

## Fabricación y caracterización de películas transparentes y conductoras utilizadas como contactos en estructuras MIM con películas SRO-LPCVD y SRO-HFCVD sobre sustrato de cuarzo

### Manufacture and characterization of transparent and conductive films used as contacts in MIM structures with SRO-LPCVD and SRO-HFCVD films on quartz substrate

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, Haydee Patricia†\*, LUNA-LÓPEZ, José Alberto, MORALES-CAPORAL, Roberto, y LÁZARO-ARVIZU, Yajaira Guadalupe

*Instituto Tecnológico de Apizaco, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica Carretera Apizaco-Tzompantepec, esquina con Av. Instituto Tecnológico S/N C.P. 90300. Conurbado Apizaco-Tzompantepec, Tlaxcala, México*  
*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP), Av. San Claudio y 14 sur, Edificios IC5 y IC6, C.U., Col. San Manuel, Puebla, Pue. 72570, México.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: Haydee Patricia, Martínez-Hernández / ORC ID: 0000-0001-8863-4689, CVU CONACYT ID: 353253

ID 1<sup>er</sup> Coautor: José Alberto, Luna-López / ORC ID: 0000-0002-7647-3184, CVU CONACYT ID: 200808

ID 2<sup>do</sup> Coautor: Roberto, Morales-Caporal / ORC ID: 0000-0002-6115-0454, CVU CONACYT ID: 93093

ID 3<sup>er</sup> Coautor: Yajaira Guadalupe, Lázaro-Arvizu / ORC ID: 0000-0003-2621-9409, CVU CONACYT ID: 633264

DOI: 10.35429/JCPE.2020.22.7.12.17

Recibido 15 de Enero, 2020; Aceptado 30 de Junio, 2020

#### Resumen

Este trabajo presenta el proceso de fabricación y caracterización de dos tipos de películas de óxido conductor transparente (TCO), como contactos. Óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) depositado con la técnica Sputtering y óxido de indio dopado con estaño (ITO) utilizando la técnica de pulverización de pirólisis, estas películas transparentes y conductoras fueron depositadas como contactos en películas de Óxido de Silicio Rico en Silicio (SRO) la cual se depositó por dos sistemas de deposición química de vapor por baja presión (LPCVD) y por filamento caliente (HFCVD) sobre sustratos de cuarzo con película de polisilicio como contacto de metal; con el objetivo de construir dos estructuras Metal-Aislante-Metal (MIM) una con película SRO-LPCVD y otra SRO-HFCVD destacando así las características eléctricas de estas estructuras. Los precursores utilizados para el sistema LPCVD son silano (SiH<sub>4</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y para el sistema HFCVD los precursores gaseosos se obtienen de una fuente de cuarzo sólido despojado con hidrógeno atómico. Presentamos resultados de las caracterizaciones ópticas de las películas TCO's y SRO, el band gap obtenido por Tauc para calcular el tamaño del nanocrystal en películas-SRO, causantes de puntos luminosos. Y curvas I-V de las estructuras MIM con resultados interesantes.

AZO, ITO, SRO, TCO

#### Abstract

This work presents the manufacturing and characterization process of two types of transparent conductive oxide (TCO) films, as contacts. Aluminum doped zinc oxide (AZO) deposited with the Sputtering technique and tin doped indium oxide (ITO) using the pyrolysis spray technique, these transparent and conductive films were deposited as contacts on a film of silicon-rich oxide (SRO) which was deposited by two systems of chemical vapor deposition by low-pressure (LPCVD) and by hot-filament (HFCVD) on quartz substrates with polysilicon film as metal contact, with the object of building two Metal-Insulating-Metal (MIM) structures, one with SRO-LPCVD film and another SRO-HFCVD thus highlighting the electrical characteristics of these structures. The precursors used for the LPCVD system are silane (SiH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and for the HFCVD system the gaseous precursors are obtained from a solid quartz source stripped with atomic hydrogen. First, we present results of the optical characterizations of the TCO's and SRO films, the band gap obtained by Tauc to calculate the size of the nanocrystal in SRO-films, causing light spots. And I-V curves of MIM structures with interesting results.

