

## UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN

# TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INVESTIGACIÓN

EN TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y LAS COMUNICACIONES

## Utilización de técnicas de medida de corriente para la caracterización eléctrica de estructuras MIM basadas en óxido de niobio

Autor:

## Dª Verónica Encinas Gozalo

Tutores:

Dr. D. Héctor García García

Dr. D. Salvador Dueñas Carazo

Valladolid, Enero de 2013

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

Título:	Utilización de técnicas de medida de corriente para la caracterización
	eléctrica de estructuras MIM basadas
	en óxido de niobio
AUTOR:	Dª Verónica Encinas Gozalo
TUTORES:	Dr. D. Héctor García García
	Dr. D. Salvador Dueñas Carazo

DEPARTAMENTO: DEPARTAMENTO DE ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA

TRIBUNAL		
PRESIDENTE:		
VOCAL:		
Secretario		
<b>FECHA:</b>	Enero de 2013	
CALIFICACIÓN:		

### **Resumen de TFM**

En este trabajo se estudian las memorias RAM dinámicas (DRAM), así como la necesidad de la utilización de dieléctricos de alta permitividad para continuar con el aumento en la densidad de capacidad de estas memorias DRAM. El aumento de esta capacidad se puede hacer de varias formas: en nuestro caso se opta por aumentar la capacidad del condensador aumentando la permitividad dieléctrica del propio condensador.

Por lo tanto en este trabajo analizamos las ventajas y desventajas de cada una de estas formas de aumentar la densidad de la capacidad de estas memorias DRAM. Quedándonos con el aumento de la permitividad dieléctrica del condensador.

El material aislante de estudio para el condensador es el Dióxido de Niobio (Nb2O5), ya que tiene una alta permitividad dieléctrica. Estas muestras han sido crecidas por deposición de capas atómicas utilizando como precursor el ozono y con diferentes temperaturas de recocido. A la muestra estudiada se le aplica un barrido de tensiones y te va dando el valor de la corriente para cada valor de tensión aplicado. Esto se estudia para varias temperaturas. Y con los resultados comprobamos qué mecanismo de conducción es el que se está dando en estas muestras.

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

## **Palabras clave**

Memorias DRAM, estructuras MIM, dieléctricos de alta permitividad, dióxido de niobio.

### Abstract

In this paper we study the dynamic RAM (DRAM). It examines the need for the use of high permittivity dielectric to continue with the increase in the capacity density of these DRAMs. Increasing this capacity can be done in several ways: we chose to increase the dielectric permittivity of the capacitor to increase its capacity.

Therefore in this paper we analyze the advantages and disadvantages of each of these forms of increasing the density of the ability of these DRAMs memories. Finally we chose to increase the dielectric permittivity of the capacitor, as already said.

The insulating material of the condenser studied is the niobium dioxide (Nb2O5), because it has a high dielectric permittivity. These samples have been grown by atomic layer deposition. We use ozone like precursor and the sample is subjected to various annealing temperatures. We apply a sweep voltage to the sample and we measure the current for each voltage. This is studied for various temperatures. With the results obtained, we study what conduction mechanism occurs in each sample.

## Keywords

DRAM memories, MIM capacitors, high-k dielectrics, niobium oxide.

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

### Agradecimientos

Quiero aprovechar estas líneas para agradecer a todas las personas que me han ayudado y me han apoyado a lo largo de este Máster.

Quisiera agradecer el apoyo y comprensión a mi familia, sobre todo a mis padres y hermanas, que siempre han estado ahí cuando los he necesitado. Por su apoyo incondicional, así como el cariño prestados, tanto en los buenos como en los malos momentos.

Asimismo, expresar mi especial agradecimiento al tutor de este trabajo, Héctor García García, por su ayuda, dedicación y disponibilidad, sin escatimar en nada. Por el apoyo prestado durante todos estos meses para la realización de dicho trabajo, así como la cantidad de conocimientos que me ha enseñado relacionados con el mundo de la investigación y la electrónica.

No quería olvidarme de mencionar al Departamento de Electricidad y Electrónica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación de la Universidad de Valladolid, por su colaboración dejándome utilizar el laboratorio y todo el instrumental necesario para el análisis de muestras y la realización de pruebas.

Por último agradecer a los compañeros que tuve durante el máster y la carrera, que me ofrecieron ayuda cuando la necesité.

Sin todos ellos, esto nunca habría sido posible.

Gracias a todos.

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

# ÍNDICE

1.	INTRODU	CCIÓN11		
	1.1.	OBJETIVOS11		
	1.2.	ESTRUCTURA DE LA MEMORIA11		
2.	CONCEPT	TO Y FUNCIONAMIENTO MEMORIAS DRAM13		
	2.1.	AUMENTO DE LA CAPACIDAD DE LAS MEMORIAS DRAM: NECESIDAD DE DIELÉCTRICOS DE ALTA14		
3.	CRECIMI	ENTO DE LAS MUESTRAS19		
	3.1.	MÉTODOS QUÍMICOS19		
		3.1.1. TÉCNICA CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)19		
		3.1.2. TÉCNICA ALD (ATOMIC LAYER DEPOSITION)20		
		3.1.2.1. Ventajas de la técnica ALD22		
		3.1.2.2. Inconvenientes de la técnica ALD23		
		3.1.2.3. Diferencias con la técnica CVD24		
4.	MUESTRA	AS ESTUDIADAS25		
5.	MECANIS	MOS DE CONDUCCIÓN27		
	5.1.	INTRODUCCIÓN27		
	5.2.	MECANISMOS DE CONDUCCIÓN POR EFECTO TÚNEL28		
		5.2.1. TÚNEL DIRECTO		
		5.2.2. TÚNEL FOWLER-NORDHEIM		
	5.3.	EMISIÓN SCHOTTKY		
	5.4.	EFECTO POOLE-FRENKEL		
6.	EQUIPOS	UTILIZADOS		
	6.1.	CÓMO MEDIMOS LA CORRIENTE35		
		6.1.1. CONTROL DE LA TEMPERATURA DE LA MUESTRA		
7. F	RESULTAD	OS OBTENIDOS45		

8.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	.63
9.	CONCLUSIONES	.65
10	. ANEXO	.67
11.	. BIBLIOGRAFÍA	.89

# CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN: CONDENSADORES MIM EN MEMORIAS DRAM

#### **1.1. OBJETIVOS**

Debido a la necesidad de aumentar la densidad de capacidad de las memorias RAM (Random Access Memory) dinámicas, es decir, de aumentar la capacidad por unidad de área del chip, se disminuyó progresivamente el espesor del aislante a la vez que se disminuía el área, consiguiendo una densidad de capacidad similar por cada condensador. Sin embargo, dicha disminución llega a un punto en la que se hace inviable, ya que el espesor del aislante es tan pequeño que los condensadores pueden llegar a descargarse principalmente por efecto túnel, haciendo que los tiempos de refresco sean cada vez menores, a la vez que constituye un problema para disipar el calor generado por las elevadas corrientes de fugas. Una forma de evitar esto, es la sustitución del aislante utilizado típicamente en estos condensadores, SiO<sub>2</sub>, por otro de mayor permitividad, para conseguir aumentar mantener la capacidad del condensador cuando se disminuye su área, pero sin necesidad de reducir su espesor. Estos nuevos materiales estudiados son conocidos como dieléctricos de alta permitividad.

El objetivo de este trabajo es el estudio de estructuras MIM (metal-aislantemetal) para su aplicación en condensadores de celdas RAM dinámicas. El material aislante es un dieléctrico de alta permitividad, concretamente óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crecido por deposición de capas atómicas (ALD). Concretamente, se han estudiado los mecanismos de conducción de estos aislantes.

El trabajo se realizó en el Laboratorio del Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos del Departamento de Electricidad y Electrónica.

#### **1.2. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA**

Esta memoria está estructurada del siguiente modo:

- Lo primero de todo, una introducción donde se explica la necesidad en la utilización de los dieléctricos de alta permitividad, y la problemática que puede existir.
- A continuación, se explica el método de crecimiento de estos óxidos, que en este caso ha sido el método de deposición de capas atómicas (*Atomic Layer Deposition*, ALD). Estas muestras fueron crecidas por el Departamento de Química de la Universidad de Helsinki, en Finlandia.
- Luego se hace un breve comentario sobre las muestras que se han estudiado.
- Se explican los principales mecanismos de conducción en aislantes y estructuras MIM.

- También se explica en el siguiente apartado los equipos de laboratorio que se han utilizado en las medidas.
- A continuación ya estaría el apartado de resultados.
- Y por último las conclusiones de este trabajo.

## CAPÍTULO 2 - CONCEPTO Y FUNCIONAMIENTO MEMORIAS DRAM

En primer lugar introduciremos el concepto de memoria DRAM, sus ventajas, inconvenientes y funcionamiento.

Las memorias DRAM (Dynamic Random Access Memory), memoria dinámica de acceso aleatorio, son generalmente utilizadas como memoria principal del sistema.

Se denominan dinámicas porque para mantener cada uno de los bits en la memoria se necesita revisarlo y refrescarlo (reescribirlo) cada cierto tiempo.

La principal ventaja de este tipo de memorias es que tiene una estructura muy simple (un transistor más un condensador por celda), lo que hace que este tipo de memorias necesiten muy poco espacio físico para tener un gran número de celdas, son memorias muy compactas. Además este tipo de memorias funcionan a una velocidad alta, los tiempos de lectura / escritura son del orden de decenas de nanosegundos.

