

---

IPICYT

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Fabricación de dispositivos flexibles MOS  
a base de  $ZrO_2$**

Tesis que presenta:

**Sara Guadalupe Chávez Veloz**

Para obtener el grado de:

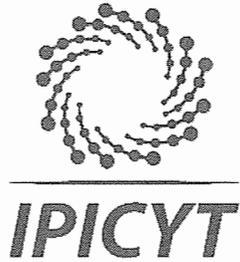
**Maestría en Nanociencias y Materiales**

Directores de Tesis:

Dr. Armando Encinas Oropesa

Dr. Angel Gabriel Rodríguez Vázquez

San Luis Potosí, S.L.P. Agosto de 2019



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Fabricación de dispositivos flexibles MOS a base de  $ZrO_2$*** " presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Sara Guadalupe Chávez Veloz** y aprobada el **quince de agosto de dos mil diecinueve** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Codirector de la tesis

**Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez**  
Codirector de la tesis

**Dr. José Luis Rodríguez López**  
Miembro del Comité Tutorial

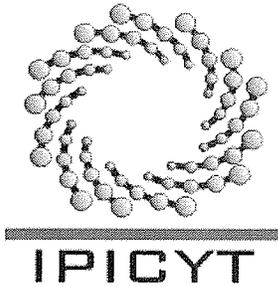
**Dr. Román López Sandoval**  
Miembro del Comité Tutorial



## Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Armando Encinas Oropesa. Y en los laboratorios del Centro de Aplicación de la Radiación Infrarroja, Energías Alternativas y Materiales (CARIEM), bajo la dirección del Dr. Angel Gabriel Rodríguez Vázquez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. **634279**) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 051 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 15 días del mes de agosto del año 2019, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Román López Sandoval</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Rodríguez López</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UASLP</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Sara Guadalupe Chávez Veloz**

sobre la Tesis intitulada:

*Fabricación de dispositivos flexibles MOS a base de  $ZrO_2$*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
**Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez (UASLP)**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 12:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 15 días del mes de agosto de 2019.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



# Dedicatoria

A mis padres, por ser mi máxima fortaleza y razón de vida, por su apoyo incondicional en cada paso y más aún en los momentos difíciles, por darme todo cuanto pudieron y enseñarme lo importante de ir por mi cuenta cuando es necesario o la mejor alternativa. Por apoyar mis decisiones y ser sin duda alguna mi mejor ejemplo. Gracias por tanto papas, gracias por mi vida, por tanta enseñanza, muchas gracias por hacerme feliz. Los amo para siempre.

A mis hermanos, por ser por mucho las personas más hermosas y fastidiosas que alegran mis días. María, gracias por tantas largas platicas, por ser mi confidente y ser un motivo alegre y divertido para luchar cada día. Diego, gracias por ser mi complemento, por tu inteligencia y por con pocas palabras ayudarme a entender lo fácil que a veces es vivir, gracias por ser un gran motivo para ser mejor a cada instante. Ustedes son y serán fundamentales en mi vida. Los amo.

A Sebastián, la vida me regalo una razón más para ser mejor cada día y me la dio en forma del mejor sobrino del mundo. Cada día haces de mi vida algo mejor, sin darte cuenta o sin planear nada me robas las sonrisas más sinceras y me haces plenamente feliz. Te amo hermoso.

# Agradecimientos

Mis agradecimientos más sinceros a mis asesores. Primeramente al Dr. Angel Gabriel Rodríguez Vázquez, por siempre abrirme las puertas en su grupo de trabajo, por la oportunidad que me ha dado para desarrollar junto con él los diversos proyectos de investigación, principalmente este; por todas las enseñanzas, su apoyo y la confianza. Y al Dr. Armando Encinas Oropesa, mi asesor interno, por abrirme las puertas de su grupo de trabajo y siempre apoyarme a lo largo de este poco más de un año; por sus asesorías, correcciones y siempre brindarme sus consejos sobre el proyecto, y finalmente por toda la enseñanza durante este tiempo.

A mis sinodales los doctores Román López Sandoval y José Luis Rodríguez López por acceder a ser parte de mi comité de evaluación de tesis, la revisión de la misma, sus comentarios, apoyo y disposición.

A IPICYT y a LINAN, por brindarme todo lo necesario para el desarrollo de ésta tesis, en especial a la M.C. Ana Iris Peña Maldonado. E igualmente a CIACYT, por facilitarme todas las herramientas para concluir con éxito este trabajo.

A mis compañeros del grupo de trabajo: Dany, Selene, Jorge, Yeni, Víctor, Fernando, Kevin y en especial a Fernanda, gracias por siempre guiarme.

A todos los compañeros de CIACYT que me ayudaron con diversos equipos y materiales durante mi estancia para el desarrollo de este proyecto. Roberto, Enrique, Patty, Dr. Damián, Juancho, Dr. John, Dr. Edgar, Dra. Harumi, y los que se me está olvidando, gracias a todos.

A mi familia. Mis padres, Alfredo y Lourdes, y a mis hermanos, Diego y María, por todo cuanto han hecho desde siempre por mí, sin ustedes todo esto sería mucho más difícil. Y Sebastián, mi hermoso sobrino, porque viniste a cambiar para bien todo en mi vida, gracias por hacer de nuestro mundo algo mejor.

# Índice General

Acta de examen .....	iv
Dedicatoria .....	v
Agradecimientos .....	vi
Índice General .....	vii
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tablas .....	xiii
RESUMEN .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
Introducción.....	1
Marco teórico. ....	3
1.1 Capacitores. ....	3
1.1.2 Capacitores MOS.....	6
1.1.2.1 Estructura. ....	6
1.1.2.2 Condiciones de operación de la estructura MOS.....	7
1.2 Materiales. ....	9
1.2.1 METAL: aleación de metales (Hastelloy C-276®). ....	9
1.2.2 Óxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> ). ....	9
1.2.3 SEMICONDUCTOR: silicio tipo p. ....	10
1.2.3.1 Semiconductores intrínsecos.....	10
1.2.3.2 Semiconductores extrínsecos.....	10
Capítulo 2. ....	12
Fundamento teórico de técnicas de crecimiento y caracterización.....	12
2.1 Técnicas de crecimiento.....	12
2.1.1 Spin-Coating.....	12
2.1.2 Sputtering.....	15
2.1.2.1 Sistema sputtering. ....	15
2.2 Técnicas de Caracterización. ....	16
2.2.1 Espectroscopia Raman.....	17
2.2.1.1 Dispersión.....	18
2.2.2 Difracción de Rayos X.....	20
2.2.2.1 Generación de Rayos X.....	21

