



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Físicas

“Switching Resistivo en dispositivos MIM con dieléctricos de alta permitividad”

Autor: Daniel Gandiaga Calero

Tutor/es: Salvador Dueñas Carazo y Luis Alberto Bailón Vega

Departamento de Electricidad y Electrónica

ÍNDICE

Resumen/Abstract.....	5
Introducción.....	7
Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad.....	11
1.1 - Limitaciones del Óxido de Silicio.....	11
1.2 - Condiciones a Satisfacer por los Dieléctricos de Alta Permitividad.....	16
1.3 - Clasificación de los Dieléctricos de Alta Permitividad.....	19
1.3.1 - SiN _x	20
1.3.2 - Ta ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , HfO ₂ , ZrO ₂ , SrTiO ₃	20
1.3.3 - PZT y BST.....	22
Capítulo 2: “Switching Resistance” y Memorias Resistivas.....	23
2.1 - Memorias: Principios y Clasificación.....	23
2.2 - Limitaciones de las Memorias Actuales.....	26
2.3 - Memorias Emergentes.....	27
2.3.1 - FRAMs.....	28
2.3.2 - PRAMs.....	28
2.3.3 - MRAMs.....	29
2.3.4 - RRAMs.....	29
2.4 - Bases del Resistive Switching.....	30

Índice

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras.....	33
3.1 - Técnicas de Fabricación.....	33
3.1.1 - CVD (Chemical Vapour Deposition).....	34
3.1.2 - RS (Reactive Sputtering).....	36
3.1.3 - ALD (Atomic Layer Deposition).....	38
3.2 - Datos de las Muestras.....	42
3.2.1 - Muestras de Óxidos de Titanio y Holmio.....	43
3.2.2 - Muestras de Óxidos de Disproσιο y Zirconio.....	45
3.3 - Hardware Utilizado en las Medidas.....	48
Capítulo 4: Resultados Experimentales.....	51
4.1 - Óxidos de Titanio y Holmio.....	51
4.2 - Óxidos de Disproσιο y Zirconio.....	56
4.2.1 - Medidas de Corriente.....	56
4.2.2 - Medidas de Capacidad y Conductancia.....	59
4.2.3 - Espesor de Óxido de Silicio Equivalente.....	63
Capítulo 5: Conclusiones y Futuras Líneas de Desarrollo.....	65
Bibliografía.....	67
Lista de Figuras.....	71
Lista de Tablas.....	73

Resumen

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es hacer un estudio del panorama científico actual en el campo de los dieléctricos de alta permitividad, acompañándose para ello de un trabajo experimental de caracterización de varios conjuntos de muestras fabricadas en laboratorios de Estonia y Finlandia que colaboran de manera estable con la Universidad de Valladolid. Los dispositivos fabricados incluyen dieléctricos novedosos y originales consistentes en óxidos de metales de transición que en algunos casos son impurificados con óxidos de tierras raras.

Se comienza con las causas de la necesidad de innovar en el campo de los dieléctricos de alta permitividad, las nuevas características de estos materiales y los diversos grupos en los que se clasifican. Se hace también una revisión del campo de las memorias, donde se explican los diferentes tipos de memorias en uso actualmente y con posibilidades de aparecer en un futuro próximo. Se analiza el fenómeno de “Resistive Switching”, propiedad recientemente descubierta en algunos dieléctricos, así como su posible aplicación al campo de las memorias previamente tratado. A continuación se exponen las técnicas de fabricación de dieléctricos de alta permitividad, profundizando en las más importantes actualmente. Se dan las características de las diferentes muestras estudiadas a lo largo del trabajo, así como de la fabricación de dichas muestras y los equipos utilizados. El trabajo termina con los resultados del trabajo de laboratorio y las posibles conclusiones y líneas de investigación futuras de los fenómenos y materiales tratados en los diversos capítulos.

Abstract

The main goal of this work is to analyze the current state of the development of high permittivity dielectrics. We complement this review with an experimental work consisting on the characterization of several samples sets fabricated on laboratories from Estonia and Finland. The studied devices are innovative and original consisting on transition metal oxides that, in some cases, are unpurified with rare-earth oxides.

First, we enumerate the reasons of the need of high permittivity dielectrics, the required properties of this materials and their classification. Then, we review the different kind of memories used nowadays and the emergent memory technologies considered as challengers to replace the current ones. Among them, we focus on Restive RAM memories (RRAM), which are based on the “Resistive Switching” phenomenon. We describe this mechanism: a property exhibited by high-k dielectrics that can be used to create above mentioned RRAM memories. After that, the several techniques used in the fabrication of high permittivity dielectrics are introduced, focusing on the most used actually. Next, we explain the characteristics of the samples studied in the laboratory, their fabrication and the equipments and measuring techniques used in the characterization. This work finishes with the main conclusions and future research lines according the phenomena and materials exposed during the several chapters.

Introducción

El inexorable avance de la tecnología en general y de la microelectrónica en particular hace que cada día que pasa necesitemos de materiales con mejores propiedades y técnicas de fabricación más precisas para poder suministrar los elementos requeridos para el continuo escalado de los circuitos integrados.

En los años 60 Gordon Moore, uno de los cofundadores de Intel, nombró esta tendencia como la ley de Moore. Dicha ley afirma que cada año y medio aproximadamente se duplican los componentes de un circuito integrado. Esta tendencia también afecta a los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor, componentes básicos de la electrónica moderna desde que fueron introducidos en la década de los 60.

Los transistores MOSFET requieren cada vez una capa aislante de menor espesor que mantenga las propiedades físicas. Tradicionalmente se ha utilizado el óxido de silicio, pero se ha llegado a cierto límite, debido a efectos cuánticos, a partir del cual este material deja de presentar las propiedades físicas adecuadas. Es en este momento en el que se comienza a buscar dieléctricos de alta permitividad que puedan mejorar las propiedades aislantes con menor espesor.

A lo largo del Capítulo 1 se tratan estas causas en mayor profundidad. Se hablará de las limitaciones del óxido de silicio y de las ventajas de los dieléctricos de alta permitividad, así como de los distintos tipos de dieléctricos que se han estudiado hasta el momento y sus principales ventajas e inconvenientes.

Introducción

Es el estudio de estos nuevos materiales basado en la necesidad previamente citada lo que nos lleva en el año 2000 al descubrimiento de una propiedad completamente nueva, el “Switching Resistance”. Dicha propiedad consiste en que algunos materiales presentan dos o más estados de resistividad diferente, entre los que se puede alternar haciendo barridos de voltaje. Aparece un comportamiento de histéresis: la intensidad que recorre la muestra no depende sólo de la tensión aplicada en el momento, sino también de la que se haya aplicado a la muestra previamente.

Esta nueva propiedad genera un gran interés especialmente en el campo de las memorias. La memoria flash, tecnología más utilizada actualmente para la fabricación de memorias no volátiles, ha llegado a un límite en el que sus propiedades dejan de ser las adecuadas para seguir fabricando dispositivos más pequeños y de mayor capacidad. El efecto “Switching Resistance” abre toda una nueva línea de investigación en el mundo de las memorias justo en el momento en que es más necesaria, ya que la posibilidad de fijar cada muestra en uno de los dos estados de resistividad diferente permite definir dichos estados como el “0” y el “1”, siendo utilizados para el almacenamiento de información.

En el Capítulo 2 se trata el tema de las memorias en general, las limitaciones de las memorias flash y los diferentes candidatos para sustituirlas, haciendo especial hincapié en las memorias basadas en el “Switching Resistance” o RRAM.

Este trabajo tiene también un componente de trabajo experimental. A lo largo del segundo cuatrimestre se han caracterizado una serie de muestras de dieléctricos de alta permitividad provenientes de laboratorios de Estonia y Finlandia. Para ello se ha utilizado el Laboratorio de Caracterización de Semiconductores de la ETSI de Telecomunicaciones, en la Universidad de Valladolid.

Introducción

Estas muestras están compuestas por materiales innovadores, cuya fabricación es relativamente reciente y cuya caracterización es un trabajo de suma actualidad que puede compararse en términos de innovación en el sector con cualquiera de los que se realizan en las universidades más prestigiosas del planeta. Están compuestas por óxidos de titanio, holmio, disprosio y circonio.

Las características concretas de dichas muestras y su fabricación se expondrán a lo largo del Capítulo 3, junto con una revisión más exhaustiva de las principales técnicas de fabricación de dieléctricos de alta permitividad.

Finalmente en el Capítulo 4 se muestran una serie de resultados de medidas eléctricas y capacitivas de los diferentes tipos de muestras. Se han elegido unas pocas de las representaciones obtenidas en el laboratorio para exponer los fenómenos y propiedades de los que se ha hablado a lo largo del trabajo. En este capítulo se resuelve si los nuevos materiales cumplen con las expectativas que se han depositado en ellos y se enuncian las posibles ventajas y líneas de aplicación futuras de los diferentes tipos de muestras tratados.

El trabajo termina con el Capítulo 5, donde se resumen las conclusiones más importantes y se plantean algunas de las posibles líneas de investigación futuras para los fenómenos y materiales descritos a lo largo del trabajo.

Introducción

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

El primer circuito integrado de silicio aparece en 1959 de la mano de Jack Kilby, premio Nobel en Física en el año 2000. Desde este momento y durante las siguientes tres décadas la electrónica comienza a crecer de forma exponencial, encaminada a crear componentes cada vez de un tamaño más reducido. Sin embargo en los últimos tiempos la velocidad de desarrollo e innovación en dicha área ha sido menor de lo que cabría esperar, debido a las dificultades que aparecen al empezar a hacerse notar los fenómenos propios de la Mecánica Cuántica [2].

1.1-Limitaciones del Óxido de Silicio

La tecnología imperante en la fabricación de circuitos integrados de silicio en la actualidad es la llamada tecnología CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) [3]. Se basa en la utilización conjunta de transistores nMOS y pMOS de forma que, en estado de reposo, el consumo de energía es únicamente debido a la aparición de corrientes parásitas. Por lo tanto la viabilidad de la tecnología actual depende directamente de la capacidad para producir transistores MOSFET de dimensiones cada vez más reducidas.

El transistor de Efecto de Campo Metal-Óxido-Semiconductor (MOSFET) es un sistema de cuatro terminales. Sin embargo muchas veces el terminal de

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

puerta está unido al de sustrato, dejando sólo tres terminales utilizables. El dispositivo está formado por una unión metal-aislante-semiconductor en la que uno de los terminales es la puerta y el otro el sustrato [4].

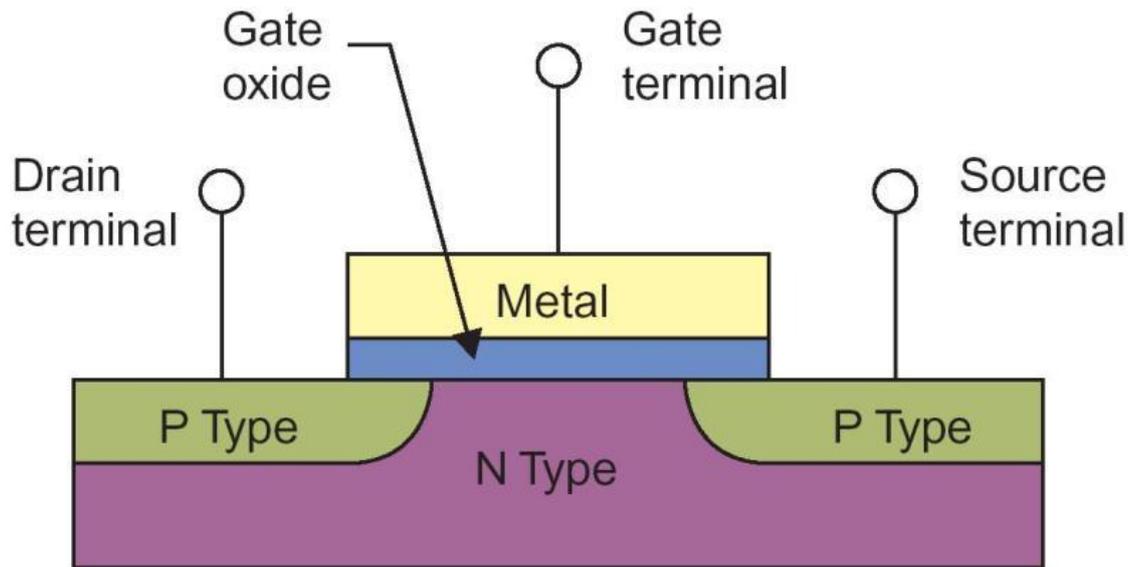


Figura 1.1: Transistor pMOS

Básicamente el dispositivo se puede entender como un condensador, donde el aislante se encuentra entre la puerta y el sustrato. Para poder controlar la corriente de paso entre la fuente y el drenador se forma un canal de inversión de portadores mediante la aplicación de un potencial eléctrico adecuado.

Una de las ventajas del silicio es que se puede hacer reaccionar con oxígeno o con nitrógeno para crear aislantes con unas muy buenas propiedades eléctricas y mecánicas. Estos aislantes se utilizan en dos aspectos vitales de la tecnología actual: los condensadores (utilizados para almacenar información en las memorias DRAM) y los MOSFET.

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

El material que se ha utilizado tradicionalmente para la capa aislante del MOSFET es el SiO_2 . Este compuesto se ha impuesto debido a que presenta propiedades únicas que hasta ahora no se han encontrado en ningún otro material [5]. Su fácil oxidación genera unas buenas características aislantes. En los dispositivos actuales esta capa aislante de óxido de silicio se genera mediante oxidación térmica del sustrato. La capa aislante conseguida por este procedimiento tiene únicamente unas decenas de capas atómicas de este material, y presenta una gran calidad.

Algunas de las propiedades más importantes del óxido de silicio son:

- Estabilidad eléctrica y termodinámica sobre Si, inclusive a temperaturas superiores a 1100°C
- Temperatura de fusión muy elevada (1713°C)
- Material amorfo
- Banda prohibida (gap) muy ancha (9eV)
- Alta resistividad ($10^{15}\Omega\text{cm}$)
- Muy baja densidad de defectos ($\leq 10^{10}\text{cm}^{-2}$)
- Elevados campos de ruptura del óxido

La única característica negativa del material es que su constante dieléctrica es relativamente baja. Todas estas propiedades han permitido el escalado de los dispositivos microelectrónicos basados en el óxido de silicio. Lamentablemente estas propiedades no se conservan para espesores muy pequeños, lo que ha provocado que se necesite explorar nuevas líneas de desarrollo en el campo de los dieléctricos.

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

La reducción de las dimensiones de los transistores no ha podido seguir el ritmo de la demanda tecnológica actual. Ello es debido a una variación imprevista de las propiedades del material para espesores muy pequeños. La causa principal es la aparición de corrientes considerables de efecto túnel propias de la mecánica cuántica. Estas corrientes provocan un consumo de potencia y energía prohibitivas para el dispositivo que aumentan el consumo total, así como un sobrecalentamiento que obliga a incrementar la frecuencia de refrescamiento del contenido de la memoria.

