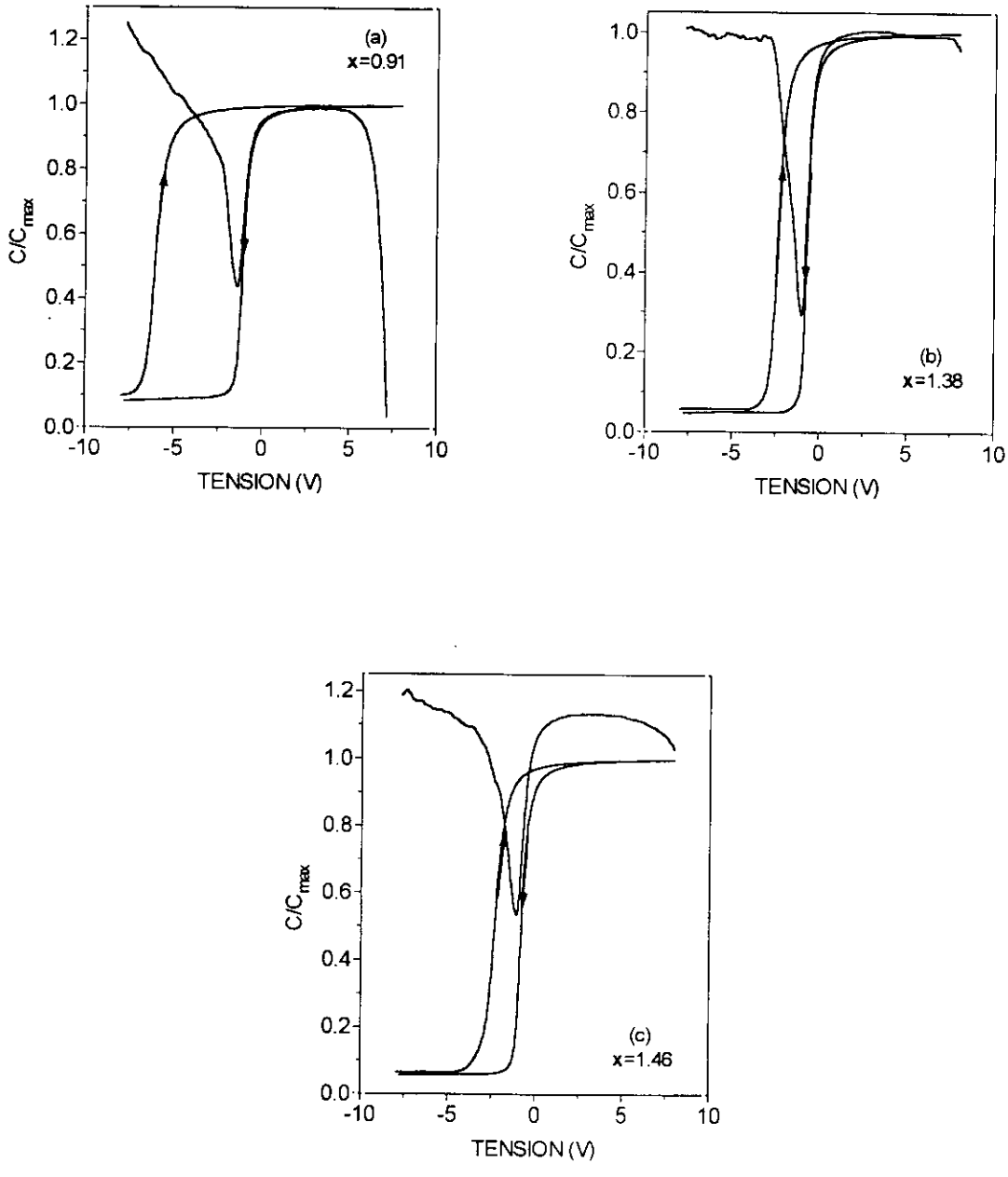



**Figura 6.25**: Curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de tres de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas con láminas de $SiN_X$:H de distinta estequiometría: (a) **x**=0.91, (b) **x**=1.38, (c) **x**=1.46.

Aunque todas las curvas se podrían considerar de excelente calidad, si consideramos la verticalidad de la curva a 1 MHz y la profundidad de la curva cuasiestática, destaca la superioridad de la curva correspondiente a la lámina con **x**=1.38. En ella, la curva cuasiestática es aún más profunda, los problemas de equilibrio en fuerte acumulación y fuerte inversión (ver apartado 3.8.3) que aparecen en la curva con **x**=0.91 no aparecen, y tampoco lo hace la dispersión observada en la curva con **x**=1.46. La excelente calidad de, en general, todas las estructuras se refleja en los valores de la tensión de bandas planas, histéresis, y densidad de estados interfaciales que analizamos a continuación.

La Figura 6.26 muestra la curva C-V medida a 1 MHz desde acumulación para las estructuras MIS fabricadas con las láminas más representativas de las distintas composiciones estudiadas (**x**=0.91-1.49). Se observa que la curva obtenida para las estructuras con láminas de $SiN_X$:H de mayor contenido en Si (**x**=0.91) es la que presenta una menor tensión de bandas planas, mientras que aquellas fabricadas con láminas de razón [N]/[Si] próxima (**x**=1.41) al valor estequiométrico son las que la tienen mayor. En las estructuras fabricadas con láminas de mayor contenido en N (**x**=1.46) tiene un valor intermedio.

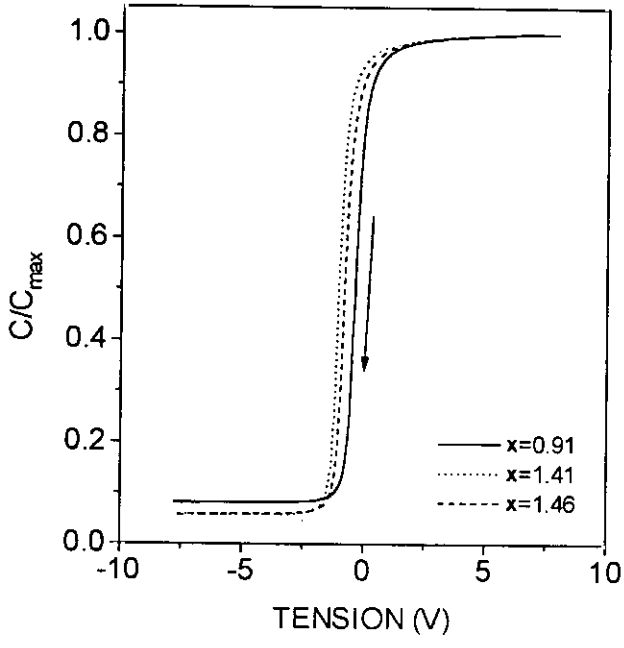



**Figura 6.26**: Curvas C-V medidas a 1 MHz desde acumulación para las estructuras MIS fabricadas empleando láminas de estequiometría **x**=0.91 (línea continua), **x**=1.41(línea de puntos), y **x**=1.46 (línea de trazos).

La tendencia descrita anteriormente sobre las curvas C-V se vé claramente si consideramos la carga en el aislante ($Q_i$) obtenida del valor de la tensión de bandas planas de cada curva. La Figura 6.27 presenta dicha carga en función de la estequiometría **x** de las láminas, además de indicar la presencia de los enlaces Si-H y N-H en las mismas láminas, según los datos obtenidos de la figura 6.12(b) presentada anteriormente. Dado que la diferencia $V_{fb} - W_{ms}$ es siempre negativa, la carga en el aislante resulta ser positiva, tanto para láminas de composición cercana a la estequiométrica, como para ricas en N, lo que está de acuerdo con resultados previos existentes en la literatura sobre láminas de $SiN_X$:H depositadas por distintas técnicas de plasma.[12,25,42,43] Aunque la carga en el aislante que provoca la tensión de bandas planas puede ser de distintos tipos (carga fija, carga móvil y carga atrapada), por lo general $V_{fb}$ es preferentemente sensible a la carga fija existente en el aislante, mientras que, por ejemplo, la carga reflejada en las medidas I-V está más relacionada con la carga atrapada. Según ésto, consideraremos la carga $Q_i$ que aquí analizamos como carga fija. La curva $Q_i$ *vs.* **x** presentada en la fig. 6.27 tiene un máximo en **x**=1.41, cociente [N]/[Si] por debajo del cual la carga disminuye gradualmente, mientras que parece tener una disminución más brusca cuando este cociente aumenta por encima de 1.41. Aunque en este trabajo no se han obtenido láminas con **x** superior a 1.49, y esta tendencia no se pueda observar claramente, tal comportamiento es predecible considerando

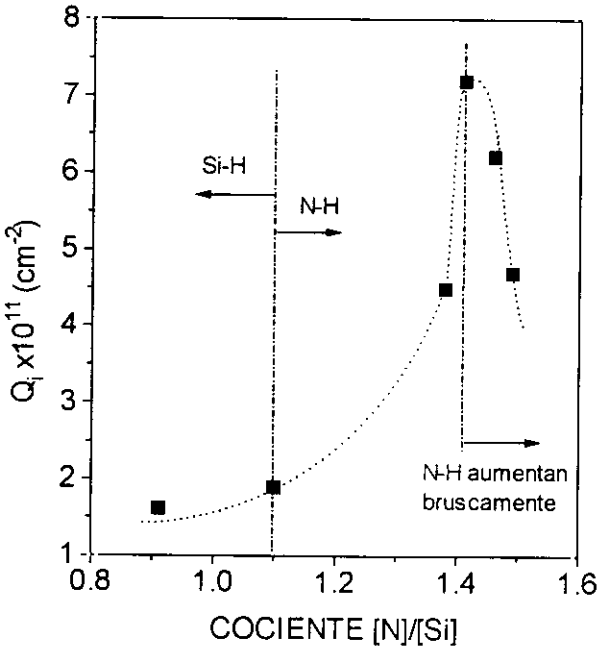



**Figura 6.27**: Carga en el óxido ($Q_i$) calculada a partir de la tensión de bandas planas medida en la curva C-V a 1 MHz en función de la estequiometría **x** de la lámina de $SiN_X$:H. También se indica la presencia de los enlaces Si-H y N-H en las láminas según datos analizados en gráficas anteriores.

la progresiva disminución de $Q_i$ y el hecho de que en la literatura sólo existen láminas de $SiN_X$:H ricas en N hasta $x \approx 1.60$.

En cuanto a la histéresis, de las figuras 6.25(a)-(c) presentadas anteriormente es evidente que la lámina de composición más rica en Si (**x**=0.91) provoca una histéresis muy superior (5.70 V) a la lámina más rica en N (**x**=1.46, 1.50 V). Para analizar claramente el valor de la histéresis de las curvas C-V en función de la composición del $SiN_X$:H, la Figura 6.28 presenta el valor de dicha histéresis en función de la estequiometría **x** de las láminas. La histéresis disminuye bruscamente desde la estequiometría más rica en Si de las obtenidas (**x**=0.91) hasta practicamente saturarse en valores [N]/[Si] próximos al estequiométrico y superiores. El comportamiento obtenido para las láminas con valores de **x** por debajo del estequiométrico está de acuerdo con los datos existentes en la literatura, que predicen histéresis mayores cuanto mayor es la proporción de Si en el compuesto.[2,9,38] Lo mismo ocurre para las láminas con **x** superior al valor estequiométrico, para las que la literatura publica presenta curvas C-V con histéresis provocada por la presencia de H en la forma de N-H.[2,9,10] Sin embargo, los resultados obtenidos difieren de los publicados en cuanto a las láminas con estequiometría alrededor de **x**=1.33, para las que los únicos resultados existentes en la literatura indican un comportamiento similar al de las láminas con **x**<1.33,[2,10] mientras que los aquí presentados las asemejan a las láminas ricas en N.

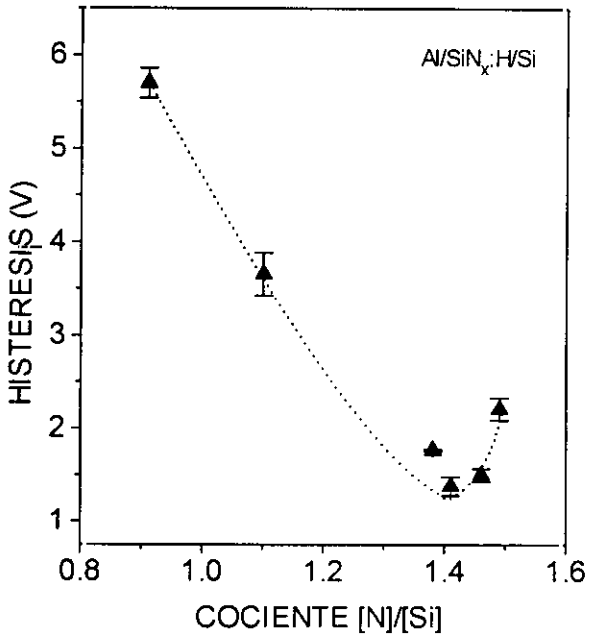



**Figura 6.28**: Valor de la histéresis en las curvas C-V medidas a 1 MHz en función de la estequiometría de la lámina de $SiN_X$:H empleada en la fabricación de la estructura Al/$SiN_X$:H/Si. Se muestra la barra de error que afecta a cada valor como consecuencia de la dispersión provocada por los distintos electrodos medidos en una misma muestra.

Si comparamos la figura 6.27 con la figura 6.14, presentada anteriormente para mostrar el comportamiento de la densidad de enlaces colgantes de silicio frente al cociente [N]/[Si], observamos que la curva obtenida en esta última para las láminas recocidas es completamente idéntica a la que se obtiene para la carga $Q_i$ existente en el aislante (recordar que las estructuras MIS cuyas curvas C-V analizamos están recocidas). De hecho, ambas alcanzan el valor máximo a la misma estequiometría, **x**=1.41, con una tendencia similar por debajo y por encima de este valor. Además, el comportamiento de los enlaces Si-H y N-H ha sido incluido en la figura 6.27 para facilitar una comparación entre la densidad de carga $Q_i$ y la de ambos tipos de enlace.

Según ya comentamos en el capítulo 5, y como se puede comprobar también en las figuras 6.12(b) y 6.14, la introducción de enlaces N-H en la red del $SiN_X$:H define un comportamiento distinto en cuanto a la densidad de enlaces colgantes de Si existente en las láminas. Así, cuando los enlaces N-H no están presentes en la lámina, ó lo están en muy baja proporción, la densidad de enlaces colgantes de Si aumenta con el cociente [N]/[Si], comportamiento provocado por la introducción de defectos con niveles energéticos cerca de la mitad del gap del $SiN_X$:H generados por la incorporación de N. Llega una composición límite (**x**=1.10 en la fig.5.14, **x**=1.38 en la fig.6.14) a partir de la cual el N entra preferentemente como N-H, por lo que la densidad de estos enlaces en la lámina aumenta bruscamente. La introducción de estos enlaces en gran número provoca una disminución de los defectos en la red, sin haberse clarificado aún la causa de esta disminución, como ya comentamos. La diferencia entre los valores 1.10 y 1.38 en que este comportamiento tiene lugar puede deberse a indeterminaciones en la medida de la composición de las láminas, ó podría indicar en cualquier caso una similaritud entre ambos valores de la estequiometría **x**. Lo que sí es cierto es que, sea **x**=1.10 ó **x**=1.38 el valor donde se produce el máximo de la densidad de enlaces colgantes de Si, este valor siempre coincide con aquél para el que se produce una considerable incorporación de enlaces N-H en la red.

Resumiendo, según las figuras 6.12(b), 6.14, y 6.27, parece existir una relación entre el aumento brusco de enlaces N-H en la lámina, la disminución del número de enlaces colgantes de Si, y la de las cargas en el $SiN_X$:H. La relación entre $Q_i$ y la densidad de enlaces N-H ha sido referida por algunos autores que han obtenido un resultado similar en función de la proporción $NH_3/SiH_4$ empleada para el depósito de la lámina.[44] Sin embargo, su ulterior relación con la densidad de enlaces colgantes en la lámina no ha sido referida nunca de forma tan evidente, puesto que pocos de estos trabajos realizan medidas directas de la densidad de enlaces colgantes de Si.

Lo que parece evidente de las medidas aquí presentadas es que la existencia de carga en el aislante estaría relacionada con el número de defectos existente en la red, identificados

éstos como enlaces colgantes de Si, de manera que se podrían considerar éstos los causantes de dicha carga propia del $SiN_X$:H. Por ahora, estos enlaces colgantes habían sido identificados como los únicos defectos con niveles energéticos existentes dentro del gap del $SiN_X$:H,[4-5] pero su influencia sobre las características eléctricas de las láminas no estaba aún clara. Su papel ha sido relacionado preferentemente con el comportamiento de la carga atrapada en el aislante[7,45] ó con el desplazamiento temporal de la curva C-V,[46-47] pero no específicamente con la densidad de carga existente en la lámina.

La relación entre carga fija en el aislante y densidad de enlaces colgantes de Si se puede confirmar con la tensión de bandas planas de las curvas C-V medida en las estructuras recocidas y sin recocer. Así, ya indicamos, cuando comparamos dichas estructuras, que uno de los efectos del recocido es disminuir en valor absoluto la tensión de bandas planas. Esto indicaría una disminución de la carga existente en el aislante, lo que estaría de acuerdo con la disminución de la densidad de enlaces colgantes de Si experimentada por las láminas sometidas a un recocido semejante (figura 6.14). En cualquier caso, no sería suficiente considerar los enlaces colgantes de Si manifestados por la técnica ESR para hacer una comparación directa entre la densidad de estos enlaces y la densidad de carga, puesto que, si ello fuera posible, las láminas con **x**=1.46 y **x**=1.49, que tienen un número similar de enlaces colgantes, deberían tener la misma densidad de carga $Q_i$, cuando no es así. Habría que considerar, por tanto, la contribución de los enlaces colgantes con dos electrones ó sin carga, y que no son activos paramagnéticamente, para poder establecer una relación exacta entre la densidad volúmica de enlaces colgantes y la de carga en el aislante. Esta consideración ayudaría también a establecer una relación similar para el resto de las láminas, y sería una confirmación de la relación existente entre ambos.

La histéresis, que podría considerarse como una medida de la carga atrapada en la interfase, no parece tener relación alguna con ninguno de los restantes parámetros medidos. Bien es cierto que está de acuerdo con lo obtenido por Lau, Fonash y Kanicki,[2] en cuanto que la histéresis es mucho mayor en las láminas con menor relación [N]/[Si], indicando mayores problemas de atrapamiento cuanto más ricas en Si son las láminas. Pero, sin embargo, no está de acuerdo con los resultados de estos mismos autores para las láminas con cociente [N]/[Si] más próximo al estequiométrico, que en nuestro caso presentan una histéresis similar a las láminas ricas en N y en el suyo lo hacen a las más ricas en Si. Ninguna relación se puede establecer tampoco, como parece deducirse de las figuras, entre densidad de enlaces colgantes de Si e histéresis. Lo único que se puede afirmar, entonces, es que las láminas con $x \geq 1.38$ tienen una histéresis menor que aquellas con mayor proporción de Si, lo que Lau *et al.* atribuyen a un atrapamiento de huecos para las primeras, y a un atrapamiento tanto de huecos como de electrones para las segundas.[2] Por otra parte, es extraño que una mayor densidad de carga no provoque una histéresis mayor, aunque hay que tener en cuenta

que en el fenómeno de la histéresis no interviene sólo la carga presente en el aislante, sino también la constante de tiempo de los fenómenos de atrapamiento.

La Figura 6.29 presenta la distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del semiconductor para las estructuras fabricadas con las láminas de $SiN_X$:H hasta ahora analizadas. La curva presenta la típica forma de U obtenida para los sistemas $SiO_X$/Si y $SiN_X$:H/Si con ambos aislantes depositados por CVD térmico, con la posición en el gap del mínimo de la curva (~0.42-0.44 eV de la banda de conducción) similar a la que se puede encontrar en el sistema $SiO_X$/Si con el $SiO_X$ depositado por plasma remoto de rf.[48-49] Tal similaritud no se ha podido encontrar para el sistema $SiN_X$:H/Si debido a la menor información existente sobre esta interfase. Según la literatura, el valor mínimo de $D_{it}$ en este punto está directamente relacionado con el resto de los valores de la curva,[16] por lo que para comparar las distintas curvas obtenidas en función de la estequiometría del $SiN_X$:H consideraremos sólo éste.