2.2.3 Elipsometría Espectroscópica.....	24
2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	27
2.2.4.1 Análisis Elemental EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). ....	29
2.3 Técnicas de caracterización eléctrica.....	32
2.3.1 Espectroscopia de Impedancia. ....	32
Capítulo 3. ....	35
Metodología experimental. ....	35
3.1 Síntesis de ZrO <sub>2</sub> . ....	35
3.1.1 Síntesis de películas delgadas de ZrO <sub>2</sub> con spin coating. ....	35
3.2 Síntesis de películas delgadas de Silicio tipo p mediante pulverización catódica (Sputtering). ....	39
3.3 Depósito de contactos. ....	39
3.3.1 Plata/grafito.....	39
3.3.2 Plata/níquel. ....	40
3.4 Pruebas de flexibilidad.....	42
Capítulo 4. ....	43
Análisis y discusión de resultados. ....	43
4.1 Caracterización estructural, morfológica y elemental de ZrO <sub>2</sub> y p-Si. ....	44
4.1.1 Espectroscopia Raman.....	44
4.1.1.1 Espectroscopia Raman para ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy. ....	44
4.1.1.2 Espectroscopia Raman para p-Si/ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy.....	46
4.1.2 Difracción de Rayos X.....	47
4.1.2.1 Difracción de Rayos X para ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy. ....	48
4.1.2.2 Difracción de Rayos X para p-Si/ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy.....	49
4.1.3 Elipsometría Espectroscópica.....	50
4.1.3.1 Elipsometría Espectroscópica para ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy. ....	50
4.1.3.2 Elipsometría Espectroscópica para p-Si/ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy.....	53
4.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	54
4.1.4.1 Imágenes SEM para ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy. ....	55
4.1.4.2 Imágenes SEM para p-Si/ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy.....	57
4.1.5 Análisis elemental EDS. (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).....	59
4.1.5.1 Análisis elemental para ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy.....	59
4.1.5.2 Análisis elemental para p-Si/ZrO <sub>2</sub> /Hastelloy.....	60

<b>4.2 Caracterización eléctrica de los capacitores.</b> .....	62
<b>4.2.1 Espectroscopia de Impedancia.</b> .....	62
<b>4.2.1.1 Capacitores con óxido recocido a 550 °C / 6 horas. Contacto de grafito.</b>	64
<b>4.2.1.2 Capacitores con óxido recocido a 400 °C / 2 horas. Contacto de grafito.</b>	65
<b>4.2.1.3 Capacitores con óxido recocido a 550 °C / 6 horas. Comparación entre contacto de grafito y níquel.</b> .....	66
<b>4.2.1.4 Pruebas de variación de área.</b> .....	68
<b>4.2.2 Pruebas de flexibilidad de los capacitores.</b> .....	69
<b>4.2.2.1 Capacitor 46, con ZrO<sub>2</sub> recocido a 550 °C / 6 horas. Contacto de grafito.</b>	70
<b>4.2.2.2 Capacitor 54, con ZrO<sub>2</sub> recocido a 400 °C / 2 horas. Contacto de grafito.</b>	73
<b>4.2.2.3 Capacitor 32, con ZrO<sub>2</sub> recocido a 550 °C / 6 horas. Contacto de níquel.</b>	77
<b>Capítulo 5.</b> .....	81
<b>Conclusiones.</b> .....	81
<b>Referencias.</b> .....	84

## Lista de Figuras

## Capítulo 1.

FIGURA 1. 1 ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA BOTELLA DE LEYDEN. ....	3
FIGURA 1. 2 ESQUEMA DE CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS. ....	4
FIGURA 1. 3 ESQUEMA DE CAPACITOR CONECTADO A UNA FUENTE DE ALIMENTACIÓN, FORMACIÓN DE CARGAS EN CADA PLACA. ....	4
FIGURA 1. 4 ESTRUCTURA TÍPICA MOS. ....	6
FIGURA 1. 5 CONDICIÓN DE ACUMULACIÓN PARA UNA ESTRUCTURA MOS CON UN SEMICONDUCTOR DOPADO TIPO P. ....	7
FIGURA 1. 6 CONDICIÓN DE EMPOBRECIMIENTO PARA UNA ESTRUCTURA MOS CON UN SEMICONDUCTOR DOPADO TIPO P. ....	8
FIGURA 1. 7 CONDICIÓN DE INVERSIÓN PARA UNA ESTRUCTURA MOS CON UN SEMICONDUCTOR DOPADO TIPO P. ....	8
FIGURA 1. 8 ESTRUCTURA DE BANDAS PARA AISLANTES, SEMICONDUCTORES Y METALES. ....	10
FIGURA 1. 9 MODELO DE UN SEMICONDUCTOR EXTRÍNSECO TIPO N. ....	11
FIGURA 1. 10 MODELO DE UN SEMICONDUCTOR EXTRÍNSECO TIPO P. ....	11

## Capítulo 2.

FIGURA 2. 1 ESQUEMA DE LAS ETAPAS EN EL PROCESO DE SPIN COATING (RECUBRIMIENTO POR GIRO)...	14
FIGURA 2. 2 ESQUEMA GENERAL DE SISTEMA SPUTTERING. ....	16
FIGURA 2. 3 FENÓMENOS DE LA LUZ QUE OCURREN AL INCIDIR SOBRE ALGÚN MATERIAL. ....	17
FIGURA 2. 4 ARREGLO EXPERIMENTAL DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN. ....	17
FIGURA 2. 5 ESQUEMA BÁSICO QUE DESCRIBE EL FUNCIONAMIENTO Y ARREGLO INTERNO DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN. ....	18
FIGURA 2. 6 DIAGRAMAS ENERGÉTICOS QUE MUESTRAN LAS TRANSICIONES ENTRE ESTADOS ENERGÉTICOS PARA DIFERENTES INTERACCIONES LUZ-MATERIA. A) DISPERSIÓN RAYLEIGH Y B) DISPERSIÓN RAMAN. ....	18
FIGURA 2. 7 ESPECTRO QUE MUESTRA LAS SEÑALES DE DISPERSIÓN RAYLEIGH Y RAMAN (STOKES Y ANTI-STOKES). ....	19
FIGURA 2. 8 MICROSCOPIO RAMAN UTILIZADO. XPLORA PLUS RAMAN MICROSCOPE DE HORIBA SCIENTIFIC. ....	20
FIGURA 2. 9 ESQUEMA DE TUBO DE RAYOS X. GENERACIÓN DE RAYOS X. ....	21
FIGURA 2. 10 ESQUEMA QUE EJEMPLIFICA LO QUE SUCEDE EN EL ÁNODO AL CHOCAR LOS ELECTRONES CONTRA EL. GENERACIÓN DE RAYOS X. ....	22
FIGURA 2. 11 ESQUEMA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	22
FIGURA 2. 12 INTERACCIÓN ENTRE ONDAS. A) INTERFERENCIA CONSTRUCTIVA Y, B) INTERFERENCIA DESTRUCTIVA. ....	23
FIGURA 2. 13 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X UTILIZADO. PANALYTICAL EMPYREAN XRD. ....	23
FIGURA 2. 14 REFLEXIÓN DE LUZ POLARIZADA. A) SOLO SUPERFICIE DEL SUSTRATO Y B) SUPERFICIE CON PELÍCULA DELGADA CRECIDA. ....	24
FIGURA 2. 15 POLARIZACIÓN DE LA LUZ. A) LINEAL, B) CIRCULAR Y C) ELÍPTICA. ....	26
FIGURA 2. 16 SISTEMA UTILIZADO, ELIPSÓMETRO ESPECTROSCÓPICO UVISEL. ....	26
FIGURA 2. 17 ESQUEMA DE SEÑALES GENERADAS POR ELECTRONES INCIDENTES SOBRE UNA MUESTRA, INFORMACIÓN QUE CADA UNA PROPORCIONA Y SISTEMA QUE LAS UTILIZA. ....	27
FIGURA 2. 18 ESQUEMA DEL PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE SEM. ....	28
FIGURA 2. 19 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO. FEI-FIB DUAL BEAM HELIOS NANOLAB 600. .	29
FIGURA 2. 20 ESQUEMA GENERACIÓN DE RAYOS X. A) E- INCIDENTE, B) E-EXPULSADO, C) SALTO DE E-DE ORBITAL L A K (KA) Y D) SALTO DE E-DE ORBITAL M A L (LA). ....	30