AZO, ITO, SRO, TCO

**Citación:** MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, Haydee Patricia, LUNA-LÓPEZ, José Alberto, MORALES-CAPORAL, Roberto, y LÁZARO-ARVIZU, Yajaira Guadalupe. Fabricación y caracterización de películas transparentes y conductoras utilizadas como contactos en estructuras MIM con películas SRO-LPCVD y SRO-HFCVD sobre sustrato de cuarzo. Revista de Energía Química y Física. 2020. 7-22:12-17.

\* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: haydee.mh@apizaco.tecnm.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor

## Introducción

Como se sabe, la tecnología de procesamiento del silicio ha sido la más desarrollada y comparativamente barata. Por lo que el desarrollo de una tecnología optoelectrónica para la fabricación de dispositivos ópticos en base a la tecnología del silicio es muy importante porque permite, de manera directa, la integración de dispositivos optoelectrónicos y micro-circuitería en Silicio.

A partir de que DiMaria [1] observó electroluminiscencia en el óxido de Silicio Rico en Silicio (SRO) y Leight Caham [2] obtuvo emisión visible de silicio poroso, se vio la necesidad de manufacturar dispositivos optoelectrónicos basados en silicio. No obstante, actualmente aún no se tiene un sensor óptico de alta eficiencia.

La metodología que se está utilizando para integrar estos dispositivos optoelectrónicos basados en la tecnología Metal Óxido Semiconductor (MOS), es la utilización de materiales como son los oxinitruros de silicio (SiON) y el óxido de silicio fuera de estequiometría, también llamado óxido de silicio rico en silicio (SRO), debido a que presentan excelente respuesta de fotoluminiscencia a temperatura ambiente [3].

El SRO es un material formado por una matriz de dióxido de silicio con exceso de silicio. La fórmula  $\text{SiO}_2$  ya no es válida y en su lugar se usa  $\text{SiO}_x$  donde el valor de  $x$  depende del contenido de oxígeno y está delimitado entre 0 y 2; si  $x=2$  se tiene dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y si  $x=0$  se tiene silicio policristalino mientras que si  $x$  se encuentra entre 0 y 2 se tiene óxido de silicio fuera de estequiometría [4].

Las técnicas de depósito utilizadas para la obtención de estas películas son: PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [3], HFCVD (Low-Pressure Chemical Hot-Filament) [5], además de sol-gel [6], implante de silicón en  $\text{SiO}_2$  [7], y sputtering [6]. Los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés) han sido utilizados como electrodo en varias aplicaciones como diodos emisores de luz orgánicos y celdas solares, entre otros [8].

Existen diversos TCOs entre ellas se encuentran las películas de ITO (Indium Tin Oxide) [9,11], FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) [10,11], AZO (Aluminium-doped Zinc Oxide) [9-11] IZO (Zinc-doped Indium Oxide) [10,11] entre otros. Ahora bien, los TCOs están formados por una parte no-metal, B, que es oxígeno y la otra parte por metales o combinación de metales, A, dando lugar a semiconductores compuestos,  $\text{AyBz}$ , con diferentes propiedades opto-eléctricas. Estas propiedades opto-eléctricas pueden modificarse con el dopado,  $\text{AyBz:D}$  ( $D$ =dopante), con metales, metaloides o no-metales.

La conductividad es una de estas propiedades opto-eléctricas y puede ser de tipo n y tipo p. Sin embargo, la mayoría de los TCOs presentan una conductividad tipo n y solo unos pocos presentan conductividad tipo p [11].

El depósito de películas de óxidos conductores transparentes (TCO) puede lograrse a través de diversas técnicas como Rocío Piroclítico [12], Depósito Químico en Fase Vapor (CVD) [3], Evaporación en Vacío [5], Depósito por Láser Pulsado (PLD) y Sputtering incluyendo DC, RF y Magnetron Sputtering [6-11].

## Objetivo

Fabricar y caracterizar películas de óxido de zinc dopado con aluminio, óxido de indio dopado con estaño y óxido de silicio rico en silicio sobre sustrato de cuarzo con películas de polisilicio para construir dos estructuras Metal-Aislante-Metal.