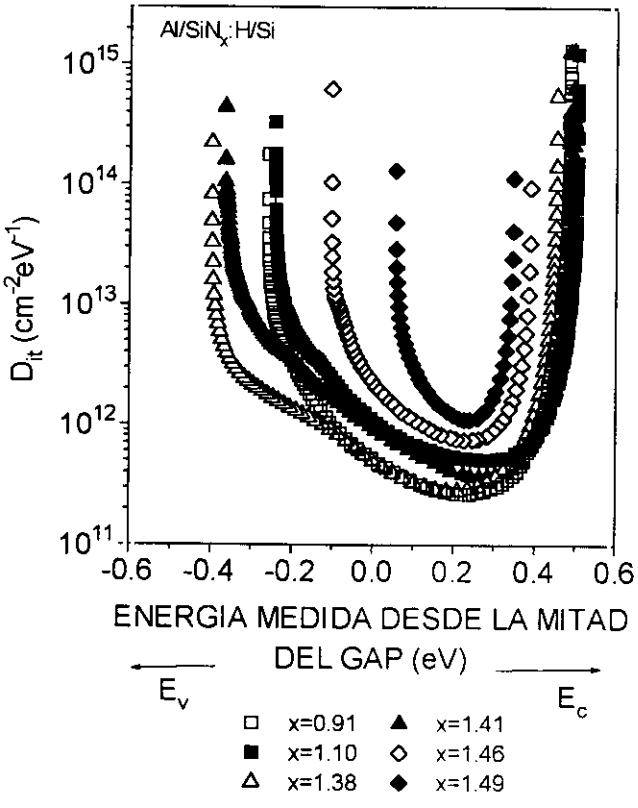



**Figura 6.29**: Distribución energética de la densidad de estados interfaciales en el gap del silicio para las distintas estructuras Al/$SiN_X$:H/Si estudiadas según la estequiometría x de la lámina de $SiN_X$:H empleada en cada una de ellas. El origen de energías está tomado en la mitad del gap.

En la figura se observa que las curvas de mayor densidad de estados y menor barrido dentro del gap son las correspondientes a las láminas con mayor contenido en N. De las restantes, aunque la densidad de estados interfaciales de las curvas con x=0.91-1.10 es practicamente la misma que la de aquellas con x=1.38-1.41, éstas últimas barren un margen más amplio de energías dentro del gap. La Figura 6.30 presenta el valor mínimo de la densidad de estados de cada curva en función de la anchura que cada una barre dentro del gap. Se puede observar claramente que esta anchura aumenta a medida que el mínimo de $D_{it}$ disminuye, de acuerdo con lo predicho en la literatura[16] y de lo que cabría esperar, considerando que cuanto menor sea el número de estados presentes en la interfase, mayor será la probabilidad de que el nivel de Fermi no se vea bloqueado en su barrido dentro del gap del semiconductor. Es de destacar que las curvas con menor densidad de estados interfaciales de las obtenidas barren practicamente todo el gap del semiconductor, lo que es sinónimo de la ausencia de defectos que impidan el barrido del nivel de Fermi y muestra la calidad de la interfase $SiN_x$:H/Si conseguida por la técnica de ECR-CVD.

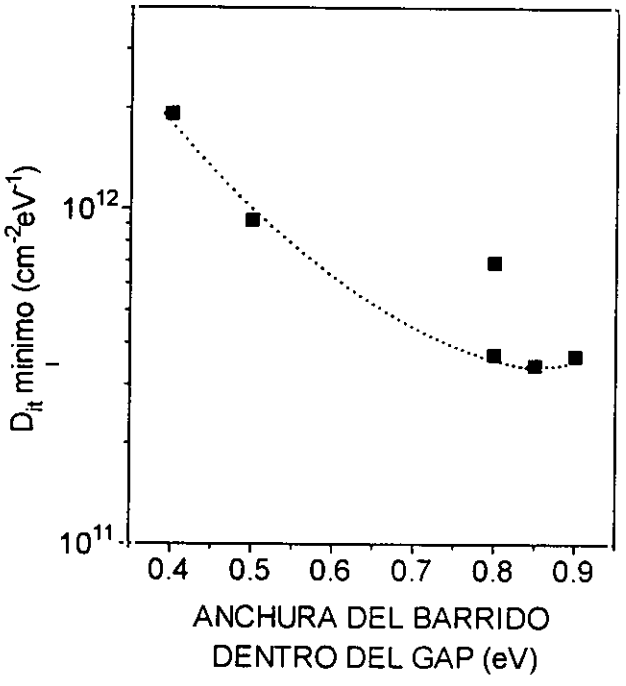



**Figura 6.30**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales ($D_{it}$) obtenido en cada curva de las presentadas en la figura anterior en función de la anchura en energía que dichas curvas barren dentro del gap del semiconductor.

La Figura 6.31 presenta el valor mínimo de la curva de densidad de estados interfaciales en función de la estequiometría **x** del aislante que forma parte de la estructura MIS. En la figura se han incluido las barras de error que afectan a cada valor, obtenidas de la dispersión de los mismos entre los distintos electrodos de una estructura. Para $x \leq 1.41$, el valor del mínimo se puede considerar constante, ó, considerando la diferencia entre los valores obtenidos a $x=0.91$ y $x=1.10$, ligeramente mayor para las láminas con $x<1.38$. Lo que se observa claramente es que cuando la composición de la lámina se hace rica en N ($x>1.41$), la densidad de estados interfaciales sufre un significativo aumento. Para $x \leq 1.41$, los valores de $D_{it}$ obtenidos se encuentran entre los mejores publicados en la literatura, si consideramos que lo normal para la estructura $Al/SiN_x:H/Si$ recocida a 400°C durante 30 min. en $N_2$ es que los valores estén entre los más altos del rango $10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$,[12] y el mínimo valor de los obtenidos en este trabajo es $3x10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$. Sólo se han publicado valores más bajos (entre los más altos del rango $10^{10}cm^{-2}eV^{-1}$) en el caso de emplear un depósito consistente en dos pasos, uno para la preparación de la interfase y otro para el depósito del aislante en sí.[14] Los valores obtenidos en este trabajo, son, por tanto, realmente bajos para la estructura considerada, más aún si tenemos en cuenta la sencillez del procedimiento de limpieza y la del depósito de la lámina.

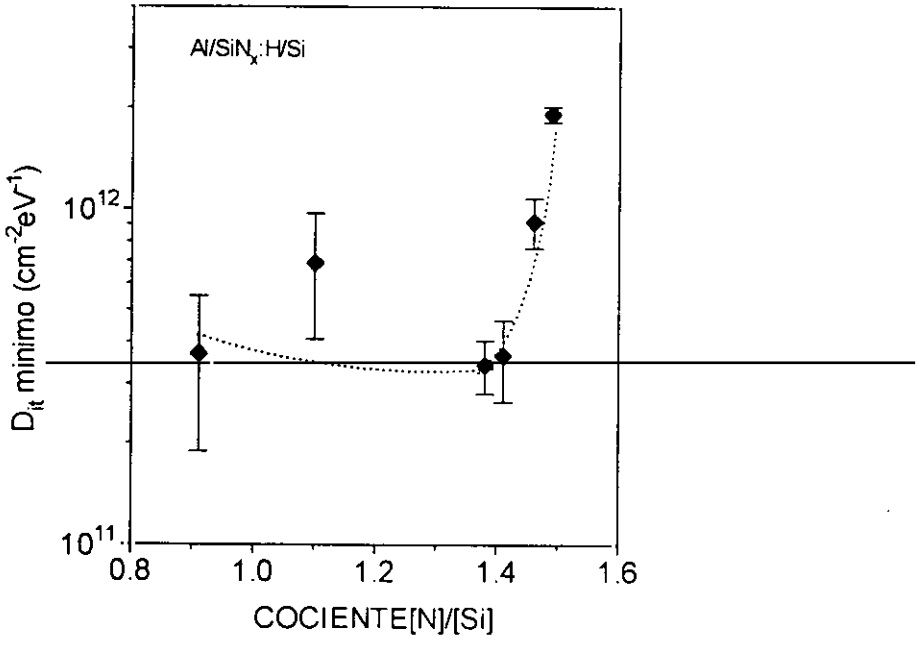



**Figura 6.31**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales en las estructuras $Al/SiN_x:H/Si$ en función de la estequiometría **x** de la lámina de $SiN_x:H$. Se muestra la barra de error que afecta a cada valor como consecuencia de la dispersión provocada por los distintos electrodos medidos en una misma muestra.

En cuanto a la tendencia del mínimo de $D_{it}$ con **x**, es evidente un distinto comportamiento del observado para la carga en el aislante (fig. 6.27), por lo que se puede deducir un diferente origen macroscópico para los estados existentes en la interfase y para las cargas del aislante. Dada la escasa literatura existente sobre la interfase $SiN_X$:H/Si, la identificación de los estados que la forman no es sencilla. En el caso de la interfase $SiO_X$/Si, esta identificación se lleva a cabo fundamentalmente empleando medidas de ESR que se hacen extremadamente tediosas,[50-51] puesto que para que la señal de ESR provenga sólo de la interfase, el espesor de las láminas de $SiO_X$ se va reduciendo sucesivamente por métodos químicos, necesitando, además de un gran número de medidas para poder obtener una señal lo suficientemente intensa (recordar que la señal de ESR es proporcional al espesor de la muestra, como se indicó en el capítulo 3). En el caso del sistema $SiN_X$:H/Si, éste método ha sido empleado solamente sobre sustratos de Si(111),[15] demostrando que el principal defecto existente en tal interfase es similar al del sistema $SiO_X$/Si(111), el defecto conocido en este último como $P_{bo}$, e identificado como un enlace trivalente de Si ($\bullet Si{\equiv}Si_3$). Aunque en el caso del $SiO_X$/Si es sabido que dicho defecto aparece también en la interfase $SiO_X$/Si(100), ésto no ha sido confirmado para el sistema $SiN_X$:H/Si(100).

Por otra parte, un comportamiento similar al obtenido en este trabajo para $D_{it}$ *vs* **x**, pero con los valores desplazados hacia abajo en un orden de magnitud, se observa en los trabajos publicados por Lucovsky *et al.* en interfases aislante/Si empleando como aislante una estructura ONO (óxido-nitruro-óxido) de espesor similar a las láminas de $SiN_X$:H utilizadas en este trabajo.[52-53] Los defectos de esta interfase están determinados por el efecto que en ella provoca la presencia de enlaces N-H provinientes del $SiN_X$:H. Por ello, estos autores estudian los efectos que una nitridación de la superficie de Si, previa al depósito de $SiO_X$, tiene en la densidad de defectos de la interfase $SiO_X$/Si, distinguiendo entre la nitridación efectuada con un plasma de $N_2O$ y la efectuada con un plasma de $NH_3$.[54] Todas las estructuras son sometidas a un paso posterior de recocido posmetalización a 400°C. Estos autores advierten una mayor densidad de estados en la interfase en la estructura con nitridación de $NH_3$ que en aquella efectuada con $N_2O$. La causa la atribuyen a la formación de un defecto en la interfase favorecido por la presencia de enlaces N-H, que en el caso de que el N exista como tal (nitridación con $N_2O$) y no enlazado al H (nitridación con $NH_3$) no aparece. El defecto consiste en un estado metaestable del grupo N-H que, situado cerca de un enlace trivalente de Si existente en la superficie del semiconductor, previamente saturado con un átomo de H, atrapa este H liberando de él al Si. El atrapamiento provoca la formación de un centro amonio sobrecoordinado, energéticamente estable, y la de un enlace colgante de Si, puesto que el Si ha perdido el H que saturaba éste. El punto central del mecanismo son los enlaces establecidos en la red con el H, que, mediante el atrapamiento de

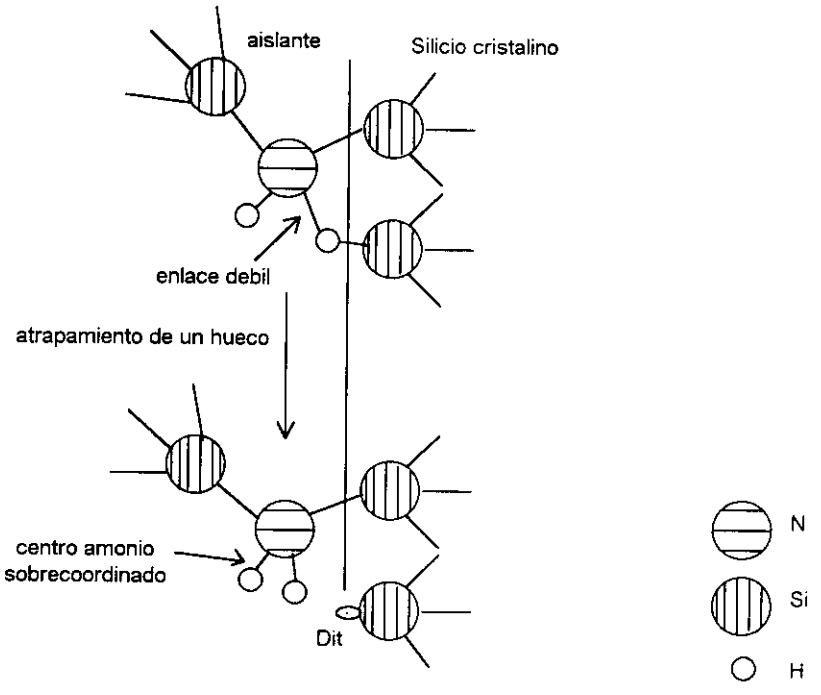



**Figura 6.32**: Mecanismo de formación del defecto originado en la interfase $SiO_X/Si$ debido a la presencia de enlaces N-H en la misma.

un portador, pueden provocar la formación de defectos metaestables. La Figura 6.32 indica graficamente el proceso de formación descrito.

El mecanismo descrito no ocurre en presencia de N, ya que entonces la formación del centro amonio no es esperable. La teoría desarrollada por estos autores explica los resultados obtenidos por los mismos en estructuras ONO/Si, y pensamos que puede aplicarse a los resultados obtenidos en este trabajo para estructuras $SiN_X$:H/Si, ya que, como se advierte, la existencia del centro amonio y del enlace trivalente de Si es independiente de la existencia en el entorno de primeros vecinos de átomos de oxígeno, y sólo viene determinada por los enlaces N-H provinientes de la capa de $SiN_X$:H. Quedaría por confirmar que el defecto correspondiente al enlace trivalente de silicio que existe en la interfase $SiO_X/Si$ también existe en la interfase $SiN_X$:H/Si, lo que es predecible si seguimos la similaritud entre los defectos de ambas interfases antes comentada. Además, la Figura 6.33 presenta los valores mínimos de $D_{it}$ obtenidos en este trabajo para la interfase $SiN_X$:H/Si y los obtenidos por Lucovsky *et al.*[53] para la interfase ONO/Si en función de la densidad de enlaces N-H presente en las láminas de $SiN_X$:H en ambos casos. Los valores de Lucovsky *et al.*, aunque por debajo de los obtenidos en este trabajo, muestran una tendencia similar y comparable a la aquí observada, con un brusco aumento de la densidad de estados interfaciales cuando la densidad de enlaces N-H supera el valor $1.40x10^{22}$ $cm^{-3}$.

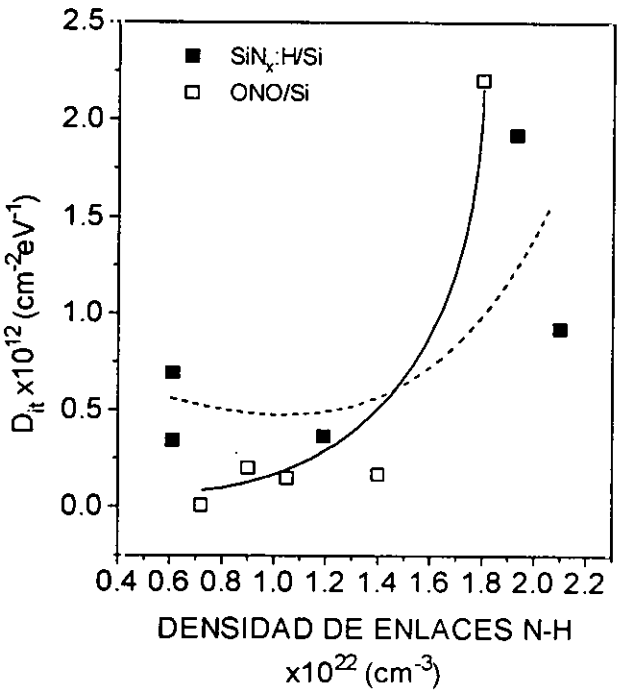



**Figura 6.33**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales frente a la densidad de enlaces N-H en las láminas de $SiN_X$:H que forman parte de las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si fabricadas en este trabajo (símbolos sólidos) y de las Al/ONO/Si fabricadas por Lucovsky *et al* (símbolos vacíos).

Según se puede observar en las figuras 6.31 y 6.33, en las láminas con $x \leq 1.41$, para las que el N sólo se introduce como tal en la estructura, ó los enlaces N-H son poco abundantes, el mínimo de la densidad de estados interfaciales se mantiene constante alrededor de un valor bajo ($\sim 3 \times 10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$) para lo que se conoce en el sistema $SiN_X$:H/Si. Por el contrario, para $x > 1.41$, la densidad de enlaces N-H en la lámina experimenta un aumento brusco, que es acompañado por un aumento también brusco de la densidad de estados interfaciales. Este hecho, y la similaritud entre las curvas presentadas en la figura 6.33 apoya la suposición de que el aumento de la densidad de estados interfaciales en el sistema $SiN_X$:H/Si cuando el cociente [N]/[Si] de la lámina supera el valor estequiométrico está provocado por la introducción de enlaces N-H en la misma, al igual que ocurre con la estructura ONO/Si. El que los valores de la densidad de estados interfaciales en esta estructura estén por debajo de los aquí obtenidos sólo confirma lo ya conocido sobre la mejor calidad de la interfase $SiO_X$/Si que la de $SiN_X$:H/Si.[53] Los resultados presentados, junto con la explicación derivada de los resultados de Lucovsky *et al.*, aportan datos significativos sobre el efecto que los enlaces N-H tienen en la interfase $SiN_X$:H/Si, efecto que es bien distinto del que tienen en el $SiN_X$:H másico, si consideramos los resultados presentados previamente sobre la densidad de enlaces colgantes de silicio y la

carga en el $SiN_x$:H. Así, mientras que la introducción de enlaces N-H en la lámina parece hacer aumentar la densidad de estados en la interfase $SiN_x$:H/Si debido a la creación del centro amonio antes explicado, los mismos enlaces ayudan a rebajar la tensión intrínseca de la red, y a saturar los enlaces colgantes de Si ($\bullet Si{\equiv}N_3$) existentes en el material másico, provocando una disminución de la densidad de carga en el aislante $Q_i$.

Considerando en conjunto los resultados presentados acerca de la caracterización I-V de las estructuras, de las cargas en el aislante, de la histéresis, y de la densidad de estados interfaciales, debemos rebatir la idea mencionada en la introducción de este capítulo atribuida a Parsons, Souk y Batey,[10] que afirmaba que las láminas de $SiN_x$:H ricas en N pueden ser desestimadas para su utilización como aislante de puerta por su contenido de H. De los resultados presentados se puede concluir que no basta con considerar el contenido de H ó la densidad de estados interfaciales, sino que deben tenerse en cuenta distintos parámetros obtenidos de su caracterización para juzgar su posible utilización.

Así, se puede afirmar que, aunque las láminas ricas en N ($x>1.41$) contienen una densidad de cargas en el aislante menor que las láminas con cociente [N]/[Si] próximo al valor estequiométrico (fig. 6.27), estas últimas son preferibles sobre las primeras, puesto que la densidad de estados interfaciales es considerablemente menor (fig. 6.31). De las láminas con $x<1.41$, las más adecuadas para ser utilizadas en dispositivos semiconductores son las de cociente [N]/[Si] más cercano al valor estequiométrico $x=1.33$, dado que su histéresis es menor que aquellas con razón [N]/[Si] inferior (fig. 6.28), y que su resistividad y campo de ruptura dieléctrica son máximos (fig. 6.21), a pesar de que, como la figura 6.27 muestra, la densidad de carga en el aislante es mayor que para las más ricas en Si ($x=0.91$-$1.10$).

Los resultados presentados evidencian que la resistividad y el campo de ruptura son parámetros directamente relacionados con el contenido de H de las láminas, de manera que la clasificación de éstas no se debe efectuar únicamente en base a su cociente [N]/[Si], sino a los enlaces Si-H y N-H que este cociente determina. Así, para las láminas con $x\approx1.33$, no se advierte la presencia de enlaces Si-H, y los N-H se mantienen en una baja densidad (fig. 6.12). Para las láminas con $x<1.33$, la presencia de enlaces Si-H provoca una menor resistividad y una mayor histéresis, mientras que para $x>1.33$, los enlaces N-H provocan también una resistividad menor y una mayor densidad de estados interfaciales, según los últimos resultados que hemos analizado en este capítulo.