FIGURA 2. 21 DIAGRAMAS DE LOS TIPOS DE LÍNEAS DE EMISIÓN DE RAYOS X. ....	32
FIGURA 2. 22 DIAGRAMA NYQUIST PARA UN CAPACITOR IDEAL.....	33
FIGURA 2. 23 DIAGRAMA NYQUIST PARA UN RESISTOR IDEAL. ....	33
FIGURA 2. 24 DIAGRAMA DE BODE PARA UN CAPACITOR IDEAL. ....	34

## Capítulo 3.

FIGURA 3. 1 A) BAÑO TERMOSTÁTICO UTILIZADO, B) VASO DE PRECIPITADO CON LA SOLUCIÓN, DURANTE LA PREPARACIÓN, C) SOLUCIÓN DESPUÉS DE 72 HORAS DE PREPARACIÓN Y D) SOLUCIÓN JUSTO DESPUÉS DE RETIRAR DEL ENFRIAMIENTO. ....	35
FIGURA 3. 2 SPIN COATER MODELO WS-650MZ-23 NPPB DE “THE LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION®” .....	36
FIGURA 3. 3 SUSTRATO UTILIZADO, CINTA METÁLICA (HASTELLOY C-276). ....	36
FIGURA 3. 4 HASTELLOY PEGADO SOBRE PORTAOBJETOS PARA DEPÓSITO POR SPIN COATING. ....	36
FIGURA 3. 5 MUESTRA EN SPIN COATING, DESPUÉS DEL PRIMER DEPÓSITO. ....	37
FIGURA 3. 6 MUESTRAS DE ZrO <sub>2</sub> DE A) 1, B) 3 Y C) 5 DEPÓSITOS, ANTES DEL RECOCIDO. ....	37
FIGURA 3. 7 MUESTRAS DE ZrO <sub>2</sub> DE A) 1, B) 3 Y C) 5 DEPÓSITOS, RECOCIDAS A 400 °C / 2 HORAS. ....	38
FIGURA 3. 8 MUFLA UTILIZADA PARA EL HORNEADO DE LAS MUESTRAS. MUFLA FELISA FE-340. A) CERRADA Y B) ABIERTA (MUESTRAS ADENTRO). ....	38
FIGURA 3. 9 TRES MUESTRAS DE 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> RECOCIDAS POR 2 HORAS A 400 °C.....	38
FIGURA 3. 10 SISTEMA SPUTTERING UTILIZADO. ....	39
FIGURA 3. 11 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DEL DISPOSITIVO HECHO CON CONTACTOS DE PLATA/GRAFITO. ....	40
FIGURA 3. 12 FOTO DEL DISPOSITIVO DE 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 400 °C POR 2 HORAS; CON CONTACTO DE PLATA/GRAFITO. ....	40
FIGURA 3. 13 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DEL DISPOSITIVO HECHO CON CONTACTOS DE PLATA/NÍQUEL. ....	41
FIGURA 3. 14 FOTO DEL DISPOSITIVO DE 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 400 °C POR 2 HORAS; CON CONTACTO DE PLATA/NÍQUEL. ....	41
FIGURA 3. 15 PASOS SEGUIDOS PARA DOBLAR LOS DISPOSITIVOS. ....	42

## Capítulo 4.

FIGURA 4. 1 ESPECTROS RAMAN DE ZrO <sub>2</sub> SOBRE HASTELLOY, TODOS CORRESPONDEN A 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> : A) MUESTRA RECOCIDA A 550 °C / 12 HORAS (VERDE), B) MUESTRA RECOCIDA A 550 °C / 6 HORAS (NEGRA) Y C) MUESTRA RECOCIDA A 400 °C / 2 HORAS (ROJA). ....	45
FIGURA 4. 2 ESPECTROS RAMAN DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> SOBRE HASTELLOY, TODOS CORRESPONDEN A 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> : A) ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 550 °C/12 HRS, B) ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 550 °C/6 HRS Y C) ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 400 °C/2 HRS. ....	46
FIGURA 4. 3 DIFRACTOGRAMA CORRESPONDIENTE A HASTELLOY C-276® .....	47
FIGURA 4. 4 DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS DE ZrO <sub>2</sub> SOBRE HASTELLOY, TODOS CORRESPONDEN A 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> : MUESTRA RECOCIDA A 550 °C / 12 HORAS (VERDE), MUESTRA RECOCIDA A 550 °C / 6 HORAS (NEGRA), MUESTRA RECOCIDA A 400 °C / 2 HORAS (ROJA) Y SUSTRATO (GRIS). ....	48
FIGURA 4. 5 DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS DE LAS MUESTRAS DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> SOBRE HASTELLOY, TODOS CORRESPONDEN A 3 DEPÓSITOS DE ZrO <sub>2</sub> : (VERDE) ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 550 °C / 12 HRS, (NEGRO) ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 550 °C / 6 HRS Y (ROJO) ZrO <sub>2</sub> RECOCIDO A 400 °C / 2 HRS. ....	49
FIGURA 4. 6 ESTRUCTURA DE CAPAS AL CUAL SE APLICÓ EL MODELO UTILIZADO PARA REALIZAR LAS MEDICIONES DE LA PELÍCULA ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY. ....	50