Esta disminución del espesor también induce un desplazamiento del dopante del sustrato. Este fenómeno provoca cambios en la tensión umbral y dificulta la movilidad del canal. Debido a estos fenómenos actualmente es ampliamente admitido el hecho de que la fiabilidad de los dispositivos de óxido de silicio de apenas varias capas atómicas de espesor se ve comprometida.

Con el fin de subsanar la necesidad de materiales que permitan incrementar la velocidad de procesamiento y disminuir el consumo de energía se ha optado por utilizar los llamados dieléctricos de alta permitividad. Existe una relación lineal entre el espesor del óxido (d_{ox}) y la longitud del canal (L_c) [6]:

$$d_{ox} = 45 * L_c$$

Por lo tanto a una tecnología de 45 nm le correspondería un espesor de óxido de silicio de 1 nm, apenas dos o tres capas atómicas. Este espesor es perfectamente alcanzable por los procesos de fabricación, el verdadero límite viene impuesto por el deterioro de las propiedades que se ha expuesto anteriormente y que lo hace totalmente inviable.

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

El objetivo es entonces conseguir un aumento de la capacidad sin tener que bajar por debajo de estos límites de espesor. La expresión que da la capacidad entre las placas de un condensador es [7]:

$$C_{ox} = \frac{K\epsilon_0}{d_{ox}}$$

La finalidad de los dieléctricos de alta permitividad (llamados también de alta K) es por tanto obtener mayores capacidades incrementando la constante dieléctrica en lugar de disminuir el espesor, que es la línea que se había seguido hasta ahora. Se busca sustituir el material utilizado desde los orígenes de la microelectrónica por otros con una permitividad mayor.

Estos materiales permitirán aumentar la capacidad por unidad de área de los chips sin disminuir hasta las dimensiones donde las pérdidas por corrientes de efecto túnel se hacen ostensibles, evitando la consecuente pérdida de potencia. Sin embargo este aumento en la constante dieléctrica supone una disminución del gap de los materiales, propiedad con la que guarda una relación inversa. Esto nos impondrá un límite superior para la constante dieléctrica, limitando algunas de las ventajas de estos materiales. Pese a este hecho mediante esta tecnología se puede obtener una disminución considerable de las corrientes de fuga, que resultan hasta cinco veces menores que la que se producirían en un dispositivo de óxido de silicio de características similares.

Hasta el presente hay una lista muy variada de posibles candidatos para sustituir al óxido de silicio, siendo algunos de ellos el Al_2O_3 , el HfO_2 , el ZrO_2 , el Y_2O_3 , el TiO_2 y el Ta_2O_5 . Cada uno de estos materiales muestra sus peculiaridades, pero todos permiten obtener capacidades similares a las alcanzadas por el óxido de silicio utilizando espesores mucho mayores. Un

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

estudio más en profundidad de los diferentes grupos de dieléctricos de alta permitividad se dará en el apartado 1.3.

La problemática en torno a los dieléctricos de alta permitividad no se limita sólo a la elección del material que mejor se adapte a nuestras necesidades. Entre algunas de las dificultades destaca la necesidad del uso de nuevas técnicas de fabricación de los dieléctricos, ya que la oxidación del sustrato no es un método adecuado. De las distintas técnicas de elaboración de muestras se hablará en el Capítulo 3, haciendo especial hincapié en la utilizada para las muestras que se han caracterizado durante la realización de este trabajo.

Estos materiales deben también ser compatibles con los procesos que se utilizan actualmente para la fabricación de microchips, y es necesario encontrar otros materiales adecuados que puedan servir para utilizarlos como electrodos.

Todos estos requerimientos que se imponen a los dieléctricos candidatos a sustituir algún día al óxido de silicio se ven explicados más a fondo en el siguiente apartado.

1.2 - Condiciones a Satisfacer por los Dieléctricos de Alta Permitividad

La tarea de encontrar el mejor sustituto entre los dieléctricos de alta permitividad no es para nada trivial. Como se ha expuesto previamente, el que la constante dieléctrica sea lo más alta posible no es la única

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

consideración a tener en cuenta a la hora de elegir entre la gran oferta de materiales diferentes de los que se dispone[8].

El compromiso entre el gap y la constante dieléctrica debe ser estudiado a fondo para poder elegir el material más acorde con nuestras necesidades. Como ya se ha dicho previamente, estas magnitudes guardan una relación inversa. Elegir el material de mayor constante dieléctrica significaría sacrificar un gap adecuado. El gap de los semiconductores representa la anchura de la banda prohibida de energías, y es necesario que sea lo mayor posible para evitar corrientes de fuga, ya que la fuga crece a medida que la barrera decrece. También es necesario garantizar una baja concentración de defectos eléctricamente activos.

Otra de las condiciones que más peso tienen es la estabilidad sobre el silicio. El silicio se utiliza en muchos elementos de la electrónica debido entre otras cosas a que es muy abundante en la corteza terrestre. La conductividad del silicio se puede controlar perfectamente añadiendo impurezas donadoras o aceptadoras según convenga. El objetivo es sustituir el óxido de silicio de la capa aislante del transistor, pero el silicio va a seguir presente como sustrato en las estructuras futuras.

La mayoría de los compuestos propuestos son óxidos metálicos. Estos compuestos poseen una unión con el silicio que no es estable y da lugar a la formación de capas de óxido, subóxidos, silicatos o siliciuros en la interface. Estas capas intermedias poseen valores de permitividad inferiores a los de los óxidos metálicos y fomentan la aparición de defectos en la unión aislante-semiconductor, por lo que limitan la constante dieléctrica efectiva de la unión y deterioran la calidad de los dispositivos.

Otra de las propiedades que se buscan es que el dieléctrico sea amorfo. Esta propiedad ya se ha incluido previamente en la lista de propiedades del óxido

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

de silicio que lo hacen tan apropiado para el desarrollo de la electrónica sin comentar la razón. En los siguientes párrafos se exponen una serie de argumentos en detrimento de los sólidos cristalinos para este tipo de aplicaciones.

Los dieléctricos cristalinos poseen una estructura atómica ordenada y periódica definida por una magnitud llamada parámetro de red. El parámetro de red es la distancia entre las células unitarias de la estructura cristalina [9]. El parámetro de red es por definición constante, ya que se ha dicho que la estructura es periódica. Sin embargo en el cristal real el parámetro de red puede variar de una zona del cristal a otra según la técnica de fabricación que se haya utilizado. La desacomodación del parámetro de red entre las diferentes zonas del cristal provoca la aparición de una alta concentración de defectos, que fomenta la aparición de corrientes de fuga y limita la fiabilidad de los dispositivos. Así mismo a lo largo del cristal varían también el tamaño y la orientación de clusters monocristalinos o granos, provocando variaciones en la constante dieléctrica. Por estas razones la mayoría de las investigaciones están centradas en los dieléctricos amorfos como candidatos más favorables, sin embargo no se deja de descartar algunos dieléctricos cristalinos particulares.

El que el dieléctrico sea amorfo o cristalino también influye en la calidad de la interface aislante-semiconductor. Es necesario que las interfaces sean de altísima calidad para evitar efectos de disminución de movilidad de portadores en el canal del transistor y corrientes de fuga. Se ha barajado la posible relación entre enlaces incompletos creados al terminar de manera abrupta la periodicidad del cristal con la aparición de defectos en la zona de la unión. Como método para mejorar la calidad de la unión se ha acudido al recocido, pudiendo mejorar la calidad de la interface en algunos casos.

Todos los tipos de defectos citados anteriormente pueden producir efectos de todo tipo, generalmente negativos, ya que hacen más difícil controlar con

precisión las propiedades del material y disminuyen su uniformidad. Los defectos existentes dentro del material pueden llevar a la captura y/o emisión de carga. Estos mecanismos de transporte de carga pueden provocar la degradación de la movilidad de los portadores dentro del canal y desplazamientos de la tensión umbral, que disminuyen la fiabilidad a largo plazo del dispositivo.

Finalmente otro requerimiento de destacada importancia es que los dieléctricos de alta permitividad propuestos sean compatibles con los procesos de fabricación usados habitualmente en la microelectrónica actual.

1.3 - Clasificación de los dieléctricos de alta permitividad [10]

Se considera que un dieléctrico es de alta permitividad cuando su constante dieléctrica es mayor que la del óxido de silicio.

Los dieléctricos de alta permitividad se clasifican según la siguiente tabla:

Constante Dieléctrica	Material
$4 < k < 10$	SiN_x
$10 < k < 100$	$Ta_2O_5, Al_2O_3, TiO_2, HfO_2, ZrO_2, SrTiO_3$
$100 < k$	PZT y BST ($BaSrTiO_3 = 300$ aprox.)

Tabla 1.1: Clasificación de los dieléctricos de alta permitividad [11]

En los siguientes apartados se describen con mayor profundidad los diferentes materiales que se presentan en la tabla.

1.3.1 - SiN_x

Este grupo incluye a los dieléctricos cuya constante es ligeramente superior a la del óxido de silicio ($4 < k < 10$). Está compuesto por los oxinitruros y los stacks de nitruro, cuyo valor de la constante dieléctrica ronda en torno a 8. Con este tipo de materiales se puede lograr una solución a corto plazo al problema de la sustitución del óxido de silicio en el escalado de la microelectrónica, sin embargo es evidente que el carácter puntual de dicha solución requiere que se siga profundizando en los dieléctricos de alta permitividad para buscar alternativas más definitivas [12].

1.3.2 - Ta_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , SrTiO_3

En este grupo aparecen los materiales con una constante dieléctrica intermedia ($10 < k < 100$). Estos materiales presentan corrientes de fuga muy reducidas. Son especialmente valorados en el campo de las memorias CMOS, donde las fugas de carga hacen que los datos no puedan ser mantenidos como estado de carga del transistor, ya que en poco tiempo degenerarían hasta un punto en el que el valor almacenado sería irreconocible.

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad

Los más destacados por el momento son el TiO_2 , el HfO_2 y el ZrO_2 :

- TiO_2 : Destaca especialmente por su alta permitividad (k entre 80 y 110) que depende de la estructura cristalina y el método de deposición. Su gran inconveniente es que el óxido de titanio no es termodinámicamente estable cuando se deposita directamente sobre silicio, lo que supone que se deba utilizar una capa de otro material en la interfase con el canal y un electrodo de metal en la puerta. Esto supone una limitación en la capacidad de integración del dispositivo. En los diferentes estudios realizados sobre el material la corriente de pérdidas muestra una fuerte dependencia con el método de deposición y el proceso de post-deposición.

- HfO_2 y ZrO_2 : Con unas constantes dieléctricas de 25 y 22 respectivamente estos materiales muestran una disminución aceptable de la corriente de pérdidas en las condiciones de funcionamiento habituales. Como desventaja en estos materiales encontramos que aún no se ha conseguido la estabilidad cuando son sometidos a las altas temperaturas necesarias en el proceso de integración CMOS, por lo que su utilización supone la necesidad de un cambio en los procesos de fabricación habituales.

Otro candidato perteneciente a este grupo es el Al_2O_3 , cuya estabilidad y robustez lo hacen adecuado en bastantes aplicaciones. Además la barrera de energía es próxima a la del óxido de silicio. Sin embargo su constante dieléctrica tiene un valor de 10, lo que implica que, al igual que los materiales que hemos visto en el primer grupo, su utilidad esté limitada a aplicaciones a corto plazo.

1.3.3 - PZT y BST

Finalmente en este grupo se encuentran los materiales de constantes dieléctricas superiores a 100. Los más altos pueden llegar incluso a 300. Estos materiales suelen estar formados por mezclas pseudobinarias, que buscan combinar las propiedades positivas de varios materiales y cancelar sus desventajas.

Capítulo 2: “Switching Resistance” Y Memorias Resistivas

En este capítulo se trata el fenómeno de “Switching Resistance” y su posible aplicación en la creación de una nueva generación de memorias no volátiles. Para ello se comienza con una introducción general sobre la clasificación de las memorias y sus propiedades. A continuación se presentan las limitaciones de la generación actual de memorias y sus posibles sucesoras. Se termina con una explicación más en profundidad del fenómeno de “Resistive Switching”.

2.1 - Memorias: Principios y Clasificación [13]

Los avances tecnológicos de los últimos años nos han proporcionado ordenadores con una capacidad de procesamiento inconcebible hace medio siglo. La principal causa de eso es la aparición de procesadores y memorias de alta velocidad y alta densidad. Por otro lado, con la gran masificación del uso de los teléfonos móviles y los dispositivos portátiles se ha llegado a un punto donde la miniaturización y el bajo consumo de las memorias es más importante que nunca.

Las memorias se clasifican según el número de veces que pueden ser reescritas en “random access memories” (RAM) y “read only memories” (ROM). En las memorias RAM la información de cada célula puede ser leída o escrita sin que exista limitación del número de ciclos de lectura/escritura. Sin embargo en las memorias ROM el número de ciclos de lectura/escritura está limitado. Por otro lado mientras que en las memorias RAM el tiempo de lectura y el de escritura es similar, en las memorias ROM el tiempo de escritura suele ser mucho mayor que el de lectura.

Las memorias ROM son siempre no volátiles. Esto significa que al apagar la fuente de energía que alimenta la memoria la información se mantiene. Las memorias RAM sin embargo se clasifican en volátiles o no volátiles. Algunos ejemplos de memorias RAM volátiles son las memorias RAM dinámicas (DRAM) y las memorias RAM estáticas (SRAM). Estos dos tipos se diferencian en la velocidad de lectura y escritura, siendo para las SRAM de 0.3 ns y para las DRAM algo menos de 10 ns [14]. Sin embargo en las DRAM la célula de memoria es mucho más pequeña, lo que se traduce en una mayor capacidad de almacenamiento por unidad de volumen. Por lo tanto las SRAM se utilizan como memorias caché, donde la velocidad de lectura/escritura es crítica, mientras que las DRAM se utilizan como memorias principales, donde la velocidad pasa a un segundo plano frente a la capacidad de almacenamiento [15].

Según si existe la posibilidad de reprogramado las memorias ROM se clasifican en one-time programmable ROMs (OTPROMs) y erasable programmable ROMs (EPROMs). Las OTPROMs, como su nombre indica, no pueden ser reprogramadas, luego no hay manera de borrar la información. Las EPROMs pueden ser reprogramadas exponiendo la memoria a radiación ultravioleta (UVEPROMs) o por medios eléctricos (EEPROMs). En las UVEPROMs el borrado es simultáneo en todas las

Capítulo 2: “Switching Resistance” y Memorias Resistivas

células, mientras que en las EEPROMs el borrado se puede realizar por bloques o por células.