Los parámetros a considerar para juzgar la calidad de las láminas se podrían reducir a tres: densidad de estados interfaciales (relacionada con el margen de operación del dispositivo), histéresis (relacionada con la estabilidad del mismo) y contenido de H (relacionado con la resistividad y el campo de ruptura dieléctrico). La Figura 6.34, que representa el producto $\log(D_{it}) \times \Delta V \times [H]$ en función del cociente [N]/[Si] de las láminas,

recoge la figura de mérito en la que se podría traducir la influencia de estos tres parámetros en la calidad de las mismas, siendo $\Delta V$ el valor de la histéresis de las estructuras $Al/SiN_X:H/Si$ y [H] el contenido de hidrógeno. Como se vé, el mínimo de tal producto se obtiene para las láminas con estequiometría más cercana al valor **x**=1.33 (1.38-1.41), siendo superior para valores alejados de éste, bien superiores ó inferiores. El comportamiento que la gráfica presenta resume lo explicado en este párrafo: las láminas más adecuadas para su utilización en dispositivos semiconductores son aquellas con cociente [N]/[Si] más próximo al estequiométrico, puesto que éstas son las que menos hidrógeno contienen, mayor resistivad y campo de ruptura presentan, sufren menor histéresis y su interfase con el silicio está afectada de la menor densidad de estados interfaciales de todas las aquí medidas.

Por último, sólo indicar que la densidad de estados interfaciales obtenida para las estructuras fabricadas con láminas de cociente [N]/[Si] próximo al estequiométrico (~ $3x10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$), con los sencillos procedimientos de limpieza y depósito empleados, permite afirmar que la técnica de depósito ECR-CVD tiene las características adecuadas para la formación con ella de interfases $SiN_X:H/Si$ con la calidad suficiente para aplicaciones en dispositivos semiconductores. El valor de la densidad de estados interfaciales indicado está entre los mejores publicados en la literatura para la interfase $SiN_X:H/Si$ fabricada por técnicas de plasma.

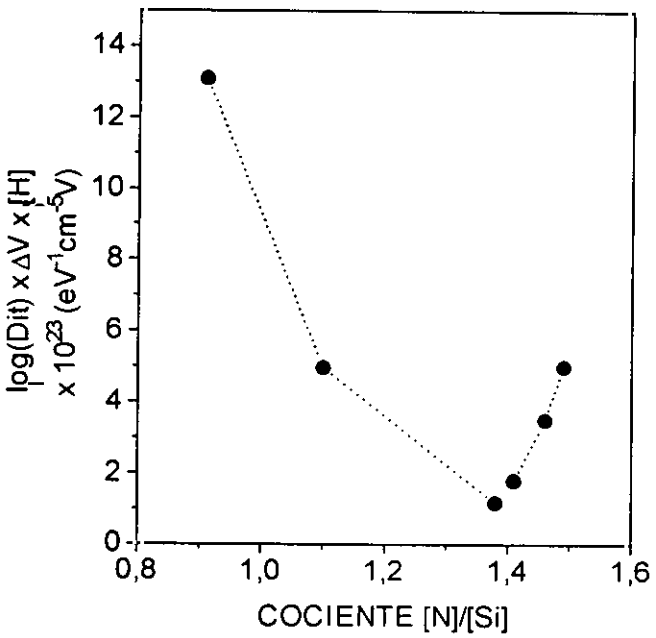



**Figura 6.34**: Producto $\log(D_{it}) \times \Delta V \times [H]$ en función del cociente [N]/[Si] de las láminas de $SiN_X:H$ con las que se han fabricado las estructuras $Al/SiN_X:H/Si$ analizadas en este trabajo.

## 6.4. REFERENCIAS

[1] J. Kapoor, R. S. Bailey y H. J. Stein, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 600 (1983).

[2] W. S. Lau, S. J. Fonash y J. Kanicki, J. Appl. Phys. **66**, 2765 (1989).

[3] J. Robertson, J. Appl. Phys. **54**, 4490 (1983).

[4] J. Robertson y M. Powell, Appl. Phys. Lett. **44**, 415 (1984).

[5] J. Robertson, Phil. Mag. B **69**, 307 (1994).

[6] C. W. Nam, S. I. Woo, Y. T. Kim y S. K. Min, Thin Solid Films **209**, 215 (1992).

[7] Y. Masaki, R. A. G. Gibson y P. G. LeComber, J. Appl. Phys **73**, 5088 (1993).

[8] W. L. Warren, C. H. Seager, J. Kanicki, M. S. Crowder y E. Sigari, J. Appl. Phys. 77, 5730 (1995).

[9] N. Lustig y J. Kanicki, J. Appl. Phys. **65**, 3951 (1989).

[10] G. N. Parsons, J. H. Souk y J. Batey, J. Appl. Phys. **70**, 1553 (1991).

[11] C. W. Wilmsen, Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces, Plenum Press, New York (1985).

[12] S. V. Hattangady, G. G. Fountain, R. A. Rudder y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 570 (1989).

[13] Y. Manabe y T. Mitsuyu, J. Appl. Phys. **66**, 2475 (1989).

[14] J. Ivanco, I. Thurzo y E. Pincik, Appl. Phys. Lett. **65**, 2594 (1994).

[15] A. Stesmans, Semic. Sci. Technol. **4**, 1000 (1989).

[16] MOS Physics and Technology, E. H. Nicollian y J. R. Brews, John Wiley & Sons, New York 1982

[17] S. K. Ghandi, VLSI Fabrication Principles, cap. 8, 2ª ed., John Wiley & Sons, New York 1994.

[18] T. T. Chau, S. R. Mejia y K. C. Kao, Electron. Lett. **25**, 1088 (1989).

[19] T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehl y G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. **60**, 434 (1992).

[20] T. Yasuda, Y. Ma, Y. L. Chen, G. Lucovsky y D. Maher, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 945 (1993).

[21] J. G. Huang, R. J. Jaccodine y D. R. Young, J. Appl. Phys. **75**, 2564 (1994).

[22] W. R. Knolle y J. W. Osenbach, J. App. Phys. **58**, 1248 (1985).

[23] R. C. Budhani, S. Prakash, H. J. Doerr y R. F. Bunshah, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1644 (1987).

[24] M. Maeda y Y. Arita, J. Appl. Phys. **53**, 6852 (1982).

[25] C. H. Ling, C. Y. Kwok y K. Prasad, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1874 (1987).

[26] L. G. Meiners, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 655 (1982).

[27] S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu y Y. Kurata, Phil. Mag. B **56**, 633 (1987).

[28] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C: Habrard, J. C. Bruyere, S. Poulin y S. C. Gujrathi, Phys. Rev. B **38**, 8171 (1988).

[29] A. D. Stewart y D. I. Jones, Phil. Mag. B **57**, 431 (1988).

[30] D. V. Tsu, G. Lucovsky y M. J. Mantini, Phys. Rev. B **33**, 7029 (1986).

[31] T. Hirao, T. Kamada, M. Kitagawa, K. Setsune, K. Wasa, A. Matsuda y K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 528 (1988).

[32] T. Makino y M. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1300 (1986).

[33] T. V. Herak, T. T. Chau, D. J: Thomson, S. R: Mejia, D. A. Buchanan y K. C. Kao, J. Appl. Phys. **65**, 2457 (1989).

[34] A. K. Sinha y T. E. Smith, J. Appl. Phys. **49**, 2756 (1978).

[35] R. Coelho, Physics of Dielectrics, Elsevier Publications, Amsterdam 1979.

[36] J. M. Albella y J. M. Martinez-Duart, Fisica de Dieléctricos, cap. 8, Ed. Marcombo, Barcelona 1984.

[37] Y.-C. Jeon, H.-Y. Lee y S.-K. Joo, J. Appl. Phys. **75**, 979 (1994).

[38] T. A. Brooks y D. W. Hess, J. Electrochem. Soc. **135**, 3086 (1988).

[39] H. Dun, P. Pan, F. R. White y R. W. Douse, J. Electrochem. Soc. **128**, 1555 (1981).

[40] L. Zazzera y J. F. Evans, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 934 (1993).

[41] D. R. Lee, G. Lucovsky, M. S. Denker y C. Magee, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1671 (1995).

[42] Y. Ma, T. Yasuda y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 952 (1993).

[43] Y.Ma, T. Yasuda y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1533 (1993).

[44] C. W. Nam, S. I. Woo, Y. T. Kim y S.-K. Min, Thin Solid Films **209**, 215 (1992).

[45] R. S. Baley y V. J. Kapoor, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 484 (1982).

[46] Y. Hsia y K. L. Ngai, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 245 (1980).

[47] M. J. Powell, C. v.. Berkel y J. R. Hughes, Appl. Phys. Lett. **54**, 1323 (1989).

[48] S. S. Kim, D. J. Stephens, G. Lucovsky, G. G. Fountain y R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2039 (1990).

[49] T. Yasuda, Y. Ma, L. Chen, G. Lucovsky y D. Maher, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 945 (1993).

[50] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal y R. R. Razouk, J. Appl. Phys. **50**, 5847 (1979).

[51] E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, M.-E. Rueckel, P. J. Caplan, N. M. Johnson y D. K. Biegelsen, J. Appl. Phys. **56**, 2844 (1984).

[52] Y. Ma, T. Yasuda y G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1533 (1993).

[53] Y. Ma, T. Yasuda y G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. **64**, 2226 (1994).

[54] Z. Ying, G. Lucovsky y J. L. Whitten, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1613 (1995).

# CAPÍTULO 7

# *ESTRUCTURAS MIS SOBRE InP*

# 7.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la tecnología de un dispositivo tan importante en semiconductores III-V como el MISFET necesita de un aislante de puerta que sea altamente resistivo, mecánicamente fuerte, eléctricamente estable, y, en especial, que dé lugar a una interfase con el semiconductor de baja densidad de estados, como en el caso de los MOSFET. Sin embargo, contrariamente al caso del sistema $SiO_2/Si$ obtenido por oxidación térmica del Si, ninguno de los óxidos nativos crecidos sobre semiconductores III-V ha sido capaz de demostrar estas características. Así, ha sido necesaria la utilización de aislantes depositados, con, además, fuertes requerimientos sobre los sistemas de depósito empleados, dada la necesidad de una baja temperatura de depósito por la alta presión de vapor de los materiales del grupo V. Debido a ésto, el sistema aislante-semiconductor III-V tiene problemas inherentes dados tanto por los problemas en el aislante propios de los métodos de depósito por plasma (en comparación con los de crecimiento), como por los derivados de una interfase heteromórfica en su naturaleza.[1]

Hasta la fecha, sólo los semiconductores compuestos basados en In han demostrado la posiblidad de acumular electrones en su superficie.[1,2] Así, el InP y el InGaAs son los principales materiales de interés para aplicaciones MISFET, habiendo alcanzado un mayor grado de desarrollo aquellos basados en InP. Aunque la primera estructura MIS sobre InP hizo su aparición hace aproximadamente dos décadas, con una densidad de estados interfaciales en el orden de $10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$,[3] un problema importante que limita la aplicación industrial de este tipo de dispositivos es la deriva de la corriente de drenador con el tiempo bajo la aplicación de una tensión a la puerta.[4,5,6] El origen de esta deriva ha sido atribuido al atrapamiento de los portadores en los estados eléctricamente activos de la interfase aislante-semiconductor, por lo que el óptimo funcionamiento de estos dispositivos requiere interfases "pasivas" y "limpias", es decir, eléctricamente estables y con el menor número posible de estados en ellas.

Tres han sido los principales métodos de pasivado de la superficie utilizados con tal propósito: depósito del aislante bajo una sobrepresión de P,[4] tratamiento térmico de la superficie con una sobrepresión de As previo al depósito,[7] y estabilización química de la misma por sulfurización,[8,9,10] con soluciones del tipo $(NH_4)S_X$ utilizadas antes del depósito del aislante. De los tres, son los dos primeros los que han dado mejores resultados, puesto que la sulfurización de la superficie provoca todavía dispositivos eléctricamente inestables. A pesar de ello, del tratamiento que menos resultados se pueden encontrar es del depósito bajo presión de P, al haber sido poco utilizado con respecto a los dos restantes debido a las complicaciones experimentales que supone su uso, que obliga a introducir una fuente de P dentro del sistema de depósito y un elemento calefactor para la misma. Los tratamientos

con sobrepresión de As se han realizado, normalmente, en un sistema de MBE al que se acopla el sistema de depósito.

Por otra parte, también se considera un excelente método de pasivado el dividir el proceso del depósito del aislante en dos secuencias, una primera que permita la formación controlada de la interfase y una segunda consistente en el depósito en sí del mismo.[6,11,12] Este método de pasivado está basado en el modelo más aceptado actualmente para explicar la interfase aislante-semiconductor III-V, debido a Hasegawa *et al.*, y conocido como *Estados en el Gap Inducidos por el Desorden* (DIGS), que atribuye los estados en la interfase a una región desordenada entre aislante y semiconductor formada por dos zonas, una próxima al semiconductor y otra al aislante, consecuencia directa de la unión entre dos materiales con distintas configuraciones de enlace.[13-14-15] La Figura 7.1 muestra un esquema de la interfase según dicho modelo. La región A es una región cristalina con variaciones aleatorias de longitud de enlaces y ángulos pero con orden a largo alcance. La región B es una región que va aumentando su carácter amorfo a medida que se aleja del semiconductor y se acerca al aislante y que actúa como región de transición entre ambos.[15]

La Figura 7.2 presenta la distribución energética de estados de defectos en el gap del semiconductor según establecen los modelos anteriores en el tiempo al DIGS.[16] Estos modelos aceptan que los defectos en la interfase están formados por estados localizados que coexisten con un contínuo de los mismos (dependiendo del grado de desorden), los cuales provocan la forma de U característica (al igual que en silicio) de la distribución energética de estados dentro del gap del semiconductor.[13,16] Estos modelos se basan en las posiciones dentro del gap a las que el nivel de Fermi se bloquea, lo cual en InP ocurre en aquellos valores correspondientes a vacantes de P, $V_P$ (~0.50 eV de la banda de conducción) y a un exceso de In (~0.10 eV de la banda de conducción).[13,16,17]

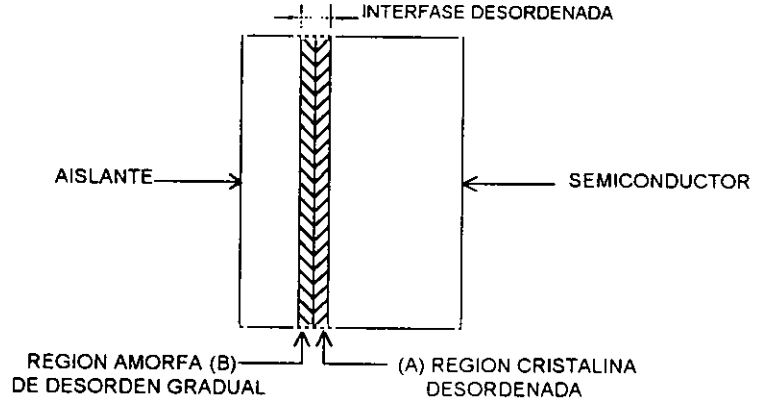



**Figura 7.1**: Esquema de la interfase según el modelo DIGS de Hasegawa *et al.*[15]

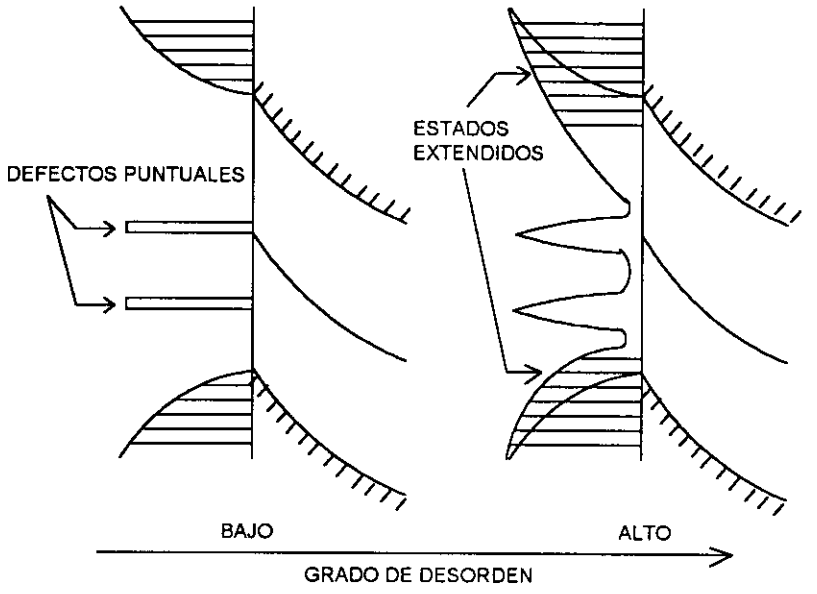



**Figura 7.2**: Distribución energética de estados en el gap del semiconductor según el modelo de interfase basado en la existencia de estados localizados discretos dentro del gap (grado de desorden bajo).[13]

La Figura 7.3 presenta la distribución energética de estados de defectos en el gap del semiconductor según el modelo DIGS. Este modelo supone que los defectos en la interfase

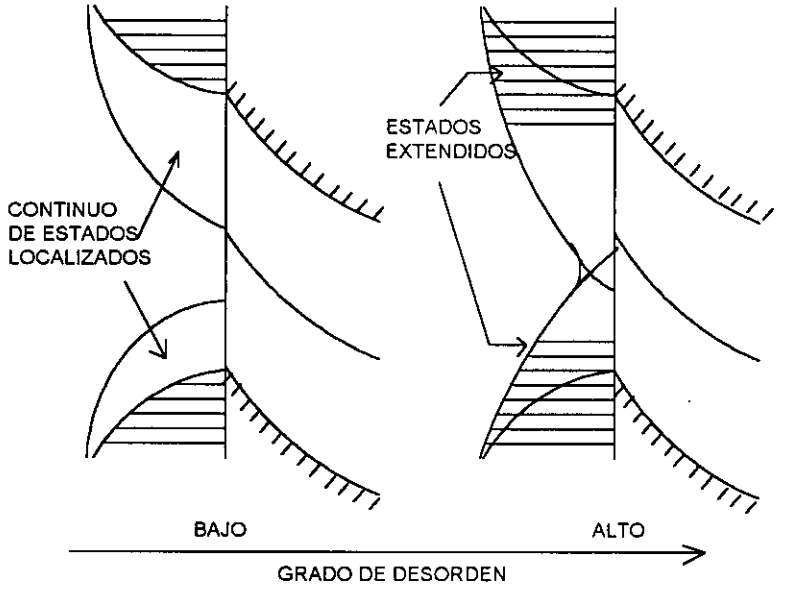



**Figura 7.3**: Distribución energética de estados en el gap del semiconductor según el modelo DIGS, basado en la existencia de un contínuo de estados localizados dentro del gap (grado de desorden bajo) y en la aparición de estados extendidos (cuando el grado de desorden es alto) que provocan la forma de U de la distribución energética de estados interfaciales. Al grado de desorden alto corresponden estructuras tipo MIS y barreras Schottky.[13]

están formados por un contínuo de estados localizados distribuidos espacialmente dentro del gap del semiconductor, consecuencia directa del desorden inducido por la unión de dos materiales de distinta naturaleza. Cuando el grado de desorden es alto, existe además una región de estados extendidos situada cerca de los bordes de las bandas de valencia y de conducción. La forma de **U** de la distribución es consecuencia directa de ambos tipos de estados.[13]

El desorden está provocado por la existencia de defectos puntuales tales como vacantes de P (extensión natural del modelo anterior) y por una distribución aleatoria de longitudes de enlace y ángulos en la región de transición (desorden posicional). Al desorden posicional contribuyen de manera distinta cada una de las redes del semiconductor (cationes y aniones), haciendo que la contribución dominante se produzca bien cerca de la banda de valencia ó bien de la de conducción. Esto explica que el mínimo de la **U** no esté situado en la mitad del gap del semiconductor, sino donde se produce la neutralidad de carga entre ambas redes, aproximadamente a 0.35 eV de la banda de conducción.

En la técnica de pasivado basada en el modelo DIGS, el primer paso consistente en la formación controlada de la interfase está dirigido a favorecer una continuidad de enlaces entre semiconductor y aislante, que relaje gradualmente las tensiones de largo alcance propias del primero y ausentes en el segundo, para de esta manera disminuir el desorden total. Por supuesto, el tipo de tratamiento utilizado en este paso viene determinado por la naturaleza del aislante que le sigue. Para ambas secuencias de formación (la de la interfase y la del depósito del aislante), es necesario el empleo de técnicas de plasma poco dañinas, que eviten una degradación de la superficie y de la interfase.