FIGURA 4. 7 GRÁFICO DE LOS COEFICIENTES $I_s$ E $I_c$ (MEDIDO Y MODELADO) PARA UNA PELÍCULA DE 3 DEPÓSITOS DE $ZrO_2$ RECOCIDA A $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 6 HORAS.....	51
FIGURA 4. 8 GRÁFICO DE LOS COEFICIENTES $I_s$ E $I_c$ (MEDIDO Y MODELADO) PARA UNA PELÍCULA DE 3 DEPÓSITOS DE $ZrO_2$ RECOCIDA A $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 HORAS.....	51
FIGURA 4. 9 GRÁFICO QUE MUESTRA LOS VALORES DE LA PARTE REAL DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA PARA $ZrO_2$ .....	52
FIGURA 4. 10 ESTRUCTURA DE CAPAS AL CUAL SE APLICÓ EL MODELO UTILIZADO PARA REALIZAR LAS MEDICIONES DE LAS PELÍCULAS P-Si/ $ZrO_2$ /HASTELLOY. ....	53
FIGURA 4. 11 GRÁFICO DE LOS COEFICIENTES $I_s$ E $I_c$ (MEDIDO Y MODELADO) PARA UNA PELÍCULA DE P-Si Y 3 DEPÓSITOS DE $ZrO_2$ RECOCIDA A $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 6 HORAS.....	53
FIGURA 4. 12 GRÁFICO DE LOS COEFICIENTES $I_s$ E $I_c$ (MEDIDO Y MODELADO) PARA UNA PELÍCULA DE P-Si Y 3 DEPÓSITOS DE $ZrO_2$ RECOCIDA A $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 HORAS.....	54
FIGURA 4. 13 MICROGRAFÍAS DE LA SUPERFICIE A 5 000 X, DE: A) SUSTRATO, B) PELÍCULA DE $ZrO_2$ /HASTELLOY, RECOCIDA A $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 6 HORAS Y C) PELÍCULA DE $ZrO_2$ /HASTELLOY, RECOCIDA A $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 HORAS. CON ESCALA DE $10\text{ }\mu\text{m}$ . ....	55
FIGURA 4. 14 MICROGRAFÍAS DE LA SUPERFICIE A 50 000 X, DE: A) SUSTRATO, B) PELÍCULA DE $ZrO_2$ /HASTELLOY, RECOCIDA A $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 6 HORAS Y C) PELÍCULA DE $ZrO_2$ /HASTELLOY, RECOCIDA A $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 HORAS. CON ESCALA DE $1\text{ }\mu\text{m}$ . ....	56
FIGURA 4. 15 MICROGRAFÍAS DE LA SUPERFICIE A 250 000 X, DE: A) SUSTRATO, B) PELÍCULA DE $ZrO_2$ /HASTELLOY, RECOCIDA A $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 6 HORAS Y C) PELÍCULA DE $ZrO_2$ /HASTELLOY, RECOCIDA A $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 HORAS. CON ESCALA DE 200 NM. ....	57
FIGURA 4. 16 MICROGRAFÍAS DE LA SUPERFICIE DE PELÍCULAS DE P-Si/ $ZrO_2$ : (A, C Y E) EL ÓXIDO FUE RECOCIDO A $550\text{ }^\circ\text{C}$ / 6 HRS, 5 000, 50 000 Y 250 000X, RESPECTIVAMENTE. (B, D Y F) EL ÓXIDO FUE RECOCIDO A $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 HRS, 5 000, 50 000 Y 250 000X, RESPECTIVAMENTE. ....	58
FIGURA 4. 17 GRÁFICOS EDS PARA AMBAS MUESTRAS ( $ZrO_2$ /HASTELLOY) EN UN INTERVALO DE ENERGÍA DE 0 A 18KEV. $550\text{ }^\circ\text{C}$ (NEGRA) Y $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ROJA).....	59
FIGURA 4. 18 GRÁFICOS EDS PARA AMBAS MUESTRAS (P-Si/ $ZrO_2$ /HASTELLOY) EN UN INTERVALO DE ENERGÍA DE 0 A 18KEV. $550\text{ }^\circ\text{C}$ (NEGRA) Y $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ROJA). ....	61
FIGURA 4. 19 DIAGRAMA ELECTRÓNICO DEL CIRCUITO RC FABRICADO.....	62
FIGURA 4. 20 CIRCUITO RC FABRICADO PARA LLEVAR A CABO LAS MEDICIONES DE IMPEDANCIA, CON UNA RESISTENCIA DE $100\text{ }\Omega$ Y CAPACITOR DE $10\text{ nF}$ .....	62
FIGURA 4. 21 DIAGRAMA ELECTRÓNICO DEL CIRCUITO RC FABRICADO, CONECTADO EN PARALELO A CADA CAPACITOR MEDIDO. ....	63
FIGURA 4. 22 CIRCUITO RC CONECTADO EN PARALELO A UNO DE LOS CAPACITORES FABRICADOS. ....	63
FIGURA 4. 23 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y PARA LAS MUESTRAS EN LAS QUE EL ÓXIDO FUE HORNEADO A $550\text{ }^\circ\text{C}$ (1, 3 Y 5 DEPÓSITOS). SE OBSERVA EL VALOR DE FRECUENCIA PARA EL PUNTO MÁS BAJO DEL SEMICÍRCULO. ....	64
FIGURA 4. 24 DIAGRAMA DE BODE PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y PARA LAS MUESTRAS EN LAS QUE EL ÓXIDO FUE HORNEADO A $550\text{ }^\circ\text{C}$ (1, 3 Y 5 DEPÓSITOS).....	65
FIGURA 4. 25 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y PARA LAS MUESTRAS EN LAS QUE EL ÓXIDO FUE HORNEADO A $400\text{ }^\circ$ (1, 3 Y 5 DEPÓSITOS). SE OBSERVA EL VALOR DE FRECUENCIA PARA EL PUNTO MÁS BAJO DEL SEMICÍRCULO. ....	66
FIGURA 4. 26 DIAGRAMA DE BODE PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y PARA LAS MUESTRAS EN LAS QUE EL ÓXIDO FUE HORNEADO A $400\text{ }^\circ\text{C}$ (1, 3 Y 5 DEPÓSITOS).....	66
FIGURA 4. 27 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y PARA DOS MUESTRAS EN LAS QUE EL ÓXIDO FUE HORNEADO A $550\text{ }^\circ\text{C}$ (3 DEPÓSITOS), CONTACTO DE GRAFITO (ROJA) Y CONTACTO DE NÍQUEL (AZUL).....	67
FIGURA 4. 28 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN Y FOTOS DEL CAPACITOR DE $\sim 400\text{ mm}^2$ . ....	68
FIGURA 4. 29 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN Y FOTOS DEL CAPACITOR DESPUÉS DEL PRIMER CORTE. 68	
FIGURA 4. 30 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN Y FOTOS DEL CAPACITOR DESPUÉS DEL SEGUNDO CORTE. ....	68

