



Trabajo de investigación del MÁSTER EN FÍSICA APLICADA:

ESTUDIO DE TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE GADOLINIO METÁLICO PARA SU APLICACIÓN COMO AISLANTE DE PUERTA EN MOSFETs

Alumna: M^a Ángela Pampillón Arce.

Director: D. Enrique San Andrés Serrano.

(Grupo de películas delgadas y microelectrónica).

Departamento: Física Aplicada III: Electricidad y Electrónica.

Facultad: CC. Físicas.

Curso: 2009/2010.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer de todo corazón a mi director de trabajo de Máster, Dr. D. Enrique San Andrés Serrano, todo el apoyo que me ha dado durante la realización del mismo. Gracias por enseñarme tanto, por todo el tiempo que me has dedicado, por tu paciencia y por tu confianza. Ha sido un verdadero placer poder compartir contigo este tiempo. He tenido la oportunidad de aprender muchísimo y de disfrutar muchísimo durante este trabajo de Máster. Gracias también por saber transmitirme lo bonito y gratificante que puede ser la investigación.

También quiero expresar mi agradecimiento a todo el Departamento de Física Aplicada III: Electricidad y Electrónica por todas las facilidades que me han dado. En especial, tengo que dar las gracias a todas las personas que forman parte del grupo de láminas delgadas y microelectrónica (Álvaro, Antonio, David, Germán, Enrique, Ignacio, Javi, Marisa y Pedro) toda la confianza que habéis tenido en mí. Gracias por los cafés, las charlas y por hacer que me sintiera una más en todo momento. Gracias por la facilidad que me habéis dado para integrarme y para trabajar de una manera muy cómoda durante todo este tiempo. Ha sido una experiencia muy bonita y gratificante compartir estos momentos con vosotros.

Por supuesto, no puedo olvidarme de D. Pedro C. Feijoo Guerra por estar siempre atento a lo que pudiera necesitar. Gracias por dedicarme tu tiempo y ayudarme en todo lo que he necesitado.

Gracias a los diferentes CAIs de la UCM que me han ayudado con la caracterización de muestras: CAI de Técnicas Físicas (gracias Rosa y Pablo por todo vuestro tiempo), CAI de Rayos X y CAI de Espectroscopía e Infrarrojos. También quiero darle las gracias al CACTIF de la Universidad de Vigo y al CNM de Barcelona.

Y gracias también a mi familia y amigos por animarme en todo momento y por aguantarme. Sin vosotros no habría llegado hasta aquí.

ÍNDICE

1.- Introducción.....	6
1.1.- Dieléctricos de alta k.....	8
2.- Objetivos.....	11
3.- Técnicas experimentales.....	13
3.1.- Técnicas experimentales de fabricación.....	13
3.1.1.- Pulverización catódica a alta presión.....	13
3.1.2.- Fotolitografía.....	14
3.1.3.- Metalización.....	15
3.1.4.- Horno de aleados.....	15
3.1.5.- RTA.....	15
3.2.- Técnicas experimentales de caracterización física.....	15
3.2.1.- Espectroscopía óptica.....	15
3.2.2.- XRD.....	15
3.2.3.- XRR.....	15
3.2.4.- FTIR.....	15
3.2.5.- Elipsometría.....	16
3.2.6.- SIMS.....	16

3.3.- Técnicas experimentales de caracterización eléctrica.....	16
3.3.1.- Características C-V y G-V.....	16
3.3.2.- Características I-V.....	16
4.- Resultados.....	17
4.1.- Instalación y verificación del brazo motor (triblanco).....	17
4.2.- Depósito de Gd metálico: variación del espesor.....	19
4.3.- Oxidación térmica <i>in-situ</i>	21
4.4.- Oxidación por plasma.....	27
5.- Conclusiones.....	37
6.- Bibliografía.....	39

1.- INTRODUCCIÓN.

Actualmente la mayor parte de la electrónica de consumo emplea MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) de la lógica CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) fabricados sobre Silicio. Esta tecnología ha evolucionado desde dimensiones del orden de 10 μm (a principios de los años sesenta), hasta transistores con longitudes de canal del orden de 30 nm en los dispositivos más avanzados actuales [1].

El objetivo de esta disminución de las dimensiones de los transistores es doble: primero, aumentar el número de transistores por unidad de área, cumpliendo además la Ley de Moore (que se enunció en 1965 y afirma que el máximo número de transistores que es posible introducir en un circuito integrado se duplicaría cada dos años) y, segundo, aumentar las prestaciones de cada dispositivo individual, ya que a menor longitud de canal, mayor velocidad de conmutación posible.

Los dispositivos de efecto campo se componen de una capacidad MOS (que es la estructura de puerta) y dos uniones p-n (que son la fuente y el drenador). La corriente que circula entre la fuente y el drenador está controlada por el potencial aplicado a la puerta y es proporcional a la capacidad de puerta, que se obtiene como:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t}, \quad (1.1)$$

siendo k , la constante dieléctrica del material, ϵ_0 , la permitividad del vacío, A , el área de la puerta y t , el espesor del material dieléctrico [2].

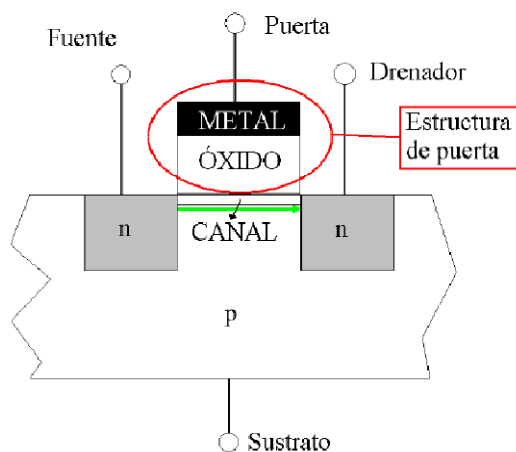


Figura 1.1: Esquema de la sección de un transistor tipo n.

El éxito de los MOSFET se debe no sólo a la mejora de las prestaciones al reducir sus dimensiones sino también a su bajo consumo de potencia. Pero esta reducción de los dispositivos lleva asociada varios problemas, entre ellos, que los materiales empleados dejan de funcionar clásicamente, esto es, de manera masiva, al aproximarse sus dimensiones al dominio de la física cuántica. La estructura de puerta (representada en la figura 1.1) se ve afectada y pueden aparecer los efectos de canal corto: la puerta deja de ser capaz de controlar la corriente entre la fuente y el drenador. Se ha comprobado que estos efectos aparecen cuando la longitud de canal (expresada en micras) es menor que la dada por la regla empírica de Brews [3]:

$$l_{min} \approx 0.4 [x_j t_{ox} (W_S + W_D)^2]^{1/3} \quad (1.2)$$

donde x_j es la profundidad (en micras) de la unión metalúrgica fuente/sustrato, W_S y W_D son el espesor (en micras) de las zonas de vaciamiento de fuente y drenador y t_{ox} es el espesor del óxido de puerta (en Angstroms). Para evitar los efectos de canal corto se intentan minimizar cada uno de estos parámetros: t_{ox} se reduce empleando novedosas tecnologías de oxidación, las anchuras de vaciamiento se reducen empleando dopados cada vez más altos y las uniones de fuente y drenador se hacen cada vez más superficiales.

Desde los años 80 se ha ido reduciendo progresivamente el espesor del óxido de Silicio de puerta (que tiene una permitividad relativa de 3.9). El problema es que para espesores físicos inferiores a unos 2 nm, la conducción por efecto túnel llevaba a corrientes de fuga totalmente inaceptables. La solución por la que se optó en los años 90 fue introducir Nitrógeno en el SiO₂, de manera que su permitividad aumentara (aproximadamente hasta 7.8, aunque depende de los métodos de depósito) y así mantener la misma o mayor capacidad por unidad de área pero con menores corrientes de fuga debidas a su mayor grosor físico. En cualquier caso, para espesores de óxido equivalentes (o EOT, *Equivalent Oxide Thickness*) menores de 1.2 nm, el SiON se hizo de nuevo demasiado delgado, con lo que las fugas se hacían demasiado altas y, por ello, con un gran esfuerzo científico y tecnológico, fue necesario abandonar el SiON. La alternativa fue su sustitución por un aislante de mayor permitividad (**materiales de alta k**).

1.1.- Dieléctricos de alta k .

Como ya se ha dicho, la reducción de las dimensiones de los transistores hace necesario reemplazar el SiO₂ o el SiON por otros materiales que puedan ser más gruesos (para evitar que haya elevadas corrientes de fuga por efecto túnel). Si definimos el EOT como:

$$EOT = t_{alta-k} \frac{\epsilon_{ox}}{k}, \quad (1.3)$$

donde t_{alta-k} es el espesor del material dieléctrico de alta k , ϵ_{ox} , la constante dieléctrica del SiO₂ y k es la constante dieléctrica del material de alta k . Para obtener un EOT lo menor posible (y obtener transistores de altas prestaciones) será necesario emplear materiales con un valor alto de la constante dieléctrica.

Los dieléctricos de alta k que se emplean como aislantes de puerta tienen que satisfacer una serie de requisitos:

1.- Su valor de la constante dieléctrica tiene que estar entre 10 y 30. De esta forma, se podrán emplear durante, al menos, 2 ó 3 generaciones. Un valor mayor de k haría que aparecieran efectos de borde.

2.- La diferencia de energías entre las bandas de valencia y de conducción del dieléctrico y del Silicio deben de ser mayores a 1 eV, para evitar la conducción por emisión Schottky de electrones y huecos. Esto implica que el *gap* mínimo del dieléctrico tiene que ser de 3.2 eV.

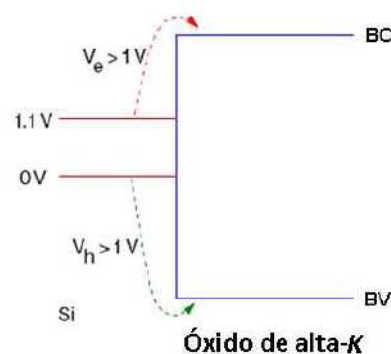


Figura 1.2: Diagrama de bandas del Silicio y del material dieléctrico de alta k .

3.- El dieléctrico de alta k tiene que ser termodinámica, eléctrica y químicamente estable durante el proceso de fabricación y ser compatible con todos los demás materiales que formen el MOSFET.

4.- La intercara entre el Silicio y el aislante debe de ser lo más estable y libre de defectos posible. De esta forma, garantizamos que estos defectos no afecten a la movilidad de los portadores en el canal.

Las dos primeras condiciones están relacionadas según se observa en la siguiente figura [4]: a medida que aumentamos el valor de la constante dieléctrica, se reduce el valor de la energía del *gap*:

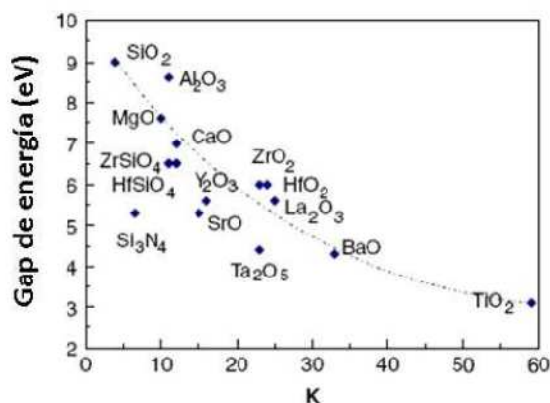


Figura 1.3: Valor de E_g en función de k para varias materiales dieléctricos.

Por tanto, tenemos sólo unos pocos dieléctricos que cumplan las dos primeras condiciones.

Otro problema es que prácticamente en todos los casos crecerá una intercara entre el Si y el óxido de alta k , que puede ser una capa de SiO₂ (o de otro material de pequeña k). Esta capa (*Interfacial Layer*, o IL) introducirá una capacidad en serie y limitará el valor de la capacidad total de la estructura, ya que, el EOT total será la suma de los EOTs individuales:

$$EOT = t_{baja-k} + t_{alta-k} \frac{\epsilon_{baja-k}}{\epsilon_{alta-k}}, \quad (1.4)$$

siendo t_{baja-k} el espesor de la IL del material de pequeña k .