## Desarrollo y metodología

El Cuarzo (Q) es limpiado con Tricloroetileno, acetona y agua desionizada [3-6], posteriormente se deposita el polisilicio a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura durante 20 minutos, la fosfina requiere de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos, redifundiendo 30 minutos y por último una remoción de vidrio de fósforo con una solución 7:1 de  $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$  y 3 enjuagues en  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada. Es entonces cuando las películas de SRO fueron depositadas por medio de dos técnicas sobre estos sustratos:

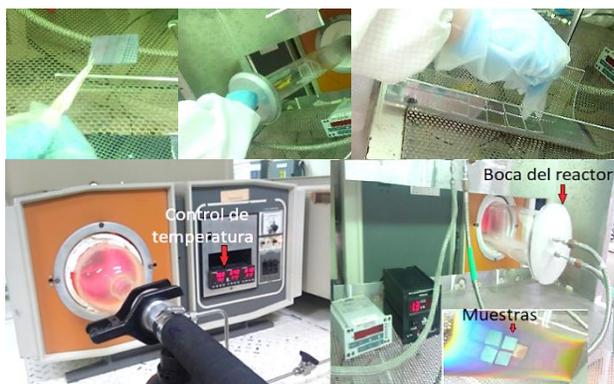


Figura 1 Reactor LPCVD de paredes calientes del INAOE

Hablaremos primero del reactor LPCVD mostrado en la Figura 1, de pared caliente [3], en donde el exceso de Silicio fue controlado por la relación de presión parcial  $R_0 = P(N_2O)/P(SiH_4)$  del óxido nitroso ( $N_2O$ ) y 5% Silano ( $SiH_4$ ) en Nitrógeno ( $N_2$ ) como gases reactivos y las razones de depósito que fueron usadas son  $R_0=10 \Rightarrow SRO_{10}$ ,  $R_0=25 \Rightarrow SRO_{25}$ . Al final se realizó un tratamiento térmico de  $1100^\circ C$  durante 3 hora en ambiente de  $N_2$ .

Continuando con estas películas SRO, se coloca el contacto superior de AZO, para este procedimiento se utilizó la técnica Sputtering con el equipo PECVD Cluster System Tool, MVSystem, Inc. a  $150^\circ C$  de temperatura. Una vez depositado el AZO, para formar los contactos fue necesario aplicar la fotolitografía y grabar en húmedo las calles y formar los dispositivos de AZO con solución de ácido clorhídrico (HCl) y el SRO con **ácido** fluorhídrico (HF). Obteniendo estructuras MIM como se muestran en la Figura 2.

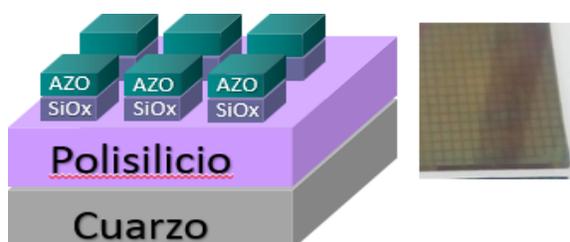


Figura 2 Estructura MIM con película SRO-LPCVD

Para el sistema HFCVD mostrado en la Figura 3, el cual utiliza flujo de hidrógeno molecular ( $H_2$ ).

Para nuestro trabajo de 25 y 100 sccm, el cual se disocia a  $2000^\circ C$  en 11 filamentos de tungsteno energizados, por lo que cambia a hidrógeno atómico altamente reactivo, decapando las fuentes de cuarzo colocadas abajo de los filamentos incandescentes, obteniendo de esta manera los precursores volátiles que se depositan y adsorben en la superficie del sustrato de silicio caliente formando películas  $SRO_{25}$  y  $SRO_{100}$ . Posteriormente, fueron tratadas térmicamente a  $1100^\circ C$  durante 60 minutos en un ambiente de  $N_2$ .



Figura 3 Reactor HFCVD vertical de la BUAP

Continuando con los contactos superiores se eligió el ITO depositado con aerosol pirolisis y una plantilla, mediante un nebulizador a  $450^\circ C$  de temperatura. La solución de ITO fue preparada en una base de metanol conteniendo cloruro de indio  $InCl_3$  (Aldrich 99.9) y cloruro de estaño pentahidratado  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (Aldrich 98) al 8% y la molaridad usada para el indio fue de 0.2M. La estructura MIM con películas SRO-HFCVD se muestra en la Figura 4.