Hasta hace poco tiempo, esta técnica de pasivado basada en el control de la interfase se ha combinado con los métodos húmedos de pasivado de la superficie antes comentados, de manera que el tratamiento inicial de la superficie del InP con As ó $(NH_4)S_X$ es seguido por una etapa de formación de la interfase y luego, por el depósito del aislante,[6,12,18] entre los cuales cabe citar como más empleados el $SiO_X$[18,19,20,21] y el $Al_2O_3$[6,7,22]. Empleando tales métodos y los aislantes citados, se han conseguido interfases con densidades de estados en el orden de $10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$, con una distribución energética dentro del gap del semiconductor que se extiende en 0.6 eV en la mitad superior del mismo. Tal densidad aumenta al rango de $10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ en el caso del $Al_2O_3$ cuando el paso previo de control de la interfase no se utiliza.[7,22] Los pocos trabajos existentes sobre la interfase $SiN_X$:H/InP muestran que esta densidad se encuentra en el orden de $10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ tanto empleando como no un tratamiento de pasivado y una capa de control de la interfase.[10,12]

Por otra parte, hay que tener en cuenta que cualquiera de los resultados mencionados, así como los restantes que se citan en este capítulo, se obtienen tras un adecuado tratamiento de recocido posmetalización, puesto que, siguiendo el modelo DIGS,

el recocido permite recuperar parcialmente en la interfase el orden cristalino del semiconductor, disminuyendo así la densidad de estados en ella.[2]

Como ya comentamos en el capítulo 1 de esta tesis, la aparición hace escasos años del método de plasma ECR abrió nuevas expectativas para su utilización como método de depósito de aislantes sobre semiconductores III-V, entre ellos el InP. Dos características fundamentales la hacen beneficiosa en tal objeto. En primer lugar, la alta activación del plasma, que permite depositar láminas de excelentes propiedades (estructurales, ópticas y eléctricas) a baja temperatura (200°C), como ya se ha demostrado en este trabajo (cap. 5-6). En segundo lugar, la baja energía de las especies ionizadas del plasma, favorecida por el alejamiento de la zona de depósito de la región de generación del plasma.

La primera la hace ideal para su empleo sobre InP, puesto que, aunque la temperatura de evaporación incontrolada de este compuesto se encuentra en torno a 375°C, distintos resultados aparecidos en la literatura han demostrado que para su utilización en dispositivos MISFET es conveniente una temperatura de depósito que no supere los 200°C, debido a las mayores exigencias sobre el estado de la superficie en estos dispositivos respecto a cualquiera de sus restantes aplicaciones.[20,23] La segunda característica mencionada la capacita como una de las técnicas menos dañinas y, por tanto, más beneficiosas sobre semiconductores III-V, pudiéndose emplear directamente como método de pasivado de la superficie que puede preservar la estequiometría del semiconductor y el estado de su superficie.[2,18,19,21]

Dos han sido los principales sistemas aislante/InP con ella estudiados, el $SiO_X$/InP[18,19,21] y el $SiN_X$:H/InP.[10,24] Del primero, Hollinger *et al.* han obtenido excelentes resultados empleando la técnica de control de la interfase, utilizando para ello una oxidación por ECR de la superficie del InP previa al depósito del $SiO_X$, también por ECR-CVD, todo ello en la misma cámara de proceso (temperatura del sustrato: 200°C).[18] Del segundo, los únicos resultados aparecidos hasta el momento se deben a Kapila y Maltroba, quienes emplean una pasivación de la superficie basada en la sulfurización del InP con distintas soluciones de azufre realizada ex-situ, seguida de un depósito directo de $SiN_X$:H por ECR-CVD a 200°C.[10,24]

Los resultados del mínimo de la densidad de estados interfaciales así obtenido para el sistema $SiO_X$/InP están en el rango de $10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$, y de $10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ para el $SiN_X$:H/InP, con una distribución energética de los estados interfaciales dentro del gap que abarca un rango de 0.40 eV en ambos casos. Aunque los resultados sobre el sistema $SiN_X$:H/InP así formado son comparables a los existentes en la literatura con otras técnicas de plasma,[1,12] mostrando la validez del plasma ECR, el paso de sulfurización impide evaluar de forma explícita la capacidad de pasivado del método ECR-CVD, obviando con ello uno de los elementos más importantes en su estudio.

Los resultados incluidos en este capítulo intentan ofrecer datos que clarifiquen tal capacidad de la técnica de depósito ECR-CVD. Así, este capítulo está centrado en el análisis de la densidad y distribución energética de estados interfaciales del sistema $Al/SiN_X:H/InP$, formado éste por depósito directo de $SiN_X:H$ sobre InP mediante la técnica de plasma ECR-CVD. Por depósito directo entendemos que éste no viene precedido de ningún tratamiento in-situ de la superficie del semiconductor con el plasma previo al depósito del $SiN_X:H$, de manera que no hay una etapa de formación previa de la interfase.

El capítulo se divide en dos apartados. El primero se ocupa de diferentes aspectos de medida y análisis de las curvas C-V que deben tomarse en consideración a la hora de estudiar la densidad de estados interfaciales en sistemas aislante-semiconductor III-V, así como del efecto sobre ella de distintas temperaturas del recocido posmetalización.

En el segundo apartado, se analiza la densidad de estados interfaciales en función de la estequiometría del $SiN_X:H$ empleado en la formación de la estructura $Al/SiN_X:H/InP$. En ambos, también se ofrecen datos sobre la histéresis de las curvas C-V medidas a 1 MHz.

## 7.2 MEDIDA Y ANÁLISIS DE CARACTERISTICAS C-V EN EL SISTEMA $Al/SiN_X:H/InP$

### 7.2.1 Influencia del margen de barrido de las curvas C-V

Las Figuras 7.4(a)-(b) presentan las curvas C-V cuasiestáticas y a 1 MHz de una misma estructura $Al/SiN_X:H/InP$ medida en dos márgenes de barrido distintos: de +2.5V a -5V en la figura 7.2(a), y de +5V a -5V en la figura 7.2(b). La curva a 1 MHz es practicamente igual en ambas, con la diferencia de que la curva tomada en el barrido más estrecho, por ello mismo, no llega a la acumulación. Las dos alcanzan el mismo valor para la capacidad mínima medida, y en ambas se observa una zona perfectamente plana en inversión. La planaritud de esta zona es sinónimo de ausencia de daño en la interfase que provoque un tiempo de vida demasiado largo para los minoritarios, lo que resultaría en vaciamiento profundo de la estructura.[19,25] Las principales diferencias se advierten en la curva cuasiestática, que, como se vé, es sensiblemente más profunda para el barrido en el margen de tensiones más estrecho. En cuanto a la histéresis, la diferencia observada entre los valores obtenidos para cada una de las curvas se encuentra dentro de la dispersión encontrada para esta magnitud entre las distintas estructuras. La dispersión, tanto para los valores de la histéresis como para los de $D_{it}$, se ha calculado entre los resultados obtenidos en los distintos electrodos medidos en una misma estructura.

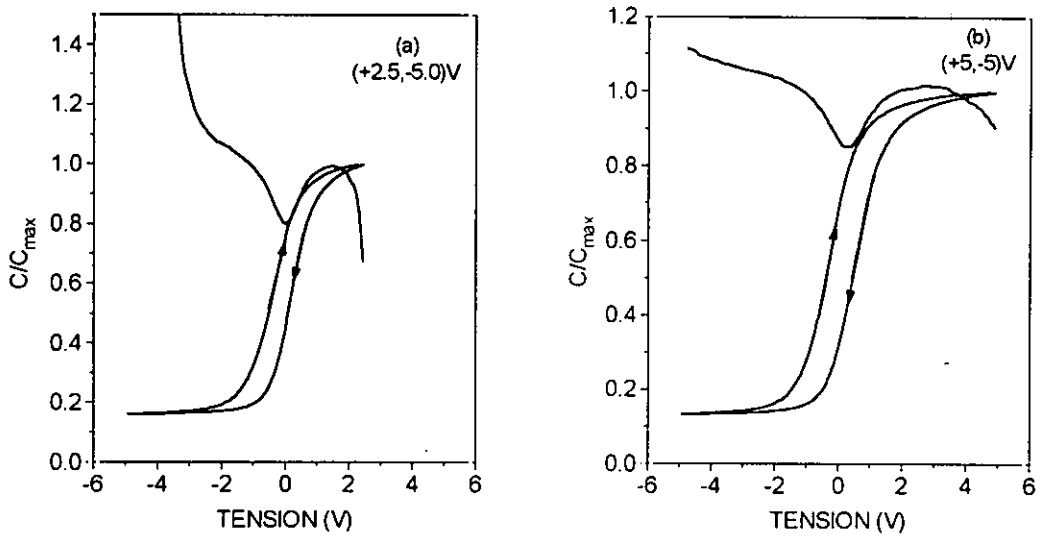



**Figura 7.4**: Curvas cuasiestáticas y a 1 MHz de una estructura $Al/SiN_X$:H/InP medida en dos electrodos diferentes barriendo en uno de ellos la tensión desde +2.5V a -5V (a) y, en otro, desde +5V a -5V (b). Los barridos se han efectuado a 100 mV/s.

Las diferencias observadas en la curva cuasiestática se reflejan en la densidad de estados interfaciales calculada a partir de cada pareja de medidas C-V.

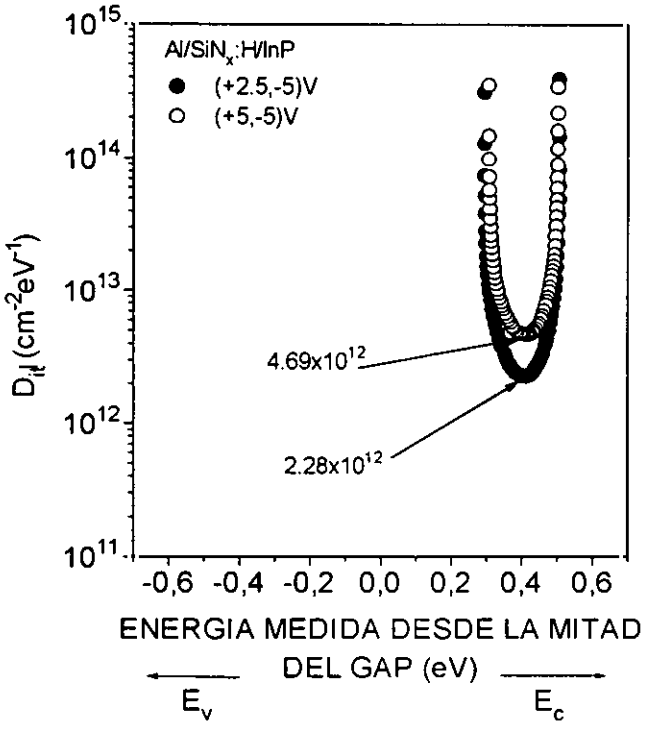



**Figura 7.5**: Distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del semiconductor calculada a partir de las medidas C-V presentadas en la figura 7.6.

La Figura 7.5 presenta la distribución energética de dichos estados dentro del gap del semiconductor para ambas parejas de curvas, que en los dos casos adquiere forma de U, tal y como predice la teoría DIGS para todos los sistemas aislante/semiconductor III-V, como ya hemos explicado. Claramente se advierte que la curva obtenida de la medida C-V en el intervalo (+2.5,-5)V tiene un mínimo más pequeño que la calculada a partir de la medida en el intervalo (+5,-5)V, aunque el margen de energías dentro del gap en el que ambas curvas se extienden es el mismo. Aunque la diferencia en el valor mínimo de las dos distribuciones es pequeña, ésta debe ser tenida en cuenta a la hora de comparar los resultados obtenidos sobre distintas estructuras, puesto que no es difícil que éstos difieran en cantidades dentro de dicho orden, como veremos en el siguiente apartado de este capítulo.

Se puede desechar la idea de que las diferencias observadas entre ambas curvas estén causadas por el comportamiento eléctrico del $SiN_X$:H, puesto que estas diferencias no se han observado en el sistema $SiN_X$:H/Si fabricado y analizado en condiciones idénticas, tal y como se apuntó en el capítulo anterior. Además, la influencia que el margen de tensiones empleado en el barrido C-V tiene sobre las curvas y sobre la densidad de estados interfaciales aquí apreciada está de acuerdo con las observaciones al respecto que expresan los grupos de Plais *et al.*[26] y Hattori y Tori[27] sobre la medida C-V de los sistemas $SiO_X$/InP e $InP_XO_Y$/InP, respectivamente. De hecho, estos autores observan una menor densidad de estados interfaciales cuanto menor es el margen de tensiones empleado en el barrido y menor es la velocidad de barrido empleada en la medida.[26] Aunque los márgenes de tensiones adecuados son propios de cada estructura, ya que dependen de su procedimiento de fabricación, y los resultados son comparables cuando los elegidos son los adecuados, 100 mV/s, que es la empleada en este trabajo, se encuentra entre las normalmente empleadas en la literatura.[12,19,2829] La velocidad de barrido, además, afecta especialmente a la histéresis de la curva C-V, siendo ésta mayor cuanto menor es la primera.[27] Es por ésto que no suelen ser resultados muy fiables los que presentan curvas C-V con histéresis pequeñas medidas a una velocidad superior a la indicada.

La influencia tanto de los márgenes de tensión como de la velocidad de barrido empleados para la medida C-V es atribuible, por tanto, al carácter de la interfase aislante/InP, y es explicada según el modelo DIGS por la distribución espacial de los estados de trampas a lo largo de la región interfacial entre semiconductor y aislante.[15] El atrapamiento de los electrones en las trampas de la interfase aumenta según lo hace el número de electrones (proporcional a los márgenes de barrido) y el tiempo (inversamente proporcional a la velocidad de barrido).[15,26] Los electrones atrapados en la interfase crean una zona de carga espacial en el aislante que afecta al potencial en la superficie del semiconductor y, por tanto, a la medida C-V. El que tales efectos no se observen en la

interfase aislante/Si se debe a que tanto el grado de desorden como la anchura espacial sobre la que éste se extiende son menores en ella. En concreto, esta anchura puede ser decenas de anstromgs en el caso del sistema aislante/InP y sólo de alguna monocapa en el caso del sistema aislante/Si.[13]

Las precauciones que hay que tomar, por tanto, para analizar las curvas C-V medidas en estructuras aislante/InP (y, en general, aislante/semiconductor III-V) son extremas, y probablemente sean la causa de la enorme dispersión de datos existente en la literatura sobre los mismos. Aunque el modelo DIGS demuestra que los problemas mencionados son máximos en el caso de que los cálculos de $D_{it}$ se hagan siguiendo el método de Terman,[13] en el que existe una gran incertidumbre en la determinación del valor del potencial superficial, éstos también se encuentran en los restantes métodos de análisis empleados, como hemos visto, aunque en menor medida. Los errores en el cálculo de $D_{it}$ del sistema aislante/InP según el método de Terman pueden llegar a ofrecer valores un orden de magnitud por debajo de los de otros métodos,[8,12,24,27,30] y también valores de la anchura de su distribución energética dentro del gap poco fiables (existen resultados asegurando que el nivel de Fermi se mueve 1 eV dentro del gap, cuando ésto es difícil de aceptar si consideramos las posiciones de bloqueo natural del nivel de Fermi dentro del gap del InP, indicadas en la introducción, y el alto grado de desorden existente en la interfase según la teoría DIGS).[13,17]

Esta consideración es importante a la hora de comparar distintos resultados de la literatura, y tanto los resultados ofrecidos en la introducción de este capítulo, como los que luego se utilizan para comparar con los obtenidos en este trabajo, están calculados a partir del método de alta y baja frecuencia ó alguno equivalente, a partir de medidas en márgenes de tensión y con velocidades de barrido adecuados. Por lo explicado, todos los resultados que se presentan en lo restante del capítulo se han obtenido en barridos efectuados en el rango (+5,-5)V a una velocidad de 100 mV/s. Como ya se indicó en el capítulo 3, tales márgenes de tensión no se han aumentado porque, en tensiones negativas, la curva ya se ha hecho lo suficientemente plana como para considerar haber alcanzado la inversión, y, en tensiones positivas, hay estructuras que conducen demasiado por encima de +5V.

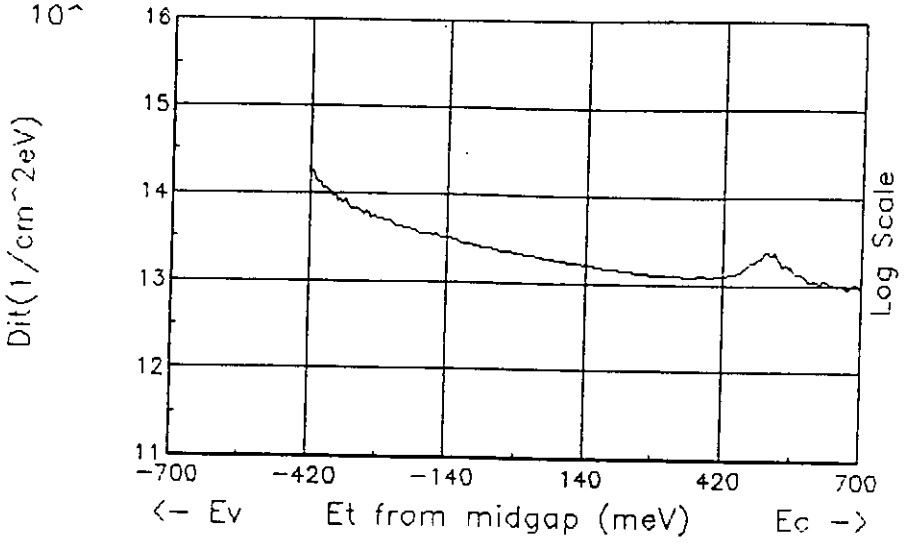
## 7.2.2 Influencia de la limpieza del sustrato

Como se indicó en el capítulo 2, la única limpieza a la que la superficie del InP es sometida en este trabajo antes del depósito del $SiN_X$:H es una limpieza química ex-situ previa a su introducción en la cámara de depósito, que trata de eliminar lo más posible el óxido nativo, y facilita la obtención de una superficie no dañada, contribuyendo a la estabilidad eléctrica de la misma. Dicha limpieza consta de dos pasos. En el primero, el

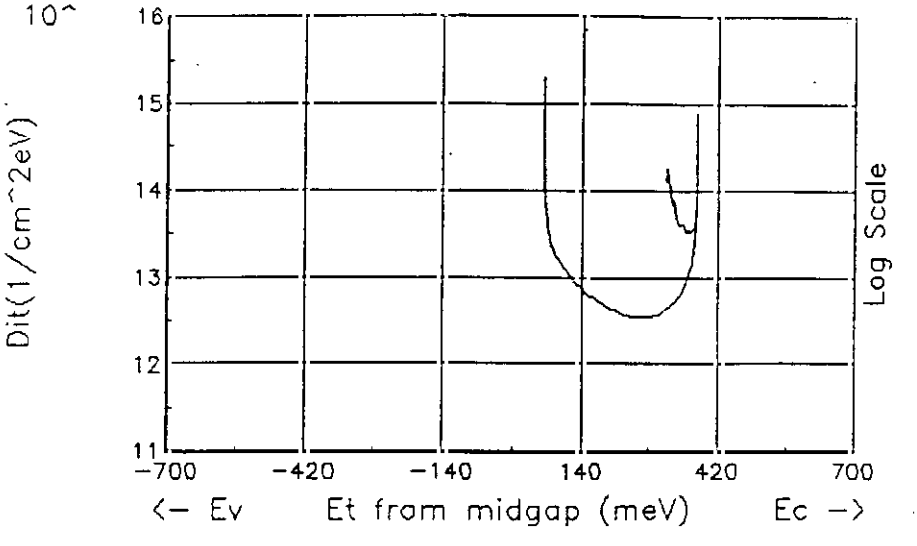
sustrato se sumerge en una solución de $HIO_3$ que actúa como decapante de la parte más superficial del InP, eliminando así la zona de la superficie dañada mecánicamente en su manipulación ó contaminada por el ambiente. Este paso es empleado por algunos autores[31] y es similar al realizado por otros con disoluciones de bromo-metanol.[32-33] El segundo paso consiste en la eliminación del óxido nativo de la superficie con HF, y todos los autores coinciden en lo adecuado de su utilización como paso final de limpieza del InP.[21,32,33] De entre todos los ácidos, el HF ha demostrado ser el que de forma más efectiva elimina el óxido nativo del InP,[32] además de actuar como un paso elemental de pasivado para la obtención de una superficie eléctricamente estable mediante la acción de los iones $H^+$.[32,33,34]

Como demostración del efecto de la limpieza previa, las Figuras 7.6(a)-(b) presentan la distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del semiconductor calculada para dos estructuras de idéntica fabricación pero que se distinguen en el tipo de limpieza química empleada. En la figura 7.6(a), la superficie del InP ha sido sometida únicamente al segundo paso, es decir, a la limpieza con HF. En la figura 7.6(b), la superficie ha sido sometida a la limpieza habitual, consistente en la utilización de los dos pasos antes descritos. Como se observa, la diferencia entre ambas es drástica. Además de que la densidad de estados interfaciales es mayor en casi un orden de magnitud en la limpiada únicamente con HF, ésta no tiene la típica forma de **U** que, sin embargo, es perfectamente observable en la figura 7.6(b).