Por último, otro inconveniente de emplear dieléctricos de alta k es que al depositarlos directamente sobre Si, tienden a tener un elevado número de estados de interfase, D_{it} . Estos estados hacen que decrezca la movilidad de los portadores a lo largo del canal y reducen las prestaciones de los transistores. El SiO₂ tiene una muy buena intercara con el Si, obteniéndose valores de las densidades de estados del orden de $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Los dieléctricos de alta k suelen tener valores de la D_{it} entre 1 y 3 órdenes de magnitud superiores. Por tanto, es muy importante controlar esta cantidad de defectos y, por ello, es crítico optimizar la IL.

El primer dieléctrico de alta k comercial que está siendo introducido es el óxido/silicato de Hafnio. Presenta un valor elevado de la energía del *gap* y buena estabilidad sobre Si. La primera generación de microprocesadores comerciales con dieléctrico de alta permitividad basados en Hf se presentó en noviembre de 2007 por Intel en el *International Electron Devices Meeting* (IEDM) [5].

Pero el progreso que experimenta la industria microelectrónica, hace necesario la búsqueda de otros materiales que presenten mayores valores de k que el HfO₂. Uno de los candidatos más prometedores es el óxido de Gadolinio, que tiene un alto valor de k (alrededor de 18), gran *gap* (cercano a 6 eV) [6] y buena estabilidad química en contacto con el Silicio [7]. Adicionalmente, el Gd₂O₃ no es sólo prometedor para las altas prestaciones de los MOSFET crecidos sobre Si, sino que también es interesante en memorias *flash* [8] y como dieléctrico de puerta sobre sustratos III-V [9].

Este trabajo de investigación se ha realizado en el grupo de películas delgadas y microelectrónica de la Universidad Complutense de Madrid. En este grupo se está investigando también con el óxido de Escandio. En un futuro cercano, se pretende emplear un escandato de gadolinio como material dieléctrico de alta k para su uso como aislante de puerta, no sólo sobre sustratos de Si, sino también sobre semiconductores III-V. El trabajo se enmarca dentro del proyecto TEC2007-63318, cuya continuación está pendiente de resolución.

Esta memoria está distribuida de la siguiente forma: tras esta introducción, en el apartado 2 se presentan los objetivos del proyecto. En el apartado 3 se explican las distintas técnicas experimentales empleadas y, en el 4, se discuten los resultados obtenidos. Para finalizar, en el apartado 5 se detallan las conclusiones y en el 6, la bibliografía más relevante que se ha empleado.

2.- OBJETIVOS.

El objetivo principal de este trabajo de Máster es continuar con el trabajo realizado durante mi proyecto fin de carrera, en el que se comenzó con el estudio de la fabricación de óxido de gadolinio mediante oxidación térmica [10]. Las conclusiones principales que se obtuvieron en dicho proyecto fueron:

- 1) Las condiciones de oxidación en el RTA no son trasladables a la oxidación *in-situ* dentro de la cámara del HPS. La oxidación completa en el RTA se produce a una temperatura cercana a 120 °C, mientras que la oxidación *in-situ* necesita mayor temperatura (del orden de 350 °C).
- 2) Las láminas depositadas a una presión de 0.75 mbar parecen ser más porosas que las depositadas a 0.5 mbar.
- 3) Las películas depositadas y, posteriormente oxidadas, eran policristalinas. Se identificaron picos de gadolinio metálico y de óxido de gadolinio.
- 4) La caracterización eléctrica mediante las curvas C-V de los dispositivos MIS con óxido de gadolinio como aislante de puerta nos proporciona valores de los espesores de la intercara de 1.32 nm. Además, la constante dieléctrica es baja, en torno a 6.
- 5) Para la fabricación de los dispositivos MIS empleando óxido de gadolinio parece haber margen de mejora para aumentar la permitividad y la dureza sin aumentar el espesor de la intercara de óxido de silicio. Bien se podría aumentar la temperatura de oxidación, o bien se podría realizar una densificación en atmósfera inerte (600-700 °C).

Por tanto, para seguir con esta última conclusión, inicialmente enfocamos el trabajo de máster con los siguientes objetivos:

- I) Realizar el cambio del monoblanco del que dispone actualmente el sistema de pulverización catódica a alta presión por el tribrazo motor.
- II) Realizar diversos tratamientos de oxidación *in-situ* a alta temperatura para mejorar las características obtenidas anteriormente con el óxido de gadolinio oxidado hasta 350 °C.

Además, durante la realización del trabajo se decidieron ampliar estos objetivos iniciales con la exploración de la oxidación por plasma y el estudio de diversos tratamientos, con el fin de conseguir un dieléctrico de alta k como aislante de puerta de mejores prestaciones.

3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Vamos a diferenciar entre las técnicas empleadas para la fabricación y las empleadas para la caracterización (tanto física como eléctrica).

3.1.- Técnicas experimentales de fabricación.

3.1.1.- Pulverización catódica a alta presión (*High-Pressure Sputtering* o HPS).

La pulverización catódica a alta presión es una técnica de fabricación de láminas delgadas. Consiste en el bombardeo de un material (el blanco) con partículas suficientemente energéticas que vienen proporcionadas por un plasma. Los átomos que se arrancan del blanco se depositan sobre el sustrato formando la película delgada.

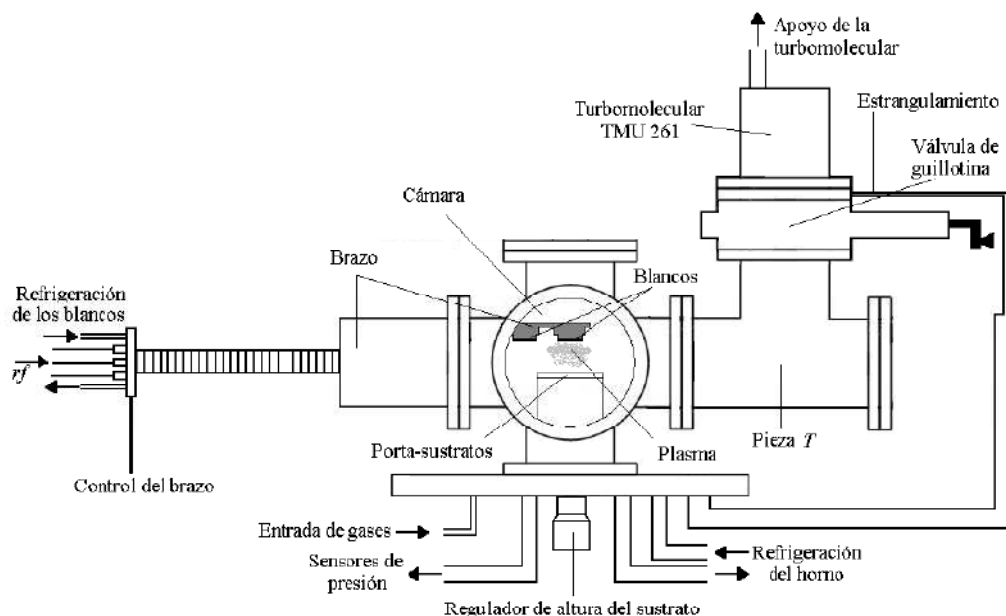


Figura 3.1: Diagrama del sistema de pulverización catódica a alta presión (HPS).

De una manera simplificada, el sistema HPS empleado está formado por una cámara que contiene el blanco (que será el cátodo), el sustrato y el plasma. Tanto el sustrato como el resto de la cámara están conectados a una tierra común, por lo que actuarán como ánodo del sistema. Previamente al depósito, se realiza un vacío previo en la cámara del orden de 10^{-6} mbar. De esta forma, garantizamos tener muy poca contaminación durante los procesos. La presión durante los depósitos es del orden de $1 \cdot 10^{-1}$ mbar, presión 2 ó 3 órdenes de magnitud superior a las que trabajan los sistemas de pulverización convencionales. Debido a nuestra alta presión de trabajo, el plasma estará más confinado en una zona próxima al blanco

(2-6 cm), nos permitirá tener un diseño del sistema más compacto y, así, se reduce el bombardeo por partículas energéticas al sustrato. La generación del plasma se lleva a cabo con una señal de radio frecuencia que se conecta al cátodo. Esta señal produce la autopolarización [11] del cátodo, a una tensión que es la que produce el bombardeo. El plasma estará formado por electrones y átomos neutros e ionizados del gas introducido en la cámara. Este equipo permite trabajar con tres gases diferentes: Argón, Nitrógeno y Oxígeno [12]. Las especies que arrancarán átomos del blanco serán los átomos ionizados, por lo que es crítico que la excitación tenga la energía suficiente para producir la ionización. El horno portasustratos puede calentarse hasta los 900°C, aunque cuando se trabaja con obleas completas no es recomendable superar los 750°C.

El blanco empleado en este trabajo de investigación consiste en un disco metálico de Gadolinio de 5 cm de diámetro y 3 mm de espesor. La pureza que tiene es la máxima disponible en el mercado, 99.99%. Hay que reseñar que el primer paso de este trabajo de máster fue la puesta a punto del tribrazo.

3.1.2.- Fotolitografía.

Para definir los contactos superiores e inferiores de los dispositivos MIS (*Metal Insulator Semiconductor*) tenemos que realizar varios procesos de fotolitografía. Durante este trabajo de investigación se ha empleado fotorresina negativa (nLof 2070) para realizar procesos de *lift-off*. Los pasos seguidos se explican a continuación de manera breve: en primer lugar, colocamos las obleas en el *hot plate* a 120 °C durante unos minutos para desorber el agua que pudieran tener (*pre-bake*). A continuación, la oblea se coloca en el *spinner*, que girará a 3000 rpm durante 30 segundos para distribuir una capa de fotorresina de manera uniforme. Se vuelven a poner las obleas en el *hot plate* a 110 °C durante 1 minuto para evaporar los disolventes de la fotorresina y dejar los compuestos fotorreactivos (*soft-bake*). Pasamos la oblea al soporte del alineador dónde se la iluminará con luz ultravioleta a través de una máscara (que ha sido diseñada con tamaños de los dispositivos desde 630x630 μm^2 hasta 50x50 μm^2). Volvemos a poner la oblea en el *hot plate*, esta vez a 110 °C durante 2 minutos para realizar el *hard-bake*. Finalmente se revela durante 90 segundos, se enjuagan las obleas con agua desionizada y se secan con una pistola de N₂. Una vez que tenemos los contactos definidos, evaporaremos el metal y eliminaremos los restos de fotorresina con ayuda de un atacante (NMP).

3.1.3.- Metalización: El equipo empleado es un evaporador por haz de electrones y está situado en la sala limpia. Permite depositar metales distintos. Los usados en este trabajo de investigación son Aluminio, Titanio, Platino y una mezcla de ellos. El espesor de la capa metálica es de unos 100 nm y el vacío inicial antes de la evaporación está en torno a 10^{-6} mbar.

3.1.4.- Horno de aleados: Para reducir el exceso de resistencia serie que podrían tener los dispositivos MIS, se alean a una temperatura moderada (entre 300 y 450 °C) durante 20 minutos, en atmósfera de *forming gas* (gas compuesto de N₂ y H₂ en proporción 9:1). El objetivo es conseguir un buen contacto entre el metal y el aislante/semiconductor y que el hidrógeno pasive el máximo número de defectos posibles.

3.1.5.- RTA: Son las iniciales de *Rapid Thermal Annealing*. Es un proceso en el que la temperatura se aumenta y se disminuye de manera muy rápida con la ayuda de una serie de lámparas halógenas. El RTA empleado se encuentra en el CAI de Técnicas Físicas de la UCM. Se ha empleado para comprobar si se densifican las capas dieléctricas depositadas en atmósfera de N₂ y N₂/O₂ (95%-5%).

3.2.- Técnicas experimentales de caracterización física.

3.2.1.- Espectroscopía óptica: Este sistema se ha empleado para poder elegir las condiciones óptimas de depósito. Consiste en analizar la radiación luminosa emitida por el plasma obteniendo las gráficas GDOS (*Glow Discharge Optical Spectroscopy*) y tener información sobre las especies neutras e ionizadas [13].

3.2.2.- XRD: Son las iniciales en inglés de difracción de Rayos X. Permite obtener información sobre la cristalinidad o no de las muestras, así como el sistema concreto de cristalización y sus parámetros de red.

3.2.3.- XRR: Reflectometría de Rayos X. Nos da una medida del espesor, la rugosidad y la densidad de una película (o de varias láminas sobrepuestas).

3.2.4.- FTIR: La espectroscopía FTIR detecta los enlaces presentes en un material a partir del espectro de absorción. Conseguimos identificar los materiales presentes en una muestra. Se ha empleado esta técnica para determinar si hay presencia de SiO₂.