FIGURA 4. 31 ESPECTROS RAMAN DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY, CON CONTACTO DE GRAFITO, PARA DIFERENTES CICLOS DE DOBLADO.....	70
FIGURA 4. 32 FRECUENCIAS DE LOS FONONES DE SILICIO Y ZrO <sub>2</sub> EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CICLOS DE DOBLADO, PARA EL CAPACITOR 46.....	71
FIGURA 4. 33 RELACIÓN DE INTENSIDADES DE ZrO <sub>2</sub> CON SILICIO, EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE DOBLECES, PARA EL CAPACITOR 46.....	71
FIGURA 4. 34 DIFRACTOGRAMAS DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY, CON CONTACTO DE GRAFITO, PARA DIFERENTES CICLOS DE DOBLADO.....	72
FIGURA 4. 35 RELACIÓN DE INTENSIDADES DE LA DIFRACCIÓN DE T-ZrO <sub>2</sub> (111) Y M-ZrO <sub>2</sub> (210) CON LA DIFRACCIÓN DEL SUSTRATO HASTELLOY (111).....	72
FIGURA 4. 36 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL CAPACITOR CON ÓXIDO HORNEADO A 550 °C (3 DEPÓSITOS) Y CONTACTO DE GRAFITO. SIN DOBLAR (ROJO), 500 DOBLECES (NARANJA) Y 1000 DOBLECES (MORADO).....	73
FIGURA 4. 37 ESPECTROS RAMAN DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY, CON CONTACTO DE GRAFITO, PARA DIFERENTES CICLOS DE DOBLADO.....	74
FIGURA 4. 38 FRECUENCIAS DE LOS FONONES DE SILICIO Y ZrO <sub>2</sub> EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CICLOS DE DOBLADO, PARA EL CAPACITOR 54.....	74
FIGURA 4. 39 RELACIÓN DE INTENSIDADES DE ZrO <sub>2</sub> CON SILICIO, EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE DOBLECES, PARA EL CAPACITOR 54.....	74
FIGURA 4. 40 DIFRACTOGRAMAS DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY, CON CONTACTO DE GRAFITO, PARA DIFERENTES CICLOS DE DOBLADO.....	75
FIGURA 4. 41 RELACIÓN DE INTENSIDADES DE LA DIFRACCIÓN DE M-ZrO <sub>2</sub> (210) CON LA DIFRACCIÓN DEL SUSTRATO HASTELLOY (111).....	76
FIGURA 4. 42 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL CAPACITOR CON ÓXIDO HORNEADO A 400 °C (3 DEPÓSITOS) Y CONTACTO DE GRAFITO. SIN DOBLAR (ROJO), 500 DOBLECES (NARANJA) Y 1000 DOBLECES (MORADO).....	76
FIGURA 4. 43 ESPECTROS RAMAN DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY, CON CONTACTO DE GRAFITO, PARA DIFERENTES CICLOS DE DOBLADO.....	77
FIGURA 4. 44 FRECUENCIAS DE LOS FONONES DE SILICIO Y ZrO <sub>2</sub> EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CICLOS DE DOBLADO, PARA EL CAPACITOR 32.....	78
FIGURA 4. 45 RELACIÓN DE INTENSIDADES DE ZrO <sub>2</sub> CON SILICIO, EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE DOBLECES, PARA EL CAPACITOR 32.....	78
FIGURA 4. 46 DIFRACTOGRAMAS DE P-Si/ZrO <sub>2</sub> /HASTELLOY, CON CONTACTO DE NÍQUEL, PARA DIFERENTES CICLOS DE DOBLADO.....	78
FIGURA 4. 47 RELACIÓN DE INTENSIDADES DE LA DIFRACCIÓN DE T-ZrO <sub>2</sub> (111) Y M-ZrO <sub>2</sub> (210) CON LA DIFRACCIÓN DEL SUSTRATO HASTELLOY (111).....	79
FIGURA 4. 48 DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL CAPACITOR CON ÓXIDO HORNEADO A 550 °C (3 DEPÓSITOS) Y CONTACTO DE NÍQUEL. SIN DOBLAR (ROJO), 500 DOBLECES (NARANJA) Y 1000 DOBLECES (MORADO).....	80

## Lista de Tablas

### Capítulo 1.

TABLA 1. 1 CONSTANTE DIELECTRICA DE ALGUNOS MATERIALES.....	5
---	---

TABLA 1. 2 CONSTANTE DIELECTRICA DE ALGUNOS MATERIALES MÁS UTILIZADOS EN ESTRUCTURAS MOS.	9
---	---

## Capítulo 2.

TABLA 2. 1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL RECUBRIMIENTO POR GIRO.	13
TABLA 2. 2 NOMBRE DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN DE RAYOS X, DEPENDIENDO DE DONDE FUE EXPULSADO EL E- Y DE DONDE VIENE EL QUE OCUPA EL HUECO.	31
TABLA 2. 3 NOMBRE DE LAS SUB-LÍNEAS DE EMISIÓN DE RAYOS X, DEPENDIENDO DE DONDE FUE EXPULSADO EL E- Y DE DONDE VIENE EL QUE OCUPA EL HUECO.	31

## Capítulo 3.

TABLA 3. 1 CONDICIONES DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZRO2 POR SPIN COATING SOBRE HASTELLOY®.	37
--	----

## Capítulo 4.

TABLA 4. 1 COMPILACIÓN DE ALGUNOS DE LOS CAPACITORES FABRICADOS.	43
TABLA 4. 2 FRECUENCIA Y SIMETRÍA DE LOS FONONES PRINCIPALES DE ZRO <sub>2</sub> MONOCLÍNICO Y TETRAGONAL.	44
TABLA 4. 3 FASES DE LAS PELÍCULAS DE ZRO <sub>2</sub> FABRICADAS.	46
TABLA 4. 4 ESPEORES PARA ZRO <sub>2</sub> /HASTELLOY.	52
TABLA 4. 5 VALORES APROXIMADOS DE CONSTANTE DIELECTRICA.	53
TABLA 4. 6 ESPEORES PARA P-SI/ZRO <sub>2</sub> /HASTELLOY	54
TABLA 4. 7 ELEMENTOS Y PORCENTAJES EN PESO Y ATÓMICO OBTENIDOS POR EDS PARA LA MUESTRA RECOCIDA A 550 °C (ZRO <sub>2</sub> /HASTELLOY).	60
TABLA 4. 8 ELEMENTOS Y PORCENTAJES EN PESO Y ATÓMICO OBTENIDOS POR EDS PARA LA MUESTRA RECOCIDA A 400 °C (ZRO <sub>2</sub> /HASTELLOY).	60
TABLA 4. 9 ELEMENTOS Y PORCENTAJES EN PESO Y ATÓMICO OBTENIDOS POR EDS PARA LA MUESTRA RECOCIDA A 400 °C (ZRO <sub>2</sub> /HASTELLOY).	61
TABLA 4. 10 ELEMENTOS Y PORCENTAJES EN PESO Y ATÓMICO OBTENIDOS POR EDS PARA LA MUESTRA EN LA QUE ZRO <sub>2</sub> FUE RECOCIDO A 400 °C (P-SI/ZRO <sub>2</sub> /HASTELLOY).	61
TABLA 4. 11 ESPECIFICACIONES DE LOS CAPACITORES CARACTERIZADOS ELÉCTRICAMENTE.	63
TABLA 4. 12 VALORES DE CAPACITANCIA PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y LOS FABRICADOS.	65
TABLA 4. 13 VALORES DE CAPACITANCIA OBTENIDOS PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y LOS FABRICADOS.	65
TABLA 4. 14 VALORES DE CAPACITANCIA OBTENIDOS PARA EL CAPACITOR DE REFERENCIA Y LOS FABRICADOS.	67
TABLA 4. 15 VALORES DE CAPACITANCIA OBTENIDOS PARA EL CAPACITOR INICIAL Y DESPUÉS DE REDUCIR SU ÁREA.	69
TABLA 4. 16 RESUMEN DE DOBLECES Y MEDICIONES HECHAS PARA CADA CICLO DE DOBLADO DE LOS CAPACITORES.	70
TABLA 4. 17 VALORES DE CAPACITANCIA PARA LOS CAPACITORES FABRICADOS CON 3 DEPÓSITOS DE ÓXIDO A 550 °C, PARA 0, 500 Y 100 DOBLECES.	73
TABLA 4. 18 VALORES DE CAPACITANCIA PARA LOS CAPACITORES FABRICADOS CON 3 DEPÓSITOS DE ÓXIDO A 400 °C, PARA 0, 500 Y 100 DOBLECES.	77

**TABLA 4. 19 VALORES DE CAPACITANCIA PARA LOS CAPACITORES FABRICADOS CON 3 DEPÓSITOS DE ÓXIDO A 550 °C Y CONTACTO DE NÍQUEL, PARA 0, 500 Y 100 DOBLECES..... 79**

## **RESUMEN**

El desarrollo de dispositivos electrónicos, que son importantes debido a sus múltiples aplicaciones, ha avanzado a lo largo de los años; los objetivos actuales

son reducir su tamaño y costo. En la actualidad, surge una nueva necesidad, que es desarrollar dispositivos con la particularidad de que sean flexibles y, por lo tanto, funcionales para algunas aplicaciones que así lo demandan, con lo que se reduce su costo y aumenta su rendimiento.