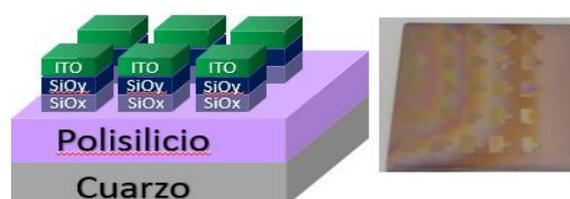


Figura 4 Estructura MIM con película SRO-HFVD

Las caracterizaciones ópticas de las películas SRO, AZO e ITO reportadas en este trabajo son Elipsometría y Transmitancia, además de una caracterización eléctrica de curvas de Corriente-Voltaje I-V de las estructuras MIM. Los equipos empleados son: Elipsometro Gaertner modelo L117 para obtener el grosor ( $th$ ) y el índice de refracción ( $n$ ), tales parámetros se muestran en Tabla 1.

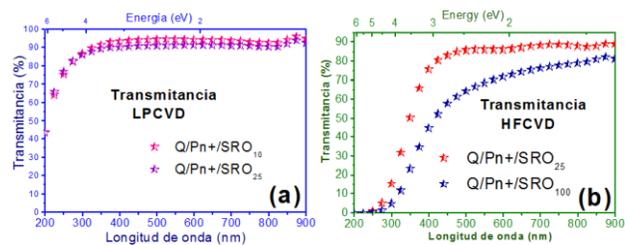
Los Espectros de transmisión y absorción de las películas SRO fueron obtenidos mediante el uso del equipo UV-vis, modelo Perkin Elmer Lambda 3b desde 200 hasta 900 nm. Para la caracterización eléctrica de las estructuras MIM se obtuvieron curvas (I-V) con una fuente Keithley modelo 2400 controlada por computadora vía GPIB mediante un programa de LabVIEW®.

Sistema	SRO (R <sub>0</sub> )	Muestra	Índice de refracción (n)	Espesor de películas		
				SRO (nm)	AZO (nm)	ITO (nm)
LPCVD	10	SRO <sub>10</sub>	1.72±0.012	76.3	55	45
	25	SRO <sub>25</sub>	1.57±0.032	90.3		
HFCVD	25	SRO <sub>25</sub>	1.3±0.04	296.3	55	45
	100	SRO <sub>100</sub>	1.02±0.08	283.5		

**Tabla 1** Espesores de las películas SRO, AZO e ITO e índice de refracción de las películas SRO

## Resultados

En la Tabla 1 se muestran los espesores y el índice de refracción de las películas SRO, además de los espesores de las películas AZO e ITO. Se exhibe que las películas SRO-LPCVD son más delgadas y uniformes en el depósito que las películas SRO-HFCVD.



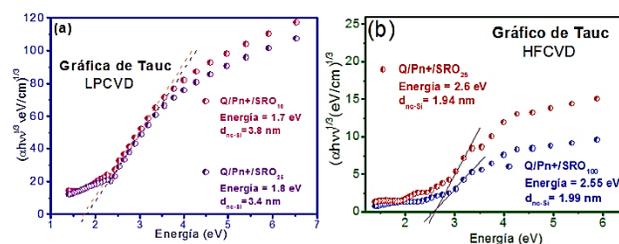
**Figura 5** Transmitancia de las películas (a) SRO-LPCVD y en (b) SRO-HFCVD

Ahora bien, la transmitancia mayor que el 85% y un corrimiento más uniforme hacia longitudes de onda menores se observa nuevamente en las películas SRO-LPCVD, no obstante, las películas SRO-HFCVD presentan una transmitancia del 70% con un corrimiento menor en las longitudes de onda, esto se debe a que es más gruesa y menos transparente, se puede observar en la Figura 5. Así mismo, la energía de los bordes de absorción de las películas SRO-LPCVD incrementan sustancialmente, aumentando así el ancho de banda de energía de las estructuras, lo cual se relaciona con el cambio de fase en el arreglo atómico de la estructura del material cuando evoluciona de la fase amorfa a la cristalina.

Dado que estas películas presentan características de nanopartículas de silicio cristalinas (nps-Si-c) y amorfas (nps-Si-a). Se utilizó la gráfica del Coeficiente de Absorción, y mediante la ecuación (1) de Tauc [5], se obtuvo un estimado de la banda de energía óptica de las películas como se muestra en la Figura 6.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C_1 (h\nu - E_{g_{opt}}) \quad (1)$$

Donde  $E_{g_{opt}}$ , es la banda de energía óptica para una transición en la película,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $C_1$  es una constante de proporcionalidad ( $C_1 \approx 1$ ) [5],  $\nu$  es la frecuencia de la transición y  $n$  caracteriza la naturaleza del tipo de transición. Para nuestro estudio  $n=3$  (transición prohibida indirecta) [5].