3.2.5.- Elipsometría: Consiste en analizar el cambio del estado de polarización de la luz de un láser al incidir sobre la muestra. Permite determinar el espesor de las muestras y su índice de refracción.

3.2.6.- SIMS: Iniciales en inglés de *Secondary Ion Mass Spectroscopy*. Consiste en bombardear una muestra con un haz enfocado de iones y detectar los iones secundarios. Obtenemos información de los materiales que forman la lámina.

Las medidas de XRD y XRR se han realizado en el CAI de Rayos X de la UCM. Las de FTIR y elipsometría en el CAI de Espectroscopía e Infrarrojos de la UCM. Los resultados de SIMS se han obtenido en el CACTIF de la Universidad de Vigo.

Además, se han llevado varias muestras a analizar con TEM (microscopía electrónica de transmisión). Las muestras se han adelgazado con FIB en el CNM de Barcelona, pero no tenemos las imágenes disponibles para la escritura de esta memoria.

3.3.- Técnicas experimentales de caracterización eléctrica.

3.3.1.- Características C-V y G-V: Estas medidas de los dispositivos MIS fabricados se han realizado en un sistema de medida de impedancias *Agilent* modelo 4294A. La información principal que se obtiene de estas características es el EOT y la densidad de estados de intercara, D_{it} .

3.3.2.- Características I-V: Las medidas se han llevado a cabo mediante un sistema *Keithley* 4200 que dispone de 4 fuentes de polarización y medida. El objetivo es caracterizar las fugas que presenta el aislante.

Los sustratos que hemos empleado a lo largo de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Para caracterización por rayos X, elipsometría y FTIR: obleas de Si de 2 pulgadas, tipo n, con orientación 100. Las obleas tienen las dos caras pulidas (DSP, iniciales de *Double Side Polished*) y resistividades altas (entre 200 y 1000 $\Omega\cdot\text{cm}$).
- Para caracterización eléctrica: obleas de Si de 2 pulgadas, tipo n, con orientación 100. Los sustratos son SSP (de *Single Side Polished*, pulidos por una sola cara) y con resistividades de 1.5-5 $\Omega\cdot\text{cm}$.

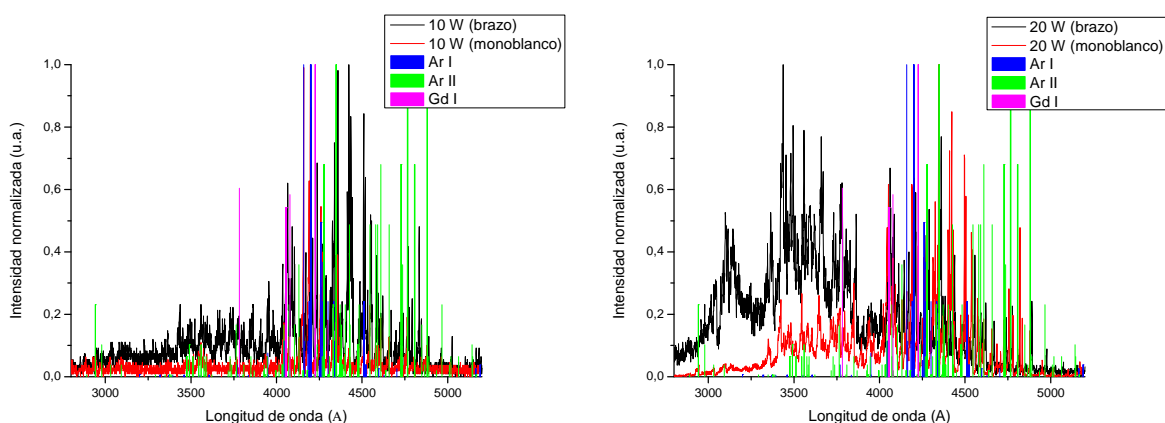
A todos ellos se les ha realizado antes del depósito, limpiezas RCA y con HF.

4.- RESULTADOS.

4.1.- Instalación y verificación del brazo motor (triblanco).

Durante la realización del proyecto fin de carrera, el blanco estaba pegado a un soporte monoblanco. Se quiere pasar a un soporte que admite tres blancos diferentes y que, además, su movimiento está controlado por ordenador. De esta forma, podremos realizar diferentes experimentos con blancos distintos y, en un futuro, hacer multicapas de varios materiales. Este paso es crucial para poder comparar los resultados que obtuvimos durante el proyecto con los que obtendremos durante este trabajo de investigación y poder seguir así con el trabajo. Esta mejora del sistema se adquirió a la Universidad de Jülich y su instalación definitiva se realizó al comienzo de este trabajo de máster (en el año 2008, esta actualización se tuvo que posponer por el sinnúmero de problemas que se encontraron).

Una vez instalado el brazo y tras un trabajo de optimización para demostrar que la potencia se transmite perfectamente al blanco, realizamos una serie de experimentos: comprobamos que el plasma se enciende para una potencia de sólo 10 W y, además, que variaciones en la potencia afectan directamente al aspecto que presenta el plasma. Por ejemplo, efectuamos una serie de variación de potencia para comprobar cómo varían las condiciones al cambiar el soporte monoblanco por el brazo. Para ello, mostraremos las gráficas de GDOS obtenidas con el monoblanco y las obtenidas con el brazo:



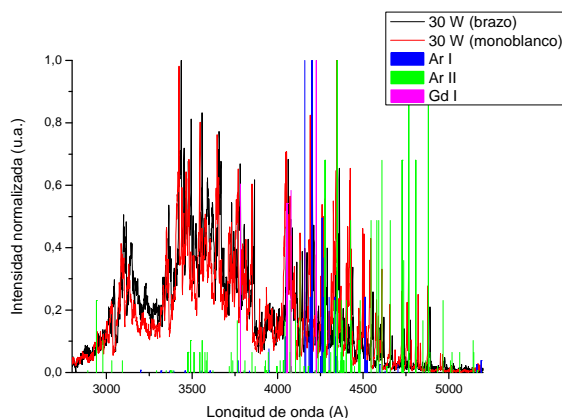


Figura 4.1: Espectro completo (entre 2800 y 5200 Å) para la serie de potencias: **10 W** (arriba a la izquierda), **20W** (arriba a la derecha) y **30 W** (abajo).

En las gráficas obtenidas en la figura 4.1 tenemos la diagnosis óptica en las longitudes de onda donde se encuentran las emisiones principales del plasma para verificar qué elementos estaban presentes y su estado de ionización [14]. Se muestran los espectros obtenidos con el brazo (en negro) y con el monoblanco (en rojo) y, además, las líneas de emisión más importantes dentro de la zona del espectro analizado de los elementos esperables: las líneas de color azul se corresponden con las líneas de argón sin ionizar (Ar I), las verdes pertenecen a argón ionizado una vez (Ar II) y las rosas indican gadolinio en estado neutro (Gd I). En ninguno de los casos se aprecian picos de agua (se identificarían claramente porque aparecía una banda ancha con tres máximos a una longitud de onda de 3100 Å) ni de nitrógeno (banda asimétrica, con subida vertical para bajas longitudes de onda y caída gradual en torno a 3400-3600 Å).

Para las gráficas de 10 y 20 W, el espectro obtenido con el brazo tiene picos más intensos, lo que indica que el plasma es más activo. Esto ocurre, mayoritariamente, en la zona entre 3000 y 4000 Å, que se corresponde con picos de argón ionizado. (En la gráfica no se han mostrado todos los picos de Ar II en esa zona por claridad). En cambio, para 30 W, los espectros son prácticamente idénticos: los picos de Ar II son mayores que en los casos anteriores y, por tanto, la extracción de Gd para esta potencia es más clara. Además, la presencia en el plasma de Ar I se ve reducida. Estos resultados indican que el brazo articulado funciona correctamente: no hay problemas de vacío (se detectaría nitrógeno o agua en el plasma) y, además, no hay pérdidas significativas de potencia de *rf* o de estabilidad del plasma (a pesar de emplear cables y conectores con menor sección y, además, por diseño la refrigeración es menos eficiente).

4.2.- Depósito de Gd metálico: variación del espesor.

Con el cambio del monoblanco al brazo, no sólo se modifica la forma en la que llega la potencia al blanco, sino que también la distancia entre el blanco y el sustrato se ve modificada. Tenemos que hacer un estudio para ver cómo es la velocidad de crecimiento en este caso y ajustar la distancia blanco-sustrato para asegurar la reproducibilidad con respecto a los resultados previos. Para ello, hemos realizado tres series diferentes, con las siguientes condiciones de depósito: depositamos Gd metálico en atmósfera de Ar a 30 W de potencia y a una presión de 0.5 mbar. Las obleas se van a caracterizar con XRR.

- **Serie 1:** Realizamos 4 depósitos de 10, 23, 40 y 80 s. Para ser precisos con el tiempo, se acondiciona el blanco durante el tiempo necesario alejado del sustrato. A continuación, se apaga la fuente de radiofrecuencia, se coloca el blanco sobre el sustrato, se enciende la fuente y se pulveriza el tiempo exacto. Finalmente, se apaga y se retira el brazo.

Analizamos las muestras con XRR. Podemos obtener el espesor de las muestras con tres métodos distintos: con el método directo, con la transformada de Fourier y mediante una simulación ajustando una serie de parámetros y variando otros. Los parámetros que podemos fijar o variar son: material, densidad, espesor y rugosidad, tanto de la capa que actúa como sustrato como de la capa depositada. Además, podemos simular modelos de varias capas. Estas simulaciones y ajustes se realizaron con un software de la casa Philips, empleando un algoritmo de ajuste por segmentos, optimizando las estimaciones iniciales de los parámetros y sus límites de variación para obtener la mejor simulación posible.

Los tres métodos nos proporcionan valores similares del espesor, así que, nos quedamos con los obtenidos con la simulación. Los datos se ajustan a un modelo de una capa de Gd sobre Si:

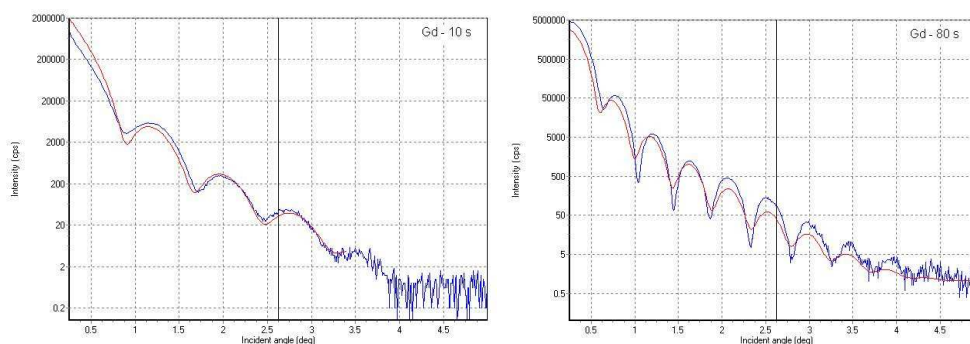


Figura 4.2: Ajustes de los espesores de XRR mediante simulación: a la izquierda, depósito de Gd durante 10 s y, a la derecha, durante 80 s. La línea azul nos representa el valor obtenido con XRR y, la roja, es la simulación.

En el método directo, la distancia entre mínimos (o entre máximos) de las oscilaciones nos da el espesor de la capa depositada. Cuanto mayor sea la distancia entre mínimos (o entre máximos), menor grosor tendrá la película.

Como se ha comentado, en la simulación fijamos unos parámetros y dejamos otros libres. En este caso hemos hecho dos simulaciones distintas: en una hemos fijado el valor de la densidad de la película de Gd y en la otra hemos dejado que este valor varíe. En ambos casos los espesores obtenidos son muy similares. Con los valores obtenidos de la simulación anterior, ajustamos los datos a una recta:

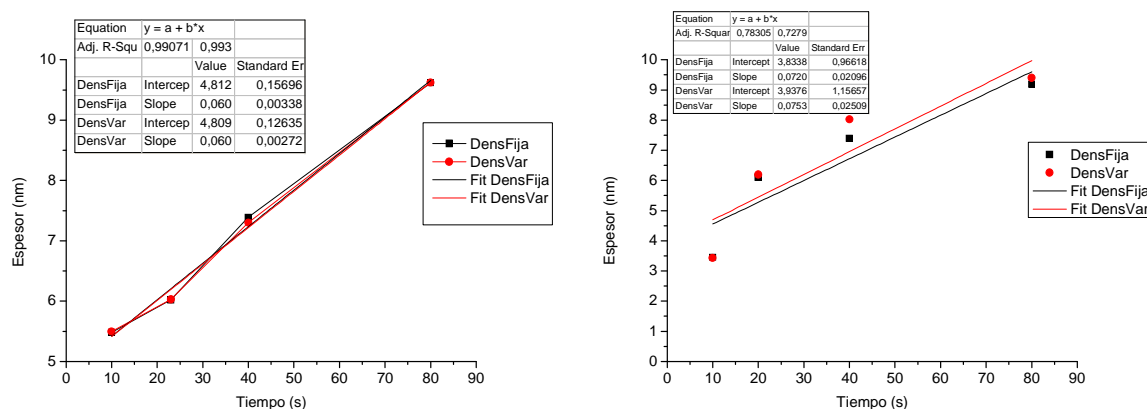


Figura 4.3: A la izquierda, ajuste lineal de los espesores frente al tiempo de depósito para la densidad del Gd fija y variable de la **serie 1**. A la derecha, ajuste de la **serie 2**.