Como desventaja tenemos que la carga almacenada en un condensador siempre tiende a perderse a través del circuito que contiene el condensador. Por este motivo, para mantener cada dato en este tipo de memorias se necesita revisarlo y refrescarlo cada cierto tiempo. Esta operación de refresco es de donde la memoria RAM dinámica toma su nombre. Este tipo de memoria tiene que ser dinámicamente refrescada cada cierto tiempo o si no se pierde la carga contenida en los condensadores. El inconveniente de este continuado refresco, es que consume tiempo y ralentiza la memoria, siendo las memorias RAM dinámicas más lentas que las RAM estáticas, utilizadas estas últimas generalmente como memorias cachés.

Este tipo de memorias son volátiles, es decir, cuando se desconecta alimentación eléctrica la memoria pierde la información que contenía.

Una celda de una memoria DRAM consiste en un transistor de efecto de campo y un condensador, tal y como se muestra en la figura.



Figura 1. Esquema de una celda de memoria DRAM. Consta de un transistor T que actúa como interruptor para acceder al condensador C, donde se almacena una cantidad de carga que determina el estado binario de la celda (si es un 1 se carga y si es un 0 se descarga).

Su funcionamiento básico es el siguiente: si queremos almacenar un "1" en la memoria llenamos el condensador de electrones, se almacena una carga en el condensador, y para almacenar un "0" vaciamos el condensador de electrones, lo dejamos sin carga. El transistor funciona como un interruptor que conecta y desconecta al condensador. Este mecanismo puede implementarse con dispositivos discretos.

En la actualidad el refresco de estas memorias tiene que hacerse millones de veces por segundo, lo que consume recursos, consume tiempo durante el cual no podemos almacenar otros datos en la memoria, ralentizando la memoria.

En nuestro trabajo nos centramos en el estudio del condensador contenido en estas memorias DRAM, con el objetivo de aumentar la capacidad de almacenamiento sin aumentar el tiempo de refresco de la memoria. En este trabajo se estudian las propiedades de condensadores MIM (Metal-Aislante-Metal), suponiendo que su uso va a ser como condensador para celdas DRAM.

### 2.1. AUMENTO DE LA CAPACIDAD DE LAS MEMORIAS DRAM: NECESIDAD DE DIELÉCTRICOS DE ALTA k

Como ya hemos mencionado, lo que se pretende es aumentar la densidad de capacidad de la memoria, es decir, aumentar el número de celdas para un mismo área.

El aumento de esta capacidad se puede hacer de varias formas.

La expresión de la capacidad de un condensador de placas plano-paralelas es la siguiente:

$$C = \frac{AkE_0}{d}$$

Donde A es el área de la muestra, d las distancia entre sus placas, k su constante dieléctrica y  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío.

Tenemos varias opciones para aumentar la capacidad de dicho condensador:

 Una forma de aumentar la capacidad del condensador es aumentar el área del condensador (A). Una opción inicial para aumentar el área del condensador sin disminuir la densidad de capacidad (área por unidad de superficie de la oblea) fue profundizar en el silicio, para así tener una mayor área sin aumentar la superficie en la oblea de silicio. La forma de estos condensadores se denomina "High Aspect Ratio" Esto se muestra en la siguiente figura.



Figura 2. Se profundiza en el silicio sin aumentar la superficie de la oblea del silicio, sin aumentar el radio de la oblea de silicio: "High Aspect Ratio capacitors".

El problema de esta técnica es su complejidad tecnológica de realización.

2) También se puede aumentar la capacidad del condensador disminuyendo la distancia entre las placas del condensador (*d*).



Figura 3. Distancia entre las placas de un condensador.

El problema real es que un dieléctrico demasiado estrecho (de unos nm de espesor) pierde su capacidad de aislante de la corriente eléctrica debido al llamado efecto túnel, lo que produce una corriente entre las placas del condensador (corriente de fugas), siendo esto un inconveniente para nuestro propósito por varios motivos, los más importantes son que debería aumentar la frecuencia de refresco, problemas de disipación de calor y aumento de consumo de los dispositivos.

3) Otra opción que se baraja para aumentar la capacidad del condensador es la de aumentar la permitividad dieléctrica del condensador (k). Por lo tanto, habría que cambiar el material aislante. Esta opción lleva estudiándose desde hace más de una década.

El aislante utilizado en la actualidad en los condensadores es óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>). Se pretende encontrar un dieléctrico con una constante k más elevada que la del SiO<sub>2</sub> (3.9), de esta forma tendremos la posibilidad de obtener la misma capacidad que con

 $SiO_2$  pero con un área menor, por lo que seríamos capaces de aumentar la densidad de capacidad.

Sin embargo, el cambio de material aislante también conlleva una serie de inconvenientes:

•<u>Inconvenientes tecnológicos</u>: habría que cambiar el método de crecimiento del aislante, ya que ahora no sería por oxidación del sustrato de silicio. Además, dicho material debería ser compatible con los procesos tecnológicos que conlleva la fabricación de chips, como por ejemplo, con el grabado (*etching*). También se deberían encontrar materiales compatibles que actúen como electrodos.

•<u>Inconvenientes del propio material</u>: en general, la banda prohibida de los aislantes disminuye a medida que aumenta la permitividad, por lo que lo que ganamos aumentando el espesor del aislante, lo podemos perder debido al bajo gap del nuevo material.

Un caso práctico estudiado son los ZAZ, compuestos por tres capas del siguiente modo  $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ . El hecho de intercalar la fina capa de  $Al_2O_3$  entre las dos películas de  $ZrO_2$  resulta en una reducción de las corrientes de fuga para el mismo espesor del óxido, ya que el gap del  $Al_2O_3$  es elevado (8.7 eV). En muestras crecidas por ALD, con espesores de óxido de 0,75 a 0,85nm, se obtuvieron corrientes de fugas en el intervalo de  $10^{-8}A/cm^2$  a 1V. Valores típicos de *k* para estos materiales es de 30 aproximadamente. Sin embargo no se espera que estas capas ZAZ proporcionen una solución a largo plazo debido a su moderado valor de permitividad.

Sin embargo, para memorias DRAM de futura generación los requisitos de los valores del espesor son extremadamente bajos, se requiere bajar a 0,35nm, manteniendo al mismo tiempo las corrientes de fuga muy bajas  $(10^{-8} \text{ A/cm}^2 \text{ a tensiones de 1 V})$ . Con el fin de cumplir estos requisitos, son necesarios dieléctricos con valores de *k* mayores de 50, por lo que se han de introducir nuevos materiales.

En la siguiente figura se muestra un gráfico con distintos aislantes, donde se ha representado su gap frente a su permitividad. La zona de interés en la que deben estar los materiales para su utilización en condensadores en las próximas generaciones de memorias DRAM se muestra también en dicha figura. En este caso es muy importante una alta permitividad, dado que se desea obtener unas muy altas densidades de capacidad.



Figura 4. Constante dieléctrica vs banda de GAP (en eV).

Uno de los materiales de interés, es el óxido de niobio  $(Nb_2O_5)$ , que es el material que ha sido estudiado en este trabajo.

En la siguiente figura, se muestran los requerimientos que deben darse en la actualidad para el uso de los dieléctricos de alta permitividad en su uso en memorias DRAM.



Fig.5. Esquema de la estructura MIMcap DRAM, los requisitos y la estrategia para el futuro MIMcaps generación de DRAM.

Un requerimiento es la deposición del aislante a bajas temperaturas (no más de 650 °C), por lo que deben poseer un valor alto de permitividad en estado amorfo, o cristalizar a temperaturas menores que 650 °C. En la siguiente figura (a), vemos cómo, por ejemplo, las temperaturas de cristalización del óxido de Tántalo y del BaZrO<sub>3</sub> son demasiado altas. Teniendo esto en cuenta, la zona de interés de materiales para su uso en capacidades MIM quedaría reducida a la zona sombreada que se muestra en la parte (b) de la figura.



Figura 6. Temperaturas de cristalización de varias muestras.

Como vemos el dióxido de Niobio es un material que cumple los requisitos principales para ser el dieléctrico de las memorias DRAM, por ello en este trabajo se estudia el óxido de niobio  $(Nb_2O_5)$  como dieléctrico

En capítulos posteriores se detalla con más detenimiento las muestras estudiadas en este trabajo y los resultados obtenidos.

## CAPÍTULO 3 - CRECIMIENTO DE LAS MUESTRAS

En este apartado vamos a ver la técnica de crecimiento que se ha utilizado para el crecimiento de los óxidos de niobio estudiados. Es la técnica de deposición de capas atómicas (ALD Atomic Layer Deposition). Esta técnica de crecimiento químico es la más utilizada en la actualidad para el crecimiento de películas dieléctricas delgadas.

No obstante, veremos también la técnica CVD (Chemical Vapor Deposition), ya que la técnica ALD es una variante de esta última.

## 3.1. MÉTODOS QUÍMICOS

#### 3.1.1. TÉCNICA CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)

La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo.

O lo que es lo mismo, es un proceso en el que el sustrato (oblea) se expone a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Con frecuencia, también se producen subproductos volátiles, que son eliminados por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción.

Se muestra el proceso en la siguiente figura:



Figura 7. Técnica de deposición CVD.

Este proceso químico es utilizado para producir productos de alta pureza y de alto rendimiento de materiales sólidos. El proceso se utiliza a menudo en la industria de semiconductores para producir películas delgadas.

Existen numerosos procesos, dependiendo del campo de aplicación. Estos procesos se diferencian en el medio por el que se inician las reacciones químicas y las condiciones del proceso.