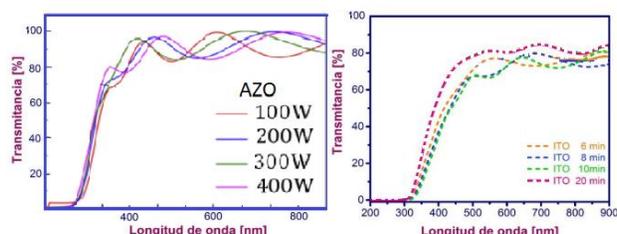
**Figura 6** Gráfico de Tauc considerando absorción indirecta y  $n = 3$ . a) SRO-LPCVD and b) SRO-HFCVD

Note que los espectros de las películas presentan pendientes diferentes con lo que se observa un  $E_{g_{opt}}$ , de 1.7 y 1.8 eV para las películas SRO-LPCVD y de 2.55 y 2.6 eV para las películas SRO-HFCVD; por lo que el cálculo del tamaño del diámetro del nanocrystal se realiza con la ecuación (2).

$$E_{g_{opt}} = \left( 1.12 + \frac{3.73}{d^{1.39}} \right) \quad (2)$$

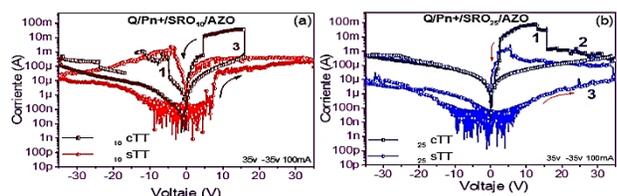
Siendo  $d$  el diámetro del nc-Si; observando así que el tamaño del nc-Si es de 3.8 y 3.4 nm siendo mayor al diámetro del nc-Si de las películas SRO-HFCVD que se obtuvo de 1.94 y 1.99 nm. Observado en la Figura 6. Otro punto por resaltar son la transmitancia de los TCOs (películas de óxido conductor transparente), que para el desarrollo de este trabajo son el Óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y óxido de indio dopado con estaño (ITO), utilizadas para la fabricación de las estructuras MIM.

El AZO para la estructura MIM con películas SRO-LPCVD y el ITO para la estructura MIM con películas SRO-HFCVD. Ambas Transmitancias son observadas en la Figura 7.



**Figura 7** Transmitancia de las películas (a) ITO y en (b) AZO

La banda prohibida es otra propiedad importante de los TCOs porque determina su transparencia en la región visible del espectro electromagnético, como se puede ver en la Figura 7. Estos TCOs, tienen un porcentaje de transmitancia en la región visible mayor al 80 %, lo que ocasiona una banda prohibida mayor a 3.0 eV [11], por lo que puede suponerse que son de banda directa [11] y tienen un porcentaje de transmitancia alto dentro de la región visible del espectro electromagnético [13]. Por último, observamos en las Figuras 8 y 9, las curvas I-V de las estructuras MIM, con cuatro secuencias de polarización, el primer barrido de 0 a 35v, después de 35 a 0 v, posteriormente de 0 a -35 v y por último de -35 a 0 volts.

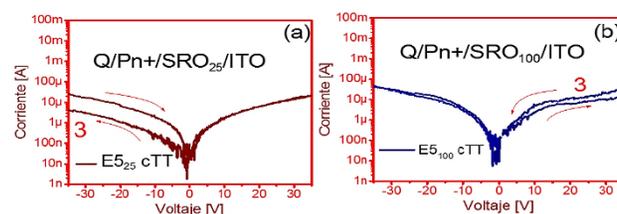


**Figura 8** Curvas I-V de la Estructura MIM con películas a) SRO<sub>10</sub> -LPCVD y b) SRO<sub>25</sub>-LPCVD

El comportamiento que mostraron estas estructuras MIM, nuevamente se observó diferente para cada una; es decir, en las estructuras fabricadas con películas SRO-LPCVD se observan las curvas I-V en la Figura 8 de dos películas SRO<sub>10</sub> y SRO<sub>25</sub> con y sin tratamiento térmico. Las cuales muestran con el Número 1 la brecha de bloqueo Coulombico, es decir, presenta aumentos y caídas rápidas de la corriente; con el Número 2 se identifica con el nombre de región de resistencia diferencial negativa (RDN) es decir, presenta es una serie de brinco de corriente muy pequeños cercanos entre sí, llamado switcheo resistivo, pues según Wang, Y. *et al.*, [41] y con el Número 3 se muestra el efecto de la primera medición en la cual presenta mayor resistencia al flujo de corriente, mientras que el camino de regreso no es el mismo, es ahí donde se forma una histéresis por lo que a este comportamiento se le conoce como atrapamiento de carga [14].