La recta a la que se ajustan los datos de la parte de la izquierda de la figura anterior no pasa por cero. Esto puede deberse a que el hecho de encender y apagar la fuente, haga que la velocidad de crecimiento varíe con el tiempo de depósito. Otra posibilidad es que durante el acondicionamiento del blanco esté produciéndose depósito. La segunda posibilidad no podemos eliminarla (no es esperable que éste sea el caso, ya que el blanco se encuentra muy lejos del sustrato durante el acondicionamiento). Pero para ver si se debe a la primera, decidimos realizar otra serie.

- **Serie 2:** En esta serie, realizamos 4 depósitos de 10, 20, 40 y 80 s de tiempo. En este caso no se apaga la fuente, sino que cuando se ha acondicionado el blanco lejos del sustrato, se mueve el brazo y se realiza el depósito. El blanco tarda aproximadamente 4 s desde que cruza la vertical hasta que se coloca totalmente sobre el sustrato a una velocidad nominal de 20 mm/s (que es la velocidad estándar a la que estaba fijado el motor). Esto nos introducirá un error sistemático en todas las medidas. Una vez realizado el depósito, se apaga el plasma antes de mover el brazo a su posición inicial.

Las muestras se analizan con XRR igual que en el caso anterior. Los valores de la simulación para un valor de la densidad de Gd fija y para densidad variable se muestran en la parte de la derecha de la figura 4.3. Comparando ambos experimentos podemos concluir que para tiempos de depósito mayores o iguales que 20 s, los resultados coinciden prácticamente. Sin embargo, para 10 s, el espesor es menor en esta segunda serie, indicando que hay un crecimiento no lineal: al principio hay un crecimiento más rápido y luego se vuelve lineal. A la vista de esto, vamos a realizar una tercera serie.

- **Serie 3:** En esta serie vamos a cambiar la metodología de los depósitos. En vez de dejar fijo el blanco sobre el sustrato como en los experimentos anteriores, vamos a depositar a modo de pasadas: el mínimo espesor que podemos controlar es el de una pasada sobre la oblea a velocidad fija. Esta velocidad es de 100 mm/s, de forma que el blanco cruza la oblea en menos de 2 s. Vamos a realizar tres depósitos diferentes: con 1, 2 y 4 pasadas (se corresponde, aproximadamente con 2, 4 y 8 s). Las obleas se llevan a analizar con XRR obteniendo como conclusiones que, para la oblea de 4 pasadas, el espesor es de unos 2.32 nm, lo que lleva a decir que crecen unos 0.58 nm por pasada. Las obleas con 1 y 2 pasadas no muestran oscilaciones, lo cual no es demasiado sorprendente ya que el límite de sensibilidad del XRR está en el entorno de 3 nm.

4.3.- Oxidación térmica *in-situ*.

Para continuar con los trabajos realizados durante el proyecto fin de carrera, procedimos de la siguiente manera: depositamos mediante HPS una capa de Gd metálico en atmósfera de Ar, a una presión de 0.5 mbar y a una potencia de 30 W. Como ya se ha explicado antes, estos valores de presión y potencia nos proporcionan una buena extracción de Gd. Además, el GDOS nos demuestra que no hay presencia de agua o nitrógeno apreciable en el plasma. A continuación, cerrando la extracción y sin sacar la muestra de la cámara (no estará expuesta a la atmósfera y, por tanto, se evitará contaminación), se llena la cámara con O₂ puro hasta una presión de 1 bar. Subimos la temperatura del sustrato (programando el horno con una rampa de 50 °C/min) hasta diversas temperaturas de oxidación (entre 350 y 750°C) y mantendremos dicha temperatura durante 60 minutos (comprobamos durante el proyecto que tiempos y temperaturas menores de oxidación, producían una oxidación incompleta de la muestra). Después, el sustrato se enfría y se saca de la cámara.

Para la elección de las temperaturas de oxidación empleamos el programa Athena, que forma parte de la *suite* TCAD de Silvaco. Se simuló el crecimiento de SiO₂ sobre Si desnudo

en las condiciones de trabajo, y se comprobó que el crecimiento no se produce de manera apreciable hasta 650 °C y, de hecho, a 750 °C sólo recrece 1 nm. Es importante notar que el objetivo es la oxidación del Gd sin la formación de SiO₂ para no comprometer el EOT. El hecho de que exista una lámina de Gd sobre el Si puede tener un efecto inhibitor o catalizador del crecimiento del SiO₂, por lo que la simulación sólo puede emplearse como una primera indicación de la máxima temperatura aceptable, que debe refrendarse mediante las medidas experimentales. En conclusión, elegimos como temperaturas de oxidación las siguientes: 350, 500, 650 y 750 °C.

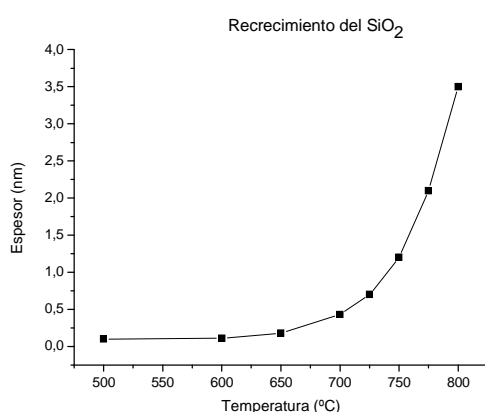


Figura 4.4: Medidas de la simulación del recrecimiento de SiO₂ con la temperatura del Si desnudo.

Para estudiar la estructura cristalina que tienen las películas de Gd oxidado empleamos la **difracción de rayos X** con láminas gruesas de Gd metálico depositado durante 30 minutos (obtendremos del orden de 200 nm) y oxidadas a temperaturas desde 350 hasta 750 °C. Analizamos los patrones de difracción de las láminas gruesas para que los picos obtenidos sean más intensos y más fáciles de identificar. Las medidas de XRD obtenidas se muestran en la siguiente figura:

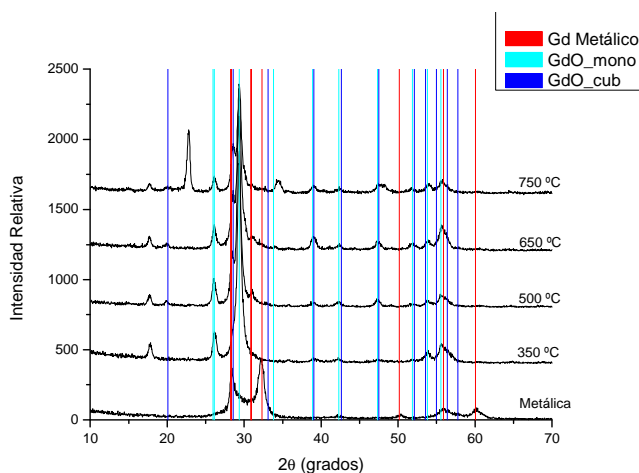


Figura 4.5: Patrones de XRD de **capas gruesas** de Gd oxidado a varias temperaturas. Las líneas rojas se corresponden con picos de Gd metálico, las azul claro con Gd₂O₃ monoclinico y las azul oscuro con Gd₂O₃ cúbico.

Las películas con Gd metálico presentan la estructura hexagonal. Observamos durante el proyecto que para temperaturas de oxidación inferiores a 350 °C había restos de picos de Gd hexagonal. Estos picos desaparecen a mayor temperatura de oxidación, según se puede comprobar en la figura anterior. La mayoría de los picos que presentan las muestras oxidadas se corresponden con una fase de Gd₂O₃ monoclinica, con sus picos más intensos en 26.1 y 29.5°. Esta fase presenta los picos más intensos en todos los casos. Para temperaturas superiores a 500 °C aparecen dos picos más, en 20 y 28.5°. Estos picos son los más intensos de la estructura de Gd₂O₃ cúbica.

Estos resultados indican que la oxidación a bajas temperaturas produce un Gd₂O₃ policristalino con estructura monoclinica, pero que la oxidación a temperatura por encima de 500 °C lleva a una mezcla de fases monoclinica y cúbica. Este comportamiento es contrario a los estudios termodinámicos y a los resultados de otros grupos [15], que encontraron que a bajas temperaturas era favorable la fase cúbica y oxidar a mayor temperatura hacía que hubiera una transición a la fase monoclinica.

Debido a que nosotros vamos a trabajar con películas más delgadas, comprobamos si estas conclusiones podían ser trasladadas a películas de menor espesor (de unos 13 nm, depositadas durante 90 s). El análisis de las gráficas obtenidas con XRD nos muestran medidas mucho más ruidosas (y que no mostraremos, por falta de espacio) y sólo obtenemos difracción para el pico de Gd₂O₃ más intenso en la fase monoclinica (111) en 29.5°. Sin embargo, para temperaturas superiores a 500 °C, el pico parece desplazarse para ángulos menores, indicando que la muestra tiene una mezcla de fases al igual que las películas gruesas.

Para estudiar los enlaces de estas láminas, se realizan **análisis de FTIR**. Para evitar la contribución del óxido nativo vamos a medir una oblea de Si del mismo lote y con una limpieza HF justo antes de la medida (la limpieza con HF elimina el SiO₂ que crece de forma nativa). Este espectro se emplea para corregir la absorción de Si. Sin embargo, para espesores pequeños, el FTIR sólo puede ser usado para determinar cualitativamente el espesor de SiO₂. La figura 4.6 muestra la absorción en el rango de 950 a 1250 cm⁻¹, ya que no se han encontrado picos interesantes en el resto del espectro. De hecho, la mayoría de picos del espectro pueden ser atribuidos a las correcciones del sustrato de Si, excepto el pico cercano a 1060 cm⁻¹, que muestra un claro aumento en la absorbancia al aumentar la temperatura de oxidación. Este pico puede ser relacionado con SiO₂, que aparece usualmente en la intercara

entre el material dieléctrico de alta k y el Si. El SiO₂ totalmente relajado, tiene su pico de absorción en 1076 cm⁻¹, y para SiO_x rico en Si, esta absorción se mueve hacia un número de onda menor con el aumento del contenido de Si [16]. En las muestras oxidadas de Gd, observamos que para 350 °C hay un pico hacia abajo, a 500 °C no hay pico y para mayores temperaturas el pico aumenta en intensidad. Para 750 °C el pico se localiza en 1065 cm⁻¹ y su intensidad es comparable con la intensidad presente al realizar una limpieza del sustrato con RCA, que deja cubierta la superficie del Si con 2-3 nm de espesor de SiO₂. Esto se interpreta de la siguiente forma: para 350 °C hay menos intercara de SiO₂ que la de óxido de silicio nativo que deja la limpieza HF y, para temperaturas superiores, el espesor de la intercara aumenta.

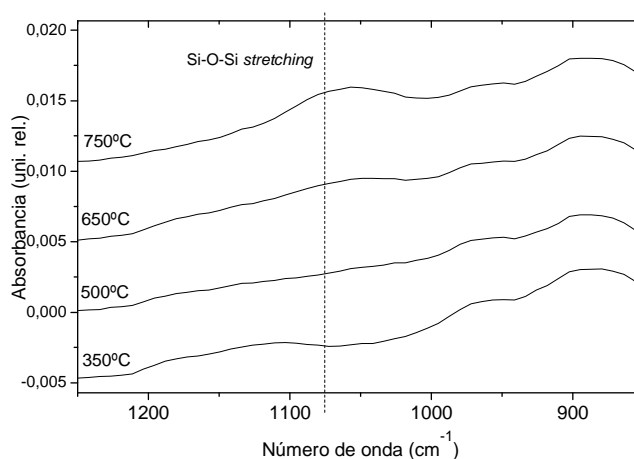


Figura 4.6: Espectro de FTIR de láminas de Gd oxidado a varias temperaturas.