La clasificación de memorias hasta ahora queda como se muestra en la siguiente figura:

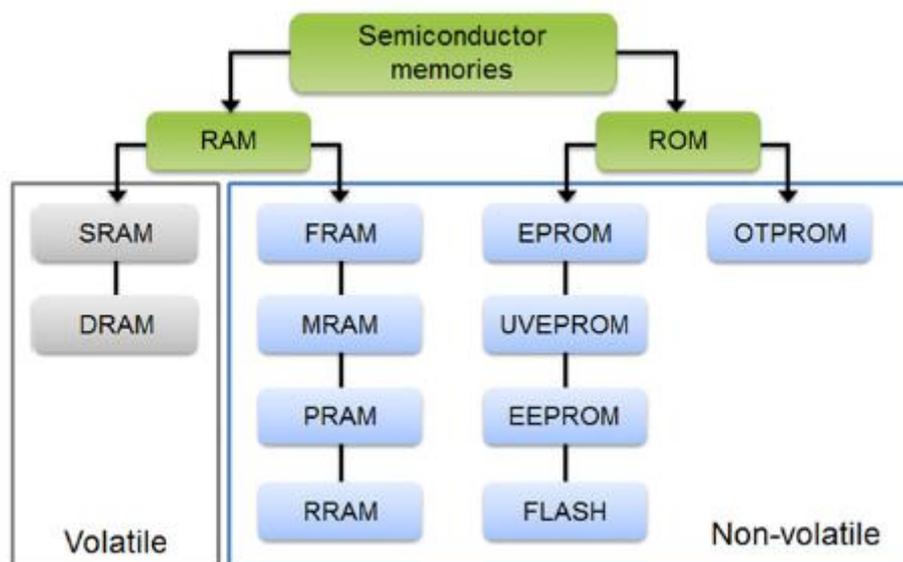


Figura 2.1: Clasificación de las Memorias

Las memorias más utilizadas en el mercado en la actualidad son las DRAM y las FLASH. Las memorias FLASH se han impuesto a partir de la generación del gigabyte, consiguiendo un gran escalado en términos de densidad de almacenamiento y tamaño mínimo del dispositivo [16]. Con vistas a sustituir a esta tecnología se está invirtiendo en una nueva línea de memorias, las llamadas memorias emergentes. En estas nuevas memorias se busca que sean rápidas, baratas, pequeñas y eficaces. Son las memorias RAM no volátiles que aparecen en la Figura 2; entre ellas las RRAM, más relacionadas con el tema de este trabajo.

2.2 - Limitaciones de las Memorias Actuales

Las memorias FLASH son un tipo de EEPROM, es decir, memorias reprogramables eléctricamente. Sin embargo en las memorias FLASH cada célula de memoria está formada por un MOSFET con una puerta flotante, mientras que en las EPROMs convencionales cada célula está compuesta por dos MOSFET. La velocidad de lectura/escritura de las memorias FLASH (0.1 ms / 1 ms) es mucho menor que la de las DRAM, por lo que se usan como medio de almacenamiento secundario.

La principal limitación de las memorias FLASH es el voltaje de funcionamiento. Para un tensiones de alimentación de 5V como las que se usan actualmente en la microelectrónica funcionan perfectamente. Sin embargo se ha llegado a un consenso global por el que este potencial de funcionamiento estándar en microelectrónica debe reducirse a 3,3V primero, luego a 1,1V y finalmente a 0,5V en los años venideros. Las memorias FLASH no funcionan adecuadamente a estos potenciales. Es posible remediarlo introduciendo bombas de carga (charge pumps) en cada celda, pero este procedimiento disminuye el rendimiento, encarece la memoria y y aumenta las posibilidades de fallo [17]. Por esta serie de limitaciones se ha descartado a las memorias FLASH como posibles candidatas para el almacenamiento secundario de datos en el futuro a medio plazo.

Del mismo modo las memorias DRAM se han ido desarrollando desde su aparición a principios de la década de los setenta, hasta llegar a un punto en el que aumentar aún más la densidad plantea nuevos problemas. En el 2005 las memorias DRAM entran en la llamada tecnología “sub100nm”, lo que ha supuesto que se haya ido pasando de condensadores metal-aislante-semiconductor a condensadores metal-aislante-metal (MIM). Para estos nuevos condensadores se requiere subsanar dos problemas importantes. El

primero es la producción de láminas aislantes de dieléctricos de alta permitividad con bajas corrientes de fugas y una gran resistencia a la ruptura. Este tema se ha tratado en el Capítulo 1. El segundo es conseguir producir estructuras tridimensionales de estos nuevos dieléctricos de gran uniformidad, tema que se tratará en el Capítulo 3 al hablar de las diferentes técnicas de fabricación de muestras.

El consumo de potencia debido a la alimentación de las memorias DRAM y de disco ronda el 40%, dependiendo del dispositivo. Este porcentaje tiende a incrementarse con el avance de la tecnología, con lo que la eficiencia energética de las DRAM es un punto a solucionar cada vez más importante en el panorama tecnológico actual. La solución definitiva sería sustituir las DRAM por memorias no volátiles, cuyo requisito principal a cumplir sería una velocidad de lectura/escritura comparable a las DRAM. Esto mejoraría sustancialmente el consumo de energía, aspecto crítico en la tecnología móvil, que cada vez está más extendida.

Se sabe que las memorias DRAM y FLASH alcanzarán el límite de miniaturización de 21 nm en los próximos años, por lo que se está investigando en toda una nueva línea de memorias emergentes como posibles sucesoras [18]. Estas memorias se expondrán en el apartado siguiente.

2.3 – Memorias Emergentes

Hay más de una docena de tipos de memorias emergentes basadas en diferentes fenómenos. Algunos ejemplos son las RAMs ferroeléctricas (FRAMs)[19], las RAMs resistivas (RRAM)[20], las RAMs magnéticas (MRAMs)[21], las RAMs de cambio de fase (PRAMs)[22], las memorias de

metalización electroquímica (ECM), las memorias de celda de metalización programable (PCM) [23], las memorias de nanotubos de carbono [24], las memorias moleculares [25] y las memorias de DNA [26]. De todos estos tipos de memorias las que más probabilidades tienen de imponerse son las FRAMs, las RRAMs, las MRAMs y las PRAMs. De ellas cuatro se hablará en el resto de este apartado.

2.3.1 - FRAMs

Cuando se aplica un campo eléctrico superior al campo coercitivo de un material ferroeléctrico la polarización eléctrica muestra un comportamiento de histéresis. Esto nos permite definir dos estados en función del valor que tome la polarización eléctrica para un campo aplicado. A partir de esta base se pueden construir memorias con un consumo de potencia muy reducido y con una velocidad de lectura/escritura bastante alta. Su principal problema es el gran tamaño de las células. Para poder incrementar la capacidad sin aumentar el área se necesita hacer crecer los condensadores en vertical y esto requiere la capacidad de crear estructuras tridimensionales uniformes de dieléctricos de alta permitividad.

2.3.2 - PRAMs

Los materiales de cambio de fase presentan la capacidad de alternar entre las fases amorfa y cristalina de forma controlada y reversible mediante calentamiento Joule. Este cambio de fase supone variaciones en la resistencia y en el índice de refracción. Esta idea se ha barajado en múltiples ocasiones durante las últimas décadas, pero no ha conseguido imponerse debido al alto consumo y a la necesidad de materiales de excelente calidad. Sin

embargo en la actualidad ya se ha alcanzado el dominio suficiente de las técnicas de fabricación como para salvar estas dificultades. Se han llegado a construir memorias PRAM de 512Mb dentro de la tecnología de 40nm.

2.2.3 - MRAMs

Las memorias magnéticas se han considerado como candidatas a sustituir a varios tipos de memorias actuales, como las SRAMs y las memorias NOR-FLASH, y quizás incluso a las DRAMs y las memorias NAND-FLASH. Se clasifican en dos tipos, las MRAMs de escritura de campo y las MRAMs de transferencia de momento de spin (STTMRAMs). En las MRAMs de escritura de campo se aplica un campo magnético en cada célula para grabar la información. Su principal problema es la necesidad de campos relativamente altos. Las STTMRAMs utilizan una corriente circular para grabar la información, y han demostrado que pueden combinar alta velocidad, escalabilidad y no volatilidad. Los principales inconvenientes son el ratio de encendido/apagado y la alta disipación de potencia.

2.3.4 - RRAMs

El término “memoria resistiva” incluye a todas aquellas memorias que alternen entre dos o más estados de resistencia asignados a los números binarios 0 y 1. De este modo las PRAM y las MRAM serían memorias resistivas, ya que su resistencia varía debido a la aplicación de un campo magnético o a un cambio de fase. Sin embargo actualmente se utiliza el término “memoria resistiva” para referirse a las memorias cuya resistencia varía como resultado de la aplicación de un cambio de voltaje. A este fenómeno que permite alternar entre dos estados de resistencia diferente

mediante cambios de voltaje se le conoce como “Resistive Switching”. El fenómeno de Resistive Switching se ha observado por primera vez en algunos óxidos en el año 2000. A partir de ahí se ha encontrado cada vez en más materiales, algunos de ellos dieléctricos de alta permitividad. En los últimos años ha habido una gran cantidad de artículos publicados dentro del marco del Resistive Switching. Se han encontrado comportamientos similares en materiales totalmente distintos, y a día de hoy la física de este proceso aún no se entiende del todo. A día de hoy ya se han construido varios tipos de memorias resistivas, siendo firmes candidatas para sustituir tanto a las DRAMs como a los discos duros si se continúa mejorando su velocidad de lectura/escritura y su capacidad.

2.4 – Bases del “Resistive Switching”

Se han encontrado ya bastantes materiales en los que al aplicarles una diferencia de potencial con dos electrodos (estructura MIM) se puede observar un comportamiento de histéresis al representar la intensidad como función del voltaje, en el que aparece un cambio abrupto entre el estado de alta resistencia (HRS) y el de baja resistencia (LRS)

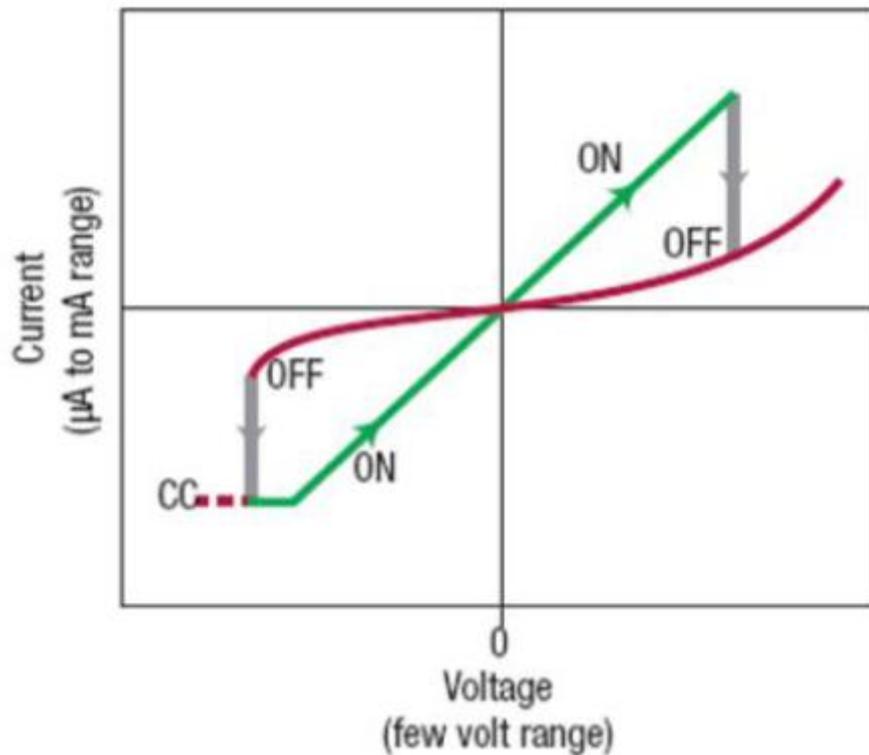


Figura 2.2: Ejemplo típico de comportamiento de “Resistive Switching”

Como ya se ha señalado antes, la presencia de dos estados claramente diferenciados se puede aprovechar para almacenar información. Se distinguen dos procesos diferentes:

-Set process: La resistencia cambia de HRS a LRS. Se forman filamentos conductores.

-Reset process: La resistencia cambia de LRS a HRS. Se rompen los filamentos conductores.

Para que un material presente este fenómeno se debe pasar primero por un proceso de electroforming. Este proceso consiste en la aplicación gradual de

Capítulo 2: “Switching Resistance” y Memorias Resistivas

un voltaje hasta que el dieléctrico se “rompe”. El voltaje para el que esto ocurre es el voltaje de ruptura. Si no se ha excedido de un voltaje límite a partir de este momento el dieléctrico presentará el fenómeno de Resistive Switching al variar el voltaje entre el voltaje de ruptura y el mismo voltaje con la polaridad invertida. Según que el voltaje aplicado para el electroforming sea alto o bajo se habla de hard electroforming y soft electroforming, respectivamente.

Es de gran importancia para poder controlar y aplicar este fenómeno en el campo de las memorias entender qué son y cómo se forman estos filamentos conductores. Hasta ahora se han postulado diferentes modelos como los basados cambios de fase, termoquímica o de cambio de valencia.

El proceso de “set” o formación de los filamentos conductores se interpreta como una ruptura suave inducida por defectos, incluido el proceso de oxidación/reducción (redox) de los cationes de los metales y de los aniones del oxígeno en las interfaces y el sustrato de la capa de resistive switching, así como su migración a través de dicha capa.

El mecanismo de “reset” o de ruptura de los filamentos aún dista mucho de estar entendido. Sólo se sabe que las reacciones electromecánicas y el efecto Joule juegan un papel fundamental. Además todavía no hay un consenso claro sobre la naturaleza de estos filamentos microscópicos conductores.

Todavía falta un largo camino para poder entender la estructura y los procesos que se llevan a cabo para pasar de un estado a otro. Sin embargo eso no impide que ya se hayan fabricado memorias basadas en este tipo de procesos. Las aplicaciones del mecanismo de “Switching Resistance” son numerosas, y no se alcanzará a ver la magnitud total del fenómeno hasta que no se hayan explicado todos los pormenores del proceso.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

Este capítulo comienza con una descripción de los procesos de fabricación utilizados para fabricar capas de dieléctricos de alta permitividad. Dentro de este apartado se profundiza especialmente en las tres técnicas más utilizadas, que son la técnica CVD (Chemical Vapour Deposition), la técnica RS (Reactive Sputtering) y la técnica ALD (Atomic Layer Deposition). A continuación se describen en profundidad de los lotes de muestras caracterizados en el laboratorio, para finalmente terminar en el último apartado con la descripción del hardware utilizado para las medidas.

3.1 - Técnicas de Fabricación

La sustitución del óxido de silicio por los dieléctricos de alta permitividad impone la necesidad de explorar nuevas técnicas de fabricación más allá de la simple oxidación del sustrato. Los dieléctricos de alta permitividad no conseguirán imponerse en el mercado tecnológico hasta que se pueda contar con técnicas de fabricación que garanticen la uniformidad y el espesor adecuado de las muestras, buenas propiedades eléctricas y estructurales y una calidad adecuada de la interfase. Es necesaria la búsqueda de nuevas

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

técnicas que cumplan los requisitos anteriores y que además sean factibles desde un punto de vista tecnológico y económico.