Este comportamiento se observa en todas las estructuras, pero es notado mayormente en las estructuras con películas que han sido tratadas térmicamente.

Mientras que en las curvas I-V de las estructuras MIM fabricadas con películas SRO-HFCVD, sólo se observa el Número 3 este comportamiento se debe a la formación y anulación de caminos conductivos en el material, [14]. Con esto se puede indicar que la heterounión atrapa muy poca carga cuando el mínimo de la corriente se desplaza a la región de voltaje positivo al aplicar un voltaje positivo alto (> 30V) y libera mínimamente carga cuando el mínimo se encuentra cerca de 0 V al aplicar un voltaje negativo alto (< -25 V). Señalando que la magnitud del desplazamiento del mínimo de la corriente depende de la magnitud del voltaje positivo o negativo aplicado como se puede apreciar en la Figura 9.



**Figura 9** Curvas I-V de la Estructura MIM con películas a) SRO<sub>25</sub> -HFCVD y b) SRO<sub>100</sub>-HFCVD

## Conclusiones

El reporte de este trabajo abarco las excelentes características de transmitancia tanto de los TCOs como de las películas de SRO-LPCVD y SRO-HFCVD para la fabricación de las estructuras MIM sobre sustratos de cuarzo, se calculó el tamaño del nc-Si, peculiaridad de estas películas SRO y también se mostró la buena respuestas de las curvas I-V, como son atrapamiento de carga, creación y aniquilación de caminos conductivos que son características de las estructuras que pueden ser utilizadas como dispositivos electroluminiscentes o fotoconductores.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente soportado por CONACyT-CB-255062, PROFOCIE 2019, VIEP-LULJ-EXC-2019 y el INAOE. Los autores agradecen a CIDS.

## Referencias

- [1] D. J. DiMaria, et al., (1983). “Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 10, pp. 5801–5827.
- [2] Canham, L.T. (1990). “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers” *Appl. Phys. Lett.* 57 (10) 1046.
- [3] Aceves-Mijares, M. *et al.*, Composition and emission characterization and computational simulation of silicon rich oxide films obtained by LPCVD. *Surf. Interface Anal.* 46, 216–223 (2014).
- [4] Iwayama, et al., Enhanced luminescence from encapsulated silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> with rapid thermal anneal. *Vacuum* 81, 179–185 (2006).
- [5] A. Benítez-Lara, et al., (2015). Silicon rich oxide powders by HWCVD: Its optical and morphological properties. *Advanced Powder Technology*, 26, 163–168
- [6] Sheng-WenFu, et al., (2016). Enhancing crystallization of silicon nanocrystal embedded in silicon-rich oxide by ion beam-assisted sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 1-4.
- [7] Flores Gracia, F. *et al.*, (2005). Photoluminescence and cathodoluminescence characteristics of SiO<sub>2</sub> and SRO films implanted with Si. *Superficies y vacío*.
- [8] Semiconductor nanocrystals for thin film solar cells. (2015). 18, 7-13.
- [9] Cao, W., et al., Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review. *J. Photonics Energy* 4, 040990 (2014).
- [10] Chen, J. *et al.* Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature. *Appl. Surf. Sci.* 317, 1000–1003 (2014).
- [11] Handbook of Transparent Conductors. (Springer, 2010). doi:10.1007/978-1-4419-1638-9
- [12] Shinde, S. S., Shinde, P. S., Bhosale, C. H. & Rajpure, K. Y. Optoelectronic properties of sprayed transparent and conducting indium doped zinc oxide thin films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41, 105109 (2008).
- [13] Review of TCO Thin Films. (2008).
- [14] J. Alberto Luna López, et al., “Efecto de la Carga Atrapada obtenida mediante Inducción de Alto Voltaje en la Fotocorriente del Dispositivo Al/SRO/Si”, publicado en las Memorias del Congreso de Ingeniería Eléctrica CIE2003, Pag. 177-180, CINVESTAV, 3 al 5 de Septiembre del 2003.