Para poder conocer el espesor del SiO₂ y de la capa de Gd₂O₃, se realizan **medidas de XRR** y los resultados se ajustan a un modelo de tres capas Gd₂O₃/SiO₂/Si. La gráfica de la parte de la izquierda de figura 4.7 muestra el ajuste para la película oxidada a 750 °C y los resultados. Como se puede ver, las medidas y la simulación se ajustan de manera excelente:

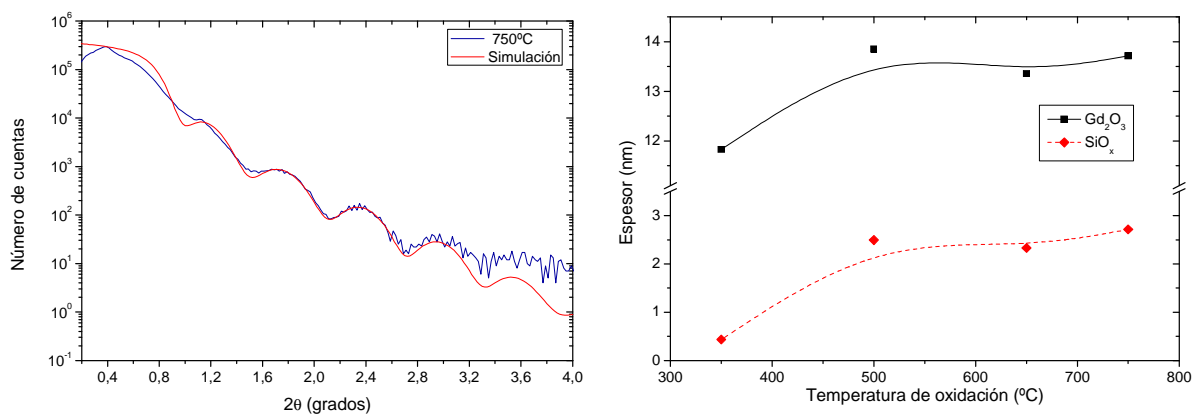


Figura 4.7: A la izquierda se muestran los resultados de XRR de la lámina de Gd oxidada a 750 °C (azul) y el ajuste a un modelo Gd₂O₃/SiO₂/Si (rojo). A la derecha, resultados del espesor de las simulaciones con XRR de la capa de Gd₂O₃ (símbolos negros) y de SiO₂ (símbolos rojos)

El espesor obtenido del ajuste se muestra en la parte de la derecha de la figura 4.7. El error de estos valores puede estimarse en ± 0.5 nm. En consistencia con los resultados de FTIR, hay un incremento del espesor de SiO_2 al aumentar la temperatura de oxidación (de hecho, a 350 °C este espesor está cerca del nivel de ruido). También, coherentemente con los resultados de XRD, para temperaturas por encima de 500 °C (que tenían mezcla de fases cúbica y monoclinica) no hay cambios importantes en el espesor de Gd_2O_3 , siendo su valor de 13.6 nm.

Finalmente, en la figura 4.8 se muestran las **medidas de la capacidad y la conductancia de puerta frente al voltaje aplicado a la puerta**, medidas a 100 kHz. Se muestran las curvas para los dispositivos MIS aleados en *forming gas* durante 20 minutos a 450 °C. Los dispositivos oxidados a 350 °C no presentan unas buenas características eléctricas y no se muestran. En la figura puede verse que las curvas no presentan “jorobas” en la zona de vaciamiento, lo que indica una baja densidad de estados de intercara. Cuando el aleado se hace a 300 °C, que obtienen curvas distorsionadas y desplazadas ~ 1 V en la dirección de voltajes positivos, lo que indica mayor D_{it} . También podemos ver que el valor de la capacidad máxima aumenta ~ 50 % cuando la temperatura de oxidación se aumenta desde 500 °C hasta 650 °C, pero que temperaturas superiores no hacen aumentar la capacidad.

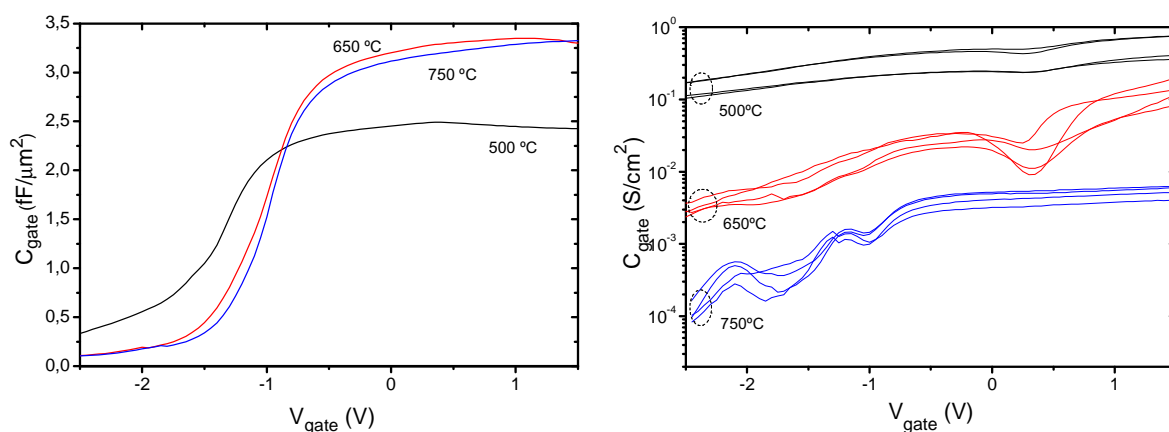


Figura 4.8: Características C_{gate} - V_{gate} (izquierda) y G_{gate} - V_{gate} (derecha) para los dispositivos MIS con estructura $\text{Al}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ aleados en *forming gas* a 450 °C durante 20 minutos y medidos a 100 kHz. Las líneas negras representan los dispositivos oxidados a 500 °C, las rojas, a 650 °C y las azules, a 750 °C.

Mediante el programa de simulación CVC se obtiene el EOT de los dispositivos. El resultado está resumido en la siguiente tabla:

Temperatura de oxidación	EOT (nm)	k_{GdO}	D_{it} FGA 300 °C ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	D_{it} FGA 450 °C ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$)
500 °C	13.1	5.1	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$
650 °C	9.8	7.0	$2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{11}$
750 °C	9.9	7.5	$1.7 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{10}$

Tabla 4.1: Resumen de los resultados extraídos de las medidas eléctricas de la oxidación térmica.

Con estos resultados y de los ajustes del espesor obtenidos con XRR, se calcula la permitividad del Gd_2O_3 con un modelo de 2 capacidades en serie. Como se muestra también en la tabla 4.1, el máximo valor de k obtenido es de 7.5 para una temperatura de oxidación de 750 °C. Sin embargo, este valor es demasiado bajo para aplicaciones de dieléctricos de alta k . Esta baja permitividad puede deberse a un cálculo erróneo del espesor, pero para obtener valores de k comparables con los de la literatura (del orden de 14-16), la capa de SiO_2 debería tener un espesor de 6 nm y el Gd_2O_3 debería ser el doble de grueso. Si esto fuera así, el ajuste de XRR cambiaría significativamente. También, podría estar produciéndose un silicato en vez de una capa de Gd_2O_3 , pero no había signos de la formación de este silicato en los diagramas de difracción de XRD ni el FTIR muestra absorbancias intensas en la zona de los 900 cm^{-1} [17]. La explicación más probable es que la fase dominante, la monoclinica, tiene una permitividad menor que la cúbica. En cualquier caso, para aclarar esta cuestión, se realizaron medidas de SIMS y las medidas de TEM están, actualmente, en proceso.

Los resultados de las medidas de SIMS de estas muestras se muestran en la figura siguiente. Como se aprecia, las láminas eran demasiado delgadas como para poder obtener conclusiones fiables del SIMS, ya que se mezclan las señales de silicio (puede venir del sustrato o de la película), del gadolinio de la película y del oxígeno.

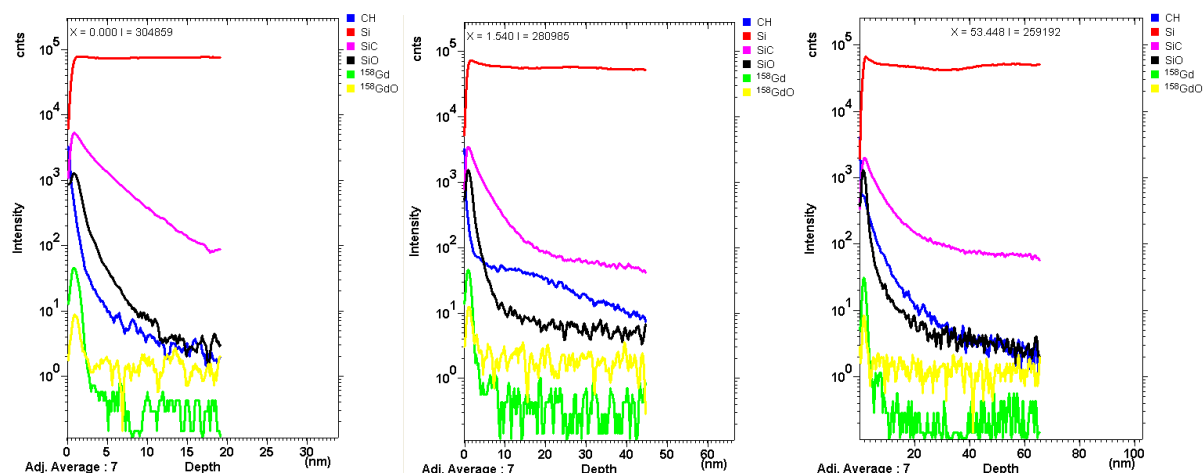


Figura 4.9: Resultados de las medidas de SIMS para láminas de Gd metálico oxidadas a 500 °C (a la izquierda), 650 °C (en el centro) y 750 °C (a la derecha).

Para finalizar, sobre la conductancia de puerta podemos decir que la oxidación a mayor temperatura reduce la conductancia (es decir, las fugas por la puerta) varios órdenes de magnitud. Esta reducción puede ser atribuida a una mejora en la capa de Gd_2O_3 , probablemente debida al crecimiento de los tamaños de granos y a la densificación de la capa de SiO_2 en la intercara. La mejora con la temperatura de oxidación es también evidente cuando calculamos la densidad de trampas en la intercara, D_{it} , de las medidas eléctricas con el método de la conductancia [18]. Los resultados se incluyen también en la tabla 4.1 tanto para aleados en *forming gas* a 300 como a 450 °C. Vemos que el aleado a 300 °C no es eficaz en la pasivación de los defectos de intercara, ya que tenemos valores de la D_{it} superiores a $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. En cambio, sí que se obtienen valores bajos para aleados a 450 °C, del orden de $4 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

En conclusión, incluso con estas bajas D_{it} , el bajo valor de permitividad obtenido nos hace concluir que la oxidación térmica *in-situ* en atmósfera de O_2 no cumple con los requerimientos tecnológicos exigidos para los futuros dieléctricos de alta k . En cualquier caso, se han cumplido con los objetivos iniciales del presente trabajo de investigación, y estos resultados se han presentado en el congreso ULIS'2010 (*Ultimate Integration on Silicon*), celebrado en marzo de 2010 en Glasgow, Escocia.

Llegados a este punto, y de acuerdo con el director de este trabajo, decidimos continuar con el trabajo y explorar alternativas a la fabricación del óxido de gadolinio. Por motivos de espacio, sólo se expondrán los resultados más relevantes, sin entrar en tanto detalle como se ha hecho hasta este punto.

4.4.- Oxidación por plasma.

En vista de que la oxidación térmica *in-situ* no nos conduce a tener un dieléctrico de alta k de buenas prestaciones, pasamos a estudiar la oxidación por plasma. Siguiendo un enfoque similar al trabajo realizado por otros grupos con el HfO_2 [19], se decidió estudiar la oxidación por plasma de capas metálicas de Gd para superar estos problemas. Ahora el depósito va a ser reactivo, esto es, se realiza en atmósfera de Ar y O_2 . De esta forma, mientras vamos depositando, se oxida simultáneamente la capa depositada. El riesgo es que durante las primeras fases del crecimiento se produzca una formación de SiO_2 en la intercara.