▶ Por ejemplo se puede clasificar por la presión de funcionamiento:

- A presión atmosférica ECV (APCVD)
- CVD de baja presión (LPCVD)
- Ultra vacío, CVD (UHVCVD)

Clasificada por las características físicas de vapor

- Aerosol CVD asistida (AACVD)
- Inyección directa de líquido CVD (DLICVD)

Métodos con Plasma

- 4) Microondas asistida por plasma CVD (MPCVD)
- ► ECV de capa Atómica (ALCVD)
- Deposición de combustión de vapor químico (CCVD)

#### 3.1.2. TÉCNICA ALD (ATOMIC LAYER DEPOSITION)

La deposición de capas atómicas es una modificación especial de la técnica de deposición de vapor químico (CVD), que se usaba para depositar películas delgadas y estructuras relacionadas con la superficie.

En la técnica ALD los precursores son introducidos en la cámara de reacción de forma alterna, y entre los impulsos de los reactantes en el reactor, éste se purga generalmente con un gas inerte.

El crecimiento es debido a reacciones que se saturan en toda la superficie.

Los precursores expuestos en la superficie reaccionan con los grupos superficiales, formando una capa fuertemente unida en la superficie, y en la siguiente etapa de purga, se eliminan todas las moléculas en exceso de la cámara del reactor.

Cuando el siguiente precursor se dosifica sólo se encontrará con la capa de la superficie con la que reacciona, produciendo el producto sólido deseado y productos gaseosos. Bajo estas condiciones el crecimiento de la película es auto-limitante, ya que la cantidad de sólidos depositados durante el ciclo es dictada por la cantidad de

moléculas precursoras en la capa superficial. A continuación vemos los procesos de purga y de dosificación.

#### ► Vamos a explicar el **proceso ALD detalladamente**:

Una vez que los substratos están cargados en la cámara de reacción y calentados a una temperatura de procesamiento deseada, se dirige un primer precursor sobre los substratos. Parte del precursor se adsorbe sobre la superficie de los substratos para formar una película mono-capa. En la ALD pura, las moléculas del vapor precursor no se unirán a otras moléculas similares y por tanto el proceso es auto-limitado. A continuación, se purga el espacio de reacción para eliminar el primer vapor sobrante y cualquier producto de reacción volátil. Por lo general, el proceso de purga se realiza limpiando el espacio de reacción con un gas de purga inerte que sea no reactivo con el primer precursor. Después de la purga, se introduce un segundo precursor. Las moléculas del segundo precursor se absorben o reaccionan de otro modo con las moléculas del primer precursor absorbido o adsorbido para formar un producto de película fina de los precursores primero y segundo. Para completar el ciclo ALD, el espacio de reacción se purga de nuevo con un gas de purga inerte para eliminar el segundo precursor sobrante, así como cualquier producto de reacción volátil. Normalmente los pasos de introducción del primer precursor, purga, introducción del segundo precursor y purga se repiten decenas o centenares de veces, hasta que se consigue el grosor de la película deseado.

Convencionalmente, las temperaturas, presiones y condiciones necesarias de la cámara de reacción han limitado la técnica ALD a la deposición sobre substratos de un tamaño relativamente pequeño.

A continuación vemos el proceso de dosificación y de purga:



Figura 8. Crecimiento de una capa atómica mediante ALD.

Como hemos visto en la primera sección del trabajo el espesor de las capas estaría limitado a unas pocas decenas de nanómetros para el conjunto de los condensadores MIM. Por esta razón la técnica ALD (Atomic Layer Deposition). Deposición de Capas Atómicas aparece como la técnica más prometedora, capaz de cumplir los requisitos del espesor de los condensadores MIM en las memorias DRAM.

Por lo tanto se desarrollan procesos ALD para la deposición de electrodos metálicos y dieléctricos de alta permitividad dieléctrica *k* para esta aplicación.

#### 3.1.2.1. Ventajas de la técnica ALD

Las principales ventajas que ofrece esta técnica son las siguientes:

1. UNIFORMIDAD: La propiedad de uniformidad es inherente a la técnica ALD, siempre y cuando la dosis de los precursores y los tiempos sean suficientes para alcanzar el estado de saturación en todas las superficies y no haya descomposición del precursor.

La uniformidad asegura también que los pequeños defectos e impurezas en la superficie de partida no desemboque en defectos puntuales para las películas, sino más bien se encapsula de manera uniforme. Esto es de vital importancia en el depósito de aislantes de alta calidad.

2. PRECISIÓN EN EL CONTROL DEL NIVEL DEL ESPESOR: En la técnica ALD el control del espesor de la película es fácil y simplemente se realiza con la ayuda del número de ciclos de deposición aplicado, ya que durante cada ciclo se deposita exactamente la misma cantidad de material. Por lo tanto el espesor de la película depende únicamente del número de ciclos de deposición

Un estudio donde se encontró un preciso control del espesor de ALD a ser de gran importancia fue la preparación de películas dieléctricas nano-laminadas. La motivación para este tipo de estructuras era desarrollar aislantes con permitividad alta y baja corriente de fuga.

Podemos ver con mayor detalle las ventajas de esta técnica en la tabla que se muestra a continuación:

CARACTERISTICAS DE LA TÉCNICA ALD	IMPLICACION INHERENTE DE LA DEPOSICIÓN DE LA PELÍCULA	VENTAJAS PRACTICAS
Proceso de autolimitación del crecimiento	<ul> <li>El espesor de la película depende únicamente del número de ciclos de deposición</li> <li>No hay necesidad de homogeneidad del flujo reactivo</li> <li>Control de nivel atómico de la composición del material</li> </ul>	<ul> <li>-Preciso y simple control del espesor</li> <li>- Capacidad de área grande</li> <li>-Uniformidad excelente</li> <li>-No hay problemas con</li> <li>tasas no constantes de</li> <li>vaporización de precursores</li> <li>sólidos</li> <li>-Buena reproducibilidad</li> <li>-Sencilla ampliación</li> <li>-Capacidad de producir</li> <li>interfaces y superredes</li> <li>-Posibilidad de modificación</li> <li>de interfaz</li> </ul>
Dosificación separada de los reactivos	<ul> <li>-No se producen reacciones en fase gaseosa</li> <li>- Se proporciona tiempo suficiente para completar cada etapa de reacción</li> </ul>	<ul> <li>-Favorece precursores altamente reactivos.</li> <li>-Materiales de alta calidad se obtienen a temperaturas de procesamiento de bajo</li> </ul>
Ventanas de procesamiento de temperatura anchas	-Condiciones de procesamiento de diferentes materiales son fácilmente emparejadas	-Capacidad para preparar estructuras multicapa en un proceso continuo

Tabla 1. Ventajas de la técnica ALD.

#### 3.1.2.2. Inconvenientes de la técnica ALD

El único inconveniente que se le ha encontrado a esta técnica de deposición es su lentitud en el crecimiento de la película.

Esta lentitud se debe a que cada ciclo consiste en cuatro pasos separados, y el resultado de un ciclo es una capa en el mejor caso, porque en algunas ocasiones el resultado es una sub.-capa. Por lo tanto nos damos cuenta que el crecimiento de la película lleva tiempo.

No obstante, con un precursor adecuado y un diseño apropiado del reactor esta limitación puede ser compensada.

#### 3.1.2.3. Diferencias con la técnica CVD

- En CVD los flujos de precursores son estáticos (es decir, que la velocidad del flujo se mantiene constante durante el proceso), y el sustrato está expuesto de forma simultánea a múltiples precursores presentes en la cámara de reacción.

- Los flujos de precursores del procesamiento ALD son dinámicos y secuenciales, de forma que el substrato está expuesto a un solo precursor al mismo tiempo

En el caso de nuestras muestras, de las muestras analizadas en este trabajo, se han realizado mediante la técnica de ALD.

## **CAPÍTULO 4 - MUESTRAS ESTUDIADAS**

En este trabajo el material aislante de las capacidades estudiadas es el *Dióxido de Niobio (Nb*<sub>2</sub> $O_5$ ), ya que tiene una alta permitividad dieléctrica, y posee propiedades dieléctricas prometedoras. Estas muestras como ya hemos comentado en el apartado anterior han sido crecidas mediante la técnica ALD, en concreto, estas muestras han sido crecidas en un reactor ALD de tipo F-120 (ASM Microchemistry).

Concretamente el dióxido de niobio tiene una anchura de GAP de 3.6eV, con un alto índice de refracción (n=2.4) y permitividad de 29 a 200 dependiendo de la fase de cristalización.

Por tener esta alta permitividad dieléctrica (>40) este material ha sido estudiado como alternativa a otros materiales estudiados más extensamente, como el  $SrTiO_3$ .

Como ya se ha comentado en el primer capítulo, otra ventaja importante del material estudiado ( $Nb_2O_5$ ) es su baja temperatura de cristalización. De esta forma no habrá que someter al circuito a una alta temperatura, que podría dañarlo, ya que cristaliza a baja temperatura, consiguiendo una alta permitividad dieléctrica.



Figura 9. Relación entre la temperatura de recocido y la constante dieléctrica de varios materiales.

En esta figura podemos ver lo que se ha comentado anteriormente. En la zona gris se representan los materiales que tienen un buen compromiso entre la temperatura de cristalización y la k. Vemos como el dióxido de niobio se encuentra entre los materiales que cumplen la condición de tener la temperatura de cristalización suficientemente baja y la constante dieléctrica suficientemente alta.

El dióxido de niobio ha sido un material estudiado más recientemente. Por sus características parece un material adecuado para aplicar en los dieléctricos de las memorias DRAM.