A día de hoy todavía ningún dieléctrico ni ninguna técnica de fabricación en particular se ha impuesto en la industria. A continuación se va a comentar las tres técnicas más utilizadas en la actualidad. Hay otras muchas técnicas posibles [27] en las que no se va a profundizar en este trabajo dado que hoy en día son menos habituales en las salas blancas donde se fabrican los circuitos integrados.

3.1.1 - Técnica CVD (Chemical Vapour Deposition)

La técnica CVD se basa en la realización de una reacción química entre varios precursores y su deposición en una capa fina sobre un sustrato. Los precursores se introducen en una cámara a temperatura lo suficientemente alta, depositando el material deseado. Tras esto se eliminan los residuos no deseados de la reacción. Finalmente los materiales se convierten a estado sólido a diferentes temperaturas, en función de los resultados que se desee obtener. El elemento activador de las reacciones químicas en esta técnica es el calor.

Se puede sintetizar la técnica en los siguientes pasos:

- Los precursores son introducidos en la cámara de reacción y a su vez son difundidos.
- A continuación son adsorbidos y depositados en la superficie.
- Los precursores reaccionan provocando una deposición en forma sólida.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

-Los productos residuales reaccionan y pasan a estado gaseoso. El flujo de gases inertes elimina estos residuos gaseosos y garantiza la limpieza de la cámara de reacción.

Hay una variante de esta técnica conocida como PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)[28]. En esta modalidad se ionizan las moléculas de un gas formando un plasma o gas ionizado. A la energía térmica se une la de los electrones ionizados, facilitando superar la barrera de la energía de activación de la reacción. Con esta técnica se pueden depositar los materiales a bajas temperaturas. Sin embargo tiene la desventaja de que el plasma puede dañar la película que se está intentando generar.

En la actualidad se están diseñando técnicas basadas en la deposición por plasma menos agresivas, con especial interés en la fabricación de dieléctricos de puerta. Un ejemplo es la ECR-CVD (Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapour Deposition), que evita que las moléculas ionizadas de plasma bombardeen directamente el sustrato donde se está creciendo la superficie. Esta modalidad reduce significativamente la densidad de estados superficiales en la interface en comparación con otras técnicas de plasma directo. Se puede realizar a diferentes temperaturas, lo que influye en la composición, la morfología y la microestructura de la lámina resultante [29]:

-A bajas temperaturas el crecimiento es uniforme, ya que la tasa de crecimiento está limitada por la temperatura y no por el flujo de precursores.

-A temperaturas intermedias la tasa de crecimiento está limitada por la velocidad con la que se introduzcan los precursores, ya que la velocidad de reacción es algo mayor que el flujo de precursores.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

-A altas temperaturas se debe disminuir la velocidad de deposición, ya que se debe evitar que el material depositado vuelva al estado gaseoso y reaccione nuevamente.

A día de hoy se utiliza principalmente el método a bajas temperaturas, permitiendo un mayor control sobre el proceso y obteniendo un resultado más uniforme.

3.1.2 - Técnica RS (Reactive Sputtering)

En esta técnica no se produce ninguna reacción, sino que se parte del material ya fabricado. La pulverización catódica de alta presión tiene lugar mediante el bombardeo de un material llamado blanco por iones energéticos. Los átomos arrancados del blanco forman un plasma alrededor que cubre el sustrato y hace crecer una lámina del espesor deseado. Este es el proceso más utilizado actualmente para la deposición en forma de vapor.

En esta técnica el blanco (cátodo, ya que presenta tensión negativa) se coloca boca abajo sobre el sustrato (ánodo) a una distancia determinada dentro de la cámara. Tras realizar el vacío en la cámara se introduce el gas y se aplica un campo eléctrico de radiofrecuencia. Los iones que se utilizan suelen ser de argón y con carga positiva. Los electrones son acelerados por la presencia del campo, arrancando aún más electrones pertenecientes al gas y generando el plasma. El cátodo atrae a los átomos ionizados, que al chocar con el blanco arrancan átomos de éste, que van a parar al sustrato, formando la deposición. El esquema sería el siguiente:

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

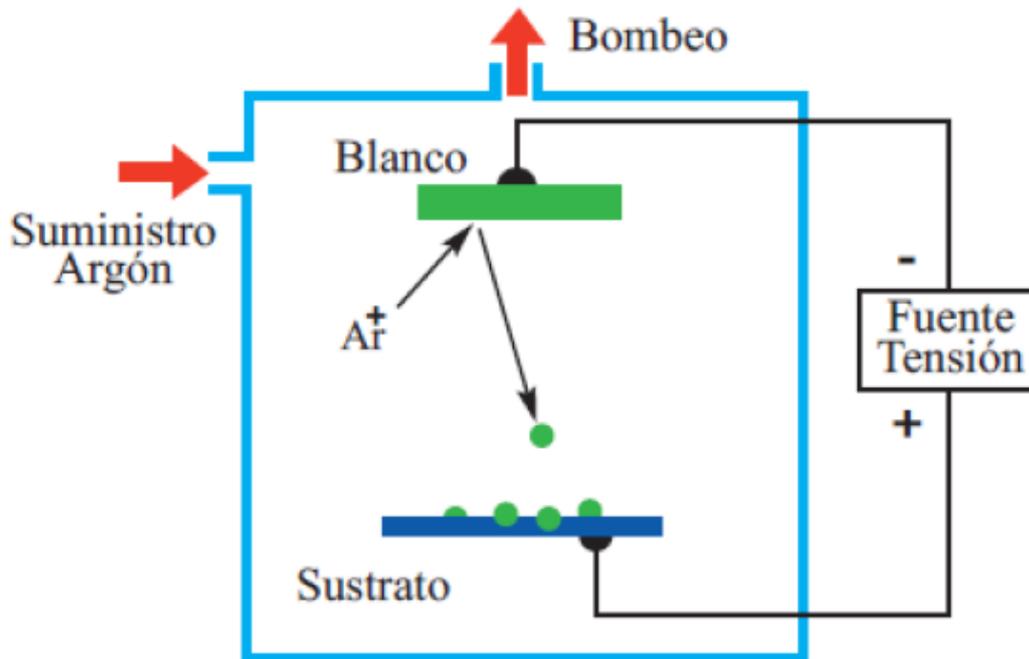


Figura 3.1: Esquema de la técnica de RS [30]

En esta técnica es necesario un control muy fino de la energía de enlace del blanco, el ángulo de incidencia y el rango de energía de las partículas inyectadas. Los efectos de las partículas que bombardean el blanco con cierta inclinación pueden ser varios. Algunas acaban dentro del sólido, lo que se conoce como implantación. Otras son reflejadas o provocan el desprendimiento de electrones secundarios. Finalmente otras son eyectadas con cierto ángulo, erosionando el material. Para que se dé esta última posibilidad la energía de los iones incidentes tiene que ser mayor que la energía de enlace superficial de los átomos del blanco.

Una variación muy utilizada de la técnica es el HPRS (High Pressure Reactive Sputtering), en el que el uso de la presión mejora la efectividad de la técnica.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

En conjunto la eficacia de la técnica está subordinada al tipo de átomos que forman el blanco, su energía de enlace, al tipo de iones que bombardean el material y a su energía. El número de átomos extraídos por cada ión que colisiona determina el rendimiento del proceso. Esta técnica tiene la ventaja de que al no ocurrir reacciones químicas el resultado no queda contaminado con átomos de los precursores. Sin embargo el blanco a depositar debe tener una pureza muy alta. Para conseguir una buena uniformidad es necesario que el blanco sea de igual o mayor tamaño que el sustrato en cuestión.

3.1.3 - Técnica ALD (Atomic Layer Deposition)

Este método permite producir películas delgadas de cristales simples de una capa atómica, mediante un control obtenido por la saturación de la reacción en la superficie. Se utiliza para hacer superficies delgadas, proporcionando un gran control sobre el crecimiento de capas en superficies de gran área e incluso en superficies no planas. Esta ventaja se obtiene gracias a la interacción de los precursores con el sustrato a la temperatura adecuada, previniendo la condensación de los precursores durante el crecimiento de la capa. El espesor de la capa resultante está determinado por el número de ciclos de interacción entre los diferentes precursores. La saturación de una monocapa sobre la superficie y la velocidad de crecimiento de la técnica son proporcionales al número de ciclos de reacción. La temperatura del sustrato también influye en la reacción. Esta técnica comenzó a tomar importancia en la última década del siglo XX, en parte debido a la necesidad de producir dieléctricos de alta permitividad. Con ella se pueden producir capas de estos dieléctricos extremadamente delgadas a nivel atómico y uniformes a pesar de su grosor.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

La técnica ALD es un método de deposición químico que realiza una secuencia de pasos cíclicos repetidos hasta alcanzar el espesor adecuado de la capa. La primera reacción se produce entre el precursor introducido en la cámara y el sustrato. También se pueden alternar diferentes precursores realizando un vaciado previo de la cámara entre cada uno y el siguiente. Esta técnica es autolimitada, ya que la propia reacción que tiene lugar entre el precursor y el sustrato se satura pasado un tiempo. Esto se debe a que el precursor reacciona con los radicales libres de la superficie del sustrato, que eventualmente terminan por agotarse. Ésta es la principal diferencia entre la CVD y la ALD.

A continuación se añade un esquema de los pasos para facilitar la comprensión de la técnica:

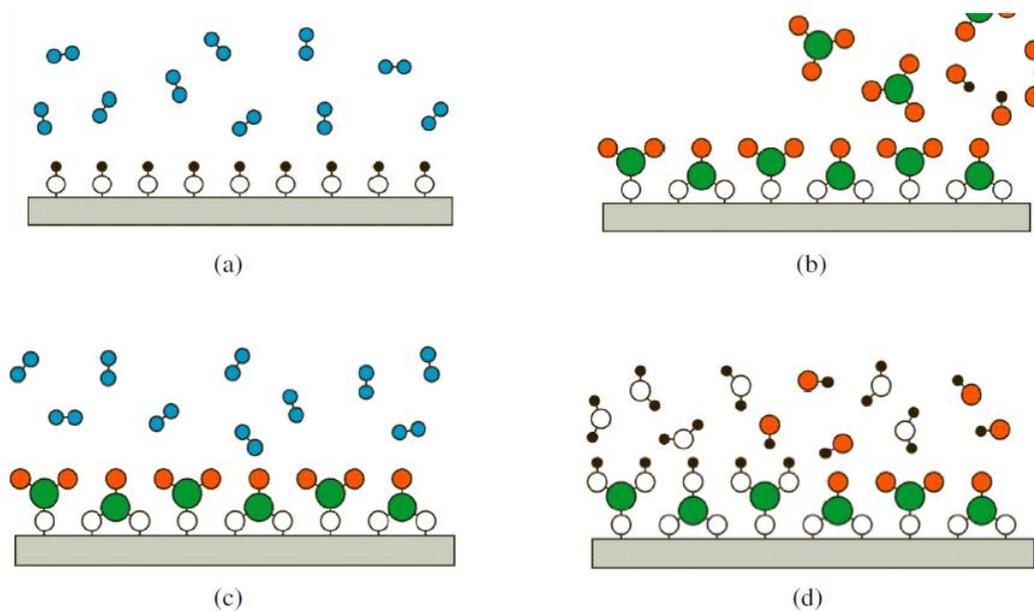


Figura 3.2: Esquema de la técnica ALD

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

- 1 - Se limpia la cámara de reacción
- 2 - Se introduce el primer precursor, que reacciona con los radicales libres de la superficie hasta que estos se agotan.
- 3 - Se procede a limpiar la cámara de nuevo.
- 4 - Se introduce el segundo precursor, que reacciona con los radicales libres de la nueva superficie hasta agotarlos.

El proceso se puede repetir las veces necesarias, y varios precursores diferentes.

Para que se pueda dar la técnica cada superficie tiene que estar diseñada de modo que albergue grupos funcionales capaces de reaccionar con el precursor correspondiente, y así garantizar los mejores resultados posibles. El sustrato se hace pasar previamente por varios procesos de tratamiento y limpieza. De estos tratamientos depende el que la tasa de crecimiento de la película alcance un comportamiento lineal respecto del número de ciclos o no [31].

Los precursores también deben cumplir una serie de requisitos para poder ser utilizados con esta técnica. Uno de ellos es que sean volátiles, para facilitar su transporte a la cámara. Además deben de ser reactivos y con un alto grado de pureza para evitar la contaminación en la cámara. Se pueden presentar en las tres fases, pero la sólida es la menos recomendable por la dificultad del transporte hasta la cámara. También deben de ser capaces de no descomponerse por sí mismos y mantener la estabilidad durante todo el proceso. Por último es necesario asegurar que no dañen las capas que se han ido depositando anteriormente mediante la técnica. Los precursores están englobados en dos grandes grupos, óxidos y metálicos.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

Hay dos tipos de reactores, “evacuation type” y “flow type”. En el caso de los primeros tras cada ciclo de ALD la cámara es evacuada, asegurando que los diferentes precursores no se solapan. Esto incrementa la duración del proceso y la necesidad de bombas de vacío que encarecen el coste total del equipo. La utilización de bombas de vacío además puede aumentar la cantidad de impurezas debido a las diferencias de presión entre las diferentes fases del proceso. Por otro lado en la alternativa “flow type” tanto la introducción de los precursores como la limpieza de la cámara se realizan utilizando un gas inerte que transporta los diferentes compuestos químicos. Esto acorta la duración del proceso, lo que ha provocado que este segundo método sea el más utilizado en la fabricación de dieléctricos de alta permitividad.

A continuación se resumen las diferentes ventajas de la técnica [32]:

- Control simple y preciso del espesor de la capa dieléctrica.
- Excelente uniformidad.
- Aplicable a áreas extensas.
- Utilización de precursores sólidos, líquidos o gaseosos.
- Es posible utilizar precursores altamente reactivos entre sí.
- No es necesario tener un flujo constante de precursores.
- Es aplicable a muchas muestras.
- Fácilmente reproducible.
- Los materiales obtenidos presentan una gran calidad.
- Es posible depositar materiales a temperaturas relativamente bajas.
- Posibilidad de modificación de interfases.
- Presenta la posibilidad de producir estructuras de múltiples capas en un solo proceso.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

La principal desventaja de esta técnica es su lentitud. Para producir una única capa de espesor monoatómico es necesario pasar por al menos dos etapas de introducción de precursores con sus correspondientes limpiezas de la cámara previas. Las velocidades de crecimiento suelen ser muy bajas, del orden de 100 a 300 nm/hora. Sin embargo como las películas de dieléctricos de alta permitividad necesarias en la electrónica son de espesores nanométricos esto es un impedimento menor.

La aplicación de esta técnica se ha visto entorpecida por el alto coste de algunos materiales. Debido a esto hasta la fecha sólo se han estudiado un número limitado de precursores. Para poder realizar la técnica con efectividad es necesario elegir tanto los precursores como los reactores adecuados. A pesar de las dificultades se han obtenido resultados bastante buenos gracias a esta técnica, lo que ha hecho que despierte gran interés en algunos sectores, incluida la microelectrónica. Esta es la técnica que se ha utilizado para fabricar las muestras que han sido utilizadas en este trabajo.