La diferencia se puede explicar atendiendo al modelo DIGS antes explicado. Como se puede observar en la figura 7.3 presentada anteriormente, aunque la distribución energética de estados en el gap siempre tiene forma de **U**, esta forma depende del grado de desorden existente en la región interfacial (comparar las dos gráficas de la figura), puesto que la densidad de los estados situados cerca de las bandas que la provocan dependerá de tal grado de desorden. Cuanto mayor sea éste, mayor será la densidad de los mismos, lo que provocará una distribución en forma de **U** de curvatura muy poco pronunciada. Cuando la densidad de estados sea excesivamente alta, la curva puede aparecer prácticamente plana, tal y como ocurre en la distribución aquí medida resultante de la muestra tratada únicamente con HF (figura 7.6(a)). Los resultados demuestran que el tratamiento adicional con $HIO_3$ reduce el grado de desorden y, por tanto, la densidad de estados interfaciales, de manera que todos los resultados que se presentan en el resto del capítulo han sido obtenidos empleando el procedimiento de limpieza consistente en dos pasos antes explicado.




(a) HF 10%




(b) $HIO_3$ 10% en peso + HF 10 %

**Figura 7.6**: Distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del semiconductor para dos estructuras Al/$SiN_X$:H/InP que se distinguen en la limpieza química practicada al InP. (a) Inmersión en HF, (b) Inmersión en $HIO_3$ seguida de inmersión en HF.

## 7.2.3. Influencia de la temperatura del recocido posmetalización

El efecto que la temperatura del recocido posmetalización de la estructura Al/$SiN_X$:H/InP tiene sobre la densidad de estados interfaciales se ha estudiado sometiendo a

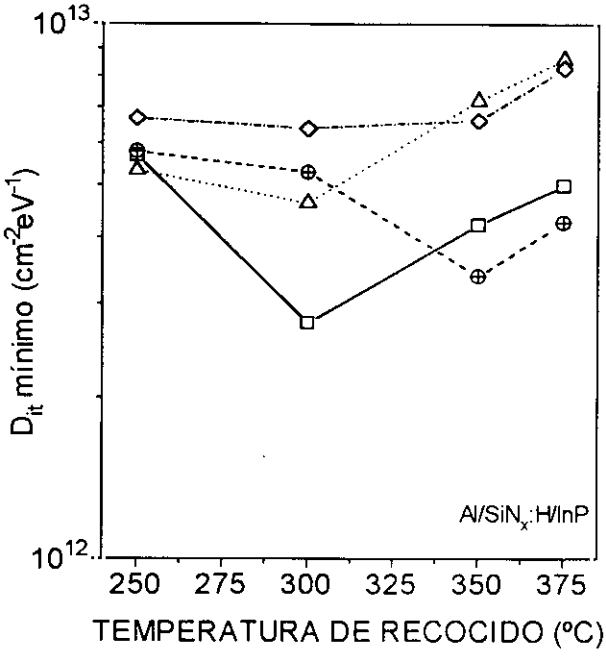



**Figura 7.7**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales calculada para distintas estructuras Al/$SiN_X$:H/InP frente a la temperatura del recocido posmetalización al que han sido sometidas. Las distintas estructuras difieren en la relación $N_2/SiH_4$ empleada para el depósito del $SiN_X$:H.

las diferentes estructuras fabricadas a cuatro recocidos distintos a temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C y 375°C. El tiempo del tratamiento ha sido en todos los casos de 20 min, y la atmósfera empleada, forming. La Figura 7.7 presenta el valor mínimo de las distribuciones energéticas de la densidad de estados interfaciales calculadas para distintas estructuras frente a la temperatura de recocido empleada.

Como se puede ver, la temperatura más indicada para el recocido parece ser 300°C (entre 300 y 350°C, aproximadamente), puesto que temperaturas por encima y por debajo provocan mayor densidad de estados interfaciales. Esta temperatura, óptima según parece de los resultados presentados para la reducción de los estados en la interfase, coincide con la normalmente empleada en la literatura para los recocidos de la estructura aislante/semiconductor III-V.[4,7,19,35] Es fácil suponer que temperaturas inferiores conducen a una imperfecta recuperación del orden cristalino que el tratamiento de recocido pretende, y que el grado de orden que este tratamiento restablece llega a ser óptimo cuando la temperatura alcanza los 300°C. Por otra parte, las temperaturas por encima de 350°C se encuentran cerca de la temperatura de evaporación incontrolada del compuesto (375°C), y la mayor densidad de estados interfaciales obtenida cuando el recocido se efectúa a estas temperaturas se podría atribuir a pérdida de P en la interfase.

Aunque ésto supondría atribuir a los estados interfaciales un origen discreto relacionado con vacantes de P, en principio distinto de la distribución contínua predicha por el DIGS, su existencia no es contradictoria con tal modelo,[6] puesto que todos los defectos de tipo discreto (vacantes, defectos antisitio, enlaces colgantes) contribuyen, como ya hemos comentado, al desorden. El tiempo de recocido que aparece en los trabajos publicados sobre el tema suele estar alrededor de 30 min.,[4,12,35] y aunque normalmente se acepta que un tiempo mayor provoca un deterioro de las propiedades de la interfase,[36] nosotros no hemos encontrado ningún trabajo en el que se contemple el estudio de la influencia del tiempo de recocido sobre la densidad de estados interfaciales. En cuanto al ambiente del recocido, se pueden encontrar análisis que demuestran que éste no afecta a la densidad de estados en la interfase ni a su distribución energética dentro del gap, con tal de que sea una atmósfera no oxidante.[7] Según ésto, en la obtención de los resultados que se presentan en lo que sigue, se ha empleado una atmósfera estándar de Ar.

También se ha estudiado el efecto que la temperatura de recocido tiene sobre el valor de la histéresis de las curvas C-V tomadas a 1 MHz. La Figura 7.8 presenta el valor de dicha histéresis medido en distintas estructuras frente a la temperatura de recocido empleada. La tendencia general indica que la histéresis de las curvas disminuye según aumenta la temperatura de recocido, lo que se debería a una eliminación de las trampas lentas, tanto del aislante como de la interfase, a cargo de la temperatura, puesto que son éstas a las que habitualmente se atribuye el fenómeno de la histéresis.[15,25,37]

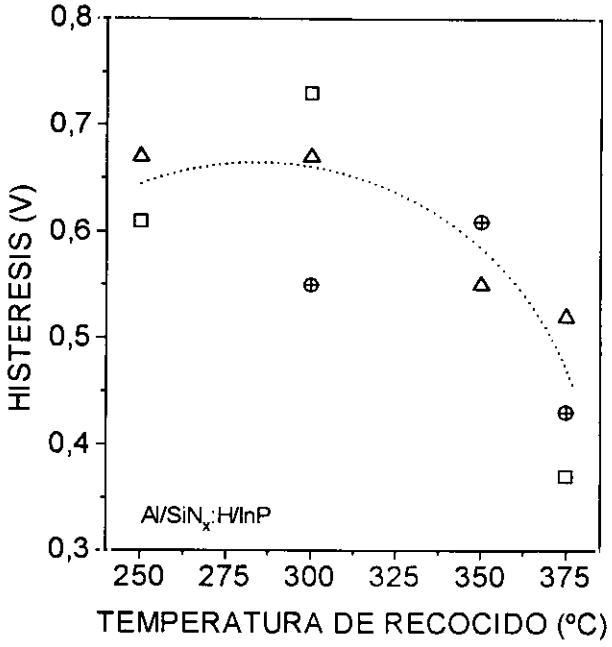



**Figura 7.8**: Valor de la histéresis que presentan las curvas C-V medidas a 1 MHz para distintas estructuras Al/SiN$_x$:H/InP frente a la temperatura del recocido posmetalización al que han sido sometidas. Las distintas estructuras difieren en la relación $N_2/SiH_4$ empleada para el depósito del SiN$_x$:H.

La teoría del DIGS, aunque acepta esta visión, ofrece una más propiamente dirigida a la interfase aislante/semiconductor III-V, en la que el fenómeno de la histéresis está relacionado con la distribución espacial de los defectos en la interfase.[15,38] Esta distribución espacial, cuya densidad es máxima en la zona próxima al semiconductor, y disminuye gradualmente hasta la zona próxima al aislante, provoca que la zona espacial recorrida en el barrido desde acumulación (barrido en el que se produce la emisión de portadores desde las trampas interfaciales, según el mismo modelo) no coincida con la recorrida en el barrido desde inversión (barrido de captura). La diferencia que queda entre ambas zonas, en la que los portadores han sido atrapados pero no emitidos, es la que provoca el desplazamiento de la tensión de bandas planas de una curva frente a otra, ya que actúa como carga atrapada. Según parece de la figura 7.8, el aumento de la temperatura de recocido disminuye el área de la zona que queda sin ser recorrida entre ambos barridos, provocando la disminución del valor de la histéresis.

Según los resultados presentados, y aunque la temperatura de recocido de 300°C no es la más apropiada para reducir la histéresis del sistema $SiN_X$:H/InP, todos los recocidos de las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP que se estudian a continuación se han efectuado a 300°C, durante 20 min., en Ar, por ser ésta la temperatura más adecuada para la reducción de la densidad de estados interfaciales. Este tratamiento posmetalización coincide con el que le ha sido practicado a las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si estudiadas en el capítulo anterior, con el objetivo de comparar los resultados sobre la variación de $D_{it}$ con la estequiometría del $SiN_X$:H para ambos tipos de estructuras. Por otra parte, los resultados de $D_{it}$ y otros parámetros característicos de las estructuras aislante/InP-n que el modelo DIGS predice se ajustan mejor a los obtenidos experimentalmente a partir de las curvas C-V medidas en emisión (i.e., de acumulación a inversión) que de las medidas en captura, de manera que es preferible que todo el análisis se haga a partir de las primeras.[15,38] La principal razón para ello reside en que la curva medida en dirección de emisión refleja de forma más exacta la distribución energética de estados en la interfase, por lo que los resultados que se presentan en el resto del capítulo son los obtenidos a partir de la curva medida desde acumulación a inversión.

## 7.3 INFLUENCIA DE LA ESTEQUIOMETRÍA DEL $SiN_X$:H EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS Al/$SiN_X$:H/InP

### 7.3.1 Análisis de las características C-V

Las Figuras 7.9(a)-(f) muestran las curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP recocidas a 300°C, 20min en Ar, fabricadas con láminas de

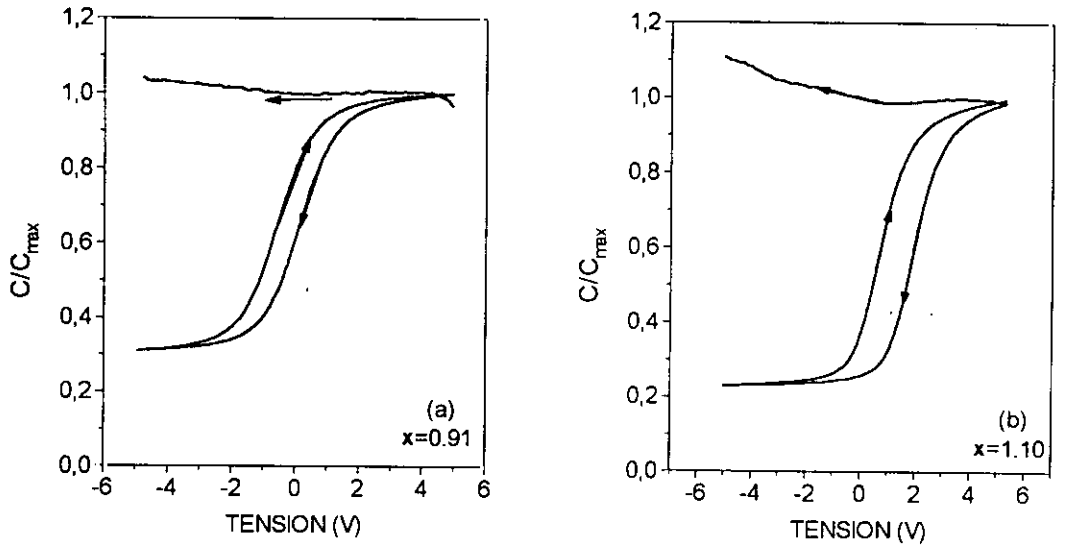



**Figura 7.9 (a)-(b)**: Curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP fabricadas con láminas de $SiN_X$:H de estequiometría **x**=0.91 (a) y **x**=1.10 (b).

$SiN_X$:H depositadas a 200°C de distinta estequiometría, desde **x**=0.91 (figura 7.8(a)), hasta **x**=1.49 (figura 7.8(f)).En todas las estructuras fabricadas ha sido posible medir la curva cuasiestática, lo que indica un aislante altamente resisitivo ($10^{14}$-$10^{15}$ Ωcm) y con baja densidad de poros (*pinholes*), a pesar de lo delgado de su espesor (~500 Å). De los distintos electrodos definidos en cada estructura fabricada, el porcentaje de aquéllos en los que se puede medir la curva C-V cuasiestática está alrededor del 60-65%, lo que constituye un excelente resultado en cuanto a la uniformidad de la lámina.

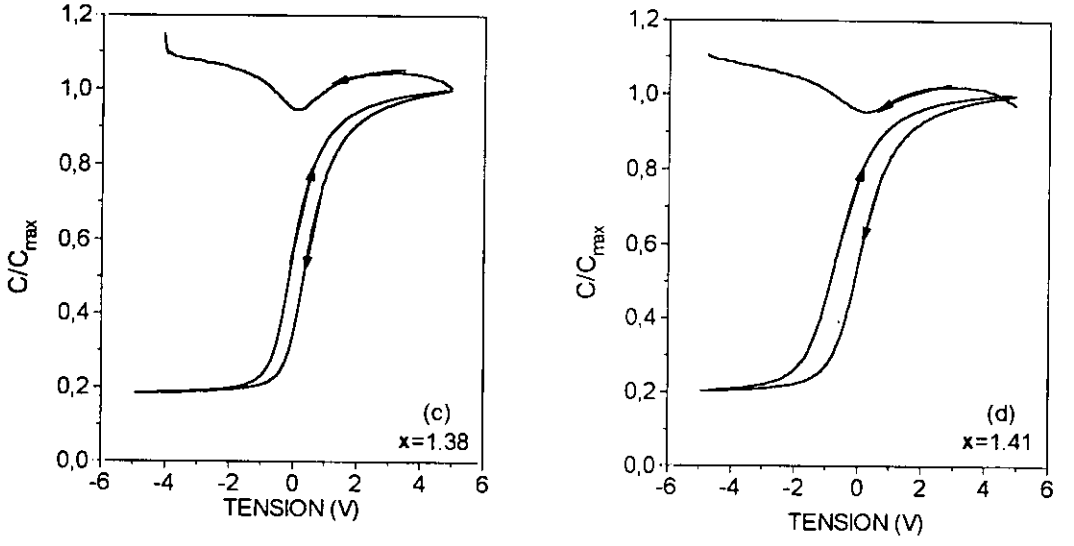



**Figura 7.9 (c)-(d)**: Curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP fabricadas con láminas de $SiN_X$:H de estequiometría **x**=1.38 (c) y **x**=1.41 (d).

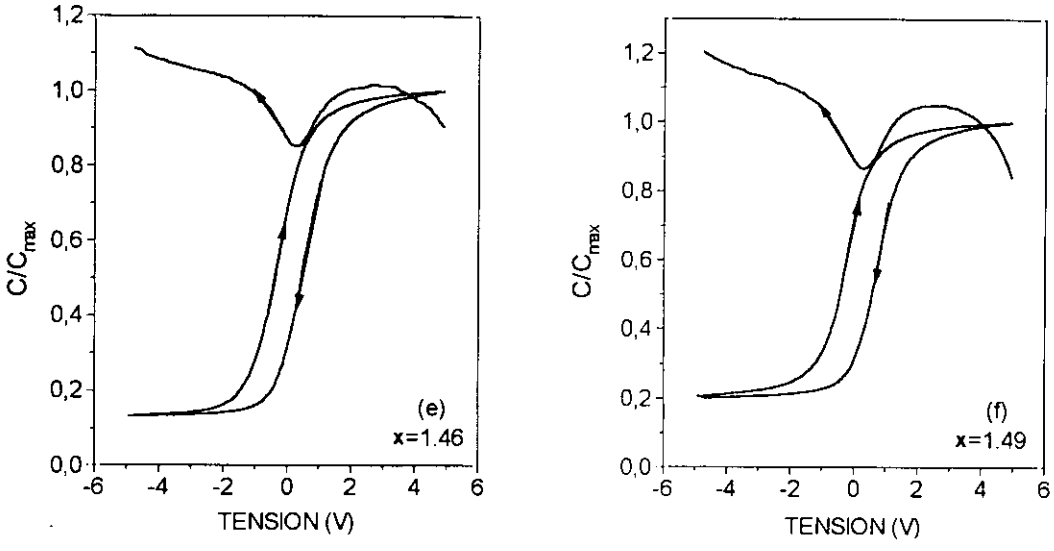



**Figura 7.9 (e)-(f)**: Curvas C-V cuasiestática y a 1 MHz de las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP fabricadas con láminas de $SiN_X$:H de estequiometría **x**=1.46 (a) y **x**=1.49 (b).

Atendiendo a la curva medida a 1 MHz, no se observan sensibles variaciones entre aquellas medidas sobre las distintas estructuras. La diferencia entre $C_{max}$ y $C_{min}$, aproximadamente de un factor 5:1, es excelente para el sistema aislante/InP, y es practicamente igual para todas las estructuras, excluyendo la fabricada con el aislante menos rico en N (**x**=0.91), en la que se reduce a 3:1. Las curvas son perfectamente planas en tensiones negativas, por debajo de -2V, aproximadamente, y el valor del mínimo de la capacidad medido en estas tensiones dá un valor estimado del dopado del semiconductor que coincide con el ofrecido por el fabricante ($2\text{-}5\times10^{15}$ $cm^{-3}$), siendo ambos hechos indicativos de que la estructura se encuentra en inversión. Aunque las curvas indican que la estructura llega a la acumulación, ésta no se alcanza plenamente, puesto que, como se observa, las curvas a 1 MHz no son totalmente planas para los valores más positivos de la polarización aplicada. Los valores de la tensión de bandas planas calculados para cada una de ellas no ofrecen información sobre la variación de las cargas en el aislante con la estequiometría de éste, puesto que las diferencias entre ellos están dentro del margen de error que afecta a su dispersión.

Con respecto a la curva cuasiestática, la mejora de las estructuras es claramente evidente a medida que la estequiometría del $SiN_X$:H se hace más rica en N, puesto que la curva se hace más profunda según aumenta el contenido en N de las láminas. Así, las curvas medidas en las estructuras fabricadas con $SiN_X$:H de estequiometría **x**=0.91-1.10 aparecen prácticamente planas, mientras que se profundizan drasticamente en las fabricadas con láminas de **x**=1.46-1.49. Aquellas con **x**=1.38-1.41, están en un estado intermedio entre

ambas. Se advierte también que las curvas medidas en las estructuras con $SiN_X$:H de mayor cociente [N]/[Si] (**x**=1.46-1.49) están ligeramente inclinadas, siendo la capacidad medida en acumulación menor que la medida en la curva a 1 MHz. Este comportamiento coincide con el descrito para las curvas C-V de estructuras aislante-semiconductor en las que el aislante conduce ligeramente,[25] y está de acuerdo con la menor resistividad de estas láminas respecto a las de cociente [N]/[Si] próximo al estequiométrico, según se dedujo de los resultados presentados en el capítulo anterior. Las diferencias a este respecto entre las curvas medidas para estructuras con láminas de $SiN_X$:H de **x**=1.46-1.49 y **x**=0.91-1.10, láminas para las que la resistividad tiene aproximadamente el mismo valor, no se entienden en términos de este parámetro, y podrían ser debidas a diferencias de comportamiento de la interfase $SiN_X$:H/InP para ambos tipos de láminas que afectasen a la corriente que circula por el aislante. Por otra parte, no es fácil analizar la dispersión existente en acumulación entre la curva cuasiestática y la medida a 1 MHz, puesto que éste regimen no se alcanza plenamente. Los resultados obtenidos indican que ésta es siempre inferior al 20% del máximo de la capacidad medida a 1 MHz, resultado que se puede considerar excelente para el sistema aislante/InP, caracterizado normalmente por una amplia dispersión de la capacidad con la frecuencia.[1,15]

### 7.3.2 Análisis de la distribución energética de estados interfaciales en el gap

Las diferencias observadas en las curvas C-V con la estequiometría del $SiN_X$:H que forma parte de la estructura se reflejan en el valor y distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del InP. Las Figuras 7.10(a)-(b) presentan la distribución energética de $D_{it}$ calculada a partir de las medidas C-V descritas anteriormente. Los resultados obtenidos permiten clasificar las curvas en tres grupos, que coinciden con los descritos antes al comentar las medidas C-V. La distribución energética de estados interfaciales de una estructura representativa de cada uno de ellos se incluye en cada figura. Los tres grupos corresponden a estructuras fabricadas con láminas de razón [N]/[Si] menor que el valor estequiométrico (**x**=0.91-1.10), estructuras con láminas de razón [N]/[Si] próxima a la estequiométrica (**x**=1.38-1.41), y estructuras con láminas ricas en N (**x**=1.46-1.49). La clasificación se ha efectuado en base a las características C-V, a la anchura que cada distribución de estados interfaciales barre dentro del gap, y al valor mínimo de la densidad de dichos estados. Aunque los dos últimos aspectos se describen detenidamente más adelante, en la figura se puede apreciar que las curvas barren un margen de energías dentro del gap cada vez mayor y alcanzan un valor más pequeño del mínimo de la densidad de estados interfaciales a medida que la estequiometría de la lámina se hace más rica en N.