Este componente empezó a estudiarse como alternativa al  $SrTiO_3$  que había sido estudiado más extensamente y a  $TiO_2$  dopado con aluminio.

El Tántalo es un material que tiene propiedades físicas y químicas similares al niobio, y durante años éste ha sido el material más estudiado. Se ha realizado la

deposición química de este elemento con diferentes precursores. Sin embargo a diferencia del  $Ta_2O_5$ , el  $Nb_2O_5$  pocos procesos ALD han sido exitosos. Uno de los primeros intentos fue depositar  $Nb_2O_5$  utilizando como precursores  $NbCl_5$  y agua, pero este proceso falló.

Por lo que tras varias deposiciones de este material, algunas exitosas y otras fallidas, se llegó a la conclusión de que la ventana de estos procesos ALD, si la presenta, es estrecha. La máxima temperatura de crecimiento fue 230°C con una tasa de crecimiento baja, 028 Å/ciclo, aunque estas temperaturas pueden variar.

Es importante la disponibilidad de ozono como precursor a utilizar para el oxígeno.

Se llegó a la conclusión de que los procesos ALD del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, especialmente con los precursores del niobio es necesario que tengan estabilidad térmica y reactividad hacia el agua y el ozono

En nuestra muestra en concreto en el condensador de  $Al/Nb_2O_5/TiN/Si/Al$  el electrodo superior consiste en una fina capa de aluminio de 100-110nm y en el fondo del electrodo tenemos TiN.

Respecto a la capa de  $Nb_2O_5$ , el niobio está crecido con el siguiente precursor:

BuN=Nb (NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, y para el oxígeno se ha usado como precursor el ozono (O<sub>3</sub>).

Para el crecimiento de estas muestras se usaron tres temperaturas de crecimiento diferentes: 250, 275 y 300 °C.

Los espesores de las muestras por reflectividad de rayos X (XRR).

A estas muestras se le han aplicado diferentes temperaturas de recocido (500, 600 y 650°C), aunque algunas muestras no se han recocido. Esta temperatura de recocido se especifica para cada muestra. Sin embargo todas las muestras han sido sometidas a un mismo procedimiento de recocido que consistía en 20 minutos bajo nitrógeno antes de la evaporación de aluminio.

A continuación se muestra una tabla con las muestras estudiadas y las condiciones de estudio:

Muestra	Espesor (nm)	Precursor del O <sub>2</sub>	Temperatura de Deposición (Tº)
K4390	31,4	O <sub>3</sub>	250
K4392	31,4	O <sub>3</sub>	275
K4391	31,4	O <sub>3</sub>	300
K4327	40,225	O <sub>3</sub>	275
K4328	30,265	O <sub>3</sub>	275
K4329	24,893	O <sub>3</sub>	275

Tabla 2. Muestras estudiadas.

## CAPÍTULO 5.- MECANISMOS DE CONDUCCIÓN

### **5.1. INTRODUCCIÓN**

En las estructuras MIM que estamos estudiando, idealmente no pasa ninguna corriente eléctrica a través del dieléctrico aislante que hay entre los dos metales. Sin embargo, en la realidad estos dieléctricos no son ideales y si que pasa una cierta parte de la corriente a través de él, lo que llamamos "*corriente de fuga*". La cantidad de corriente que pasa a través del dieléctrico depende de varios factores, que se enumeran a continuación. En concreto se enumeran los factores de los que depende la densidad de estas corrientes de fuga para dieléctricos de alta permitividad, que son los que se estudian en este trabajo.

- 1) Un factor importante de estas corrientes de fuga es el espesor de la capa aislante. Cuanto menor sea el espesor de esta capa, mayor corriente pasará a través del aislante, mayor será la corriente de fuga.
- 2) El tipo de dieléctrico utilizado también influye en la cantidad de corriente que atraviesa la capa aislante.
- 3) El proceso de deposición utilizado para hace crecer la capa dieléctrica.
- 4) Y por último otro factor que influye es la profundidad energética y densidad de las trampas partícipes en la conducción.

Los mecanismos de conducción, además de por otros parámetros, depende del campo eléctrico al que está sometido la capa aislante:

Este campo eléctrico que cae a través del aislante en una estructura MIM se puede expresar de la siguiente forma:

$$E_{ox} = \frac{V_G}{d_{ox}}$$

Donde  $E_{ox}$  es el campo eléctrico que cae a través del aislante,  $V_G$  la tensión de puerta y  $d_{ox}$  el espesor del óxido.

Los distintos mecanismos se manifiestan en función de la temperatura y del rango de la tensión aplicada al dispositivo.

A continuación analizamos más detenidamente algunos de los mecanismos de conducción. Principalmente los que se dan en estructuras MIM.

### 5.2. MECANISMOS DE CONDUCCIÓN POR EFECTO TÚNEL

Este tipo de conducción es muy común, sobre todo para las capas aislantes con tensiones de polarización altas y espesores pequeños.

Este tipo de conducción se basa en que el electrón tiene una cierta probabilidad de atravesar la barrera del potencial.

Este es un proceso que depende principalmente del campo que atraviesa la capa aislante e independiente de la temperatura.

Hay dos tipos de conducción por efecto túnel, en función de que los portadores de carga atraviesen completamente la barrera de potencial o lleguen a la banda de conducción del aislante. En el primer caso, donde los portadores atraviesan completamente la barrera se llama *Túnel Directo*, y la barrera asociada es trapezoidal, como se puede ver a la izquierda de la siguiente figura. En el segundo caso, el que se muestra en la parte derecha de la figura, la barrera que tienen que salvar los portadores es triangular, y se llama Túnel Fowler-Nordheim.



Figura 10. Mecanismo de conducción por efecto túnel y Fowler-Nordheim.

Para el cálculo de la densidad de corriente por efecto túnel se tienen en cuenta algunas suposiciones que mencionamos a continuación:

- Los electrones que participan en la conducción pueden ser tratados como partículas independientes chocando elásticamente, ya que se describen como un gas libre de Fermi.

- Se considera independiente de la temperatura.

- El potencial suponemos que tiene una forma trapezoidal o triangular, dependiendo si es túnel directo o túnel Fowler-Nordheim, y la reducción de la barrera debido a la fuerza de las cargas imagen es despreciada.

- El efecto del aislante puede ser descrito como una única masa efectiva.

- En la probabilidad del efecto túnel sólo se tiene en cuenta la componente normal a la superficie del momento del electrón y ésta se conserva en todo el proceso.

Con estas condiciones podemos expresar la densidad de corriente túnel como:

$$J = \frac{4\pi q m_t}{h^3} \int_0^{E_F} dE \int_0^E T_t dE_t$$

A continuación mostraremos la probabilidad de transmisión túnel de los portadores en función de las energías:

$$T_t = exp\left(-\frac{4\pi}{h}\int_0^{x_f}\sqrt{2m_tE_t - 2m_{ox}[E - E_{c,ox}]}\,dx\right)$$

Donde  $m_t$  es la masa efectiva transversal,  $E_t$  la componente transversal de la energía de los electrones, E la energía total del electrón

Y  $E_{c,ox}$  puede expresarse de la siguiente forma:

$$E_{c,ox} = \emptyset_B + E_F - E - qE_{ox}x$$

Donde  $\varphi_B$ es la barrera potencial y  $E_{ox}$  el campo eléctrico dentro del aislante.

A continuación describiremos los dos tipos de túnel.

### 5.2.1. TÚNEL DIRECTO

En este tipo de conducción la barrera es de tipo trapezoidal, por lo tanto el punto de llegada del electrón es el mismo, por lo tanto corresponde al espesor del aislante, si lo aplicamos a la fórmula mostrada anteriormente, esto quiere decir que  $x_f = d_{ox}$ . Por lo tanto en la expresión mostrada anteriormente integramos desde 0 hasta  $d_{ox}$ .

Haciendo esta sustitución y una aproximación de primer orden en serie de Taylor para  $E = E_F$  y  $E_t= 0$ . Con esto ya podemos obtener la expresión de la densidad de corriente para el fenómeno de Túnel directo.

$$J_{DT} = \frac{AE_{ox}^{2}}{\left[1 - \sqrt{\frac{\emptyset_{B} - qV_{ox}}{\emptyset_{B}}}\right]^{2}} exp\left[\frac{-B\left(\emptyset_{B}^{\frac{3}{2}} - (\emptyset_{B} - qV_{ox})^{\frac{3}{2}}\right)}{E_{ox}\emptyset_{B}^{\frac{3}{2}}}\right]$$

## 5.2.2. TÚNEL FOWLER-NORDHEIM

En este caso el tipo de barrera a atravesar por el electrón es triangular. El punto de llegada del electrón por lo tanto no es tan sencillo de calcular como en el efecto túnel directo, ya que la inclinación de la banda de conducción del aislante y por lo tanto el punto de llegada depende de la tensión aplicada a la estructura, y por lo tanto depende del campo eléctrico que atraviese la estructura.

El punto de llegada lo expresamos con la siguiente fórmula:

$$x_f^{FN} = \frac{\phi_B + E_F - E}{qE_{ox}}$$

Sustituimos este valor en la fórmula anterior de la probabilidad de transmisión túnel.

Y desarrollamos la expresión y como en el efecto túnel directo hacemos la aproximación de Taylor.