Lo primero que tenemos que hacer es un estudio de cómo varía la composición del plasma al introducir diferentes proporciones de O_2 . Como punto de partida, fijamos la presión

total a 0.5 mbar y la potencia de depósito en 30 W. La gráfica de **GDOS** de la variación de proporción entre Ar y O₂ se muestra en la parte de la izquierda de la figura 4.10:

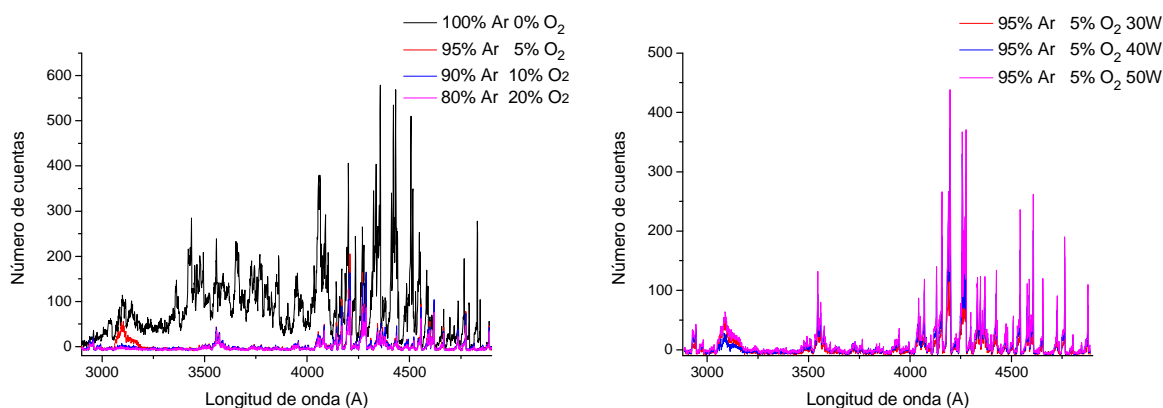


Figura 4.10: A la izquierda, espectro para proporciones entre Ar y O₂ de **100%/0%** (en negro), **95%/5%** (en rojo), **90%/10%** (en azul) y **80%/20%** (en rosa) y, a la derecha, espectro para la serie de variación de potencia (**30 W** en rojo, **40 W** en azul y **50 W** en rosa) para la proporción 95%/5% de Ar/O₂.

Se puede comprobar que el hecho de introducir O₂ en la cámara (aunque sea en la mínima proporción del 5 %), hace que el plasma sea mucho menos activo: se reducen los picos de Ar II, desapareciendo casi completamente los picos de Gd I. Esto indica que el crecimiento será mucho más lento. Además, no tenemos nada que se pueda asociar claramente al O₂. Por otro lado, aumentar la proporción de O₂ no varía en exceso la composición del plasma, por tanto, decidimos trabajar con el mínimo de oxígeno, esto es, la proporción 95%/5% de Ar/O₂.

Realizamos también una serie de variación de potencia para ver cómo varía la composición del plasma. En la figura anterior, en la parte de la derecha, se muestran los espectros obtenidos. Se aprecia que el hecho de aumentar la potencia no hace que aparezcan más líneas, simplemente éstas son más intensas. Veremos más adelante si influye en la estructura de las películas.

Para comprobar la estructura y el espesor que tienen las películas depositadas reactivamente a diferentes potencias, analizamos las muestras tanto mediante **XRD** como **XRR**. Las películas se depositan para varios tiempos distintos (tendremos muestras gruesas y delgadas) en obleas DSP. Los resultados para las láminas delgadas se muestran en la siguiente figura. En dicha gráfica sólo se observa el pico más intenso, entre 25 y 35°, y la posición del máximo sugiere que las depositadas a 50 W parecen ser monoclinicas (pico en 29.5°), las de

40 W, cúbicas (se desplaza hacia 28.5°) y, por último, las de 30 W pueden ser amorfas¹ o delgadas, ya que no muestran picos de difracción. El XRR indica además que las láminas son más gruesas cuanto mayor es la potencia del plasma.

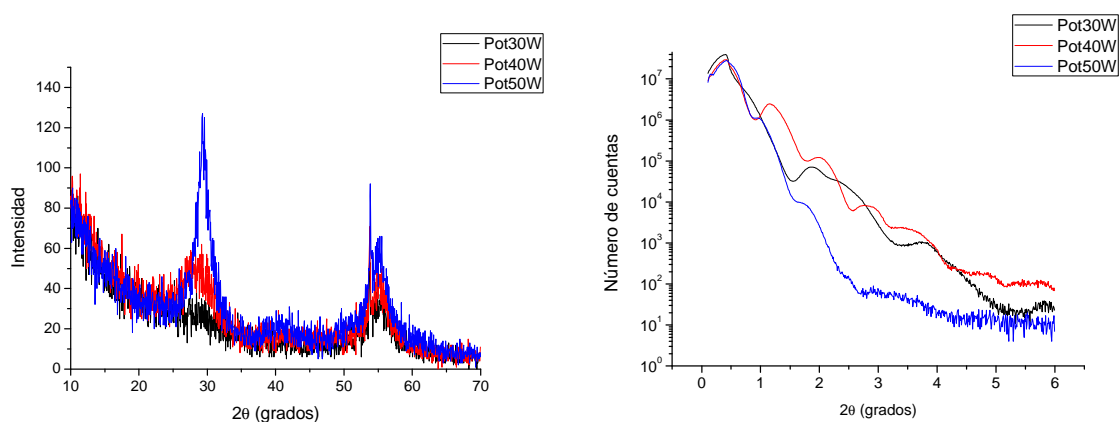


Figura 4.11: Muestras depositadas **10 minutos** en Ar/O₂ al 95%/5%. A la izquierda, patrones de XRD a diferentes potencias. A la derecha, resultados de XRR para las mismas láminas. En negro tenemos la lámina depositada a **30 W** de potencia, en rojo a **40 W** y en azul a **50 W**.

Para comprobar estos resultados, se depositaron láminas gruesas a 30 y 40 W, durante 90 y 45 minutos, respectivamente. Las gráficas de dichas muestras gruesas se muestran a continuación:

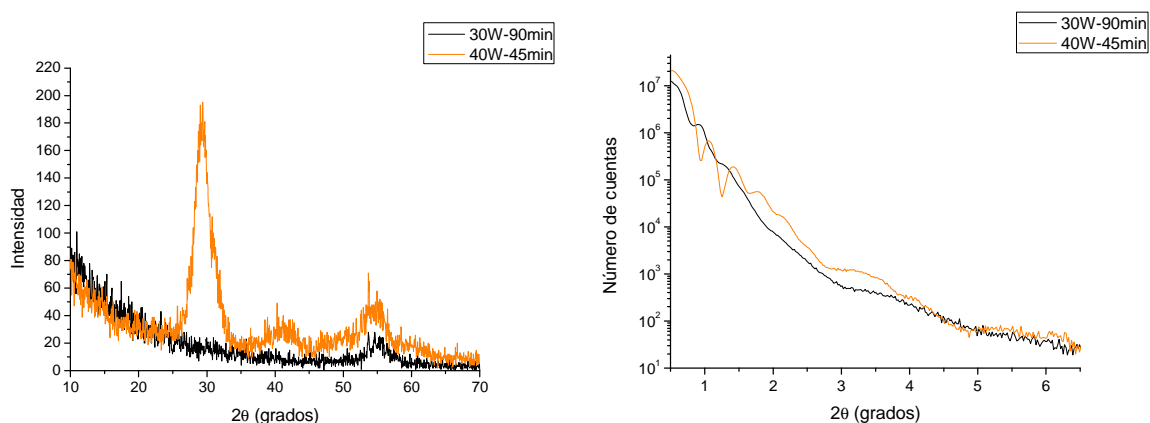


Figura 4.12: Láminas gruesas. A la izquierda, XRD a diferentes potencias. A la derecha, XRR para las mismas láminas. En negro, **30 W** depositada durante 90 minutos y en naranja, **40 W** durante 45 minutos.

A la vista de estos resultados, podemos concluir que la de 30 W es amorfa, pero la de 40 W no es cúbica sino monoclinica. Éste es un buen resultado, ya que la fase amorfa y la cúbica del óxido de gadolinio son las que, en principio, tienen mayor permitividad.

♦ **Serie I:** Depositamos con cinco condiciones de depósito diferentes sobre sustratos DSP (para medir con FTIR, elipsometría y rayos X) y repetiremos los cinco depósitos sobre

¹ El pico de XRD que aparece en todas las muestras en torno a 55° creemos que se debe al sustrato de Si, ya que aparece también en otras muestras de Si con las que trabaja el grupo de láminas delgadas y microelectrónica (con ScO₂ como dieléctrico de alta *k* y muestras implantadas con Ti).

sustratos de baja resistividad para realizar la caracterización eléctrica. El depósito se hará de la siguiente manera: depositamos primero un número fijo de pasadas de Gd (desde 0 hasta 4) solamente con Ar a una potencia de 30 W y a 0.5 mbar de presión. Según los resultados previos (serie 3), crecerán unos 0.6 nm de Gd metálico por pasada. A continuación, pulverizamos durante 222 segundos Gd en atmósfera de Ar/O₂ a 40 W y 0.5 mbar (crecerán unos 4 nm de Gd₂O₃ monoclinico). El objetivo de esta serie es minimizar el crecimiento de SiO₂ en la intercara protegiendo la superficie del Si con Gd metálico, sin comprometer el EOT total de la película (de una manera similar a como está indicado en la referencia [19]).

Los resultados de FTIR nos dan picos de SiO₂ de altura similar para todas las muestras, excepto para la de 4 pasadas, con la que obtenemos un menor valor de la absorbancia. Con XRR confirmamos un espesor de unos 4 nm para la capa de Gd₂O₃. Estos resultados parecen indicar que el número de pasadas no está consiguiendo actuar como barrera de oxidación. Por este motivo, depositamos 3 obleas más: dos con 7 y 10 pasadas de Gd más depósito de Gd₂O₃ y otra con 14 pasadas de Gd únicamente (para medir con mayor precisión el espesor de Gd metálico por pasada). Los resultados de la elipsometría de las muestras con 7 y 10 pasadas muestran ciertos cambios: aumentar el número de pasadas de Gd metálico, reduce el espesor total de la lámina depositada. La simulación de los resultados de XRR de la muestra con 14 pasadas de Gd metálico nos da un espesor de 7.8 nm, que cuadra totalmente si extrapolamos los 2.34 nm que obtuvimos con la de 4 pasadas.

Para la caracterización eléctrica se van a partir las obleas en cuartos. De esta forma, podremos realizar diferentes tratamientos a cada cuarto garantizando que la película es idéntica. En primer lugar, hemos realizado metalización estándar con Al y, a continuación, un aleado en atmósfera de *forming gas* durante 20 minutos a 300 °C. En cada muestra, se miden, al menos, 3 tamaños de dispositivos diferentes en 3 zonas distintas (tenemos, al menos, 9 medidas realizadas por muestra). Como se observa en la figura siguiente, las curvas C-V y G-V normalizadas al área para la muestra con 4 pasadas caen, prácticamente, unas encima de otras (hay una pequeña dispersión en el valor de la conductancia en acumulación, no demasiado significativo, debido a las variaciones de la corriente de fugas):

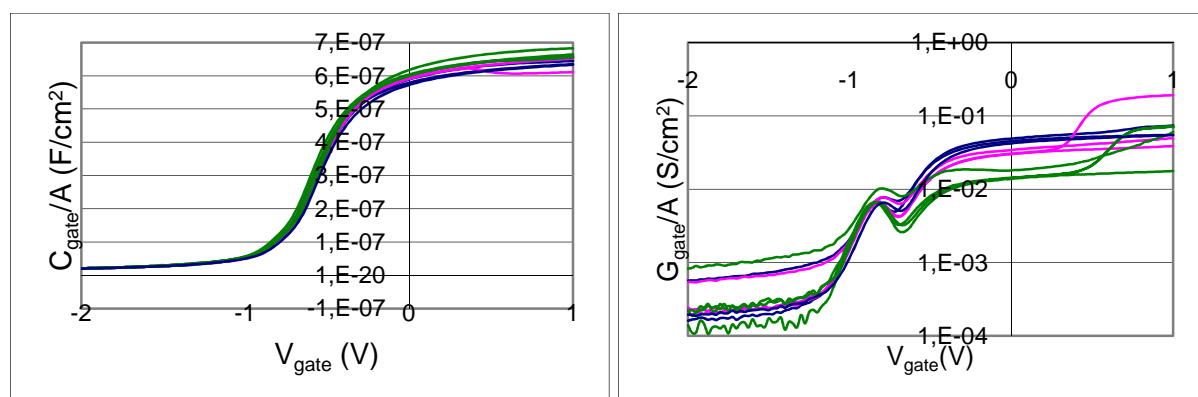


Figura 4.13: Curvas C-V y G-V normalizadas al área para distintos tamaños de dispositivos de la muestra de 4 pasadas: en azul, 630x630 μm^2 , en rosa, 500x500 μm^2 y en verde, 300x300 μm^2 .