Por otra parte, aunque pueden encontrarse ligeras diferencias entre las estructuras que forman parte de cada uno de los grupos elaborados, se puede ver que las gráficas de las láminas correspondientes a cada uno de ellos practicamente coinciden. Es de destacar el resultado de encontrar una correlación entre el comportamiento eléctrico de la interfase $SiN_X$:H/InP con la estequiometría del $SiN_X$:H. Aunque se pueden encontrar estudios del mismo tipo en la interfase $SiO_X$/InP, los resultados aquí presentados son los primeros dedicados al análisis de la interfase $SiN_X$:H/InP desde un punto de vista estructural, ya que la mayoría de los existentes están centrados en el efecto de distintos tratamientos de pasivado sobre la densidad de estados interfaciales, como se puede comprobar en la bibliografía que se ha citado con anterioridad.

Todas las curvas incluidas en las figuras 7.10(a)-(b) presentan la forma de **U** típica de los sistemas aislante/semiconductor III-V, con el mínimo de la densidad de estados situado alrededor de 0.25 eV por debajo de la banda de conducción para las estructuras con láminas más ricas en N y un poco más cerca de esta banda (aproximadamente a 0.20 eV) para las menos ricas. La posición del mínimo ($E_m$, a partir de aquí) coincide, dentro de la incertidumbre que la afecta, con la posición característica del mismo en la interfase aislante/InP ($E_C$-0.35 eV), independientemente del aislante y del método utilizados en la formación de la interfase.[6,14,19]

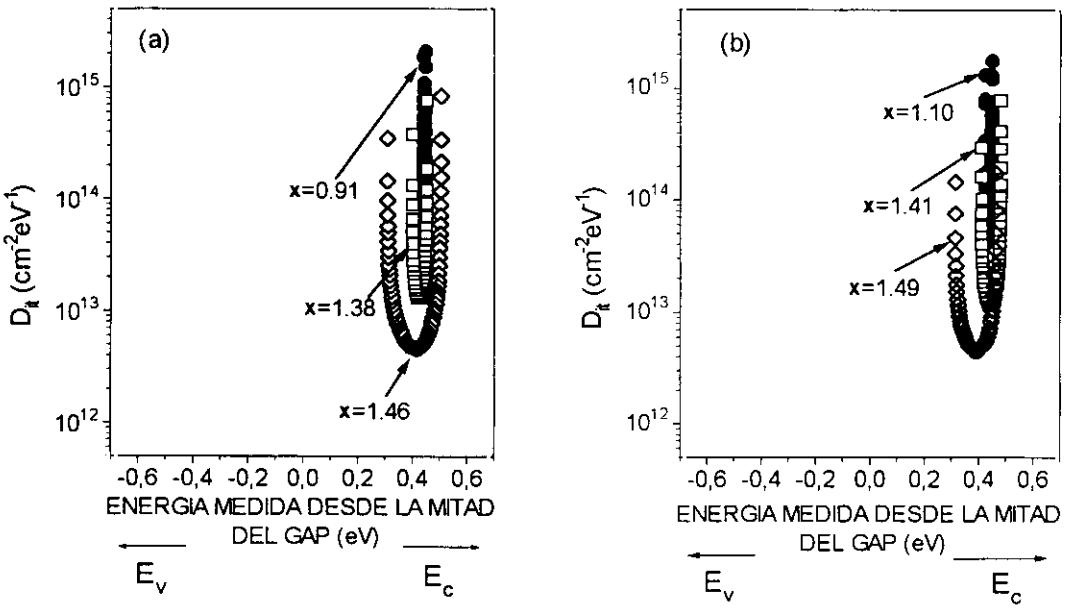



**Figura 7.10**: Distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap calculada para las distintas estructuras Al/$SiN_X$:H/InP fabricadas con láminas de $SiN_X$:H de distinta estequiometría. (a) x=0.91, x=1.38, x=1.46, (b) x=1.10, x=1.41, x=1.49. Las curvas se han agrupado de manera que muestren una curva de cada uno de los tres tipos representativos de las estructuras analizadas.

Como ya comentamos, el mínimo se sitúa, según la teoría DIGS, en el punto de neutralidad entre la red de cationes y de aniones que forman parte del semiconductor y que contribuyen al desorden posicional existente en la interfase. Es, por tanto, un parámetro propio del semiconductor y no del resto de la estructura. La incertidumbre que la afecta, ~0.1 eV, está provocada por los distintos valores de la diferencia de funciones de trabajo entre el metal de puerta y el InP según sea el metal de puerta empleado en la estructura.

La Figura 7.11 presenta la variación del valor mínimo de $D_{it}$ de las estructuras analizadas, cuyas curvas se han presentado en la figura 7.10, en función de la estequiometría **x** del $SiN_X$:H que forma parte de la estructura. Se observa una progresiva disminución del valor de dicho mínimo según aumenta el cociente [N]/[Si] en la lámina de $SiN_X$:H, desde valores cercanos a $5x10^{13}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ para las láminas menos ricas en N, hasta $3x10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$ para las más ricas en este elemento. Este último valor coincide con el obtenido por Kapila et al. para la interfase $SiN_X$:H/InP formada mediante el depósito del aislante por ECR-CVD a 200°C, con un paso previo de sulfurización de la superficie del InP.[10,24] La tendencia descrita parece saturarse en los valores de **x** más altos, aunque la dispersión del último punto de los medidos no permite asegurar esta observación.

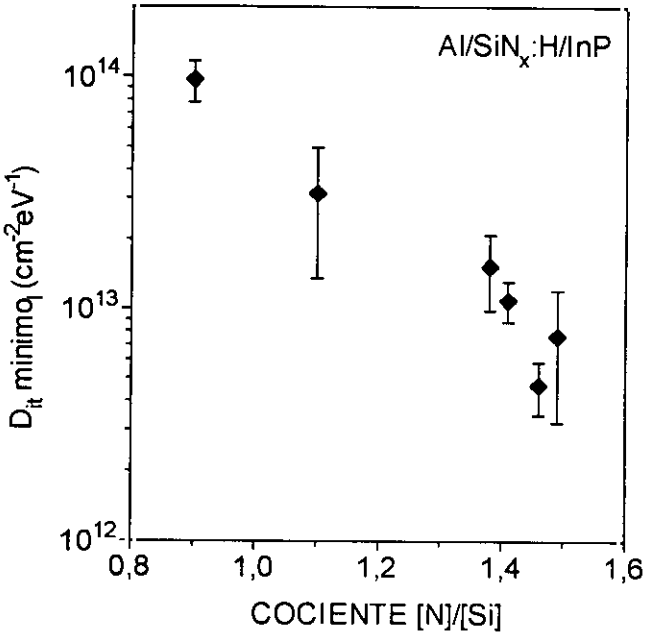



**Figura 7.11**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales calculada para las distintas estructuras Al/$SiN_X$:H/InP analizadas en función de la estequiometría **x** del aislante empleado en la estructura. En cada punto punto se muestra la barra de error provocada por la dispersión de la que viene afectado, calculada ésta a partir de las diferentes medidas realizadas en los electrodos de una misma estructura.

De los valores de $D_{it}$ se concluye que el paso de pasivado de la superficie por sulfurización utilizado por el citado grupo no es necesario para obtener valores similares de la densidad de estados interfaciales, y que tal pasivado se puede conseguir con el propio sistema de plasma ECR con tal de que la lámina sea de la estequiometría adecuada y esté depositada en condiciones tales que minimicen el dañado de la superficie del InP. Condiciones que influyen en este último aspecto, además de la temperatura de depósito, son la presión y la distancia entre la fuente de plasma y el portasustratos, puesto que ambas afectan a la energía de los iones en el plasma. Además, y atendiendo a los valores de la densidad de estados interfaciales publicados para el sistema $SiO_X$/InP formado por ECR-CVD, con un paso de oxidación del InP previo al depósito del $SiO_X$,[18] se puede decir que los valores para éste son un orden de magnitud menor que los del sistema $SiN_X$:H/InP, aunque no se puede hacer una comparación directa de ambos sistemas al no seguir el mismo procedimiento de formación de la interfase. En cualquier caso, los resultados presentados en este trabajo para el sistema $SiN_X$:H/InP coinciden con los existentes en la literatura para el mismo sistema pero que incluyen siempre un paso de sulfurización de la superficie, sea cual sea el método de plasma empleado para el depósito del $SiN_X$:H,[10,12,24] por lo que se puede considerar que la capacidad de pasivado propia del sistema de depósito por plasma ECR es excelente.

Otro hecho significativo de las figuras 7.10(a)-(b), además del valor de $D_{it}$, es el margen de energía que barre la distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del semiconductor. En el mejor de los casos, la curva de $D_{it}$ se extiende desde energías próximas a 0.15 eV por debajo de la banda de conducción hasta 0.40 eV por debajo de la misma, lo que supone un barrido dentro del gap de algo más de 0.25 eV en la mitad superior del mismo. Estos valores se obtienen para las estructuras con láminas de $SiN_X$:H más ricas en N ($x$=1.46-1.49), mientras que son menores para las restantes. De hecho, la forma de U de la distribución se extiende tan sólo en 0.05 eV para las estructuras fabricadas con las láminas de menor cociente [N]/[Si] de las aquí analizadas ($x$=0.91-1.10). El intervalo de energía dentro del gap en el que se extiende la curva de $D_{it}$ es menor que el referido para el sistema $SiO_X$/InP[18] ó para el $SiN_X$:H/InP,[24] este último con sulfurización previa de la superficie del semiconductor, que normalmente se extiende entre 0.1 eV y 0.5 eV por debajo de la banda de conducción. Estas posiciones son las típicamente referidas como las de bloqueo del nivel de Fermi en la interfase aislante/InP,[6,7,17] estando de acuerdo con la teoría del DIGS,[13,14] y pudiéndose desestimar cualquier medida que ofrezca un barrido dentro del gap mucho mayor, como normalmente ocurre en los resultados obtenidos a partir de la utilización del método de Terman. El modelo DIGS predice que no es posible que el nivel de Fermi del semiconductor barra todo el gap en la

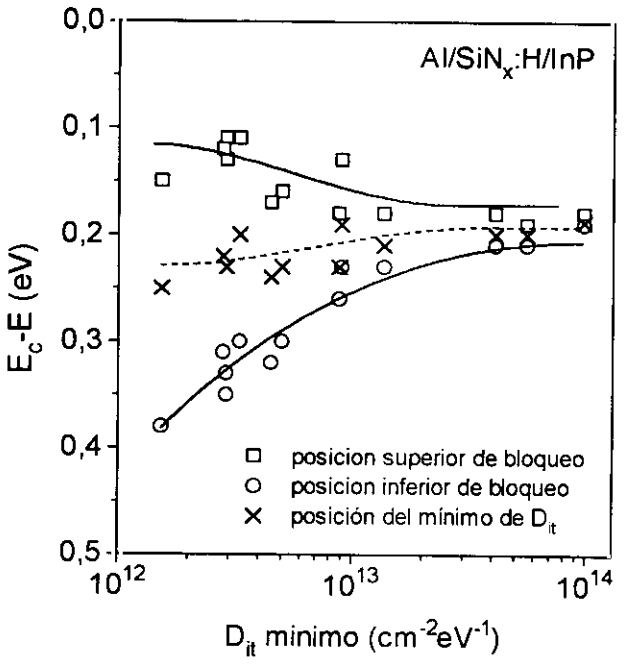



**Figura 7.12**: Valor de las dos posiciones de bloqueo del nivel de Fermi dentro del gap del semiconductor (superior: □, inferior: ○) y valor de la energía dentro del gap en la que $D_{it}$ alcanza el mínimo (×) frente al valor mínimo de la densidad de estados interfaciales calculada para las distintas estructuras Al/$SiN_X$:H/InP. El origen de energías se ha tomado en el borde de la banda de conducción.

superficie del mismo, y que su variación se encuentra limitada entre estos dos valores, lo que sólo permite fabricar dispositivos MISFET´s en InP tipo *enhancement* ó de refuerzo.

El grado de desorden existente en la interfase provoca que el nivel de Fermi se mueva dentro de un estrecho margen de energías alrededor del valor $E_m$ donde $D_{it}$ es mínima. Cuanto menor es el desorden, menor es la densidad de estados en la interfase, lo que provoca una curvatura más pronunciada de la U y una mayor anchura de la misma. En cualquier caso, el margen de barrido obtenido para las estructuras analizadas en este trabajo se puede considerar un resultado excelente en comparación con los publicados en la literatura, dado que en la fabricación de las estructuras no se ha utilizado ni una pasivación química de la interfase (con Ar, P ó S) ni un paso de formación controlada de la misma previo al depósito del aislante. Los buenos resultados sólo caben ser atribuidos a las adecuadas condiciones de depósito que permite utilizar la técnica ECR-CVD, con baja temperatura de depósito y bajo daño provocado por los iones dentro del plasma, cuya energía típicamente no supera 40 eV.

La Figura 7.12 muestra las dos posiciones de bloqueo del nivel de Fermi dentro del gap frente al valor del mínimo de la densidad de estados interfaciales para las estructuras analizadas. En la figura también se incluye la posición energética $E_m$ dentro del gap,

posición donde $D_{it}$ es mínima. Como se vé, la figura resume la relación entre el barrido dentro del gap de la distribución energética de estados interfaciales y el valor de su mínimo: al mismo tiempo que las curvas se extienden en un margen de energías más amplio, el mínimo de la densidad de estados interfaciales es cada vez menor. Se observa, además, que a medida que la densidad de estados disminuye la posición superior de bloqueo del nivel de Fermi varía en un rango muy estrecho ($E_C$-0.10 eV, $E_C$-0.15 eV), mientras que la posición inferior se introduce cada vez más en el interior del gap ($E_C$-0.20 eV, $E_C$-0.40 eV).

El hecho de que la posición superior de bloqueo del nivel de Fermi esté por debajo de su valor característico en el sistema aislante/InP está de acuerdo con la imposibilidad antes comentada de alcanzar por completo el régimen de acumulación, manifestada por las curvas C-V a 1 MHz. La alta densidad de estados encontrada en las curvas aquí analizadas a ~0.15 eV de la banda de conducción contribuye con una capacidad en paralelo a la capacidad del semiconductor que impide llegar a la fuerte acumulación, al menos a 1 MHz.[12] En cualquier caso, vemos que la influencia de la estequiometría de la lámina de $SiN_X$:H en su posición dentro del gap es escasa, y que esta posición de bloqueo del nivel de Fermi se mueve dentro de un estrecho margen. Por el contrario, a medida que la estequiometría del $SiN_X$:H se hace más rica en N, la densidad de estados interfaciales en el sistema $SiN_X$:H/InP disminuye (fig. 7.11), y el nivel de Fermi es capaz de moverse dentro del gap del semiconductor hasta posiciones energéticas más profundas (fig. 7.12).

Aunque ya dijimos que el modelo DIGS supone un contínuo de densidad de estados interfaciales, sin que la curva de $D_{it}$ manifieste los picos propios de densidad de estados correspondientes a estados de defectos discretos, también comentamos que el contínuo está formado por defectos de este tipo, que, aunque no se manifiesten de forma explícita, dan lugar a la naturaleza química de la interfase que determina la curvatura de la **U**. Así, la posición de bloqueo del nivel de Fermi más adentrada en el gap (~$E_C$-0.50 eV) es consistente con los cálculos que sitúan en ella los niveles energéticos de las vacantes de P, tipo donor, y con distintos experimentos que han demostrado que aquellos tratamientos de la superficie del InP que provocan la formación de las mismas dan lugar también a un escaso movimiento del nivel de Fermi dentro del gap.[6,17]

Según ésto, el hecho de que la posición inferior de bloqueo del nivel de Fermi, atribuida a vacantes de P, se adentre en el gap a medida que la densidad de estados interfaciales disminuye (fig. 7.12) y, consiguientemente, a medida que el contenido de N de la lámina de $SiN_X$:H aumenta (fig. 7.11), se puede atribuir a que, según la estequiometría de la lámina se hace más rica en N, este elemento se incorpora en los sitios dejados libres por las vacantes de P, suposición especialmente atractiva dado que ambos elementos (N y P) pertenecen al mismo grupo del sistema periódico. El N ocuparía el sitio del P, disminuyendo el número de vacantes $V_P$ según aumenta el contenido de N de las láminas de $SiN_X$:H. Ésto

provocaría una disminución del número de defectos de la interfase y, por consiguiente, del grado de desorden de la misma, ayudando a relajar las tensiones en la zona existente entre semiconductor y aislante. La disminución del grado de desorden se traduciría en una menor densidad de estados interfaciales y en un mayor margen de barrido del nivel de Fermi dentro del gap, precisamente ampliado en la zona donde las vacantes de P desaparecen a medida que el contenido de N aumenta.

El resultado es completamente distinto al encontrado en el capítulo anterior para las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si con láminas de $SiN_X$:H de la misma estequiometría, para las que la riqueza en N de las láminas resulta en un detrimento de las propiedades de la interfase, debido a la presencia de enlaces N-H que necesariamente contienen este tipo de láminas. Las Figuras 7.13 y 7.14 presentan los valores mínimos de la densidad de estados interfaciales de las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP y Al/$SiN_X$:H/Si, respectivamente, en función del cociente [N]/[Si] de las láminas. Ambas incluyen la densidad de enlaces N-H ([N-H]) medida en las mismas.

En la figura 7.13 se puede observar que la variación principal en el valor de la densidad de estados interfaciales se produce entre las láminas con cociente [N]/[Si] por debajo del estequiométrico y aquellas con él próximo a este valor, lo cual coincide con el cambio principal en el cociente [N]/[Si], que en este margen pasa de 0.91 a 1.38. Por encima de x=1.38, la densidad de estados interfaciales sigue disminuyendo, aunque lo hace en un margen más estrecho, al igual que el cociente [N]/[Si] (que pasa de 1.38 a 1.49).

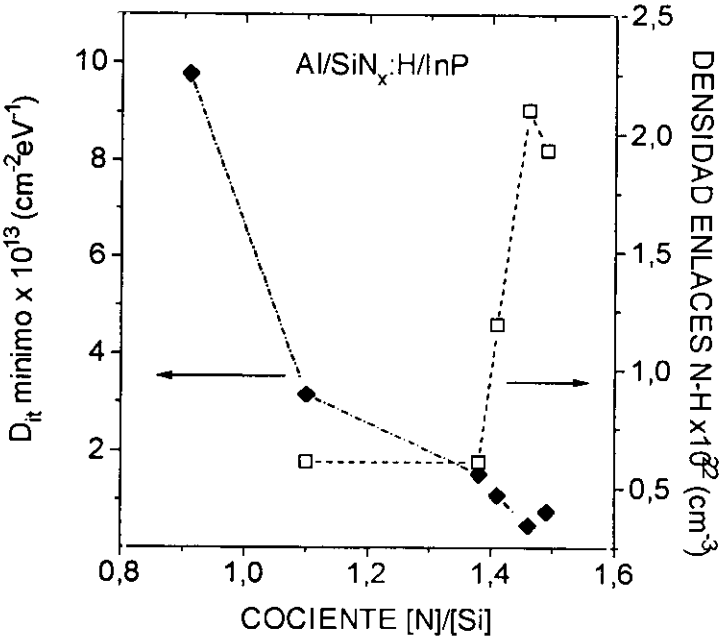



**Figura 7.13**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales medido en las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP y densidad de enlaces N-H en las láminas de $SiN_X$:H que forman parte de las mismas en función del cociente [N]/[Si] de las láminas.