3.2 - Datos de las Muestras

En este segundo apartado se dan las características específicas de las muestras que se han caracterizado en este trabajo de fin de grado. Las muestras se dividen en óxidos de titanio y holmio y óxidos de disprosio y zirconio. Han sido fabricadas en el Departamento de Física de la Universidad de Tartu (Estonia), el Departamento de Física de la Universidad de Helsinki (Finlandia) y el Centro de Excelencia de ALD de Finlandia. En la capa superior de las muestras se definen múltiples electrodos circulares

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

con dos tamaños: pequeños ($0.52 * 10^{-3} \text{ cm}^2$) o grandes ($2.04 * 10^{-3} \text{ cm}^2$).

3.2.1 - Muestras de Óxidos de Titanio y Holmio

Han sido crecidas en un reactor comercial de ALD F120 (ASM Michrochemistry).

El Ho_2O_3 se ha crecido usando $\text{Ho}(\text{thd})_3$ (thd=2, 2, 6, 6 tetrametil 3, 5 heptadionato) como precursor de holmio y ozono como precursor de oxígeno.

El TiO_2 se ha crecido usando isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) y ozono como precursores.

La temperatura de deposición fue 300°C para ambos materiales. Las capas de $\text{TiO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ se crecieron como stacks de capas alternas de TiO_2 y Ho_2O_3 .

Los espesores de las muestras se han evaluado mediante reflectometría de rayos X. Los ratios de los diferentes metales se han calculado mediante espectrometría EDX. La velocidad de crecimiento del Ho_2O_3 es menor que la del TiO_2 , por lo que se debe aplicar al menos dos ciclos de Ho_2O_3 por cada ciclo de TiO_2 para conseguir HoTiO_3 o $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. El tratamiento térmico o recocido de las capas dieléctricas se ha realizado a 600°C , 800°C o

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

a ambas temperaturas, para así poder comprobar la influencia de la temperatura en el resultado final.

Las capas de $\text{TiO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ se han depositado sobre películas de TiN de 10nm. Estos electrodos inferiores se han depositado a su vez sobre sustratos de silicio de baja resistividad. Los electrodos superiores (100-130nm de espesor) se han depositado mediante “electron beam evaporation” utilizando máscaras adecuadas. Tras la colocación de los electrodos superiores no se realizó ningún otro proceso de recocido extra.

A continuación se muestra una tabla que resume las condiciones de fabricación para varios ratios de $\text{TiO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$:

Material	Sequencing	Thickness (nm)	Annealing	Ho:Ti
HoTiO_x	$25x[2x\text{TiO}_2+20x\text{Ho}_2\text{O}_3]+2x\text{TiO}_2$	7.7	800 °C 30 min	1.4
HoTiO_x	$10x[25x\text{TiO}_2+75x\text{Ho}_2\text{O}_3]+25x\text{TiO}_2$	18.7	(600 °C 30 min)+ (800 °C 30 min)	0.9
HoTiO_x	$25x[10x\text{TiO}_2+35x\text{Ho}_2\text{O}_3]+2x\text{TiO}_2$	25.1	800 °C 30 min	1.5
$\text{TiO}_2:\text{Ho}_2\text{O}_3$	$100x[3x\text{Ho}_2\text{O}_3+6x\text{TiO}_2]$	23.8	600 °C 30 min	0.48
$\text{TiO}_2:\text{Ho}_2\text{O}_3$	$40x[2x\text{Ho}_2\text{O}_3+20x\text{TiO}_2]$	27.5	(600 °C 30 min)+ (800 °C 30 min)	0.54

Tabla 3.1: Condiciones de fabricación para diversos ratios de $\text{TiO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

Finalmente se añade una tabla con el código asignado a cada muestra para su identificación:

Code Sample	Material	d (nm)	Annealing (N ₂ , 30')
H7409	HoTiO _x	7.7	800 °C
H7396	HoTiO _x	18.7	600 °C + 800 °C
H7410	HoTiO _x	25.1	800 °C
K5268	Ho ₂ O ₃	22.7	600 °C
K5269	TiO ₂ :Ho ₂ O ₃	27.5	600 °C + 800 °C
K5270	TiO ₂ :Ho ₂ O ₃	23.8	600 °C

Tabla 3.2: Códigos asignados a cada muestra para su identificación

3.2.2 - Muestras de Óxidos de Disprosio y Zirconio

Las capas de óxido de zirconio se han crecido utilizando un reactor de ALD tipo “flow” de pared caliente (Aarik 1999). Se trata de un reactor no comercial desarrollado en exclusiva por y para el Departamento de Física de la Universidad de Tartu. Como gas de transporte fue utilizado el nitrógeno

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

con un rango de presión entre 240 y 260 Pa. Como sustratos se utilizaron piezas de TiN_x , y obleas de $\text{Si}(100)$ tratado con HF.

Para las láminas de Dy_2O_3 dopado con ZrO_2 se utilizaron como precursores metálicos flujos de $\text{Dy}(\text{thd})_3$ y ZrCl_4 , y como precursor del oxígeno H_2O . La temperatura de crecimiento de estas láminas fue de 300°C . Se han fabricado como stacks en los que se alternan capas de ZrO_2 dopado y sin dopar. La secuencia de dichas capas es $\text{ZrCl}_4 - \text{Dy}(\text{thd})_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Cada ciclo de fabricación se divide en cuatro fases, que son la introducción del precursor metálico, el primer vaciado, la introducción del agua y el segundo vaciado. Si lo que se está fabricando es Dy_2O_3 dopado con ZrO_2 se añade tras el primer vaciado la introducción del segundo precursor metálico y otro vaciado.

En la tabla 3.3 se pueden ver los parámetros de fabricación de cada tipo de muestra, así como el código asignado. En la tabla 3.4 aparece la información de todas las muestras de óxidos de disprosio y circonio caracterizadas en este trabajo.

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

Recipe	RUN number
10 [10 x(ZrCl ₄ +H ₂ O)+ 5 x(ZrCl ₄ +Dy(thd) ₃ +H ₂ O)]+10ZrCl ₄ +H ₂ O Comment: the thickness of C520 film is 30 nm on Si substrates, the roughness 0.4 nm and density 4.2 g/cm ³ (measured by XRR).	C520 (10:5)
11 [10 x(ZrCl ₄ +H ₂ O)+ 3 x(ZrCl ₄ +Dy(thd) ₃ +H ₂ O)]+10ZrCl ₄ +H ₂ O	C521 (10:3)
14 [10 x(ZrCl ₄ +H ₂ O)+ 1 x(ZrCl ₄ +Dy(thd) ₃ +H ₂ O)]+10ZrCl ₄ +H ₂ O	C522 (10:1)

Tabla 3.3: Composición de los diferentes tipos de muestras, con su correspondiente código

#Sample / Set	BACKSIDE LABEL	SAMPLE
1 / 28	C520	DyZrO _x on SiN/Si as-deposited
2 / 28	C520 TiN	DyZrO _x on TiN/Si as-deposited
3 / 28	C520 SiN 700	DyZrO _x on SiN _x /Si annealed at 700 °C in O ₂ for 30'
4 / 28	On the measuring setup	DyZrO _x on SiN/Si as-deposited
5 / 28	C522 SiN	DyZrO _x on SiN _x /Si as-deposited
1 / 29	2315 TiN	Dy ₂ O ₃ on TiN/Si as-deposited
2 / 29	C520 TiN 700	DyZrO _x on TiN/Si annealed at 700 °C in O ₂ for 30'
3 / 29	C521 TiN	DyZrO _x on TiN/Si as-deposited
4 / 29	C521 TiN 700	DyZrO ₂ on TiN/Si annealed at 700 °C in O ₂ for 30'
5 / 29	C522 TiN	DyZrO _x on TiN/Si as-deposited
6 / 29	C522 TiN 700	DyZrO _x on TiN/Si annealed at 700 °C in O ₂ for 30'
7 / 29	C522 SiN 700	DyZrO _x on SiN/Si annealed at 700 °C in O ₂ for 30'

Tabla 3.4: Listado de las características de cada una de las muestras de óxidos de disprosio y zirconio caracterizadas

3.3 - Hardware Utilizado en las Medidas

Las medidas experimentales de este trabajo de fin de grado se han realizado en el Laboratorio del Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid.

Para las medidas de intensidad en función de voltaje se ha utilizado el analizador de semiconductores HP4155B:



Figura 3.3: Analizador de semiconductores HP4155B

Este instrumento permite realizar barridos en voltaje, pudiendo variar los parámetros de la medida. Es posible tomar medidas individuales o en bucle, así como cambiar el tiempo de medida, el paso y el origen y el final de la medida. Este instrumento va conectado a una mesa de puntas:

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

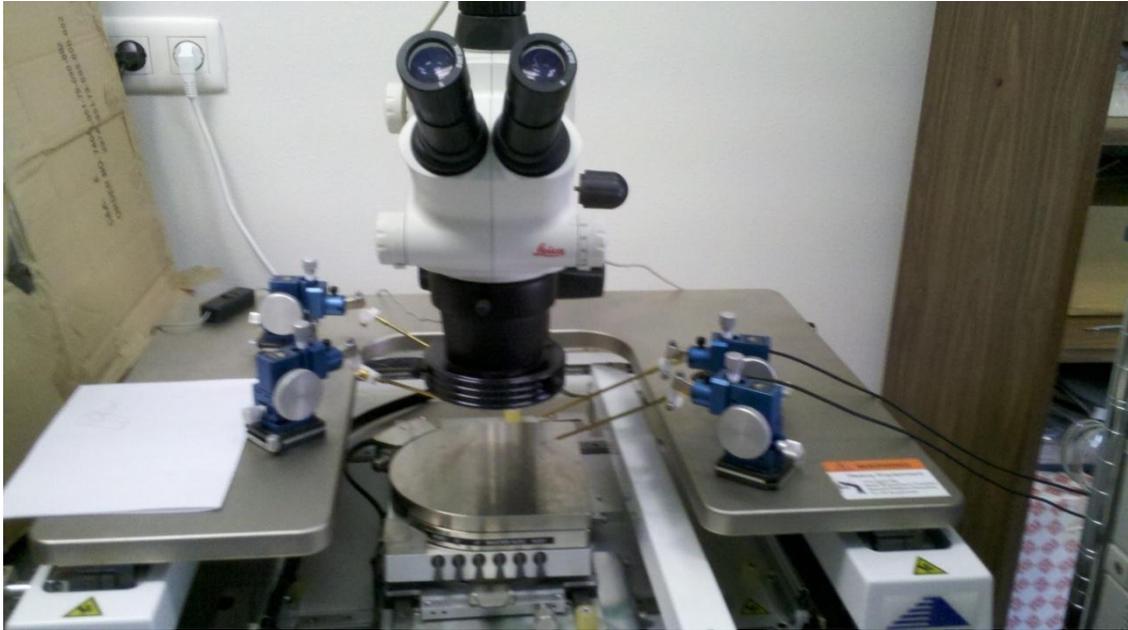


Figura 3.4: Mesa de puntas

La muestra se coloca en la mesa de puntas, fijando una punta en el electrodo que se quiera caracterizar y otra en la base de la muestra.

Finalmente para realizar medidas de capacidad y conductancia en función de voltaje o frecuencia se desconecta la mesa de puntas del analizador de semiconductores y se conecta al sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS:

Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras

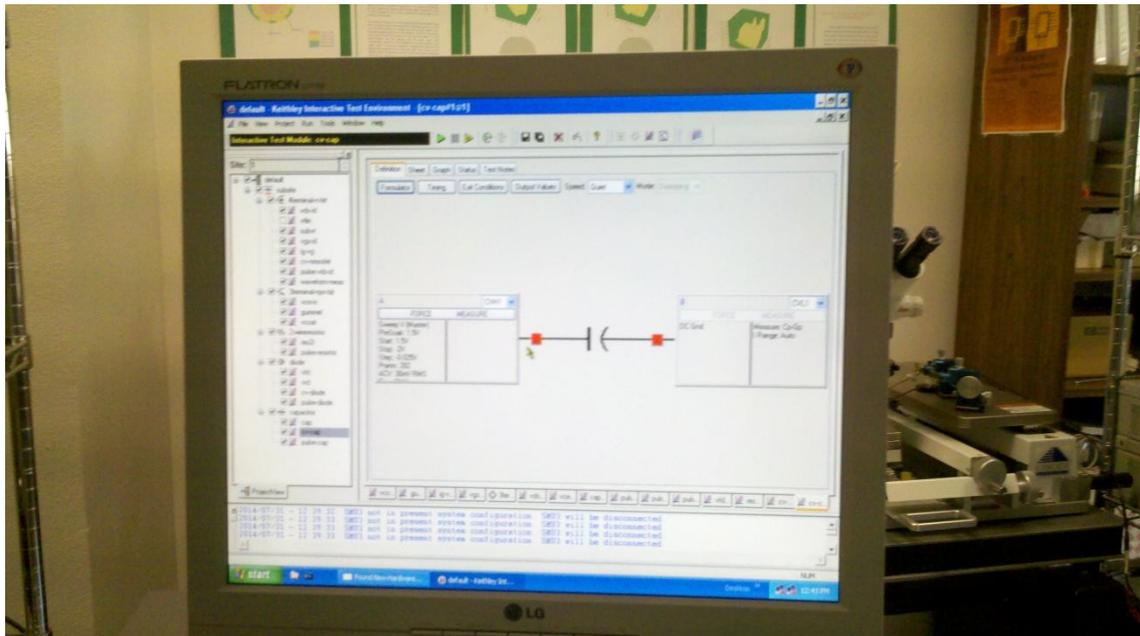


Figura 3.5: Interfaz del sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS

Este sistema permite medir muchas otras magnitudes eléctricas en función de diferentes parámetros, siendo un instrumento de medida de los más completos a la hora de realizar cualquier tipo de caracterización de propiedades eléctricas.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

En este capítulo se realizará un análisis de los diferentes procesos de medida a los que se han sometido las muestras, y se tratará de obtener conclusiones razonables de los resultados obtenidos, tratando de interpretar en la medida de lo posible las diferencias con los resultados esperados. El capítulo está dividido en dos partes, la primera dedicada a los óxidos de titanio y holmio y la segunda a los óxidos de Disprosio y Zirconio. Se incluye sólo una pequeña parte de todas las medidas realizadas en el laboratorio para no extender excesivamente esta memoria. Las representaciones se han realizado utilizando el software de tratamiento de datos Origin.

4.1 - Óxidos de Titanio y Holmio

En este apartado se comentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras de óxidos de titanio y holmio. Este apartado está especialmente enfocado en si aparece o no el mecanismo de “Resistive Switching”, así como en si estos dieléctricos podrían ser candidatos para la fabricación de memorias resistivas.