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica para las obleas de esta serie:

Muestra	EOT (nm)	D_{it} ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	$J@V_{\text{gate}}=0.5\text{V}$ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0 pasadas	5.06	$2\cdot 10^{11}$	10^{-5}
1 pasada	4.51	$5\cdot 10^{11}$	---
2 pasadas	4.55	$6\cdot 10^{11}$	---
3 pasadas	4.49	10^{12}	---
4 pasadas	4.58	$2\cdot 10^{11}$	$3.5\cdot 10^{-5}$

Tabla 4.2: Resumen de la caracterización eléctrica de las muestras de la serie I.

De los resultados anteriores podemos concluir que, efectivamente, el hecho de realizar tan pocas pasadas no afecta mucho al EOT, ya que todas las muestras (excepto la de 0 pasadas), tienen un EOT cercano a 4.5 nm. Además, se comprueba que cubrir el Si desnudo con una fina capa de Gd metálico, antes de la realización del depósito en atmósfera de Ar/O₂, no parece conseguir la reducción del recrecimiento del SiO₂.

Para completar el estudio, decidimos realizarle a estas obleas dos tratamientos térmicos para observar los cambios que se producen. El objetivo es conseguir la densificación de las láminas sin recrecer el SiO₂. Los tratamientos consisten en introducir las obleas de 0 y 4 pasadas en el RTA: calentaremos hasta 700 °C con una rampa de 50 °C/s y mantendremos esta temperatura durante 1 minuto. Un tratamiento se realiza en atmósfera pura de N₂ y el otro en atmósfera mixta de N₂/O₂ al 95%/5%. Finalmente, metalizamos las obleas con Ti. Los resultados de las medidas de caracterización eléctrica, sin aleado en *forming gas*, se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	RTA 700 °C en N ₂			RTA 700 °C en N ₂ /O ₂		
	EOT (nm)	D_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)	J@0.5 V (A·cm ⁻²)	EOT (nm)	D_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)	J@0.5 V (A·cm ⁻²)
0 pasadas	3.08	$4 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{-2}$	3.17	10^{13}	$4 \cdot 10^{-2}$
4 pasadas	4.24	$7 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-4}$	3.50	10^{13}	$3 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.3: Resumen de la caracterización eléctrica para las muestras de 0 y 4 pasadas con 2 tratamientos de RTA diferentes.

A la vista de esta tabla podemos decir que el EOT se reduce, pero la densidad de estados aumenta entre 1 y 2 órdenes de magnitud, probablemente debido a la falta de aleado en *forming gas*. Sobre todo, también aumentan las densidades de corriente. Por tanto, podemos concluir que realizar procesos térmicos en el RTA empeora la calidad del dieléctrico. Además, como se puede observar en la siguiente figura, las curvas C-V de las muestras con RTA presentan “jorobas”.

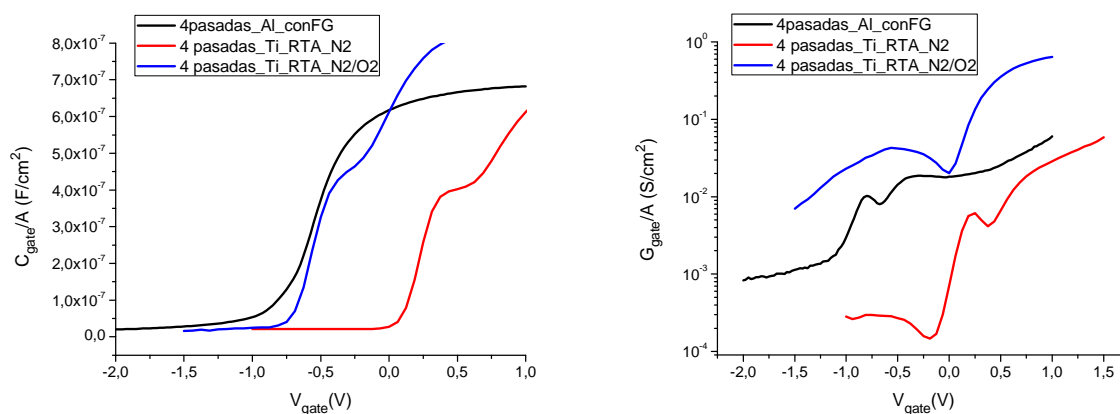


Figura 4.14: Curvas C-V y G-V para la muestra de 4 pasadas: en negro, con Al y aleado en N₂, en rojo, con RTA de N₂ y con Ti y en azul, RTA de N₂/O₂ y con Ti.

Tenemos que comprobar que las “jorobas” no aparecen por el hecho de haber metalizado con Ti. También queremos comprobar cómo se modifican las curvas al colocar distintos metales en el contacto superior (el contacto trasero siempre lo hemos realizado con Al). Para ello, metalizamos la oblea de 3 pasadas con Ti y con Pt/Al (evaporamos primero unos 12 nm de Pt y, a continuación, unos 100 nm de Al).

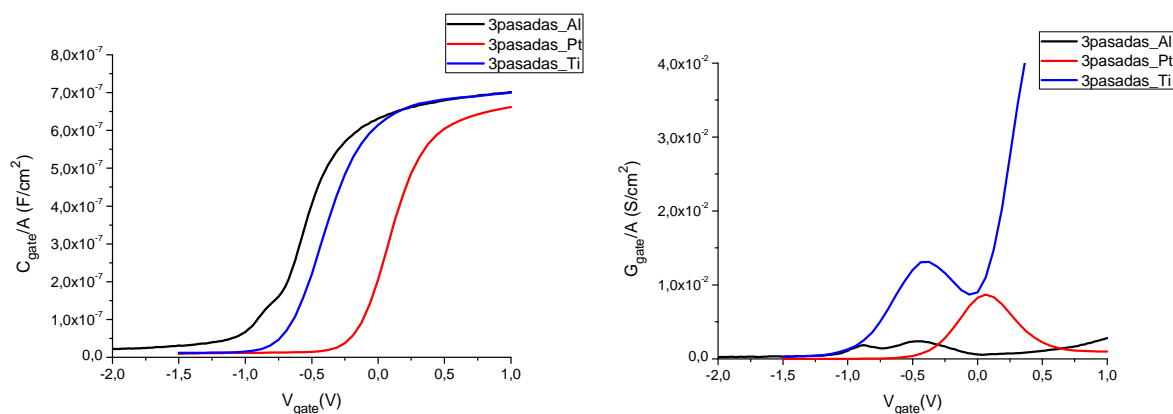


Figura 4.15: Curvas C-V y G-V para la muestra de **3 pasadas**: en negro, con Al y aleado en N₂, en rojo, con Pt/Al y en azul, con Ti.

Se comprueba con la figura anterior, que estas curvas C-V no presentan las “jorobas” que presentaban las curvas con RTA. Además, la muestra evaporada con Pt/Al tiene un valor de la capacidad máxima ligeramente menor que los obtenidos con Al o con Ti. En la siguiente tabla, mostramos los resultados:

Muestra	EOT (nm)	D_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)
3 pasadas con Al	4.49	10^{12}
3 pasadas con Pt/Al	4.57	$>10^{13}$
3 pasadas con Ti	4.43	$3 \cdot 10^{12}$

Tabla 4.4: Resumen de las características eléctricas para la muestra de **3 pasadas** con distintos metales.

♦ **Serie II:** Realizamos una nueva serie. Reduciremos el tiempo de depósito del Gd en Ar/O₂ y, además, veremos cómo afecta la temperatura del sustrato durante el depósito. Las muestras de las que consta esta serie se indican en la siguiente tabla:

Muestra	Depósito de Gd	Depósito de GdO ²	Tratamientos
A	0 pasadas	40 s a 200 °C	Metalizamos con Ti y Pt/Al ³ . Se mide sin y con <i>forming gas</i> ⁴ .
B	0 pasadas	40 s a T _{amb}	
C	10 pasadas a 30 W	40 s a T _{amb}	

Tabla 4.5: Muestras de la serie II.

Las medidas de la capacidad y la conductancia de puerta frente al voltaje aplicado a la puerta de la muestra C se observan en la siguiente figura:

² Todas se han hecho a una potencia de 40 W y 0.5 mbar de presión.

³ Se realiza primero la metalización con unos 12 nm de Pt y, a continuación, se metalizan unos 100 nm de Al.

⁴ El aleado con *forming gas* se realiza durante 20 minutos a 450 °C.

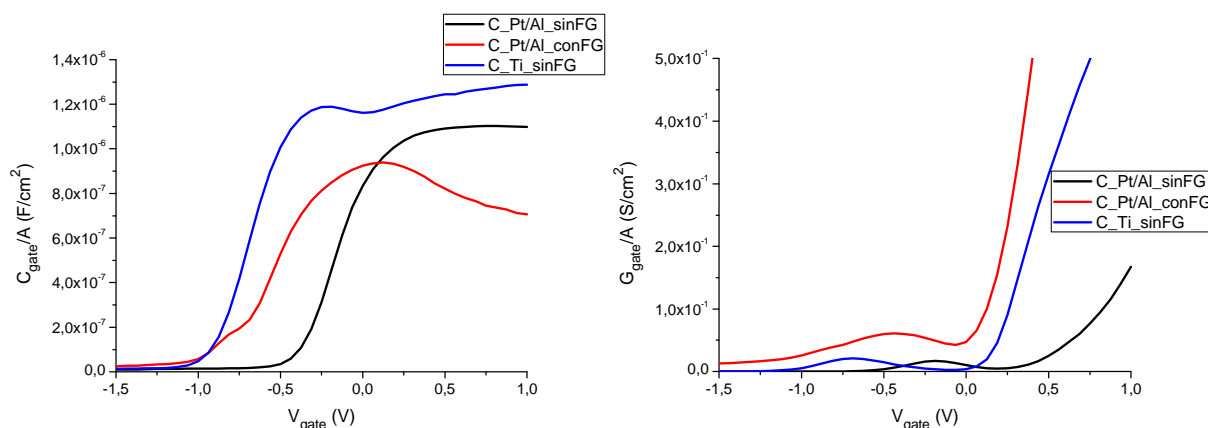


Figura 4.16: Curvas C-V y G-V para la muestra de **10 pasadas** de Gd con 40 s de GdO metalizadas con Pt/Al antes del *forming gas* (en negro) y después de alear en *forming gas* durante 20 minutos a 450 °C (en rojo). En azul tenemos la muestra metalizada con Ti antes del FG.

Como se puede observar en la figura anterior, alear a 450 °C en *forming gas* produce un efecto negativo en las características eléctricas: el valor de la capacidad en acumulación se reduce y la conductancia aumenta. Además, evaporar el contacto delantero con Ti mejora el valor de la capacidad, lo que hará que disminuya el EOT. Esto se debe a que el Ti tiene un efecto “carroñero” [20]: tiende a captar oxígeno de la intercara, reduciendo el EOT. El problema de colocar Ti es que las muestras aleadas a 450 °C son imposibles de contactar. Esto puede deberse a que la capa de Ti se ha oxidado o nitrurado durante el proceso de aleado. En algunos trabajos [20] han conseguido evitar este efecto protegiendo el Ti con una capa de Pt.

El resumen de los resultados de las medidas eléctricas de esta serie se muestra en la siguiente tabla:

Muestra	Evaporadas con Ti (sin FG)			Evaporadas con Pt/Al (sin FG)			Evaporadas con Pt/Al (con FG)	
	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)	$J@0.5 V$ ($A \cdot cm^{-2}$)	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)	$J@0.5 V$ ($A \cdot cm^{-2}$)	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)
A	2.58	10^{13}	---	2.70	10^{13}	---	---	---
B	2.52	$5.6 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-2}$	2.48	$7.3 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-5}$	3.40	10^{13}
C	2.18	$5 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-2}$	2.54	$6.1 \cdot 10^{12}$	10^{-6}	3.08	$2.3 \cdot 10^{13}$

Tabla 4.6: Resumen de la caracterización eléctrica de las muestras de la **serie II**.