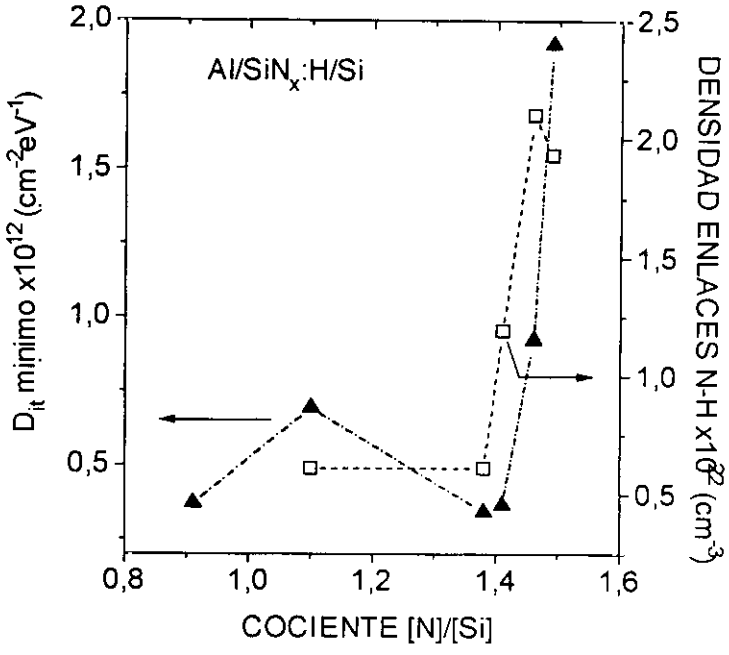



**Figura 7.14**: Valor mínimo de la densidad de estados interfaciales medido en las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si y densidad de enlaces N-H en las láminas de $SiN_X$:H que forman parte de las mismas en función del cociente [N]/[Si] de las láminas.

Por el contrario, el cambio principal en la densidad de enlaces N-H se produce por encima de **x**=1.38. En la figura 7.14, este cambio de la densidad de enlaces N-H está acompañado por un cambio acusado de la densidad de estados interfaciales, cuya principal variación se produce por encima de **x**=1.38. Por debajo de este valor, tanto la densidad de enlaces N-H como la de estados interfaciales permanecen practicamente constantes.

Las variaciones descritas parecen indicar que en el caso de la interfase $SiN_X$:H/InP el elemento que juega un papel más decisivo en su estado de defectos es el N, mientras que la presencia de enlaces N-H que necesariamente incorpora este elemento cuando el cociente [N]/[Si] supera el valor estequiométrico **x**=1.33 no parece ser decisiva en la naturaleza química de la misma. No queremos con esta afirmación rechazar una influencia de dichos enlaces en el estado de la interfase, sino simplemente afirmar que el papel del H enlazado al N parece mucho menor que el que juega el N por sí solo. Lo contrario se puede decir de la interfase $SiN_X$:H/Si, en la que es la densidad de enlaces N-H y no el contenido de N de las láminas la que parece tener mayor influencia en el número de defectos existentes en la misma. El distinto comportamiento de ambas interfases, $SiN_X$:H/Si y $SiN_X$:H/InP, responde a la esperable distinta naturaleza química de las interfases construidas sobre dos semiconductores diferentes, a pesar de emplear el mismo aislante.

Por último, quisiéramos comentar los valores de la histéresis de las curvas C-V medidas a 1 MHz en función de la estequiometría del $SiN_X$:H. La Figura 7.15 presenta estos valores en función del cociente [N]/[Si] de las láminas, incluyendo en cada punto la dispersión de los mismos. La alta dispersión que afecta a algunos puntos no permite sacar conclusiones clarificadoras al respecto, y los distintos valores obtenidos no parecen mostrar ninguna dependencia con el cociente [N]/[Si]. En cualquier caso, la mayor parte de los valores se encuentran entre 0.5 V y 1.0 V, valores referidos en la literatura para los sistemas aislante/InP.[3,10,28] Además, y tal y como se puede ver de las curvas C-V presentadas en la figura 7.9, la histéresis sigue el sentido de las agujas del reloj, lo que en un sustrato tipo n significa que es debida a la captura ó emisión de portadores en la interfase, sin que a ella contribuyan los efectos de polarización de los iones bajo el potencial de puerta, que provocarían una histéresis en sentido contrario (ver capítulo 3).[39] Esta observación coincide con la apreciada en general en todas las publicaciones sobre el comportamiento de la interfase aislante/InP.[19,20,35]

Los resultados presentados son una guía a utilizar a la hora de determinar la estequiometría más adecuada del $SiN_X$:H para formar con él estructuras Al/$SiN_X$:H/InP con baja densidad de estados interfaciales, siendo las más adecuadas aquellas ricas en N, y, por tanto, con cociente [N]/[Si] superior al valor estequiométrico **x**=1.33. El resultado es de destacar considerando que es la primera vez que se realiza un estudio sobre la influencia de la estequiometría de las láminas de $SiN_X$:H sobre las propiedades eléctricas de la interfase $SiN_X$:H/InP.

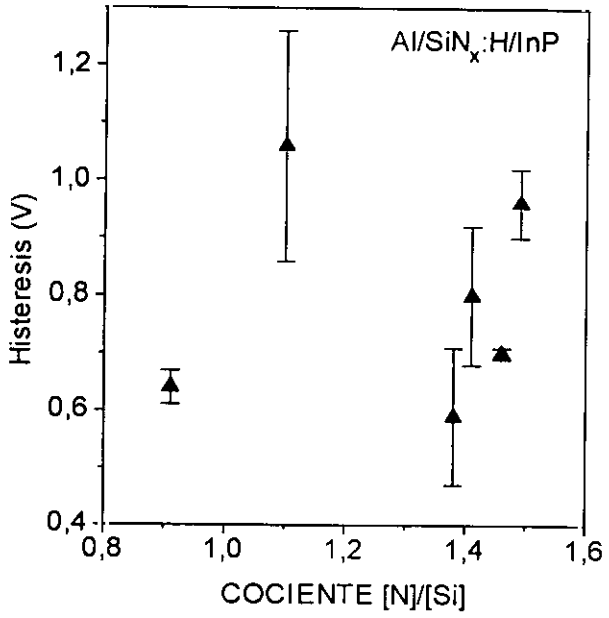



**Figura 7.15**: Valor de la histéresis de las curvas C-V medidas a 1 MHz para las distintas estructuras Al/$SiN_X$:H/InP analizadas en función de la estequiometría x del aislante que forma parte de las mismas.

Por otra parte, también queremos señalar la comparación efectuada entre las interfases $SiN_X$:H/InP y $SiN_X$:H/Si, para las que se ha concluido una radicalmente distinta influencia de la estequiometría de la lámina sobre las mismas.

Los valores más bajos del mínimo de la densidad de estados interfaciales calculados para las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP ($3x10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$) coinciden con los publicados en la literatura para la misma interfase formada con complicados métodos de pasivado. El resultado es atribuible a las ventajosas características del método de depósito ECR-CVD, fundamentalmente a la baja energía de los iones existentes en el plasma y al hecho de que el depósito de la lámina se efectúe alejado de la zona de generación de la descarga.

En la literatura, Kobayashi *et al.* presentan estructuras MIS sobre InP utilizando como aislante de puerta láminas de $Al_2O_3$ en las que la densidad de estados interfaciales (en la mitad superior del rango de $10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$, medida por el método de Terman) y la anchura del barrido del nivel de Fermi dentro del gap (~0.3 eV) son del mismo orden que los aquí obtenidos.[40] Con estas estructuras, los autores fabrican dispositivos MISFET de una longitud y una anchura de puerta de 6.7 y 120 μm, respectivamente, para los que las características I-V dan una alta corriente de salida y una movilidad del canal entre 600 y 1100 $cm^2/Vs$. Aunque tal movilidad es menor que la publicada para los dispositivos MISFET fabricados con $SiO_2$/InP,[4] los resultados presentados permiten decir que la formación de la interfase $SiN_X$:H/InP mediante la técnica de depósito ECR-CVD es aplicable en la fabricación de dispositivos MISFET sobre InP, aplicación que es la continuación natural de este trabajo de tesis.

## 7.4 REFERENCIAS

[1] C. W. Wilmsen, Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces, Plenum Press, New York (1985).

[2] P. Viktorovitch, M. Gendry, G. Hollinger, S. Krawczyk y J. Tardy, Proceedings de la II Conferencia on InP and Related Materials, pg. 51 (1990).

[3] L. Messick, J. Appl. Phys. **47**, 4949 (1976).

[4] K. P. Pande y D. Gutierrez, Appl. Phys. Lett. **46**, 416 (1985).

[5] J. Tardy, I. Thomas, P. Viktorovitch, V. Drouot, B. Agius, F. Plais, J P. Dupin y D. Barbier, Proceedings de la IV Conferencia on InP and Related Materials, pg 306 (1992).

[6] Y. Robach, M. P. Besland, J. Joseph, G. Hollinger, P. Viktorovitch, P. Ferret, M. Pitaval, A. Falcou y G. Post, J. Appl. Phys. **71**, 2981 (1992).

[7] G. Hollinger, R. Blanchet, M. Gendry, C. Santinelli, R. Skheyta y P. Viktorovitch, J. Appl. Phys. **67**, 4173 (1990).

[8] R. Iyer, R. R. Chang y D. L. Lile, Appl. Phys. Lett. **53**, 134 (1988).

[9] C. S. Sundararaman, S. Poulin, J. F. Currie y R. Leonelli, Can. J. Phys. **29**, 329 (1991).

[10] A. Kapila y V. Malhotra, Appl. Phys. Lett. **62**, 1009 (1993).

[11] H. Hasegawa, M. Akazawa, H. Ishii, A. Uraie, H. Iwadate y E. Ohue, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 867 (1990).

[12] D. Landheer, Z.-H. Lu, J. M. Baribeau, L. J. Huang y W. M. Lau, J. Electron. Mater. **23**, 943 (1994).

[13] H. Hasegawa y T. Sawada, Thin Solid Films **103**, 119 (1983).

[14] H. Hasegawa y H. Ohno, J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1130 (1986).

[15] H. Hasegawa, L. He, H. Ohno, T. Sawada, T. Haga, Y. Abe y H. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1097 (1987).

[16] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath y C. Y. Su, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1019 (1980).

[17] P. Viktorovitch, J. Electrochem. Soc. **136**, 1431 (1989).

[18] M. P. Besland, G. Hollinger, M. Lambrinos, P. Viktorovitch y J. Joseph, presentación al E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, mayo 1994 (A-IV.5 del Final Book of Abstracts).

[19] F. Plais, B. Agius, N. Proust, S. Cassette, G. Ravel y M. Puech, Appl. Phys. Lett. **59**, 837 (1991).

[20] R. Iyer, Z. Zou, C. W. Wilsem y D. L. Lile, Proceedings de la I Conferencia on InP and Related Materials, pg 202 (1989).

[21] Y. Z. Hu, M. Li, Y. Wang, E. A. Irene, M. Rowe y H. C. Casey Jr., Appl. Phys. Lett. **63**, 1113 (1993).

[22] T. Kobayashi, T. Ichikawa, K. Sakuta y K. Fujisawa, J. Appl. Phys. **55**, 3876 (1984).

[23] R. R. Chang, R. Iyer y D. L. Lile, J. Appl. Phys. **61**, 1995 (1987).

[24] A. Kapila, X. Si y V. Malthotra, Appl. Phys. Lett. **62**, 2259 (1993).

[25] MOS Physics and Technology, E. H. Nicollian y J. R. Brews, caps. 4 y 9, John Wiley&Sons, New York 1982.

[26] F. Plais, B. Agius, N. Proust, S. Cassette, G. Ravel y M. Puech, Proceedings de la III Conferencia on InP and Related Materials, pg. 547 (1991).

[27] K. Hattori y Y. Torii, J. Appl. Phys. **69**, 3130 (1991).

[28] C. Debauche, C. Licoppe, P. Ossart, R. A. B. Devine y F. Rochet, J. Appl. Phys. **74**, 5672 (1993).

[29] G. Post, Y. LeBellego, J. L. Courant y A. Scavennec, Mater. Sci. Engineer. B **20**, 134 (1993).

[30] Y. Iwase, F. Arai y T. Sugano, Proceedings de la I Conferencia on InP and Related Materials, pg. 242 (1989).

[31] G. J. Valco, M. D. Biedenbender, G. A. Johnson, V. J. Kapoor y W. D. Williams, comunicación privada.

[32] S. K. Krawczyk y G. Hollinger, Appl. Phys. Lett. **45**, 870 (1984).

[33] C. Licoppe, J. M. Moison, Y. I. Nissim, J. L. Regolini y D. Bensahel, Appl. Phys. Lett. **53**, 1291 (1988).

[34] H. J. Frenck, W. Kulisch y R. Kassing, Proceedings de la I Conferencia on InP and Related Materials, pg. 250 (1989).

[35] A. Astito, A. Foucaran, G. Bastide, M. Rouzeyre, J. L. Leclercq y J. Durand, J. Appl. Phys. **70**, 2584 (1991).

[36] A. Fathimulla y D. Gutierrez, comunicación privada.

[37] J. M. Lopez-Villegas, J. R. Morante, J. Samitier, A. Cornet, M. Renaud y P. Boher, Appl. Phys. Lett. **58**, 919 (1991).

[38] L. He, H. Hasegawa, T. Sawada y H. Ohno, J. Appl. Phys. **63**, 2120 (1988).

[39] H. Lim, J. A. Baglio, N. DeCola, H. L. Park, J. I. Lee y K. N. Kang, J. Appl. Phys. **69**, 7918 (1991).

[40] T. Kobayashi, T. Ichikawa y T. Sawai, Appl. Phys. Lett. **49**, 351 (1986).

# CAPÍTULO 8

# *CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS*

Las aportaciones de esta tesis que me gustaría destacar se presentan a continuación, siguiendo el orden de los capítulos.

## SISTEMA DE DEPÓSITO ECR-CVD

1. Diseño y montaje de un sistema de depósito de láminas delgadas mediante la técnica de plasma ECR-CVD, adaptando en él los módulos necesarios a la utilización de dos fuentes de plasma ECR comerciales de pequeño tamaño (Compact-ECR y AX4500).

2. Diseño de la cámara de depósito del sistema, determinación de sus adecuadas medidas respecto de las fuentes de plasma, y modificaciones efectuadas en la misma para adaptarla a los distintos elementos que han debido introducirse (pasamuros para las conexiones eléctricas del portasustratos calentable, ventana de cuarzo para la diagnosis óptica del plasma, y modificación de la tapa superior para adaptarla a la segunda fuente de plasma utilizada en el trabajo).

3. Diseño del portasustratos calentable empleado para los depósitos y montaje de sus distintos módulos, elementos resistivos y de control.

4. Elección del sistema de vacío y de su situación respecto de la fuente de plasma y de la cámara de depósito, para conseguir la simetría adecuada al método de plasma empleado.

5. Montaje de la línea de gases del sistema, con el especial cuidado que requiere la utilización de un gas pirofórico como es el $SiH_4$.

6. Diseño y montaje de una cámara estanca de transferencia unida a la cámara de depósito, que evite el contacto de esta última con el ambiente y permita la manipulación de los sustratos previa al depósito en un ambiente limpio.

7. Diseño y construcción de una serie de máscaras y portamuestras en acero inoxidable para la evaporación de los contactos necesarios en la fabricación de las estructuras MIS estudiadas.

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1. Diseño de un sistema automático de medidas para la caracterización I-V de estructuras MIS, controlado por ordenador mediante el protocolo IEEE, con un programa realizado en Turbo-Pascal. El programa permite elegir los escalones de tensión, el tiempo durante el cual es aplicada la polarización, y medir tanto en tensiones crecientes como decrecientes.

2. Puesta a punto del sistema de medida de curvas C-V en estructuras MIS Model82 Simultaneous C-V Measurement, adquirido a Keithley Instruments. Es de destacar la utilización de este sistema para la medida de la curva C-V cuasiestática y para la medida simultánea de ésta con la curva tomada a 1 MHz, como elemento imprescindible para la obtención de resultados fidedignos en la caracterización de la interfase aislante-semiconductor.

3. Construcción de una caja de medidas empleada en la caracterización I-V y C-V de estructuras MIS que alberga una estación de puntas y un microscopio, y que permite aislar la medida del exterior.

4. Determinación de la influencia sobre la medida de curvas C-V de distintos aspectos relacionados con la misma, como velocidad de barrido y tiempo de espera necesario para que la estructura MIS llegue al equilibrio tras la aplicación de la tensión a la puerta. Las velocidades de barrido que se han encontrado adecuadas han sido 50mV/s para las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si y 100mV/s para las Al/$SiN_X$:H/InP.

5. Desarrollo de un procedimiento de medida de curvas C-V que tenga en cuenta los fenómenos de atrapamiento característicos de las láminas de $SiN_X$:H, con la elección de barridos de tensión en un margen simétrico de polarizaciones. Dicho margen ha sido (+8,-8)V para las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si y (+5,-5)V para las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP.

## INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE DEPÓSITO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS LÁMINAS

1. Estudio de la interrelación existente entre propiedades estructurales de las láminas (composición, ópticas y de enlace) y características de la técnica de depósito ECR-

CVD, con la obtención de láminas de $SiN_x$:H y $SiO_x$ de composición comprendida en un amplio rango, que incluye aquella próxima a la estequiometría $Si_3N_4$ y $SiO_2$.

2. Análisis de las condiciones de trabajo que conducen a la obtención de láminas con simetría radial y espesores uniformes sobre obleas de 3" de diámetro. Con la fuente Compact-ECR dicha simetría y uniformidad se consiguen trabajando a una presión de 0.6 mTorr y realizando los depósitos a 14 cm de la fuente de plasma, respectivamente. Con la fuente AX4500, la simetría radial se consigue en cualquiera de las condiciones de trabajo empleadas, y la uniformidad, realizando los depósitos a 14 cm de la fuente de plasma y empleando el valor de la corriente del electroimán adecuado para cada una de las restantes condiciones de trabajo elegidas (potencia y relación de flujos $N_2/SiH_4$ u $O_2/SiH_4$, **R**).

3. Determinación de las condiciones de operación (potencia y relación de flujos $N_2/SiH_4$) de la fuente Compact-ECR, y clasificación de las mismas en cuatro grupos. Dos de ellos, llamados modos de operación A (50-100W, **R**=7.5-9) y B (150-200W, **R**=1.6-3), dan lugar al depósito de láminas con características próximas a las estequiométricas. Los otros dos provocan láminas ricas en Si (50-100W, **R**=1.6-3) ó láminas de oxinitruro con un contenido en oxígeno nunca superior al 7%at. (150-200W, **R**=7.5-9).

4. Estudio de la influencia de la potencia de microondas sobre las características de las láminas de $SiN_x$:H depositadas, con la conclusión de que, para todo sistema ECR, existe una potencia umbral a partir de la cual es posible obtener láminas de características próximas a las estequiométricas. Este umbral es 150W para la fuente Compact-ECR y 50W para la fuente AX4500.

5 Estudio de la dependencia de las propiedades de las láminas de $SiN_x$:H depositadas a temperatura ambiente con el tamaño de la fuente de plasma empleada. La composición de las láminas obtenidas con la fuente Compact-ECR varía desde rica en Si ($0.25 \leq \mathbf{x} \leq 1.00$) hasta rica en N ($1.29 \leq \mathbf{x} \leq 1.40$), mientras que, para las mismas condiciones de depósito, las láminas obtenidas con la fuente AX4500 tienen composiciones próximas a la estequiométrica ó son ricas en N. Explicación de tales diferencias en términos del diferente tamaño de las fuentes de plasma.

6. Análisis de la emisión luminosa de las descargas $N_2$-$SiH_4$ creadas con ambas fuentes, que demuestra que las especies dominantes en el plasma son especies moleculares $N_2^*$ y $N_2^+$ y que, en las mismas condiciones de trabajo, la señal atribuida a la especie $N_2^+$

es más intensa en los espectros tomados en la fuente Compact-ECR que en la AX4500. Conclusión de que, en descargas ECR, la presencia de iones $N_2^+$ en el plasma impide la eficiente formación de láminas de $SiN_x$:H mediante la técnica de depósito ECR-CVD.

7. Análisis de la presencia de oxígeno en las láminas de $SiN_x$:H depositadas con la fuente Compact-ECR. Determinación de que dicha incorporación está provocada por la pulverización de las paredes de cuarzo que componen la funda de la fuente de plasma a potencias iguales ó superiores a 150W y relaciones de flujos $N_2/SiH_4$ iguales ó superiores a 5. Ausencia del mismo fenómeno en la fuente AX4500 debido a su menor densidad de potencia y a su mayor longitud de difusión.

8. Estudio de la influencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades de las láminas de $SiN_x$:H, con la conclusión de que dicha influencia depende de la composición de las láminas. Para aquellas ricas en Si, el aumento de la temperatura desde 50°C a 250°C provoca que las láminas depositadas a 250°C presenten propiedades indicativas de un mayor cociente [N]/[Si], aunque éstas siguen siendo propias de láminas ricas en Si. Para el resto de las láminas, el único efecto del aumento de la temperatura de depósito es la reducción de su contenido de hidrógeno, que para láminas con características próximas a las de la lámina estequiométrica disminuye desde ~20%at. a 50°C hasta ~10%at. a 250°C. Una disminución similar (del 25%at. al 18%at.) se observa en las láminas ricas en Si.

9. Análisis de la emisión luminosa de las descargas $O_2$-$SiH_4$ creadas con la fuente AX4500, que revela la diferencia existente entre descargas creadas con relaciones de flujo $O_2/SiH_4$ con $\mathbf{R} \leq 1$, en las que abundan las especies relacionadas con el Si, y $\mathbf{R} > 1$, en las que éstas no se detectan.