Sustituyendo esto en la expresión dada de la densidad de corriente nos queda la siguiente expresión:

$$J \propto E_{ox}^2 exp\left[-\frac{4(q\phi_B)^{\frac{3}{2}}\sqrt{2m_{ox}}}{3qhE_{ox}}\right]$$

## 5.3. EMISIÓN SCHOTTKY

La emisión Schottky se da cuando los portadores tienen la energía suficiente para pasar por encima de la barrera potencial metal-aislante.

En este caso la dependencia con la temperatura es fundamental.

Si el campo eléctrico aplicado es moderadamente fuerte puede influir en el escape de los electrones y por tanto en la corriente de saturación.

Para determinar la densidad de corriente consideramos un electrón (e<sup>-</sup>) que escapa una distancia x de la superficie del metal y deja un hueco de carga e+ en el interior del metal a distancia x. La fuerza atractiva entre el e<sup>-</sup> y el hueco es la siguiente:

$$F = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{(2x)^2}$$

Los e<sup>-</sup> en el interior del metal se encuentran en un pozo de potencial de energía -W. La diferencia de energía potencial entre un e<sup>-</sup> en el exterior del metal y otro en el interior.

$$\Delta E_p(x) = W - eEx - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{4x}, \qquad x > 0$$

Hace que la barrera de potencial varíe con la distancia.

La máxima altura se obtiene para:

$$x_{max} = \left[\frac{e}{(16\pi\varepsilon_0 E)}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\Delta E_p(max) = W - \frac{e^{3/2}E^{1/2}}{(4\pi\varepsilon_0)^{1/2}}$$

El campo eléctrico reduce la altura efectiva de la barrera de potencial.

La función de trabajo del metal se reducirá en la misma cuantía. Por tanto, la densidad de corriente:

$$J_{SC} = AT^2 \exp\left[\frac{-q(\varphi_b - \sqrt{qE/4\pi\varepsilon d})}{kT}\right]$$

#### **5.4. EFECTO POOLE-FRENKEL**

El efecto Poole-Frenkel es un método por el cual el aislante puede conducir la electricidad.

Este método de conducción es el que se da más frecuentemente en los dieléctricos de alta permitividad. En concreto en los dieléctricos que estudiamos en este trabajo se da este tipo de conducción.

En sólidos desordenados y amorfos dentro de la banda prohibido hay gran densidad de estados localizados considerados centros capaces de capturar (*trampas*) o emitir (*donadores*) electrones.

En esta banda prohibida coexisten ambos tipos de centros, que son tratados como pozos de potencial de tipo colombiano.

Este modelo consiste básicamente en que cuando se le aplica un campo eléctrico a un material se reduce los potenciales asociados a los centros existentes, favoreciendo de esta forma la probabilidad de ionización e incrementando la emisión de electrones.

En la siguiente figura describimos brevemente el efecto de Pool-Frenkel. Suponemos que con cierta probabilidad, por excitación térmica se emite un electrón desde el donador, con carga q hasta la banda de conducción del aislante permitiendo al electrón moverse dentro del sólido. El electrón debido al campo eléctrico aplicado reduce la inclinación de la banda de conducción, facilitando así la emisión del portador. Después de ser liberado del centro donador el electrón puede moverse fácilmente con ayuda del arrastre del campo eléctrico aplicado, cayendo posteriormente en los pozos de potencial contiguos que están ionizados. El tratamiento estadístico de este efecto es lo que denominamos conducción de Poole-Frenkel.

Las atracciones entre los centros cargados positivamente y los electrones están relacionadas con la respuesta estática del dieléctrico en el seno de un campo eléctrico aplicado.





(a) Con  $F_{or} = 0$  y trampas neutras.

(b) Con $F_{ox}=0$ y la trampaqionizada.



(c) Reducción del potencial que ve el  $e^-$  porque (d) Mecanismo de conducción de Poole-el $F_{ox}\neq 0.$  Frenkel.

Figura 11. Mecanismo de conducción Poole-Frenkel.



Figura 12. Mecanismo de conducción Poole-Frenkel.

Mediante un modelo simple de arrastre se puede estimar la densidad de corriente debido a los electrones emitidos por este tipo de conducción.

La densidad de corriente tras hacer varios cálculos y aproximaciones queda de la siguiente forma:

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

$$J \propto E \exp\left(\frac{-q(\emptyset_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{k_BT}\right)$$

Donde como en los casos anteriores:

- *J* es la densidad de corriente.
- *E* es el campo eléctrico.
- q es la carga.
- $\epsilon$  es la permitividad.
- $k_B$  es la constante de Boltzmann
- *T* es la temperatura.

Aparte de estos mecanismos de conducción que hemos detallado existen otros que mencionamos a continuación.

- TÚNEL BANDA A BANDA
- TÚNEL DE DOS PASOS
- CONDUCCIÓN IÓNICA
- CONDUCCIÓN ÓHMICA
- TÚNEL POR TRAMPAS SUPERFICIALES

Nos hemos centrado en los que vamos a estudiar en las muestras que se estudian en este trabajo.

# **CAPÍTULO 6 - EQUIPOS UTILIZADOS**

## 6.1. CÓMO MEDIMOS LA CORRIENTE

En este capítulo explicaremos cómo se mide la corriente a partir de unas tensiones aplicadas.

A la muestra estudiada se le aplica un barrido de tensiones y te va dando el valor de la corriente para cada valor de tensión aplicado.

El equipo utilizado para obtener la característica Corriente-Tensión de las muestras es el: *Analizador de Parámetros de Semiconductores en Continua HP-4115B*.

El montaje experimental utilizado para medir la característica Corriente-Tensión de las muestras estudiadas es el mostrado en el siguiente esquema:



Figura 13. Montaje experimental.

A continuación se muestra una imagen del analizador citado:



Figura 14. Analizador de Parámetros de Semiconductores en Continua HP4115B.

Este analizador nos permite medir y aplica a las muestras tensiones y corrientes en continua. Para esto el analizador cuenta con las siguientes unidades de medidas y de fuentes:

#### » <u>4 Unidades MPSMU</u>

Son unidades de fuente y medida de potencia. Nos permite aplicar una tensión y medir la corriente o viceversa, aplicar una corriente y medir la tensión resultante en cada unidad MPSMU.

Estas unidades poseen cuatro escalas de tensión, que nos permiten aplicar tensiones desde  $\pm 2V$  hasta  $\pm 100V$ , con una resolución que va desde  $2\mu V$  hasta  $100\mu V$ .

La corriente máxima permitida también depende de la escala, y va desde 100mA hasta 20mA.

En el caso de la medida y aplicación de corrientes poseen nueve escalas diferentes, yendo desde  $\pm 1$ nA hasta  $\pm 100$ mA, con una resolución que varía entre valores de  $\pm 10$ fA hasta  $\pm 100$ nA.

La tensión máxima permitida depende de la escala de corriente que se utilice, variando entre 100V hasta 20V.

La precisión en la aplicación y medida de corrientes depende de las corrientes que atraviesen la muestra, las tensiones en la muestra y la escala elegida.

#### » <u>2 Unidades VMU</u>

Se trata de dos unidades de medida de tensión.

Se pueden utilizar de manera individual (referidas a tierra) o para medir tensiones diferenciales. Tienen una impedancia de entrada muy alta ( $\geq 1G\Omega$ ).
#### » <u>2 Unidades VSU</u>

Son dos unidades de fuente de tensión. Se puede aplicar hasta  $\pm 20V$  de tensión. Y su resistencia interna es de unos  $0,2\Omega$ .

Tiene tres modos de funcionamiento:

- 1. *Medida de un punto:* En este caso mide la corriente para una única tensión aplicada, o viceversa, mide la tensión para una única corriente aplicada a la muestra. Puede medirlo una única vez o un número determinado de veces y hacer la media de los resultados obtenidos para cada medida.
- 2. *Medida de barrido de tensiones o de corrientes:* aplica un barrido de tensiones mide la corriente, o viceversa, aplica un barrido de corrientes y mide la tensión.

Hay distintos tipos de barridos en función del tiempo:



En este caso el barrido es simple.

• <u>Tipo 2</u>:



En estos dos últimos tipos hay dos barridos de tensión, corriente o mixtos que se aplican simultáneamente por dos canales distintos.

También existen otros tipos de barridos más complejos, *barridos dobles*, en los cuales partiendo de un valor inicial se alcanza un valor final y después regresa al valor inicial.

Además el barrido puede ser lineal o logarítmico.

3. *Medidas en función del tiempo*: Se aplica una tensión o corriente constante, y la medida la realiza en función del tiempo. Se especifica el valor de la tensión o la corriente aplicada, el número de pasos que tiene que medir y el intervalo temporal entre cada medida.

# 6.1.1. CONTROL DE LA TEMPERATURA DE LA MUESTRA

Todas las medidas que se obtendrían con el *analizador* explicado en este capítulo son referidas a muestras a temperatura ambiente.

Pero en nuestro caso nos interesa obtener el resultado de la relación Tensión-Corriente de las muestras a diferentes temperaturas.

Para poder modificar la temperatura de la muestra como deseemos se introduce la muestra estudiada en un CRIOSTATO DE NITRÓGENO LÍQUIDO.

La muestra introducida en el criostato de nitrógeno líquido se conecta a un Controlador de Temperatura, que como su propio nombre indica nos permite controlar la temperatura de la muestra en cada momento, subirla o bajarla según nos interese. De esta forma podemos medir la corriente y voltaje a la temperatura deseada. En nuestro caso haremos un barrido de temperaturas que irá desde los 77K hasta los 300K, salvo en los casos que la muestra se desconecte antes, con saltos de temperatura de 20 en 20.

El montaje utilizado para la realización del experimento es el siguiente:



Figura 15. Montaje experimental utilizado para controlar la temperatura de la muestra.