En este trabajo, se llevó a cabo la fabricación y caracterización de capacitores flexibles MOS (metal-óxido-semiconductor). Se utilizó  $ZrO_2$  como óxido. Las películas delgadas de este material se depositaron por spin coating, mediante la ruta química sol-gel, sobre cintas metálicas flexibles de aleación de Ni-Mo-Cr (Hastelloy C-276®), las cuales fueron utilizadas como sustratos. Para esto se preparó una solución 0.1 M disolviendo  $Cl_4Zr$  (tetracloruro de zirconio) en  $C_3H_8O$  (isopropanol) con agitación y se llevó a un baño de agua fría (10 °C) por dos horas, después se dejó envejecer por 24 horas a 18 °C. El semiconductor utilizado fue silicio tipo p y se creció por sputtering. La caracterización estructural para ambas muestras ( $ZrO_2$ /Hastelloy y Si-p/ $ZrO_2$ /Hastelloy) se realizó mediante espectroscopia Raman, difracción de rayos X, elipsometría espectroscópica, microscopia electrónica de barrido y análisis elemental con EDS. El comportamiento capacitivo se verificó mediante mediciones eléctricas para determinar la impedancia compleja de los dispositivos como una función de la frecuencia.

## **ABSTRACT**

The development of electronic devices, which are important due to their multiple applications, has been advancing over the years; the current objectives are to

reduce their size and cost. Actually, a new need appears, which is to develop devices with the particularity that they are flexible and, therefore, functional for some applications that demand it, reducing their cost and increasing their performance.

In this work, the fabrication and characterization of flexible MOS (metal-oxide-semiconductor) capacitors were carried out.  $ZrO_2$  was used as oxide. Thin layers of this material were deposited by spin coating, by the sol-gel chemical route, on flexible metallic tapes of Ni-Mo-Cr alloy (Hastelloy C-276®), which were used as substrates. A 0.1 M solution was prepared dissolving  $Cl_4Zr$  (Zirconium tetrachloride) in  $C_3H_8O$  (isopropanol) with stirring and bathed in iced water (10 °C) for 2 h and aged at 18 °C for 24 h. The semiconductor used was type p silicon and was grown by sputtering. The structural characterization for both samples ( $ZrO_2$ /Hastelloy and Si-p/ $ZrO_2$ /Hastelloy) was performed by Raman spectroscopy, x-ray diffraction, spectroscopic Ellipsometry, scanning electron microscopy and elemental analysis with Energy Dispersive Spectrometer. The capacitive behavior was verified by electrical measurements to determine the complex impedance of the devices as a function of frequency.

# Introducción

Fabricar nuevos dispositivos a base de sofisticados materiales o mezcla de ellos, aprovechando al máximo sus propiedades, es en la actualidad una necesidad, debido a que la sociedad evoluciona constantemente y con ello surge la necesidad de nuevas tecnologías. A la par al desarrollo de nuevos dispositivos se trabaja la reducción en tamaño de los mismos, el objetivo es obtener características, propiedades y desempeño de dispositivos similares pero con menor tamaño.

Las primeras computadoras de la historia estaban constituidas por más de 7000 válvulas de vacío y diodos de cristal; desde ese momento era evidente la necesidad de fabricar nuevos dispositivos que fueran mucho más eficientes y claramente más pequeños. A causa de eso, en 1945 en los Laboratorios Bell se desarrolló el transistor bipolar, componente que hasta el día de hoy es pilar en un sinnúmero de dispositivos electrónicos. Gracias a esto, por ejemplo, al día de hoy, en un pequeño procesador de algunos centímetros cuadrados, podemos encontrar millones de transistores MOS.

El transistor trajo consigo el inicio de una era en la que se han perfeccionado las tecnologías utilizadas en el proceso de fabricación; a partir de lo cual se han obtenido transistores cada vez más pequeños, con los cuales es posible además, fabricar dispositivos más potentes.

Por décadas se ha trabajado constantemente en estas tecnologías, variando una gran cantidad de parámetros y trabajando con diversos materiales; pero las inquietudes nunca se detienen, es por eso que en los últimos años ha surgido una nueva generación de dispositivos. Dispositivos que puedan no tener una forma fija, es decir, que se puedan doblar o curvar, evidentemente sin que pierdan la capacidad de funcionar. Esta es una tecnología en desarrollo y con gran potencial, que no solo trae consigo avances tecnológicos, como darle nuevas aplicaciones a los dispositivos, sino que además podría contribuir a la reducción de costos.

Por todo lo anterior, en este trabajo nos dimos a la tarea de desarrollar uno de los tantos componentes derivados del transistor, el capacitor MOS, es decir, un capacitor cuya estructura es metal/óxido/semiconductor.

Actualmente éstos son fabricados básicamente de silicio, tanto el óxido ( $\text{SiO}_2$ ) [1, 2], como el semiconductor (ya sea dopado tipo p o n); y este último suele ser el sustrato. Pero el óxido de silicio es un material con baja constante dieléctrica ( $\sim 4$ ), esta es una propiedad directamente relacionada con la eficiencia de los capacitores; por lo que se ha realizado trabajos en los que el principal objetivo es poder sustituir este material por alguno con constante dieléctrica mayor [3, 4, 5].

Se propone sustituir el  $\text{SiO}_2$  con  $\text{ZrO}_2$  y el sustrato con uno metálico que es flexible (cinta Hastelloy C-276®), se continúa utilizando como semiconductor el silicio, lo trabajamos dopado tipo p.

Se logró fabricar capacitores MOS utilizando un sustrato flexible de aleación de metales, principalmente níquel,  $\text{ZrO}_2$  como óxido de banda amplia ( $B_g = 7.8 \text{ eV}$ ) y silicio tipo p; se utilizaron electrodos de plata/grafito y plata/níquel. Con esto se obtuvieron valores de capacitancia entre  $\sim 3$  y  $\sim 11.4 \text{ nF}$ .

Esta tesis contiene 5 capítulos. En el capítulo 1 encontramos una breve descripción de lo que son en general los dispositivos que se fabricaron así como una descripción del funcionamiento de las estructuras MOS y finalmente un poco de los materiales utilizados. En el capítulo 2, se hace una compilación del funcionamiento de las técnicas utilizadas tanto para fabricar los dispositivos como para caracterizarlos. En el capítulo 3, se describen los procesos experimentales que se llevaron a cabo para cada etapa de fabricación de los dispositivos. En el capítulo 4, se presentan los resultados que se obtuvieron tanto de la estructura de cada capa que conforma los capacitores, como los resultados de las pruebas de funcionamiento. Y finalmente en el capítulo 5 se compilan las conclusiones y recomendaciones para trabajos a futuro.