La figura 4.1 muestra los resultados de la muestra H7410 As-deposited. Es uno de los ejemplos en los que mejor se observa el fenómeno de “Resistive Switching”.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

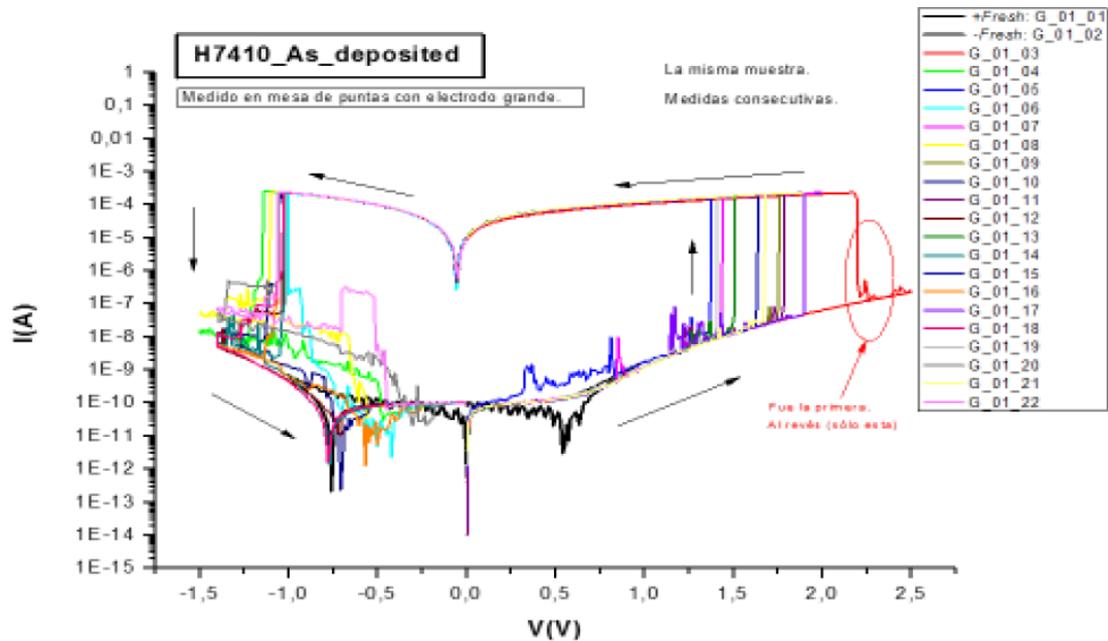


Figura 4.1: Resultados de la medida de la intensidad en la muestra H7410 As-deposited

La medida se ha realizado sobre los electrodos grandes, que proporcionan resultados con menos ruido que los pequeños.

A la derecha de la gráfica se encuentra un cuadro donde aparecen las diferentes medidas. Sobre esta muestra se han realizado 22 medidas. Las dos primeras, llamadas “+Fresh” y “-Fresh”, representan barridos en voltaje desde 0 hasta +1V y -1V respectivamente. Estas medidas se realizan siempre a modo de prueba al empezar con una muestra diferente. El nombre “Fresh” significa que la tensión aplicada no es suficiente como para provocar un salto en el estado de la muestra, por lo que no se desencadena el fenómeno de “Resistive Switching”.

En este ejemplo se pueden observar claramente los dos estados resistivos, el HRS (“0”) y el LRS (“1”). También se observa una peculiaridad común a la

Capítulo 4: Resultados Experimentales

mayoría de las muestras, que es el hecho de que a cada ciclo que se realiza la tensión necesaria para provocar el salto de estado es menor.

En la figura 4.2 se pueden observar los resultados obtenidos de la muestra H7396 As-deposited, también medida sobre los electrodos grandes.

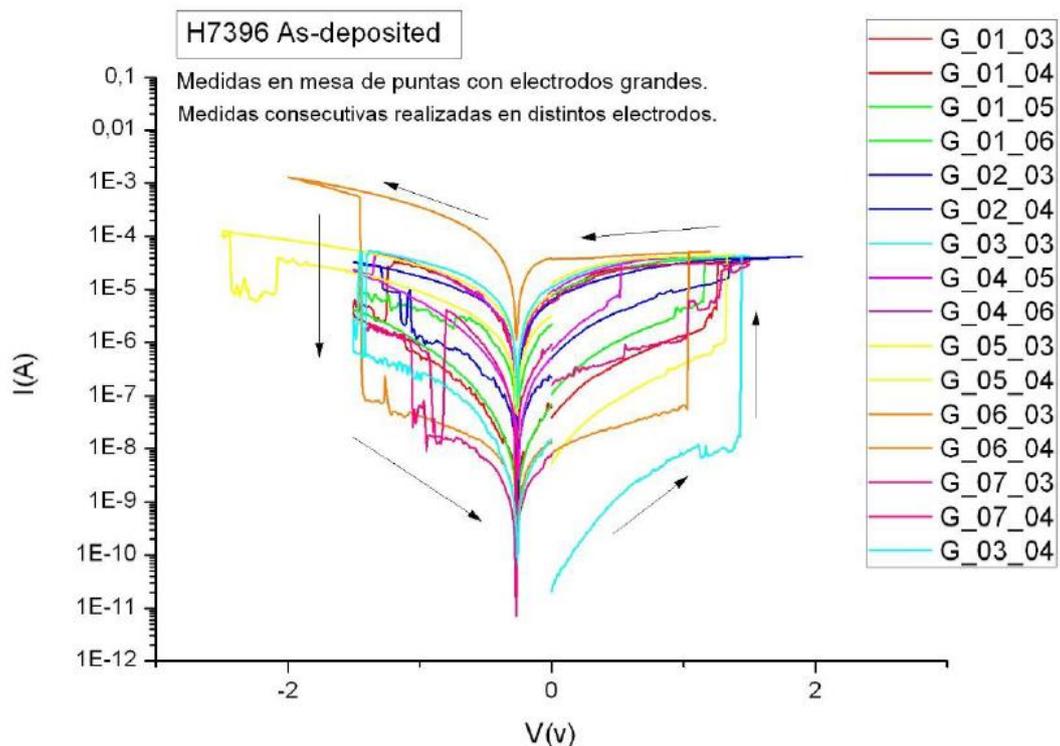


Figura 4.2: Resultados de la medida de la intensidad en la muestra H7396 As-deposited

En esta muestra también se presenta el mecanismo de “Resistance Switching”. Sin embargo se observa que el comportamiento es mucho peor. Las intensidades tanto en el estado HRS como en el LRS varían mucho de una medida a otra y de un electrodo a otro, pese a ser del mismo material y del mismo tamaño. El voltaje de ruptura también presenta variaciones significativas de un ciclo a otro.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

La figura 4.3 muestra los resultados obtenidos de la muestra H5268 Annealed, esta vez caracterizada sobre los electrodos pequeños.

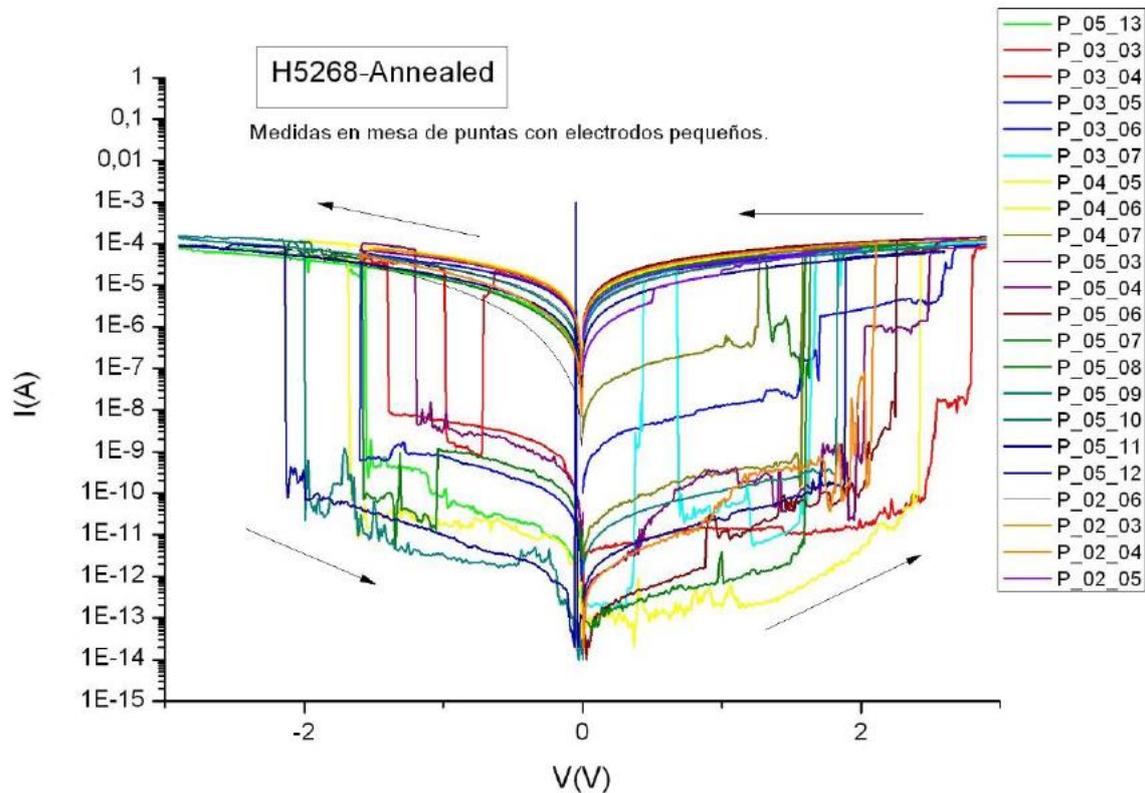


Figura 4.3: Resultados de la medida de la intensidad en la muestra H5268-Annealed

Se puede observar que de nuevo los valores de la corriente para un mismo valor de voltaje son muy dispares entre las diferentes medidas y muestras, especialmente en el HRS. El valor del voltaje de ruptura también muestra una gran variabilidad.

Finalmente en la figura 4.4 se representa la densidad de corriente en función del voltaje aplicado en la muestra H5268 Annealed.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

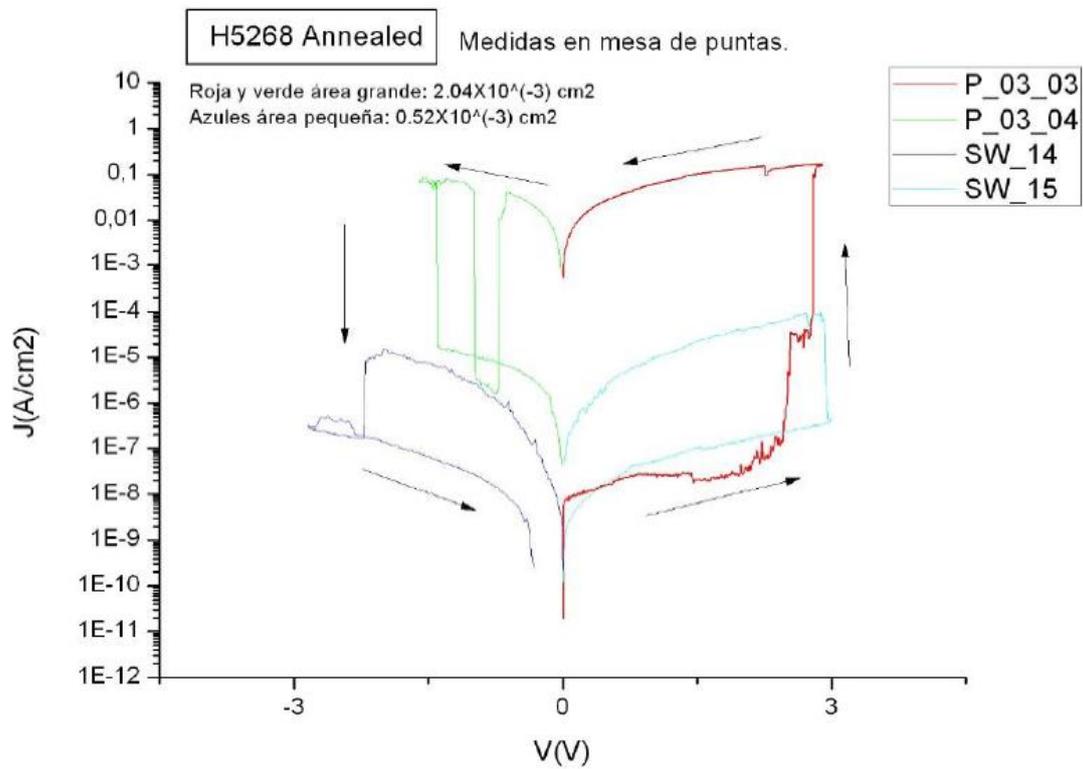


Figura 4.4: Resultados de la medida de la densidad de corriente en la muestra H5268

En esta figura se han tomado dos de las mejores medidas obtenidas de electrodos pequeños de la muestra H5268 Annealed (Figura 4.3) y dos de las de electrodos grandes. Se ha dividido por el área para calcular la densidad de corriente, buscando un resultado similar en ambos tipos de electrodos. Como se puede observar, el resultado no ha sido el esperado. Esto quizás es debido a la ya comentada inestabilidad de los electrodos pequeños, que muestran resultados muy diferentes entre sí entre unos y otros.

4.2 - Óxidos de Disproso y Zirconio

A continuación se muestran los resultados de las muestras de óxidos de disproso y zirconio. En estas muestras se han realizado medidas de corriente en función de voltaje como en el apartado anterior en búsqueda del fenómeno de “Resistance Switching”, pero también se han añadido medidas de la capacidad y la conductancia. Estas últimas permiten calcular el espesor equivalente de óxido de silicio necesario para conseguir una capacidad similar a la de la muestra, que al compararlo con el espesor de dicha muestra nos da una idea del potencial del material como futuro sucesor del óxido de silicio en transistores y condensadores.

4.2.1 - Medidas de Corriente

Se ha comprobado que en las muestras de óxidos de disproso y de zirconio se produce el paso del estado HRS al LRS. Por desgracia no se ha conseguido el regreso del estado LRS al HRS, lo que las descarta como candidatas para las memorias resistivas, porque imposibilita devolver a la celda de memoria el valor “0” una vez que se le ha asignado el “1”.

En la figura 4.5 se muestran los resultados obtenidos para el salto del estado HRS al LRS de la muestra C520 sobre TiN. En esta medida y en las sucesivas se ha dividido ya por el área para obtener la densidad de carga. Se incluyen medidas tanto sobre electrodos grandes como sobre pequeños, que deberían mostrar resultados similares.