A continuación vamos a explicar qué es cada uno de los aparatos que aparecen en la imagen y qué función cumplen en el experimento.

#### 1. <u>CRIOSTATO DE NITRÓGENO LÍQUIDO</u>

A continuación se muestra un esquema del criostato de nitrógeno líquido:



Figura 16. Criostato de Nitrógeno Líquido.

El criostato está formado por tres cámaras:

- Cámara de aislamiento primario, la cual necesita un gran vacío.
- Cámara de nitrógeno líquido.
- Receptáculo de la muestra (gas inerte de intercambio: Helio).

El criostato posee varios terminales eléctricos encargados de suministrar la información acerca de la temperatura a la que se encuentra la muestra y además permiten calentarla. Estos terminales a los que nos referimos son:

- 2 terminales que actúan como calentadores de la muestra.
- 4 terminales para medir la resistencia de la muestra: 2 para medir la tensión (Voltaje + y Voltaje -), y 2 terminales para medir la corriente.

Tiene un calentador interno que sirve para ayudar a hacer el vacío.

La resistencia de calefacción es la encargada de calentar la muestra.

Posee una resistencia de platino variable con la temperatura encargada de medir la temperatura a la que se encuentra la muestra.

Como ya hemos comentado la medida de la temperatura se realiza con la resistencia de platino (Pt100), de 100 $\Omega$  a 0°C, que verifica la siguiente relación:

$$T(^{\text{o}}C) = 0,00114R^2 + 2,32R - 244$$

Y si expresamos esto en kelvin, tenemos lo siguiente:

 $T(K) = 0,00114R^2 + 2,32R + 29,15$ 

En ambas expresiones la resistencia se mide en Ohmios.

Si aumentamos la temperatura en la cámara donde tenemos la muestra también aumenta el valor de la resistencia de platino.

La medida de dicha temperatura se puede leer directamente en el controlador de temperaturas, el cual se ha calibrado previamente con dos puntos de temperatura fijos conocidos.

#### 2. <u>CONTROLADOR DE TEMPERATURAS OXFORD ITC-503</u>

El controlador de temperaturas nos permite conocer la temperatura a la que está la muestra en cada instante de tiempo mediante uno de sus tres sensores (valor de la resistencia de platino).

Este controlador también nos permite fijar un valor determinado de temperatura mediante un tiempo suficiente para poder realizar las medidas.

Para regular la temperatura este controlador posee una fuente de alimentación que alimenta la resistencia de calefacción del criostato (variable hasta 80W), y que se puede controlar manualmente o de forma automática, que es como se hace en nuestro experimento.

En el caso de que se quiera regular la temperatura de forma automática basta con indicarle la temperatura y el controlador regula la calefacción del termostato hasta alcanzar la temperatura deseada y mantenerla.

La regulación automática de la calefacción se basa en un controlador PID que lleva incorporado, con lo que se puede controlar que el valor deseado se alcance más o menos rápidamente, que oscile más o menos tiempo alrededor del punto deseado, etc..

A continuación vamos a explicar un poco más detalladamente qué es y cómo funciona el controlador PID:

Un PID (Proporcional Integral Derivativo) es un mecanismo de control por realimentación que calcula la desviación o error entre un valor medido y el valor que se quiere obtener, para aplicar una acción correctora que ajuste el proceso. El algoritmo de cálculo del control PID se da en tres parámetros distintos: el *Proporcional*, el *Integra*l, y el *Derivativo*.

- El valor Proporcional determina la reacción del error actual.
- El *Integral* genera una corrección proporcional a la integral del error, esto nos asegura que aplicando un esfuerzo de control suficiente, el error de seguimiento se reduce a cero.
- El *Derivativo* determina la reacción del tiempo en el que el error se produce.

La suma de estas tres acciones es usada para ajustar el proceso a través de un elemento de control como la posición de una válvula de control o la energía suministrada a un calentador, por ejemplo. Ajustando estas tres variables en el algoritmo de control del PID, el controlador puede proveer un control de la temperatura.



Figura 16. Diagrama de bloques de un control PID.

Para el correcto funcionamiento de un controlador PID que regule un proceso o sistema se necesita, al menos:

- 1. Un sensor, que determine el estado del sistema (termómetro).
- 2. Un controlador, que genere la señal que gobierna al actuador.
- 3. Un actuador, que modifique al sistema de manera (resistencia eléctrica).

El funcionamiento es el siguiente:

El sensor proporciona una señal analógica o digital al controlador, la cual representa el *punto actual* en el que se encuentra el proceso o sistema.

El controlador lee una señal externa que representa el valor que se desea alcanzar. Esta señal recibe el nombre de punto de consigna (o punto de referencia), la cual es de la misma naturaleza y tiene el mismo rango de valores que la señal que proporciona el sensor.

El controlador resta la señal de punto actual a la señal de punto de consigna, obteniendo así la señal de error, que determina en cada instante la diferencia que hay entre el valor deseado y el valor medido. La señal de error es utilizada por cada uno de los 3 componentes del controlador PID. Las 3 señales sumadas, componen la señal de salida que el controlador va a utilizar para gobernar al actuador. La señal resultante de la suma de estas tres se llama *variable manipulada* y no se aplica directamente sobre el actuador, sino que debe ser transformada para ser compatible con el actuador utilizado.

Las tres componentes de un controlador PID son: *parte Proporcional* (consiste en el producto entre la señal de error y la constante proporcional como para que hagan que el error en estado estacionario sea casi nulo), *acción Integral* (tiene como propósito disminuir y eliminar el error en estado estacionario, provocado por el modo proporcional) y *acción Derivativa* (se manifiesta cuando hay un cambio en el valor absoluto del error, que es la desviación existente entre el punto de medida y el valor deseado). El peso de la influencia que cada una de estas partes tiene en la suma final, viene dado por la constante proporcional, el tiempo integral y el tiempo derivativo,

respectivamente. Se pretenderá lograr que el bucle de control corrija eficazmente y en el mínimo tiempo posible los efectos de las perturbaciones.

En todo momento se puede ver la temperatura a la que se encuentra la muestra mediante un display que tiene el controlador.

En la siguiente figura se muestra el controlador de temperatura utilizado para nuestro experimento.



Figura 17. Controlador de temperaturas OXFORD ITC 503.

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

# **CAPÍTULO 7 - RESULTADOS OBTENIDOS**

A continuación vamos a analizar los resultados obtenidos de las muestras que mencionamos en el apartado anterior.

En primer lugar comentar que se midieron los valores de corriente frente a tensión para diferentes temperaturas para cada una de las muestras.

Con los datos obtenidos lo primero que se hizo fue obtener la densidad de corriente, que como bien sabemos será la corriente obtenida mediante las medidas entre el área, que era  $2,04x10^7 \text{m}^2$ , con esto ya tenemos la densidad de corriente. Para saber qué mecanismo de conducción es el que se da en este tipo de muestras necesitamos también saber el campo eléctrico, que en este caso lo hallamos con el voltaje, dividiéndolo entre la distancia que hay entre las dos placas del condensador  $(3,14x10^{-8}\text{m})$ . Se indica en unidades del Sistema Internacional porque es como se ha hecho los cálculos posteriormente para las muestras.

Sabiendo estos datos ya podemos representar las gráficas de cada mecanismo de conducción y ver así cuál es el que se da en este tipo de muestras.

Muestra	Espesor (nm)	Temperatura de Deposición (T°)
K4390	31,4	250
K4392	31,4	275
K4391	31,4	300
K4327	40,225	275
K4328	30,265	275
K4329	24,893	275

A continuación vuelvo a presentar aquí la tabla con las muestras que se va a analizar, para ver mejor las muestras a la hora de mostrar los resultados.

Tabla 3. Muestras estudiadas

Lo primero que vamos a hacer, es estudiar distintos mecanismos de conducción para algunas muestras, para comprobar cuál es el que más se ajusta a las muestras estudiadas.

Para esto hemos seleccionado la muestra K4391:

Muestra	Espesor (nm)	Temperatura de Deposición (T°)
K4390	31,4	250
K4392	31,4	275
K4391	31,4	300
K4327	40,225	275
K4328	30,265	275
K4329	24,893	275

Tabla 4. Muestra seleccionada.

# MUESTRA 4391 ASD

## TÚNEL FOWLER-NORDHEIM

En este caso lo que se representa es:

$$\ln\frac{J}{E^2} vs \frac{1}{E}$$



Figura 18. Mecanismo de Fowler-Nordheim para la muestra K4391 ASD temp.

En el eje horizontal representamos 1/E, mientras que en el vertical se representa el ln  $(1/E^2)$ .

### EMISIÓN SCHOTTKY

En este caso lo que representamos es:

 $\ln J vs \sqrt{E}$ 

Y la gráfica que nos queda realizando este cálculo para las diferentes temperaturas y voltajes para este método es la siguiente:



Figura 19. Mecanismo de Emisión Schottky para la muestra K4391 ASD temp.

#### EFECTO POOLE-FRENKEL

En este caso lo que se representa es el ln(J/E) respecto a la raíz del campo eléctrico:

$$\ln\frac{J}{E} \ vs \ \sqrt{E}$$

Aplicando estas fórmulas a los resultados de las mediciones para diferentes voltajes a distintas temperaturas nos queda la siguiente gráfica:



Figura 20. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4391 ASD temp.

Aproximamos a una recta, quitando los voltajes bajos, que son los más irregulares:



Figura 21. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4391 ASD temp aproximando a una recta.