# Capítulo 1.

## Marco teórico.

### 1.1 Capacitores.

Un capacitor es un dispositivo electrónico cuya finalidad es el almacenamiento de energía en un campo eléctrico. Aunque existe una gran variedad de configuraciones, lo más común es dos conductores separados por un dieléctrico. Su principio físico es la capacitancia, definida como la relación que existe entre la carga eléctrica de las placas y la diferencia de potencial entre éstas [6], es decir:

$$C = \frac{q}{V} = \frac{\oint \vec{D} \cdot d\vec{s}}{-\int \vec{E} \cdot d\vec{l}} \quad (1.1)$$

El primer capacitor fue fabricado en 1745 por dos físicos: Ewald Georg von Kleist y Pieter Van Musschenbroek, y fue llamado “botella de Leyden” debido a que se creó en la Universidad de Leyden. Consistía básicamente de una botella de vidrio que se llenaba con agua, y tenía una vara metálica que funcionaba como conductor entre el exterior y el agua; y además estaba recubierta en el exterior con una lámina de metal. Su forma de funcionar era, conectar la vara y la lámina metálicas a una fuente de corriente, transcurrido algún tiempo se desconectaban de la corriente y se conectaban a algún sistema, al cerrar el circuito entre la lámina y la vara, la energía era liberada [7].

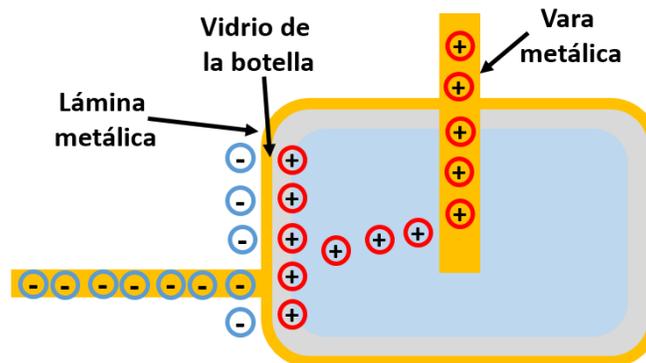
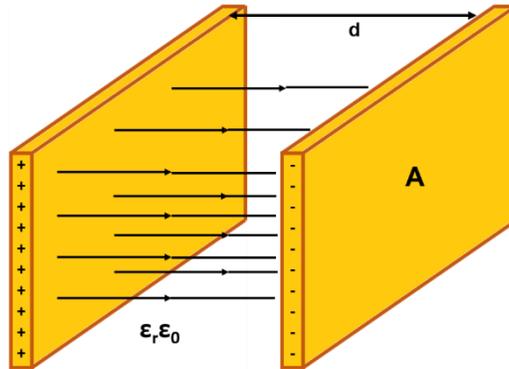


Figura 1. 1 Esquema representativo de la botella de Leyden.

Las cargas se acumulaban en las paredes de la botella, sabemos que las cargas positivas y negativas se atraen entre sí, pero no podían atravesar la superficie, así

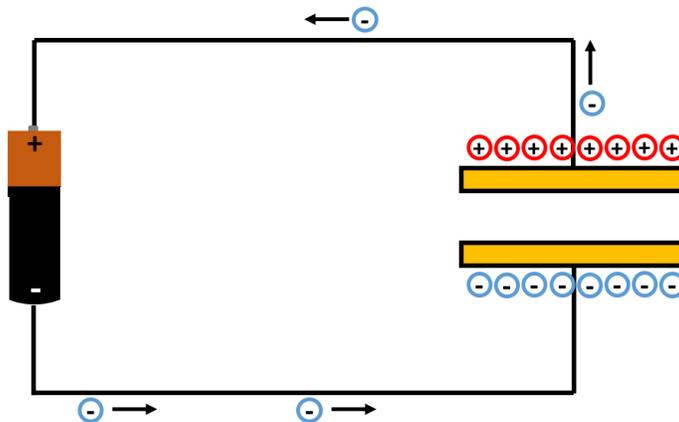
que se acumulaban de forma tal que pudieran estar lo más cerca posible una de la otra (figura 1.1). Con esto, al retirar la fuente de alimentación, la fuerza de atracción entre las cargas ayudaba a que se mantuvieran unidas a menos que encontraran algún camino que opusiera menos resistencia para poder unirse.

Desde ese momento surgió como punto importante aplicar el principio descubierto pero reduciendo el tamaño y el peso. Se inició remplazando el agua por otra placa, con lo que se obtuvieron dos placas paralelas.



**Figura 1. 2 Esquema de capacitor de placas paralelas.**

El modelo más común es el que ya describimos y es mejor conocido como de placas paralelas (figura 1.2). El cual es básicamente dos placas metálicas con área **A**, definida; una distancia entre dichas placas **d**; y entre ellas se encuentra un material dieléctrico que tiene una permitividad característica de cada material  $\epsilon_r$ , dicha permitividad es adimensional, a diferencia de  $\epsilon_0$ , para la cual su valor es  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m. Al aplicar una diferencia de potencial entre las placas,  $\Delta V$ , se forma una deficiencia o exceso de carga en cada una de las placas (figura 1.3) [6 y 8].



**Figura 1. 3 Esquema de capacitor conectado a una fuente de alimentación, formación de cargas en cada placa.**

La capacitancia depende de la geometría, para el caso descrito y utilizando los parámetros definidos, tenemos:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1.2)$$

A partir de esta ecuación podemos ver que si deseamos aumentar la capacitancia debemos aumentar el área o disminuir la distancia entre las placas. De igual manera se puede aumentar la capacitancia si se introduce entre las placas un material con constante dieléctrica elevada, en la tabla 1.1 encontramos algunos materiales y su constante dieléctrica [6, 9].

**Tabla 1. 1 Constante dieléctrica de algunos materiales.**

<b>Material</b>	<b>Constante dieléctrica</b>
Aire	~1.00
Mica	5.40
Papel	3.70
Porcelana	7.00
Nylon	3.40
Vidrio	5.60
Cuarzo	4.50
Baquelita	4.90
Poliestireno	2.56
Teflón	2.10
Titanato de estroncio	233.00
Agua	80.00
Vacío	1.00

Actualmente existen muchos tipos de capacitores con diferentes formas y materiales utilizados, pero todos con el mismo principio. Los principales son:

**Capacitor cerámico:** están conformados por 3 discos, dos metálicos y en medio de estos, uno de cerámico (dieléctrico). Puede almacenar desde algunos pocos picofaradios y llegar hasta 0.1 microfaradio.

**Capacitor electrolítico (base aluminio):** está conformado por una serie de láminas enrolladas, estas también forman la estructura conductor, dieléctrico y conductor; el conductor es papel mojado con un electrolito (material con iones libre, por lo tanto conduce electricidad) y el dieléctrico es óxido de aluminio que esta sobre una placa de aluminio (oxidación natural). Almacena algunos cientos de microfaradios y

pueden trabajar a altos voltajes. A diferencia de los cerámicos, estos poseen polaridad.