10. Estudio de la influencia de la presión de depósito, la potencia de microondas, la relación de flujos $O_2/SiH_4$ y la temperatura de depósito sobre las propiedades de las láminas de $SiO_x$ depositadas con la fuente AX4500. El parámetro más influyente sobre las mismas es la relación de flujos $O_2/SiH_4$, en función de la cual se observan dos regímenes en el proceso de formación de la lámina. Por debajo de $\mathbf{R}=1$, las láminas son muy ricas en Si, con un cociente [O]/[Si] tan bajo como $x=0.55$. Por encima de $\mathbf{R}=1$, el cociente [O]/[Si] varía entre 1.69 y 1.85. Para estas últimas láminas, el aumento de la temperatura de depósito de 50°C a 200°C tiene escasa influencia sobre sus propiedades, mientras que para aquellas depositadas a $\mathbf{R}<1$, el aumento de la temperatura provoca el aumento del cociente [O]/[Si] de 0.55 a 1.30. La diferente

influencia se explica en términos de la diferente activación de la descarga en los dos regímenes de depósito definidos.

## PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS LÁMINAS DE $SiN_x$:H DEPOSITADAS A TEMPERATURA AMBIENTE

1. Análisis del contenido de hidrógeno de los tres tipos de láminas estudiadas: ricas en Si, próximas a la estequiometría y con bajo contenido en oxígeno, con la conclusión de que la incorporación de H a la lámina está muy ligada a la de N, puesto que se encuentra que el contenido de H es mínimo (10%at.) cuando el cociente [N]/[Si] tiene el valor del límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red de nitruro, $x \sim 1.10$. Para cocientes [N]/[Si] inferiores a este valor, el hidrógeno aumenta en la forma de Si-H, mientras que, por encima, lo hace en la forma de N-H. Los contenidos de H calculados en las láminas son similares a los medidos en láminas de $SiN_x$:H depositadas por otras técnicas de plasma a temperaturas superiores (300°C).

2. Estudio de la estructura de enlaces de las láminas, que revela que las láminas de $SiN_x$:H depositadas a temperatura ambiente por la técnica ECR-CVD es similar a la de aquellas láminas depositadas por otras técnicas de plasma a mayor temperatura (300°C), y que el modelo del enlace aleatorio modificado para introducir la influencia del H en su estructura es aplicable también a ellas.

3. Caracterización óptica de las láminas de $SiN_x$:H depositadas por la técnica ECR-CVD, la cual constituye uno de los primeros estudios realizados al respecto en la literatura. Los resultados indican que a $x \sim 1.00$-$1.10$ el parámetro de Urbach, $\mathbf{E_u}$, tiene un máximo (~550 mV), la pendiente $\mathbf{B^{1/2}}$ del ajuste del coeficiente de absorción por encima de valores $10^4$ $cm^{-1}$ a la ley de Tauc tiene un mínimo (~410 $cm^{-1/2}eV^{-1/2}$) y el gap óptico experimenta un rápido aumento para cocientes [N]/[Si] superiores a este valor (aumenta en 1.5 eV cuando x lo hace desde 1.00 a 1.29, mientras que lo hace en la misma cantidad cuando x aumenta desde 0.27 a 1.00).

4. Estudio de la estructura de defectos de las láminas, el cual revela que el principal defecto existente en ellas es el enlace colgante de Si. La medida de la densidad de espines en las láminas indica que ésta se hace máxima (~$6 \times 10^{18}$ $cm^{-3}$ medida en iluminación) cuando el cociente [N]/[Si] de la lámina tiene el valor $x \sim 1.00$-$1.10$.

5. Confirmación de los últimos resultados aparecidos en la literatura sobre la influencia del H en la estructura de las láminas $SiN_X$:H depositadas por plasma. Conclusión de que la verdadera estequiometría que divide el comportamiento de las láminas entre ricas en Si y ricas en N es aquella en la que se produce la incorporación de enlaces N-H a la lámina, por debajo de la cual la incorporación de N aumenta el desorden estructural de la red (aumento de $\mathbf{E_u}$ y disminución de $\mathbf{B^{1/2}}$) mientras que, por encima, la incorporación de N en forma de N-H disminuye la tensión estructural de la misma. Los enlaces Si-Si rotos por la incorporación de N son los que provocan el aumento de la densidad de defectos en la estructura (equivalentemente, densidad de espines), hasta que la incorporación de enlaces N-H provoca su disminución.

6. Estudio de las características ópticas y estructurales de láminas de oxinitruro con bajo contenido en oxígeno (~7%at.), que concluye en que la estructura de las láminas en las que el oxígeno se incorpora por efecto de la pulverización de las paredes de la fuente de plasma corresponde, efectivamente, a la de un oxinitruro.

7. Estudio de la estructura de defectos de las láminas de oxinitruro, con la conclusión de la fuerte influencia de este elemento en la estructura de las láminas a pesar de su baja proporción en la composición total. Esta influencia se manifiesta en un cambio de la estructura de los enlaces colgantes de Si predominantes en las láminas y en un aumento del orden estructural de la red.

## ESTRUCTURAS MIS SOBRE SILICIO

1. Observación de la necesidad de una extrema limpieza de la cámara de depósito para la fabricación de estructuras MIS de alta calidad, en la que se puedan medir tanto las curvas C-V cuasiestáticas como las de alta frecuencia (1 MHz).

2. Determinación de que la presión de trabajo más óptima para el depósito de láminas que se utilicen en estructuras MIS de buenas características es 0.6 mTorr, puesto que presiones superiores provocan láminas ricas en Si que conducen a un deterioro de las características de las estructuras.

3. Estudio de la influencia de la temperatura de depósito de las láminas de $SiN_X$:H en las características eléctricas de las estructuras MIS, que revela que el campo de ruptura es mayor (2.95 MV/cm), la tensión de bandas planas es menor, y que el margen de barrido del nivel de Fermi dentro del gap del Si es mayor ((-0.3,+0.5)eV) en las

estructuras fabricadas con láminas depositadas a 200°C respecto de aquellas con láminas depositadas a 50°C.

4. Análisis de las características I-V de las estructuras MIS en función de la estequiometría de las láminas de $SiN_x$:H con ellas realizadas ($0.91 \leq \mathbf{x} \leq .49$), con la determinación de que el mecanismo de conducción en las láminas es el debido a carga espacial.

5. Estudio de la relación existente entre resistividad de las láminas y contenido de hidrógeno, tanto para láminas con cociente [N]/[Si] superior al estequiométrico como para valores inferiores al mismo, con la conclusión de que la resistividad es máxima ($5x10^{14}$ Ωcm) para aquellas láminas en las que el contenido de hidrógeno es mínimo ($6.1x10^{21}$ $cm^{-3}$).

6. Estudio de la relación entre la carga $Q_i$ existente en el aislante y la densidad de espines del mismo, que manifiesta que dicha carga es máxima ($7.23x10^{11}$ $cm^{-2}$) cuando la densidad de espines también lo es ($1.35x10^{18}$ $cm^{-3}$). Esta conclusión revela la relación existente entre densidad de carga y densidad de enlaces colgantes de silicio en el $SiN_x$:H, identificados estos últimos como los principales centros de atrapamiento en láminas de $SiN_x$:H.

7. Análisis del valor de la histéresis presente en las curvas C-V medidas a 1 MHz en función de la estequiometría de las láminas de $SiN_x$:H empleadas en las estructuras MIS. La histéresis es máxima (5 V) en las curvas correspondientes a las láminas menos ricas en N ($\mathbf{x}$=0.91), mientras que es mínima (1.2 V) para las más ricas en este elemento ($\mathbf{x}$=1.46-1.49).

8. Fabricación de estructuras Al/$SiN_x$:H/Si con interfases de alta calidad, como manifiesta la excelencia de las curvas C-V (ausencia de dispersión en acumulación, verticalidad de la curva medida a 1 MHz y profundidad de la curva cuasiestática), la baja densidad de estados interfaciales ($\sim 3x10^{11}$ $cm^{-2}eV^{-1}$), cuyos valores se encuentran entre los mejores publicados en la literatura, y el hecho de que el nivel de Fermi sea capaz de barrer la práctica totalidad del gap del semiconductor ((+0.5,-0.4)eV tomando como origen de energías la mitad del gap.

9. Estudio de la influencia de la estequiometría de las láminas de $SiN_x$:H sobre la densidad de estados interfaciales de las estructuras Al/$SiN_x$:H/Si con ellas fabricadas. El mínimo de la densidad de estados interfaciales permanece constante ($\sim 3x10^{11}$

$cm^{-2}eV^{-1}$) cuando el cociente [N]/[Si] de las láminas es igual ó inferior al estequiométrico ($x \leq 1.41$), mientras que aumenta ($2x10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$) cuando la composición de la lámina se hace rica en N ($x=1.46$-$1.49$).

11. Atribución de la mayor densidad de estados interfaciales en las estructuras $Al/SiN_X:H/Si$ fabricadas con láminas ricas en N a la mayor densidad de enlaces N-H en las mismas, mediante la formación en la interfase de un defecto de carácter amonio que no se produce en presencia únicamente de N pero sí de enlaces N-H. Este centro es similar al postulado en la literatura para los defectos existentes en la interfase ONO/Si.

11. Conclusión de que las láminas de $SiN_X:H$ más indicadas para ser utilizadas como aislante de puerta en estructuras MIS sobre Si son aquellas en las que el contenido de H es mínimo, para las cuales la resistividad es máxima, la densidad de estados interfaciales es mínima y la histéresis es inferior a la de aquellas que provocan una densidad de estados interfaciales similar.

## ESTRUCTURAS MIS SOBRE InP

1. Caracterización fidedigna de las estructuras $Al/SiN_X:H/InP$ utilizando curvas C-V cuasiestáticas y a 1 MHz medidas simultáneamente, en un margen de tensiones adecuado a la estructura a analizar ((+5,-5)V) y a la velocidad de barrido conveniente para las mismas (100 mV/s).

2. Fabricación de estructuras $Al/SiN_X:H/InP$ con interfases de alta calidad utilizando una sencilla técnica de limpieza y depósito. La calidad viene reflejada en las excelentes características C-V de las estructuras, de las que se puede medir la curva cuasiestática en todos los casos y cuyas curvas a 1 MHz alcanzan el régimen de inversión y tienen una relación 5:1 de la capacidad medida en acumulación respecto de la medida en inversión. La distribución energética de la densidad de estados interfaciales dentro del gap del InP indica que los puntos de bloqueo ($E_C$-0.15eV, $E_C$-0.35 eV) para el movimiento del nivel de Fermi dentro del gap coinciden con los conocidos para este tipo de estructuras.

3. Estudio de la influencia de la temperatura del recocido posmetalización sobre el valor de la densidad de estados interfaciales, que presenta un mínimo cuando la temperatura empleada se encuentra entre 300°C y 350°C.

4. Análisis de la influencia de la estequiometría de las láminas de $SiN_X$:H sobre las características de la interfase $SiN_X$:H/InP, que revela que la densidad de estados interfaciales disminuye según aumenta el cociente [N]/[Si] de las láminas, alcanzando valores comparables a los existentes en la literatura ($3x10^{12}$ $cm^{-2}eV^{-1}$) para las estructuras Al/$SiN_X$:H/InP fabricadas con láminas depositadas por ECR-CVD con un paso previo de pasivado por sulfurización cuando en lugar de ésto se utilizan como aislante láminas ricas en N (**x**=1.46-1.49). El resultado demuestra que el pasivado que se consigue con la técnica de depósito ECR-CVD es suficiente para la formación de interfases $SiN_X$:H/InP de excelentes características si se elige la estequiometría adecuada para el $SiN_X$:H.

5. Interpretación de la disminución de la densidad de estados interfaciales en el sistema $SiN_X$:H/InP según aumenta el cociente [N]/[Si] de las láminas de $SiN_X$:H en función de la disminución de vacantes de P en dicha interfase, gracias a la incorporación de N en los sitios de P.

6. Estudio de la histéresis presente en las curvas C-V medidas a 1 MHz, cuyos valores (<1 V) son similares a los publicados en la literatura, sin mostrar ninguna dependencia de la estequiometría de las láminas de $SiN_X$:H.

7. Determinación de que las láminas de $SiN_X$:H con estequiometría más adecuada para la fabricación de estructuras Al/$SiN_X$:H/InP de baja densidad de estados interfaciales son aquellas ricas en N, al contrario de lo que ocurre en las estructuras Al/$SiN_X$:H/Si, para las que son convenientes láminas de composición próxima a la del compuesto estequiométrico.

## FUTUROS TRABAJOS

El trabajo más inmediato para la aplicación de los resultados obtenidos en esta tesis es la fabricación de dispositivos MISFET en InP, combinando para ello la implantación iónica, en la que el grupo de investigación donde se ha desarrollado esta tesis posee una amplia experiencia, y el depósito de aislantes por ECR-CVD. Con este objetivo, dicho grupo ha adquirido un sistema de alineamiento por luz ultravioleta que permita definir motivos de tamaño inferior a 10 μm.

También con este objetivo sería interesante continuar en el estudio de la reducción de la densidad de estados interfaciales en estructuras Al/$SiN_X$:H/InP mediante el empleo de la técnica de control de la interfase, con la utilización de un plasma previo de $N_2$ que

nitridase la superficie seguido del depósito del aislante. A este efecto, sería conveniente la instalación en la cámara de depósito de un obturador que permitiera controlar dicho proceso de nitridación. Este obturador sería también de útil aplicación en la limpieza de la cámara previa al depósito del aislante que ahora se realiza para la obtención de interfases aislante-semiconductor de alta calidad, puesto que permitiría efectuar limpieza y depósito en un mismo ciclo de trabajo sin necesidad de abrir la cámara y romper el vacío existente, como ahora se hace.

Por otra parte, sería interesante completar el estudio fundamental de las estructuras $Al/SiN_X$:H/InP con otras técnicas de caracterización que permitieran obtener información sobre estados profundos en el semiconductor ó comportamiento dinámico de los defectos en la interfase, como son DLTS ó análisis en frecuencias de la capacidad de la estructura. En cuanto al DLTS, ya se han establecido las colaboraciones necesarias para obtener los primeros resultados, que muestran buen acuerdo con los presentados aquí obtenidos del análisis C-V de las estructuras.

Otro interesante campo de estudio sería la extensión sobre InGaAs de un análisis similar al efectuado aquí sobre InP, para lo que se han efectuado ya las primeras pruebas de fabricación de estructuras $Al/SiN_X$:H/InGaAs con los mejores parámetros obtenidos del estudio sobre InP.

Por último, queda pendiente un análisis más profundo de las estructuras $Al/SiO_X/Si$ y $Al/SiO_X$/InP, que será posible efectuar tras la instalación del sistema de agua desionizada que el grupo de investigación ya ha adquirido.

# APÉNDICE I

# *ASPECTOS TEÓRICOS DE LOS SISTEMAS ECR DIVERGENTES*

Los sistemas de proceso que utilizan para introducir el campo de microondas en la cámara de plasma aplicadores tipo guía de onda reciben el nombre de sistemas de campo magnético divergente, porque la configuración de las líneas de flujo magnético responde a tal descripción.

En ellos, el plasma está creado por un campo de microondas aplicado sobre la descarga mediante una guía de ondas y por un campo magnético creado por las bobinas situadas alrededor de la cámara de plasma. Las líneas de flujo de dicho campo están muy concentradas en el interior de la cámara del plasma y se abren, divergiendo, en la cámara de proceso situada debajo de ella. La descarga se localiza al final de la guía de ondas y está contenida bien en una pieza de cuarzo ó en una pieza de acero inoxidable sin ninguna propiedad magnética, introducida en la cámara del plasma. A la cámara de proceso se difunden las partículas cargadas y excitadas de la descarga por una abertura entre ambas. Las bobinas electromagnéticas, con la adecuada corriente y espaciado entre ellas, crean un campo magnético del que la configuración más utilizada es aquella en la que la intensidad del campo tiene un valor máximo en la parte superior de la cámara (que no tiene porqué coincidir con el de resonancia), por donde se introducen las microondas, y que disminuye en vertical con la distancia a este punto, configuración conocida con el nombre de "playa magnética".[1]

La existencia de un campo magnético de intensidad decreciente desde el punto de introducción de las microondas hace que los electrones se vean acelerados hacia la cámara de proceso por la fuerza que experimentan en dicho campo, gracias a la interación entre el momento magnético del electrón y el gradiente del campo.[2] Dicha fuerza, y su componente en la dirección del eje de simetría del sistema, que tomaremos como eje z, viene dada por:

$$\vec{\mathbf{F}} = -\left(\mathbf{m}\vec{\nabla}\right)\vec{\mathbf{B}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{F}_z = -\mu\frac{\partial \mathbf{B}_z}{\partial \mathbf{z}} \qquad [A.1]$$

La fuerza que el campo magnético ejerce sobre los iones es despreciable, debido al pequeño valor de su momento magnético, por lo que las fuerzas existentes sobre ambas cargas (en la dirección del eje z), debidas al campo magnético y al campo eléctrico consecuencia de la pérdida de electrones desde el plasma, dada su mayor movilidad son:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{eE}$$

$$\mathbf{F}_e = -\mathbf{eE} - \mu\frac{\partial \mathbf{B}_z}{\partial \mathbf{z}} \qquad [A.2]$$

donde $F_i$ es la fuerza que actúa sobre los iones y $F_e$ la que actúa sobre los electrones.

Las dos ecuaciones anteriores se resuelven imponiendo la condición de neutralidad macroscópica del plasma, que obliga a que la aceleración adquirida por ambas cargas sea igual. De la resolución de la ecuación se puede calcular el potencial existente en cualquier punto del eje z, que viene dado por:

$$\mathbf{V} = -\left(\frac{\mathbf{W_o}}{\mathbf{e}}\right)\mathbf{x}\left(1-\frac{\mathbf{B}}{\mathbf{B_o}}\right) \qquad [A.3]$$

donde $W_O$ es la energía que los electrones absorben del campo magnético en la región de resonancia, $B_O$ es el campo que provoca la resonancia y B es el campo magnético existente en el punto z. Para la resolución de la ecuación se ha tomado como sentido creciente del eje z la dirección en la que nos alejamos de la zona de introducción de las microondas.

La expresión [A.3] indica que el potencial creado acelera a los electrones del plasma en la dirección decreciente de campo magnético, con una aceleración en cada punto proporcional a la energía que los electrones ganan en la resonancia y a la diferencia entre la intensidad del campo magnético de resonancia y el existente en ese punto. Los electrones, girando alrededor de las líneas de flujo de campo magnético, se desplazarán en la dirección en la que la intensidad de este campo disminuye, llegando así a la cámara de proceso y arrastrando consigo a los iones para mantener la neutralidad eléctrica del plasma. El plasma, "extraído" de esta manera desde la cámara de la descarga, se extiende dentro de la cámara de depósito, formando una "corriente" de plasma cuyo diámetro inicial depende de las dimensiones de la cámara del plasma y que se va abriendo a medida que se introduce en la cámara de proceso.

La configuración de campo magnético y, por tanto, su intensidad a lo largo del eje z, viene determinada por la corriente de las bobinas. De esta manera sería posible, según la expresión [A.3], controlar el potencial existente en un punto y, equivalentemente, la energía de los iones, a través dicha corriente. Sin embargo, la forma más usual de controlar la energía de los iones que llegan al sustrato es, ó bien aplicar una tensión al portasustratos[3] ó crear, en una región cercana a él, un campo magnético adicional.[4-5] El valor de dicho campo se debe calcular de tal manera que, siendo inferior al de resonancia, supere al valor del campo magnético existente en esta zona como consecuencia del creado por las bobinas en la cámara de plasma. Se consigue crear así una configuración de campo denominada de "espejo magnético", en la que los electrones son confinados entre la parte superior de la zona de la descarga y la zona del portasustratos, y en la que las líneas de flujo, en lugar de quedar abiertas, se cierran en dicha zona. Siguiendo el mismo razonamiento que hemos utilizado antes para explicar la llegada de las partículas cargadas del plasma a la zona de

proceso, se entiende que éstas se vean reflejadas al llegar al portasustratos si en esta zona encuentran un campo magnético de intensidad mayor al de la zona de donde provienen. Tal configuración puede emplearse en el caso de querer disminuir la energía que los iones tienen respecto de la configuración en la que las líneas de campo quedan abiertas en la región del portasustratos. La utilización ó no de un campo magnético en la región de proceso divide los sistemas de plasma divergente ECR en dos tipos: los de configuración divergente colimada, y los de divergente abierta, respectivamente.

**Referencias**

[1] P. K. Shufflebotham y D. J. Thomson, Can. J. Phys. **69**, 195 (1991).
[2] J. L. Vossen y W. Kern, Thin Film Processes II, Academic Press, Boston (1991).
[3] J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 883 (1989).
[4] M. Matsuoka y K. Ono, Appl. Phys. Lett. **50**, 1864 (1987).
[5] M. Matsuoka y K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 25 (1988).