Hacemos lo mismo para las otras dos temperaturas de recocido:

## MUESTRA 4391\_500

#### TÚNEL FOWLER-NORDHEIM



Figura 22. Mecanismo de Fowler-Nordheim para la muestra K4391 500 temp.

## EMISIÓN SCHOTTKY



Figura 23. Mecanismo de Emisión Schottky para la muestra K4391 500 temp.



Figura 24. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4391 500 temp.



Figura 25. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4391 500 temp aproximado a una recta mostrando las pendientes de alguna recta.

Haremos lo mismo para la muestra K4391 con una temperatura de recocido de 650.

# MUESTRA 4391\_650

## TÚNEL FOWLER-NORDHEIM



Figura 26. Mecanismo de Fowler-Nordheim para la muestra K4391 650temp.

## EMISIÓN SCHOTTKY



Figura 27. Mecanismo de Emisión Schottky para la muestra K4391 650temp.



Figura 28. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4391 650temp.



Figura 29. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4391 650 temp aproximando a una recta.

Directamente, podemos ver que cuando tratamos de ajustar la curva I-V al mecanismo de conducción de túnel indirecto, no se ajusta a una recta en la mayoría de los casos.

Respecto a la emisión Schottky, aunque las curvas I-V se ajustan a rectas, el valor de pendiente obtenido ( $\sim 2 \times 10^{-3}$ ) no conduce a valores razonables de la altura de barrera  $\phi_B$ .

El mecanismo de Poole-Frenkel también ajusta las curvas I-V a una recta. Si calculamos las pendientes de las rectas obtenidas por este método, obtenemos lo que se muestras en las siguientes tablas:

#### - <u>VOLTAJES POSITIVOS</u>

	77K	100K	120K	140K	160K	180K	200K	220K	240K	260K
K4391 ASD temp	6,95x10 <sup>-4</sup>	7,76x10 <sup>-4</sup>	9,57x10 <sup>-4</sup>	1,38x10 <sup>-3</sup>	1,823x10 <sup>-3</sup>	1,927x10 <sup>-3</sup>	1,799x10 <sup>-3</sup>	1,441x10 <sup>-3</sup>	1,308x10 <sup>-3</sup>	1,1x10 <sup>-3</sup>
K4391 500 temp	1,725x10 <sup>-3</sup>	1,714x10 <sup>-3</sup>	1,740x10 <sup>-3</sup>	1,72x10 <sup>-3</sup>	1,646x10 <sup>-3</sup>	1,505x10 <sup>-3</sup>	1,406x10 <sup>-3</sup>	1,294x10 <sup>-3</sup>	1,174x10 <sup>-3</sup>	-
K4391 650 temp	2,143x10 <sup>-3</sup>	2,174x10 <sup>-3</sup>	2,174x10 <sup>-3</sup>	2,151x10 <sup>-3</sup>	2,119x10 <sup>-3</sup>	2,08x10 <sup>-3</sup>	$2,032 \times 10^{-3}$	1,982x10 <sup>-3</sup>	1,922x10 <sup>-3</sup>	_

Tabla 5. Pendiente de los voltajes positivos de la muestra K4391para el método de Pool Frenkel.

#### - VOLTAJES NEGATIVOS

	77K	100K	120K	140K	160K	180K	200K	220K	240K	260K
K4391 ASD temp	-5,8x10 <sup>-4</sup>	-5,62x10 <sup>-4</sup>	-6,32x10 <sup>-4</sup>	-7,81x10 <sup>-4</sup>	-8,98x10 <sup>-4</sup>	-9,39x10 <sup>-4</sup>	-9,26x10 <sup>-4</sup>	-8,44x10 <sup>-4</sup>	-7,94x10 <sup>-4</sup>	-7,4x10 <sup>-4</sup>
K4391 500 temp	-1,07x10 <sup>-3</sup>	-1,06x10 <sup>-3</sup>	-1,06x10 <sup>-3</sup>	-1,03x10 <sup>-3</sup>	-9,91x10 <sup>-4</sup>	-9,43x10 <sup>-4</sup>	-8,93x10 <sup>-4</sup>	-8,49x10 <sup>-4</sup>	-7,97x10 <sup>-4</sup>	-
K4391 650 temp	-1,33x10 <sup>-3</sup>	-1,33x10 <sup>-3</sup>	-1,33x10 <sup>-3</sup>	-1,32x10 <sup>-3</sup>	-1,31x10 <sup>-3</sup>	-1,28x10 <sup>-3</sup>	-1,26x10 <sup>-3</sup>	-1,23x10 <sup>-3</sup>	-1,20x10 <sup>-3</sup>	-

Tabla 6. Pendiente de los voltajes negativos de la muestra K4391 para el método de Pool Frenkel.

Si recordamos la ecuación de la corriente característica del mecanismo de conducción Poole-Frenkel:

$$J \propto E \exp\left(\frac{-q\left(\phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon}\right)}{k_B T}\right)$$

La pendiente de nuestras rectas (hemos representado ln(J/E) vs  $E^{1/2}$ ) sería:

$$pendiente = \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{q}{\pi \epsilon}}$$

En la siguiente tabla damos los resultados de  $\varepsilon$  (**permitividad dinámica o permitivada para frecuencias ópticas**) para el mecanismo de Poole-Frenkel calculados con el valor de la pendiente que se ha sacado de las gráficas para cada muestra y temperatura. Se muestran todas las temperaturas y muestras analizadas.

## - <u>VOLTAJES POSITIVOS</u>

	77K	100K	120K	140K	160K	180K	200K	220K	240K	260K	280K	300K
K4391 ASD temp	270	128	58,71	20,64	9,09	6,43	5,97	7,69	7,85	8,8	-	-
K4391 500 temp	43,85	26,33	17,74	13,3	11,15	10,54	9,78	9,54	9,74	-	-	-
K4391 650 temp	28,41	16,36	11,36	85,3	6,73	5,5	4,68	4,05	3,63	-	-	-
K4390 ASD temp	182,7	74,24	52,7	23,76	9,28	4,33	3,62	3,47	4,15	5,2	-	-
K4390 500 temp	199	128	107	85,9	63,8	43	22,9	15,39	11,9	10,2	-	-
K4390 650 temp	-	16,78	-	8,78	6,819	5,59	4,75	4,06	3,67	3,3	3,07	2,866
K4392 ASD temp	135	75	38	14,3	4,846	3,84	3,38	3,46	3,93	16,9	-	-
K4392 500 temp	42,75	26,51	17,32	13,43	11,048	10,65	9,48	10	10,14	10,85	11,5	14,59
K4392 650 temp	-	16,519	11,578	8,89	7,08	5,91	5,086	4,49	4,05	3,77	-	-
K4327 ASD temp	245,7	126,6	41,93	14	7,8	4,759	4,44	4,309	4,36	-	-	-
K4327 600 temp	24,22	13,89	9,54	7,32	5,9	5,128	4,51	4,06	3,72	3,68	3,45	-
K4328 ASD temp	176,5	74,38	45,06	15,6	7,37	4,59	4	3,75	3,63	4,26	4,5	-
K4328 600 temp	23,31	13,86	9,9	7,7	6,3	5,46	4,989	4,626	4,478	5,77	-	-
K4329 600 temp	22,73	13,5	9,6	7,39	6,12	5,54	4,93	4,5	4,36	4,29	4,05	-

Tabla 7. Valor de Epsilon de los voltajes positivos de todas las muestras para el método de Pool Frenkel.

## - VOLTAJES NEGATIVOS

	77K	100K	120K	140K	160K	180K	200K	220K	240K	260K	280K	300K
K4391 ASD temp	388	245	134	64,8	37,49	27,1	22,56	22,44	21,3	20,69	-	-
K4391	113,7	67,8	47,58	36,7	30,77	26,85	24,26	22,19	21,15	-	-	-
K4391	73,13	43,75	30,06	22,38	17,58	14,4	12,16	10,43	9,22	-	-	-
K4390	214,59	121	78,19	45	23,46	13,89	11,44	10,95	11,26	11,79	-	-
K4390 500 temp	160	101	84	69,8	55	42	34,5	29,9	29	28,25	-	-
K4390 650 temp	-	56,63	38	27,87	21,38	17,09	13,63	11,62	10,24	9	8,2	7,64
K4392 ASD temp	181	113	65	35	17,24	11,7	9,5	9,1	9,4	25,2	-	-
K4392	-	56,71	39,47	30,33	25,16	23	21,29	20,83	20,85	21,6	23,9	26,20
K4392 650 temp	77	45,5	31,45	23,14	18,3	14,9	12,33	10,89	9,64	8,74	-	-
K4327 ASD temp	292	148	62,98	33	22	15,8	13,62	12,22	11,93	-	-	-
K4327 600 temp	66,87	39,65	26,6	19,9	15,44	12,88	10,96	9,69	8,6	8	7,32	-
K4328 ASD temp	223,79	127,86	90,89	73,49	22,15	16,26	12,97	11,12	9,93	10,10	10,52	-
K4328 600 temp	66,5	39,65	26,99	20	16	13,279	11,69	-	10,26	11,74	-	-
K4329 600 temp	63,36	36,6	25	18,74	14,86	12,5	10,90	9,78	9,3	-	7,5	-

Tabla 8. Valor de Epsilon de los voltajes negativos de todas las muestras para el método de Pool Frenkel.

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

# CAPÍTULO 8 – ANÁLISIS DE RESULTADOS

Lo primero de todo, podemos comparar el valor de la permitividad dinámica obtenida con los valores teóricos. Sabemos que la permitividad teórica de un material es  $n^2$ , donde *n* es el índice de refracción del material. En el caso del óxido de niobio, sabemos que el índice de refracción del material es de alrededor de 2.3 [9].