La muestra con la que obtenemos un EOT más bajo (que nos dará un valor de la constante dieléctrica más elevado) es, precisamente, la de 10 pasadas de Gd más 40 s de GdO evaporada con Ti, con un valor de 2.18 nm. Además, su densidad de estados es también la más baja, con un valor de $5 \cdot 10^{12} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$. El efecto de alear las muestras metalizadas con Pt/Al, hace que el EOT aumente en 0.5-1 nm.

♦ **Serie III:** Debido a que hemos visto que depositar el Gd en atmósfera de Ar/O₂ a 30 W produce muestras amorfas, realizamos una serie depositando a esta potencia. Además, para evitar el problema que nos surgió en la serie anterior (la oxidación/nitruración de la superficie del Ti), depositaremos una capa de Al sobre el Ti que actúe de barrera, siguiendo la idea de la referencia [20]. Tenemos las muestras siguientes:

Muestra	Depósito de Gd	Depósito de GdO ⁵	Tratamientos
P	0 pasadas	300 s a T _{amb}	Metalizamos con Al, Ti/Al ⁶ y Pt/Al ⁷ . Se mide sin y con FG.
Q	0 pasadas	300 s a 200 °C	
R	60 s a 30 W	300 s a T _{amb}	

Tabla 4.7: Muestras de la serie III.

En primer lugar, medimos las curvas C-V, G-V e I-V de las 3 muestras con los 3 metales diferentes antes de realizar los aleados en *forming gas*. A la vista de los resultados obtenidos (mostrados en las tablas 4.8, 4.9 y 4.10), se decidió no alejar las muestras con depósito de GdO a 200 °C de temperatura (muestra Q), debido a que proporcionaba los EOT mayores y, también, los mayores valores de la D_{it} . En cambio, para ver si se conseguían mejorar las características eléctricas, aleamos las otras dos muestras en atmósfera de *forming gas* a 300 °C durante 20 minutos. Ya hemos comentado en la serie II, que el aleado a 450 °C no produce buenos resultados en los dispositivos. Por ese motivo, bajamos la temperatura del aleado para ver si obteníamos efectos beneficiosos. Por último, repetimos el aleado (con muestras que no tenían aleado previo) pero a 450 °C para confirmar si los resultados de la serie anterior se repetían en ésta.

El resumen de las medidas de caracterización eléctrica realizadas se muestra en las siguientes tablas:

Al	Sin FG			Con FG: 300 °C		
	EOT (nm)	D_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)	J@1 V (A·cm ⁻²)	EOT (nm)	D_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)	J@1 V (A·cm ⁻²)
P	3.09	9·10 ¹¹	3·10 ⁻⁶	3.39	1.3·10 ¹¹	0.5
Q	5.12	1.1·10 ¹³	2·10 ⁻⁹	---	---	---
R	3.30	9.5·10 ¹¹	2.2·10 ⁻⁶	3.77	1.6·10 ¹¹	7.2·10 ⁻⁵

Tabla 4.8: Resumen de los resultados de la caracterización eléctrica de las muestras de la serie III metalizadas con Al.

⁵ Todas se han hecho a una potencia de 30 W y 0.5 mbar de presión.

⁶ Se evaporan 43 nm de Ti y luego 73 nm de Al.

⁷ Evaporamos unos 5 nm de Pt y 60 nm de Al.

Pt/Al	Sin FG			Con FG: 300 °C		
Muestra	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)	$J@1 V$ ($A \cdot cm^{-2}$)	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)	$J@1 V$ ($A \cdot cm^{-2}$)
P	2.77	$4 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3.83	$1.1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Q	4.91	$4.7 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{-7}$	---	---	---
R	3.83	$2.3 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{-2}$	3.42	$1.2 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.9: Resumen de los resultados de la caracterización eléctrica de las muestras de la serie III metalizadas con Pt/Al.

Ti/Al	Sin FG			Con FG: 300 °C		
Muestra	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)	$J@1 V$ ($A \cdot cm^{-2}$)	EOT (nm)	D_{it} ($eV^{-1}cm^{-2}$)	$J@1 V$ ($A \cdot cm^{-2}$)
P	2.26	$5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{-5}$	2.34	$2.2 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Q	---	$5.2 \cdot 10^{13}$	10^{-4}	---	---	---
R	2.22	$1.6 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{-2}$	1.84	$8.3 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.10: Resumen de los resultados de la caracterización eléctrica de las muestras de la serie III metalizadas con Ti/Al.

Las curvas obtenidas después de alejar a 450 °C presentan unas malas características eléctricas. Incluso en algunos casos, no somos capaces de realizar el contacto entre el aparato de medida y nuestros dispositivos. La capa de Al colocada encima del Ti a modo de barrera, no consigue evitar que esta temperatura de aleado degrade las características eléctricas de los dispositivos, o el metal de puerta.

Observamos de los resultados de las tablas, que la evaporación con Ti proporciona los dispositivos con menor EOT. La muestra que presenta el menor EOT es la de Ti aleada a 300 °C en *forming gas*, con un valor de 1.84 nm. Para esta muestra, la densidad de estados ha aumentado, ligeramente, con respecto a la muestra sin alejar y tiene un valor de $\sim 8 \cdot 10^{12} eV^{-1}cm^{-2}$ pero las corrientes de fuga son similares ($\sim 4 \cdot 10^{-2} A/cm^2$). Lo interesante de esto, es que hemos conseguido un EOT inferior a 2 nm, que podría proporcionarnos un valor de la constante dieléctrica del Gd_2O_3 superior al que habíamos conseguido hasta ahora. Teniendo en cuenta que el espesor de la intercara es, probablemente, del orden de 0.5-1 nm y, el de óxido de gadolinio es de 3 nm, aproximadamente, el valor de la constante dieléctrica que obtendríamos para este Gd_2O_3 sería unos 2.5-4 veces el del SiO_2 .

5. - CONCLUSIONES.

Aunque ya se han ido comentando a lo largo de la memoria las principales conclusiones, a modo de resumen, las volveremos a destacar aquí:

- 1) Se ha instalado el tribrazo y, mediante GDOS y XRR, se ha conseguido reproducir los depósitos previos obtenidos con el monoblanco.
- 2) Después de explorar la oxidación térmica *in-situ* de láminas metálicas de Gd para obtener un Gd₂O₃ de alta permitividad sobre Si, podemos concluir que:
 - i) Los resultados muestran que para las películas oxidadas a temperaturas por encima de los 500 °C hay una mezcla de fases monoclinica y cúbica.
 - ii) La conductancia y la densidad de estados decrecen al aumentar la temperatura, siendo mínimas para 750 °C.
 - iii) La permitividad del Gd₂O₃ máxima obtenida es de solo 7.5, obtenida para una temperatura de oxidación de 750 °C.
 - iv) Para 750 °C hay 2.7 nm de recrecimiento de intercara de SiO₂.
- 3) A partir de la oxidación por plasma de depósitos reactivos concluimos lo siguiente:
 - i) El hecho de introducir oxígeno durante el depósito, hace que se reduzca de manera significativa la actividad del plasma. Sin embargo, aumentar la proporción de oxígeno con respecto al argón, no varía la composición del mismo.
 - ii) Variar la potencia para una proporción de Ar/O₂ fija, cambia la estructura cristalina de las muestras depositadas. El depósito de Gd metálico en atmósfera reactiva para una potencia de 30 W proporciona muestras amorfas, mientras que, para potencias de 40 y 50 W, el Gd₂O₃ obtenido tiende a ser monoclinico.
 - iii) Depositar una capa de unos 4 nm de espesor (o superior) de Gd metálico en Ar antes del depósito reactivo reduce el espesor equivalente total de la lámina depositada.

- iv)** Los tratamientos en el RTA a 700 °C durante 1 minuto en atmósfera de N₂ y N₂/O₂ al 95%/5% de las películas depositadas de Gd₂O₃ empeoran la calidad del dieléctrico.
- v)** Colocar Ti como metal de puerta reduce el EOT de las películas depositadas.
- vi)** Realizar tratamientos de aleado en *forming gas* a 450 °C durante 20 minutos tiene efectos negativos en la calidad de las películas y de los metales de puerta.
- vii)** El menor EOT conseguido se ha obtenido para un depósito de Gd en atmósfera de Ar a 30 W durante 60 segundos más un depósito de Gd en atmósfera de Ar/O₂ durante 300 segundos a temperatura ambiente. El metal de puerta empleado es Ti/Al y la muestra tiene un aleado en *forming gas* a 300 °C durante 20 minutos. El valor de este EOT es de 1.84 nm. La constante dieléctrica obtenida para este Gd₂O₃ sería unas 2.5-4 veces la del SiO₂.

6.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] S. Natarajan *et. al.*: “A 32 nm logic technology featuring 2nd-generation high- k^+ metal-gate transistors, enhanced channel strain and 0.171 μm^2 SRAM cell size in a 291 Mb array”. *IEDM Tech. Dig.*, (2008), pp. 941-943.
- [2] G. D. Wilk, R. M. Wallace y J. M. Anthony: “High- k gate dielectrics: Currents status and materials properties”. *J. Appl. Phys.*, 89, (2001), pp. 5243-5275.
- [3] S. A. Campbell: *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. Oxford University Press, 2001.
- [4] J. Roberson: “High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors”. *Rep. Prog. Phys.*, 69, (2006), pp. 327-396.
- [5] C. Auth, M. Buehler, A. Cappellani, C. Choi, G. Ding, W. Han, S. Joshi, B. McIntyre, M. Prince, P. Ranade, J. Sandford y C. Thomas: “45nm High- k^+ Metal Gate Strain-Enhanced Transistors”. *Intel Technology Journal*, 12, Issue 02, (2008).
- [6] J. A. Kittl, K. Opsoner, M. Popovici, N. Menou, B. Kaczer, X. P. Wang *et. al.*: “High- k dielectrics for future generation memory devices”. *Mic. Eng.*, 86, (2009), pp. 1789-1795.
- [7] D. G. Schlom y J. H. Haeni: “A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics”. *MRS Bull.*, (Marzo 2002), pp. 198-208.
- [8] J. Pu, S. J. Kim, Y. S. Kim y B. J. Cho: “Evaluation of gadolinium oxide as a blocking layer of charge-trap flash memory cell”. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 11, (2008), pp. H252-254.
- [9] M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts y A. M. Sergent: “Epitaxial cubic gadolinium oxide as a dielectric for gallium arsenide passivation”. *Science*, 283, (Marzo 1999), pp. 1897-1900.
- [10] M. A. Pampillón Arce: Proyecto Final de la Ingeniería Electrónica del Departamento de Física Aplicada III: Electricidad y Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, 2009.
- [11] S. Wolf y R. N. Tauber: *Silicon Processing for the VLSI Era. Volumen 1: Process Technology*. Lattice Press, 1986.

- [12] P. C. Feijoo Guerra: Trabajo de investigación del Máster en Física Aplicada del Departamento de Física Aplicada III: Electricidad y Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, 2008.
- [13] D. Camacho: Proyecto Final de la Ingeniería Electrónica del Departamento de Física Aplicada III: Electricidad y Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [14] R. W. B. Pearse y A. G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*. Chapman and Hall, 1976.
- [15] Y. Shoujing, W. Feng, W. Yi, Y. Zhimin, T. Hailing and D. Jun: “Phase control of magnetron sputtering deposited Gd₂O₃ thin films as high-*k* dielectrics”. *J. Rare Earths*, 26, (2008), pp. 371-374.
- [16] E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, D. Bravo, F. López *et. al.*: “Bonding configuration and density of defects of SiO_xH_y thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma method”. *J. Appl. Phys.*, 94, (2003), pp 7462-7469.
- [17] A. Hardy, C. Adelman, S. V. Elshocht, H. V. Rul, M. K. V. Bael, S. De Gendt *et. al.*: “Study of interfacial reactions and phase stabilization of mixed Sc, Dy, Hf high-*k* oxides by attenuated total reflectance infrared spectroscopy”. *Appl. Surf. Sci.*, 255, (2009), pp. 7812-7817.
- [18] E. H. Nicollian y J. R. Brews: *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. John Willey & Sons, Inc., 1982.
- [19] Y. Hoshino, Y. Kido, K. Yamamoto, S. Hayashi y M. Niwa: “Characterization and control of the HfO₂/Si(001) interfaces”. *Appl. Phys. Lett.*, 81, (2002), pp. 2650-2652.
- [20] Kim *et. al.*: “Engineering chemically abrupt high-*k* metal oxide/silicon interfaces using an oxygen-gettering metal overlayer”. *J. Appl. Phys.*, 96, (2004), pp. 3467-3472.