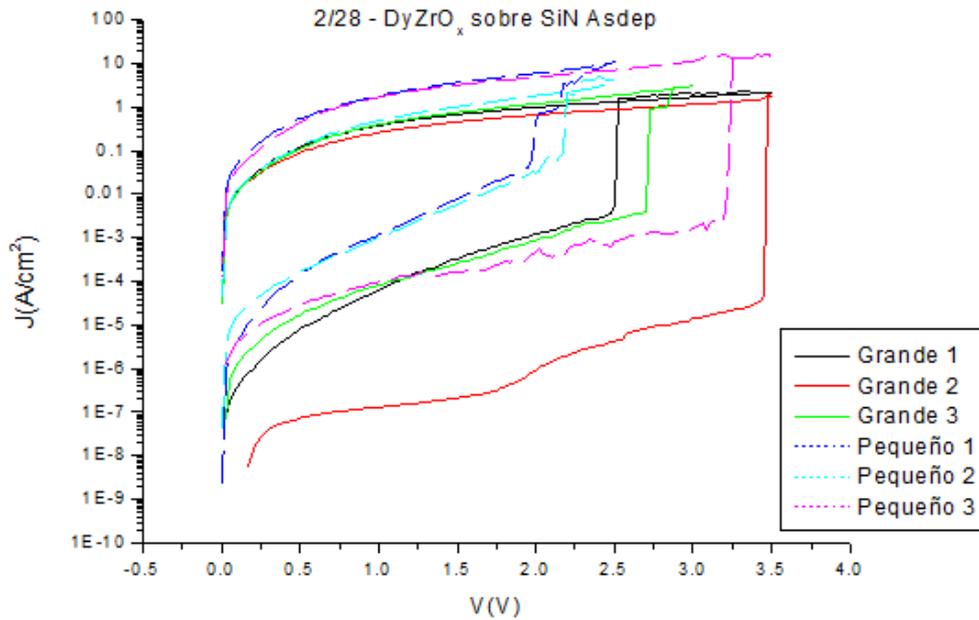


Figura 4.5: Resultados de la medida de la densidad de corriente en la muestra 2, lote 28

Se puede observar una similitud mayor en cuanto a las medidas de electrodos grandes y pequeños que en las muestras del apartado 4.1. Sin embargo los valores siguen siendo muy dispares, y dependen fuertemente del electrodo elegido, pese a ser todos del mismo material.

En la figura 4.6 se puede observar el resultado de una medida similar sobre la muestra C520 TiN fabricada a 700°C.

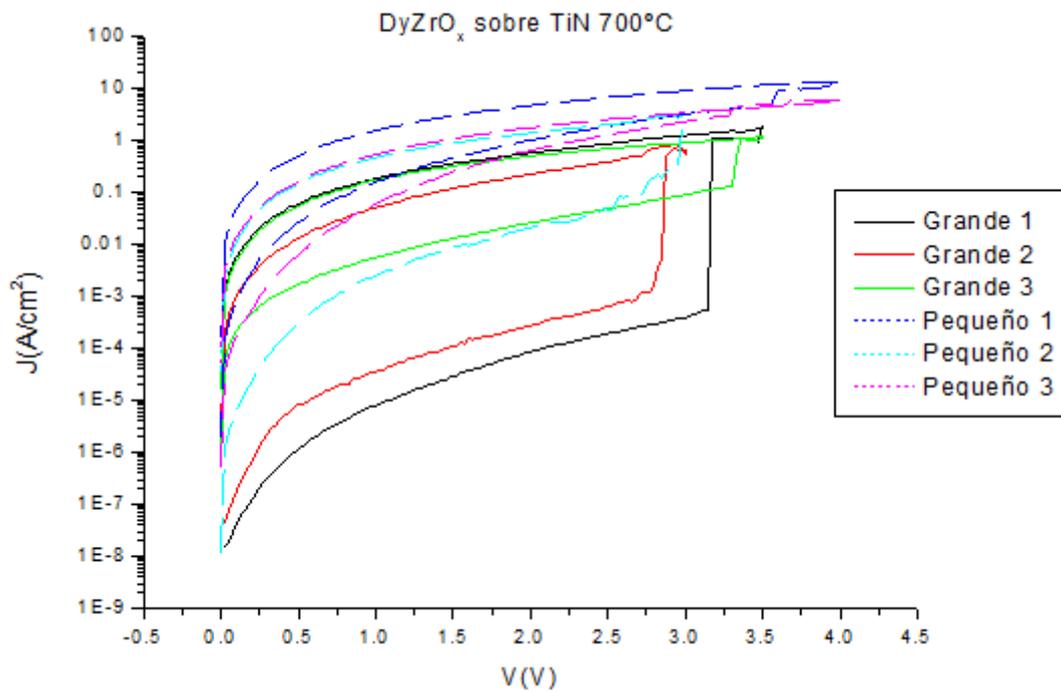


Figura 4.6: Resultados de la medida de la densidad de corriente en la muestra 2, lote 29

Nuevamente se observan resultados similares, aunque esta vez sí que se aprecia una diferencia mayor entre las medidas de la densidad de corriente sobre electrodos grandes y pequeños, que deberían ser similares.

Finalmente en la figura 4.7 se muestran los resultados de la muestra C522 sobre SiN. Esta muestra es de la que se han obtenido los resultados más uniformes de todo el lote.

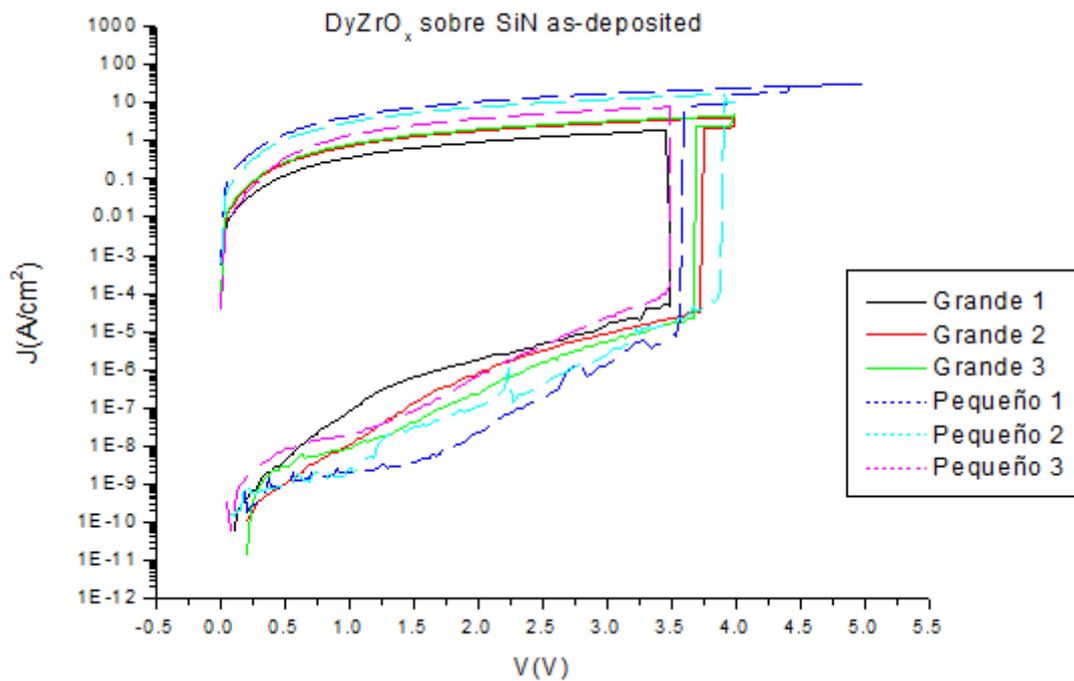


Figura 4.7: Resultado de la medida de la densidad de corriente en la muestra 5, lote 28

4.2.2 – Medidas de Capacidad y Conductancia

A continuación se muestran algunos de los ejemplos de las medidas de la capacidad y de la conductancia como función del voltaje y de la frecuencia en las muestras tratadas en el apartado 4.2.1. Se van a mostrar sólo los resultados de una muestra, la número 5 del lote 29, ya que las representaciones obtenidas toman formas similares para todas las muestras del lote.

La figura 4.8 muestra los resultados de la medida de la capacidad por unidad de área como función de la frecuencia en la muestra C522 sobre SiN.

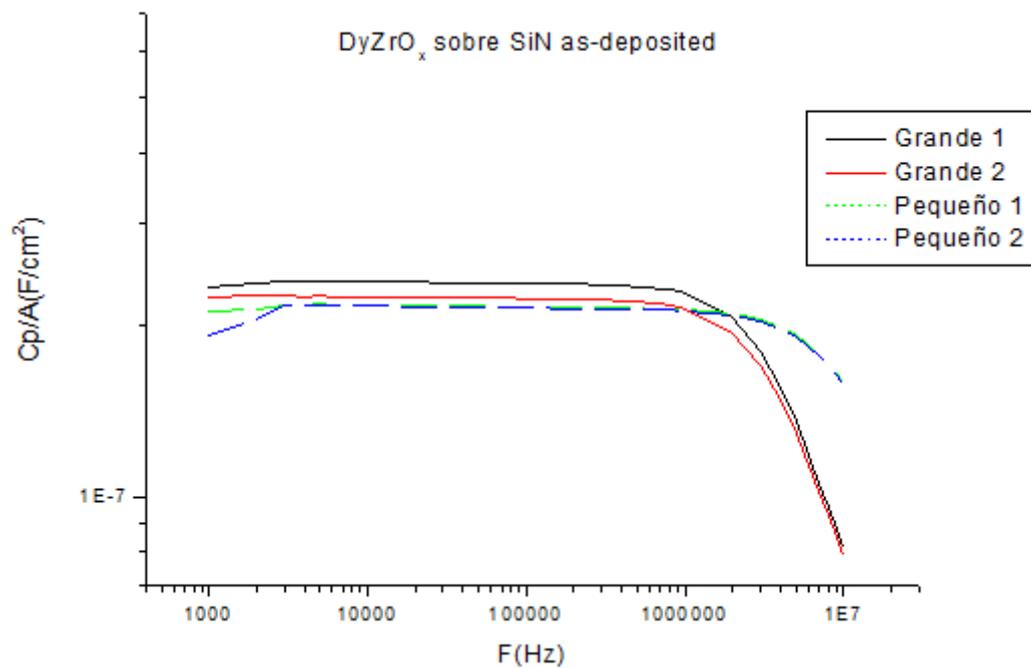


Figura 4.8: Resultado de la medida de la capacidad por unidad de área respecto de la frecuencia en la muestra 5 del lote 28

Los resultados muestran una pequeña discrepancia entre electrodos grandes y pequeños, sobre todo en la caída final. Sin embargo el valor más o menos constante del primer tramo se puede tomar como referencia para obtener el espesor de silicio equivalente. Es necesario tomar el valor medio obtenido entre las cuatro medidas realizadas en cada muestra, y mediante la expresión de la capacidad de un condensador de placas plano-paralelas y la permitividad del óxido de silicio calcular el espesor de silicio equivalente. Estos resultados se verán en mayor profundidad al final del capítulo.

La figura 4.9 muestra los resultados de la medida de la conductancia por unidad de área como función de la frecuencia en la muestra.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

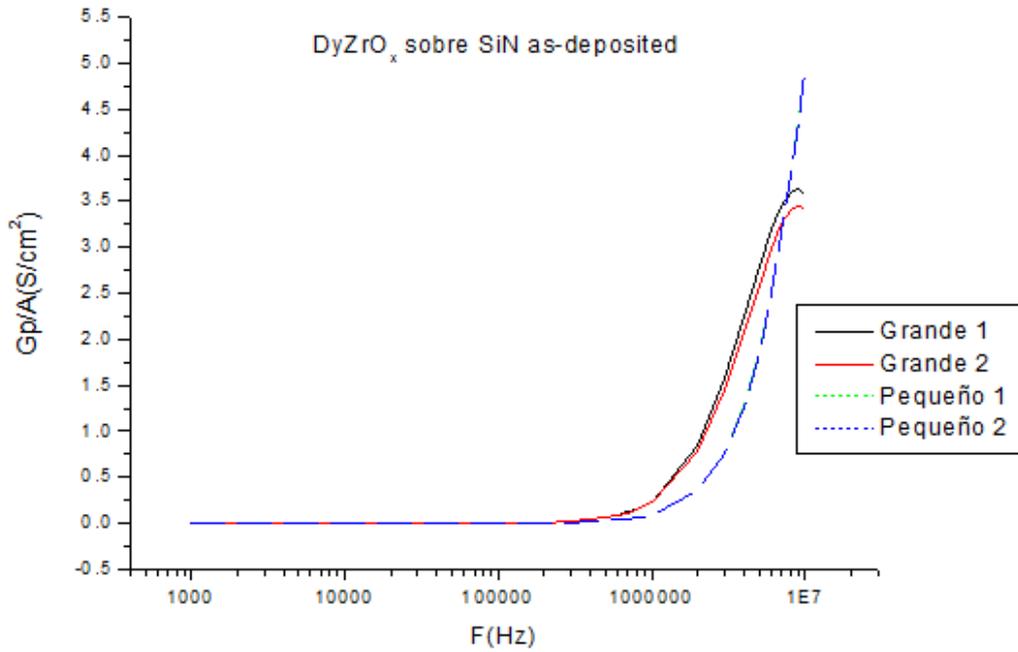


Figura 4.9: Resultado de la medida de la conductancia por unidad de área respecto de la frecuencia en la muestra 5 del lote 28

La figura 4.10 muestra los resultados de la medida de la capacidad por unidad de área como función del voltaje en la muestra.

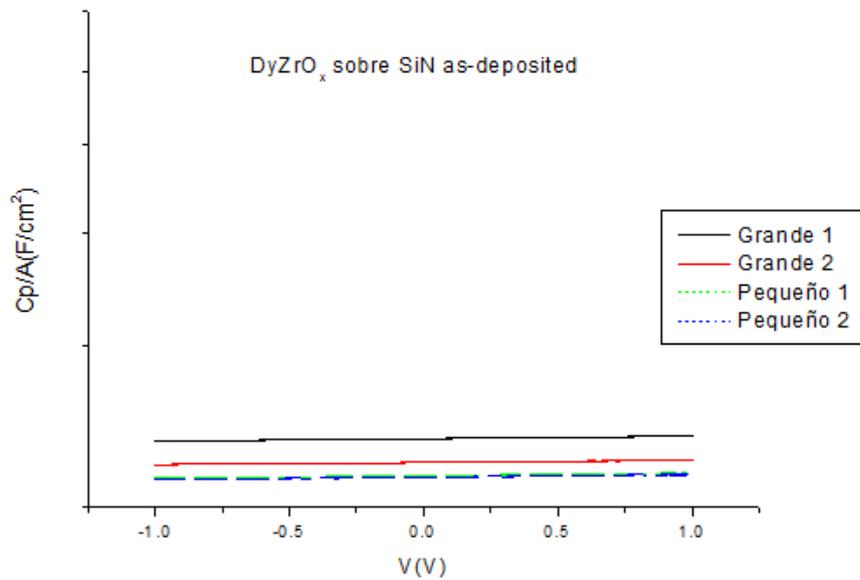


Figura 4.10: Resultado de la medida de la capacidad por unidad de área respecto del voltaje en la muestra 5 del lote 28

Capítulo 4: Resultados Experimentales

Finalmente, la figura 4.11 muestra los resultados de la medida de la conductancia por unidad de área como función del voltaje en la muestra.