Podemos extraer algunas conclusiones de los resultados que hemos obtenido:

- Los valores de la permitividad varían en función de la tensión que apliquemos, según los electrones sean inyectados por un electrodo o por el otro. Esto podría significar que se ha formado una interface diferente en cada uno de los electrodos, lo cual es lógico, ya que los materiales en los electrodos son diferentes (TiN el *back electrode*, y Al el *top electrode*).
- Los valores obtenidos son relativamente distintos del teórico. Esto puede deberse a diferentes causas: lo primero de todo, la estructura real de las capacidades es Al/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiN/p-Si(100)/Al, por lo que existe una capa de silicio entre medias. Además, probablemente se pueden haber formado distintas intercapas en la interface con los electrodos.
- En todos los casos, los valores que más se acercan al teórico, corresponden a las muestras sin recocer y recocidas a temperatura de 650 °C. El valor que más se aleja del teórico corresponde a las muestras recocidas a una temperatura de 500 °C. Esto coincide con medidas previas de capacidad y corriente. En las dos siguientes figuras podemos ver dichas figuras tomadas de [10].





Figura 30. Medidas de capacidad y corriente para diferentes temperaturas de recocido.

Vemos cómo la muestra sometida a un recocido a 500 °C está más dañada, ya que la corriente de fugas se dispara, y el valor de permitividad obtenido es menor, probablemente debido al hecho de que está parcialmente cristalizada.

• El espesor no afecta al mecanismo de conducción, ya que la permitividad obtenida es similar para las muestras K4327, K4328 y K4329, cuya única diferencia es el espesor físico del óxido de niobio.

## **CAPÍTULO 9 – CONCLUSIONES**

En este trabajo nos hemos centrado en el análisis de muestras de *Dióxido de Niobio*  $(Nb_2O_5)$  crecido a partir de la técnica de ALD (Deposición de capas atómicas) como condensador para su utilización en las memorias DRAM, con el objetivo de aumentar la capacidad de almacenamiento de estas memorias.

Se escogió este compuesto por sus posibles características ventajosas, teniendo una alta permitividad dieléctrica, que es lo que necesitamos para aumentar la capacidad de almacenamiento del condensador, concretamente el dióxido de niobio tiene una anchura de GAP de 3.6eV, con un alto índice de refracción (n=2.4) y permitividad de 29 a 200 dependiendo de la fase de cristalización.

El objetivo principal del trabajo fue el estudio de los mecanismos de conducción que presenta este material, y una posible relación con las características eléctricas.

Se midió la característica corriente-tensión (I-V) a diferentes temperaturas, desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta ambiente.

Se intentó ajustar la característica I-V a los mecanismos típicos de conducción en óxidos de alta permitividad, como son el túnel indirecto, la corriente Schottky y la corriente Poole-Frenkel, llegando a la conclusión de que el principal mecanismo de conducción es Poole-Frenkel.

Una vez que se localizó cuál es el principal mecanismo de conducción, se prosiguió comparando el valor teórico y el medido de la permitividad dinámica o permitividad a frecuencias ópticas del material. A partir de aquí, se pudieron extraer algunas conclusiones, como que es posible la existencia de intercapas en las interfaces con los electrodos, que además son distintos. El mecanismo de conducción no se ve afectado por el espesor del aislante, al menos en los espesores utilizados. Parece que la temperatura de recocido a 500 °C es la menos indicada, ya que el valor de la permitividad es el que más se desvía del teórico, y esto ha sido confirmado con otras medidas de capacidad realizadas fuera de este trabajo.

Como continuación a este trabajo, podría llevarse a cabo un estudio más detallado de las relaciones existentes entre las medidas de corriente que aquí se han realizado y las medidas de capacidad, para intentar extraer similitudes entre los valores de permitividad medidos a través de medidas de capacidad y las corrientes de fugas.

Dieléctricos de alta k en memorias DRAM

# CAPÍTULO 10 - ANEXO

A continuación se observa el resto de las muestras analizadas para el efecto Poole Frenkel, ya que hemos visto que es el método de conducción que se da en este tipo de muestras.

## MUESTRA 4390 ASD



Figura 30. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4390 ASD temp.



Figura 31. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4390 ASD temp aproximando a una recta.

# MUESTRA 4390\_500



Figura 32. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4390 500temp.



Figura 33. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4390 500 temp aproximando a una recta.

# MUESTRA 4390\_650



Figura 34. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4390 650 temp.



Figura 35. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4390 650 temp aproximando a una recta.
### MUESTRA 4392 ASD



Figura 36. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4392 ASD temp.



Figura 37. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4392 ASD temp aproximando a una recta.

### MUESTRA 4392\_500



Figura 38. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4392 500 temp.



Figura 39. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4392 500 temp aproximando a una recta.

## MUESTRA 4392\_650



Figura 40. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4392 650 temp.



Figura 41. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4392 650 temp aproximando a una recta.

### MUESTRA 4327 ASD



Figura 42. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4327 ASD temp.



*Figura 43. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4327 ASD temp aproximando a una recta.* 

## MUESTRA 4327\_600



Figura 44. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4327 600 temp.



Figura 45. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4327 600 temp aproximando a una recta.

### MUESTRA 4328 ASD



Figura 46. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4328 ASD temp.



*Figura 47. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4328 ASD temp aproximando a una recta.* 

## MUESTRA 4328\_650



Figura 48. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4328 600 temp.



Figura 49. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4328 600 temp aproximando a una recta.

### MUESTRA 4329 ASD

Sólo tiene dos muestras

## MUESTRA 4329\_600



Figura 50. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4329 600temp.



Figura 51. Efecto Poole-Frenkel para la muestra K4329 600 temp aproximando a una recta.

# CAPÍTULO 11 – BIBLIOGRAFÍA

**[1] Timothee Blanquart, Jaakko Niinistö, Mikko Heikkilä, Timo Sajavaara, Kaupo Kukli, Esa Puukilainen, Chongying Xu, William Hunks, Mikko Ritala and Markku Leskelä.** Evaluation and Comparison of Novel Precursors for Atomic Layer Deposition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films. Chemistry of materials, *2012 American Chemical Society.* 

[2] J.A. Kittl, K. Opsomer, M. Popovici, N. Menou, B. Kaczer, X.P. Wang, C. Adelmann, M.A. Pawlak, K. Tomida, A. Rothschild, B. Govoreanu, R. Degraeve, M. Schaekers, M. Zahid, A. Delabie, J. Meersschaut, W. Polspoel, S. Clima, G. Pourtois, W. Knaepen, C. Detavernier, V. V. Afanas, T. Blomberg, D. Pierreux, J. Swerts, P. Fischer, J. W. Maes, D. Manger, W. Vandervorst, T. Conard, A. Franquet, P. Favia, H. Bender, B. Brijs, S. Van Elshocht, M. Jurczak, J. Van Houdt, D.J. Wouters. High-k dielectrics for future generation memory devices. *Microelectronic Engineering 86 (2009) 1789-1795.* 

**[3] B. L. Yang, P. T. Lai, H. Wong**. Conduction mechanisms in MOS gate dielectric films. *Department of Electrical an Electronic Engineering, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong. Microelectronics Realiability* 44 (2004) 709-718.

**[4] Mikko Ritala and Markku Leskelä.** Atomic layer epitaxy – a valuable tool for nanotechnology?. *Department of Chemistry, University of Helsinky, PO Box 55, FIN-00014 Helsinki, Finland. Nanotechnolog 10 (1999) 19-24. Printed in the UK. PII:S0957-4484(99)99021-9.* 

**[5] Alfonso Gómez Bravo.** Caracterización de dieléctricos de alta permitividad para su aplicación en tecnologías nanométricas. *Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, 2011.* 

**[6] Héctor García García.** Programación HP-VEE para laboratorio de caracterización de dieléctricos y semiconductores. *Trabajo fin de carrera. Licenciatura en Físicas. Universidad de Valladolid. 2002.* 

**[7]** A.Gómez, H. Castán, H. García, S. Dueñas and L. Bailón. Electrical characterization of high-*k* based metal-insulator-semiconductor structures with negative resistance effect when using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nanolaminated films deposited on *p*-Si. Departamento de Electricidad y Electrónica, ETSI Telecomunicación, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain, 2011.

[8] H. García, H. Castán, A. Gómez, S. Dueñas and L. Bailón. K. Kukli, M. Kariniemi, M. Kemell, J. Niinistö, M. Ritala and M. Leskelä. Influence of precursor chemistry and growth temperatura on the electrical properties of SrTiO<sub>3</sub>-based metal-insulator-metal capacitors grown by atomic layer deposition. *Departamento de Electricidad y Electrónica, E.T.S.I. Telecomunicación, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Department of Chemistry, University of Helsinky, P.O. Box 55, FIN-00014 Helsinky, Finland, 2011.* 

**[9] Lai F, Li M, Chen K, Wang H, Song Y and Jiang Y.** Substrate temperature effect on the refractive index and a two-step film method to detect small inhomogeneities in optical films, *Revista: Applied Optics, volumen: 44, páginas: 6181-6185, año 2005.* 

**[10] H García, H Castán, E Perez, S Dueñas, L Bailón, T Blanquart, J Niinistö, K Kukli, M Ritala and M Leskelä**, Influence of growth and annealing temperatures on the electrical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based MIM capacitors, *Semiconductor Science and Technology, 2011.*