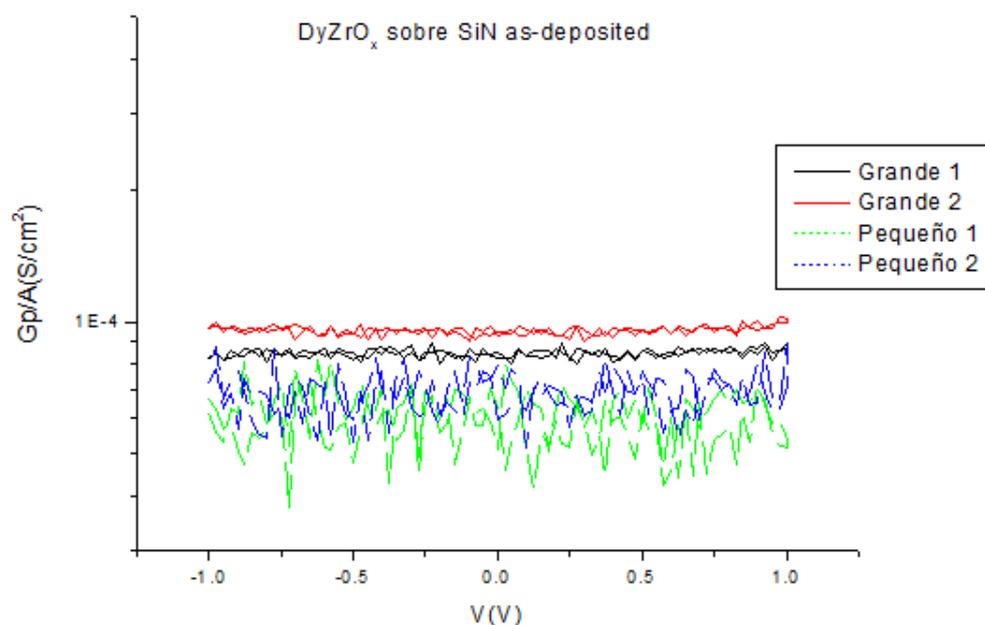


Figura 4.11: Resultado de la medida de la conductancia por unidad de área respecto del voltaje en la muestra 5 del lote 28

Esta medida muestra mucho ruido en todas las muestras, especialmente en las medidas sobre electrodos pequeños.

4.2.3 - Espesor de Óxido de Silicio Equivalente

Para terminar, en la figura 4.12 se añaden los datos del espesor de óxido de silicio equivalente para que se puedan comparar con los espesores de las muestras.

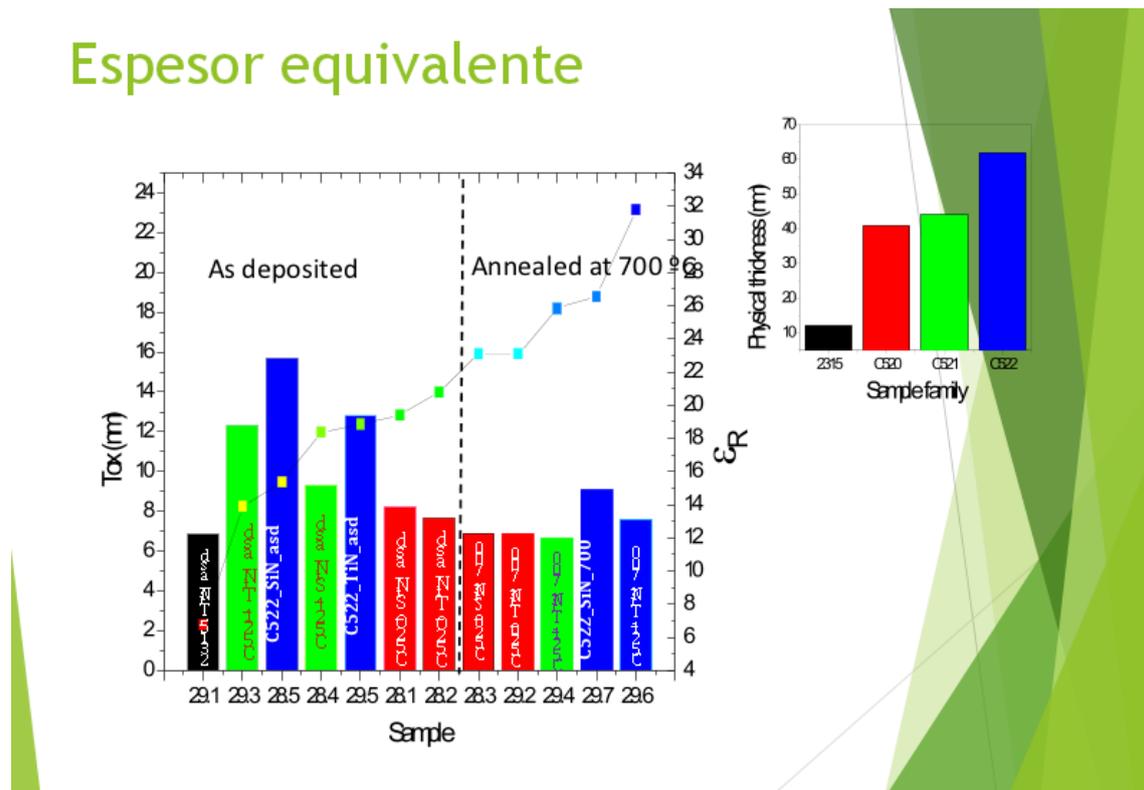


Figura 4.12: Espesor de óxido de silicio equivalente

En esta figura se puede comprobar cómo el espesor de silicio equivalente se reduce con el recocido a 700°C durante media hora, lo que mejora mucho las posibilidades de estos materiales como sustitutos para el óxido de silicio en los transistores y condensadores en un futuro próximo.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

Capítulo 5: Conclusiones y Futuras Líneas de Desarrollo

La primera conclusión a extraer de este trabajo es indudablemente que la necesidad de dieléctricos de alta permitividad para poder continuar con el ritmo de avances tecnológicos mantenido hasta ahora es un hecho. El futuro de la tecnología desde sus componentes más básicos pasa por este tipo de materiales. Mantener el óxido de silicio en condensadores y transistores MOSFET es imposible, y a día de hoy los dieléctricos de alta permitividad son la alternativa más prometedora. En el Capítulo 4 se ha mostrado como las muestras analizadas cumplían con los requisitos para sustituir al óxido de silicio en lo que a espesor se refiere, mostrando un espesor de óxido de silicio equivalente muy reducido, que se podía disminuir aún más mediante el proceso de recocido.

La segunda conclusión es que el fenómeno de “Resistive Switching” debe ser estudiado más a fondo hasta asegurar su comprensión. A primera vista parece una propiedad muy prometedora para bastantes aplicaciones, entre ellas toda una generación de memorias sucesoras de las DRAM y las FLASH en el futuro a corto plazo. Sin embargo es de vital importancia comprender los pormenores del proceso. Hasta que no se entienda la naturaleza de los microfilamentos conductores, así como los detalles de los procesos “set” y “reset”, no se podrá conocer la envergadura de las aplicaciones del fenómeno. Este último especialmente dista mucho aún de estar entendido y explicado. Es en este campo donde más se necesita la participación activa de los físicos. Es necesaria la elaboración de modelos adecuados que expliquen las sutilezas de estos procesos, permitiendo por ejemplo entender a qué se debe que en las muestras de óxidos de holmio y titanio los ciclos de “Resistive Switching” se den al completo mientras que en

las de óxidos de disprosio y zirconio el proceso de reset no se produzca y las muestras no vuelvan al estado HRS.

Finalmente concluyo que a pesar de que estamos hablando de una tecnología en una etapa temprana de desarrollo las futuras ventajas y aplicaciones de los dieléctricos de alta permitividad y el fenómeno de “Resistive Switching” han quedado más que demostradas, tanto en la exposición más teórica como en los resultados de la parte experimental de este trabajo. Esta tecnología abre un nuevo frente de investigación de lo más prometedor, donde un amplio elenco de materiales y técnicas de fabricación compiten por imponerse como sucesores de los materiales y tecnologías actuales. Será necesario que pasen unos años más para descubrir cuáles de estos materiales y técnicas cumplen con los resultados esperados y cuáles terminan sumergidos en el olvido.

Bibliografía

- 1 - Moore's law: The future of Si in microelectronics - Scott E. Thompson, Srivatsan Parthasaraty
- 2 - Fronteras de la Computación - Senén Barro Ameneiro
- 3 - El Futuro de la Tecnología CMOS - Christian Peter Winter, Francisco Muñoz Contreras
- 4 - Elementos de Electrónica - Daniel Pardo Collantes, Luis Alberto Bailón Vega
- 5 - The General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO₂ and Si₃N₄ - Virginia Semiconductor
- 6 - Estudio de capas delgadas de dieléctricos de alta permitividad depositadas por ALD - Lissa María Fuentes Díaz
- 7 - Foundations of Electromagnetic Theory - John R. Reitz, Frederik J. Milford, Robert W. Christy
- 8 - Ultrathin High-K Gate Stacks for Advanced CMOS Devices - E. P. Gusev
- 9 - Materiales. Estructura, propiedades y aplicaciones. - Jose Antonio de Saja Sáez, Maria Luz Rodriguez Méndez, Miguel Ángel Rodriguez Pérez
- 10 - Aplicación de técnicas de caracterización eléctrica para el estudio de dieléctricos de alta permitividad - Marta Hidalgo Arroyo
- 11 - Desarrollo y puesta a punto de técnicas de caracterización eléctrica para el estudio de dieléctricos de alta permitividad - Jesus María Gómez Bernal

Bibliografía

12 - Actualización y mejora de técnicas de caracterización eléctrica para el estudio de estructuras MIS utilizando el lenguaje de programación Agilent VEE

13 - Emerging Memories: resistive switching mechanisms and current status - Doo Seok Jong, Reji Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, Cheol Seol Hwang

14 - International Technology Roadmap for Semiconductors 2010 Edition - <http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/Home2010.htm>

15 - Material Science - T. Mikolajick, N. Nagel, S. Riedel, T. Mueller, K. H. Juesters

16 - Multiferroic thin-film integration onto semiconductor devices - Reji Thomas, J. F. Scott, Dwarka N. Bose, Ram S. Katiyar

17 - Thin films of high-k dysprosium scandate prepared by metal organic chemical vapor deposition for metal-insulator-metal capacitor applications - R. Thomas, J. J. Saavedra Arias, N. K. Karan, N. M. Murari, R. S. Katiyar, P. Ehrhart, R. Waser

18 - Energy Efficient Streaming Using Non Volatile Memory - Mohammed G. Kathib, Pieter H. Hartel, Hylke W. Van Dijk

19 - Ferroelectric Memories - James F. Scott, Carlos A. Paz de Araujo

20 - Nanoionics-based resistive switching memories - Rainier Waser, Masakazu Aono

21 - Magnetic memories: Memory hierarchy and processing perspectives - R. E. Fontana Jr., S. R. Hetzler

22 - Phase-change Materials for Rewriteable Data Storage - Matthias Wuttig, Noboru Yamada

23 - Nanostatic Memory Elements based on Solid-state Electrolytes - M. N. Kozicki

Bibliografía

24 - Carbon Nanotube Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing - Thomas Rueckes, Kyoung-ha Kim, Ernesto Joselevich, Greg Y. Tseng, Chin-Li Cheung, Charles M. Lieber.

25 - Nanoscale Molecular Switch Crossbar Circuits - Yong Chen, Gun-Young Jung, Douglas A. A. Ohlber, Xuema Li, Duncan R. Stewart, Jan O. Jeppesen, Kent A. Nielsen, J. Fraser Stoddart, R. Stanley Williams

26 - Rewritable Memory by Controllable Nanopatterning of DNA - Jong Shik Shin, Niles A. Pierce

27 - High Dielectric Constant Materials: VLSI MOSFET applications, volume 16 - Howard Huff, David Gilmor

28 - Crecimiento y caracterización de láminas delgadas de dieléctricos de alta permitividad para su aplicación en la estructura de la puerta de transistores de efecto de campo - Felix Lorenzo Martínez Viviente, Martina Toledano Luque

29 - Caracterización de dieléctricos de alta permitividad crecidos mediante ALD, HPRS, ECR-CVD - Héctor García

30 - Caracterización de dieléctricos de alta permitividad para su aplicación en tecnologías nanométricas - Alfonso Bravo

31 - Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO₂ gate dielectric layers on chemical oxide (Si-O-H) and thermal oxide (HfO₂ or Si-O-N) underlayers - M. L. Green, M. Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, Bert Brijs, W. Vandervorst, P. I. Raisanen, D. Muller

32 - Atomic layer epitaxy: a valuable tool for nanotechnology? - Miko Ritala, Markku Leskelä

Bibliografía

Lista de Figuras

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad.....	11
Figura 1.1 - Transistor pMos.....	12
Capítulo 2: “Switching Resistance” y Memorias Resistivas.....	23
Figura 2.1: Clasificación de las Memorias.....	25
Figura 2.2: Ejemplo típico de comportamiento de “Resistive Switching”.....	31
Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras.....	33
Figura 3.1: Esquema de la técnica RS.....	37
Figura 3.2: Esquema de la técnica ALD.....	39
Figura 3.3: Analizador de semiconductores HP4155B.....	48
Figura 3.4: Mesa de Puntas.....	49
Figura 3.5: Interfaz del sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS.....	50
Capítulo 4: Resultados Experimentales.....	51
Figura 4.1: Resultados de la medida de la intensidad en la muestra H7410 As-deposited.....	52
Figura 4.2: Resultados de la medida de la intensidad en la muestra H7396 As-deposited.....	53

Lista de Figuras

Figura 4.3: Resultados de la medida de la intensidad en la muestra H5268-Annealed.....	54
Figura 4.4: Resultados de la medida de la densidad de corriente en la muestra H5268.....	55
Figura 4.5: Resultados de la medida de la densidad de corriente en la muestra 2, lote 28.....	57
Figura 4.6: Resultados de la medida de la densidad de corriente en la muestra 2, lote 29.....	58
Figura 4.7: Resultado de la medida de la densidad de corriente en la muestra 5, lote 28.....	59
Figura 4.8: Resultado de la medida de la capacidad por unidad de área respecto de la frecuencia en la muestra 5 del lote 28.....	60
Figura 4.9: Resultado de la medida de la conductancia por unidad de área respecto de la frecuencia en la muestra 5 del lote 28.....	61
Figura 4.10: Resultado de la medida de la capacidad por unidad de área respecto del voltaje en la muestra 5 del lote 28.....	61
Figura 4.11: Resultado de la medida de la conductancia por unidad de área respecto del voltaje en la muestra 5 del lote 28.....	62
Figura 4.12: Espesor de óxido de silicio equivalente.....	63

Lista de Tablas

Capítulo 1: Dieléctricos de Alta Permitividad.....	11
Tabla 1: Clasificación de los dieléctricos de alta permitividad.....	19
Capítulo 3: Técnicas de Fabricación y Características de las Muestras.....	33
Tabla 3.1: Condiciones de fabricación para diversos ratios de $\text{TiO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$	44
Tabla 3.2: Códigos asignados a cada muestra para su identificación.....	45
Tabla 3.3: Composición de los diferentes tipos de muestras, con su correspondiente código.....	47
Tabla 3.4: Listado de las características de cada una de las muestras de óxidos de disprosio y zirconio caracterizadas.....	47