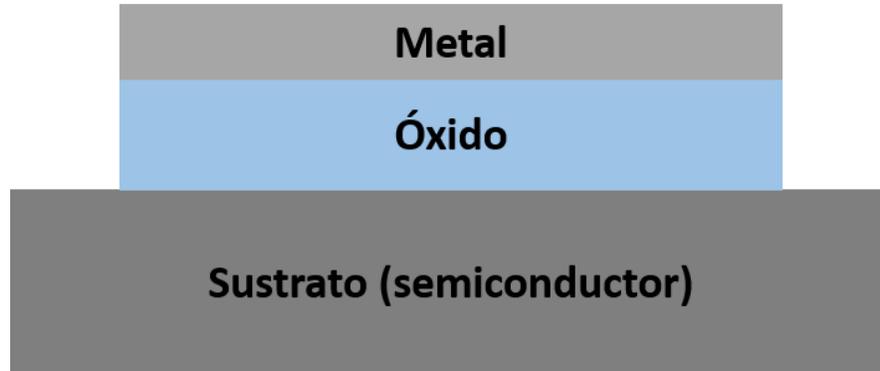
También existen: capacitores de poliéster, de tántalo y supercapacitores.

En la actualidad, la demanda de componentes de este tipo crece a cada instante, además de que los dispositivos a los que se debe alimentar son más pequeños, por esta razón los componentes que los constituyen también deben serlo. Una forma de solucionar esta situación, es desarrollando capacitores MOS, es decir con una estructura metal-óxido-semiconductor. Usualmente se utilizan obleas de silicio y se varían los óxidos, buscando que sean de constante dieléctrica elevada.

### **1.1.2 Capacitores MOS.**

#### **1.1.2.1 Estructura.**

Consiste en un metal, un óxido (usualmente  $\text{SiO}_2$ ) y un semiconductor (el más utilizado es silicio tipo p o n), éste último, suele ser el sustrato sobre el que se crecen el resto de las capas [10].



**Figura 1. 4 Estructura típica MOS.**

Cuando esta configuración de materiales no está polarizada, el semiconductor tiene una distribución homogénea de portadores (p o n), por tal razón no tiene carga en ninguna de las interfaces. Pero al aplicar un voltaje al sistema se acumulan cargas tanto en el sustrato como en el metal (la cantidad de carga está dada por la ecuación 1.1), por tal razón esta estructura se comportará como un capacitor de placas paralelas; la cantidad de portadores de carga en el sustrato variará con el voltaje que se aplica. Especialmente en la interfaz oxido-semiconductor, la capacitancia del óxido, por unidad de área, está dada por:

$$C_{ox} = \frac{K_{ox}\epsilon_0}{d_{ox}} \quad (1.3)$$

En donde  $K_{ox}$  es la constante dieléctrica del óxido,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $d_{ox}$  el espesor del óxido, ésta capacitancia será constante.

Se tienen tres condiciones en la estructura MOS: acumulación, empobrecimiento e inversión.

### 1.1.2.2 Condiciones de operación de la estructura MOS.

Si se utiliza un semiconductor tipo p (como sucede en el caso de este trabajo), y se aplica un voltaje negativo, los “huecos” del semiconductor se acumularán en la interfaz del óxido (óxido-semiconductor), condición de acumulación (figura 1.5). Esto es debido al campo eléctrico que se produce del voltaje aplicado.

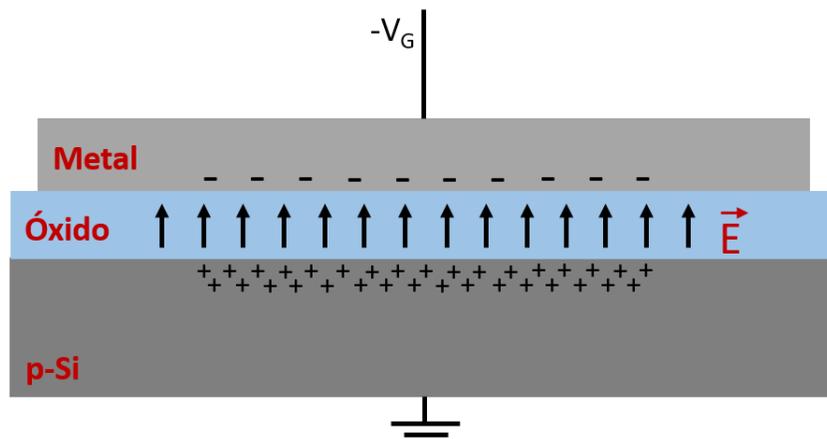


Figura 1. 5 Condición de acumulación para una estructura MOS con un semiconductor dopado tipo p.

Si después se aplica un voltaje positivo, se crea la condición de empobrecimiento (figura 1.6). Lo que sucede en este caso es que los portadores mayoritarios del semiconductor (positivos) son repelidos de la zona más cercana al óxido, debido igualmente al campo eléctrico que se genera y por tal razón se genera una zona llamada región espacial de carga (REC), en ésta zona no hay ni electrones ni huecos, sino átomos ionizados. Y a partir de esto podemos definir, al igual que para el óxido, una capacitancia por unidad de área para el semiconductor, la cual está relacionada con la REC; está definida por:

$$C_{Si} = \frac{K_{Si}\epsilon_0}{d_{REC}} \quad (1.4)$$

En donde  $K_{Si}$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $d_{REC}$  es el ancho de la región de carga espacial. Es importante mencionar que cuando se incrementa el voltaje de entrada, aumenta la REC; por lo tanto la capacitancia en el semiconductor depende de  $V_G$ .

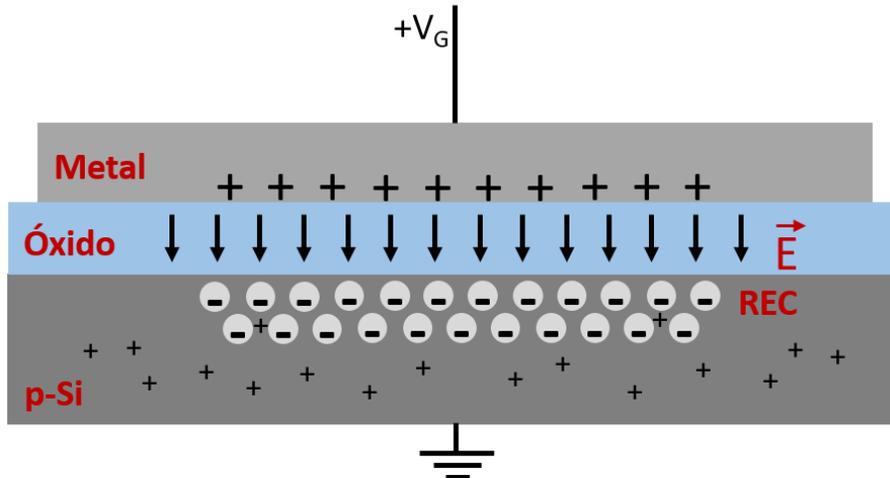


Figura 1. 6 Condición de empobrecimiento para una estructura MOS con un semiconductor dopado tipo p.

Si el voltaje positivo que se aplicó se sigue incrementado, llegamos a la condición de inversión; en donde la REC sigue aumentando debido al incremento de voltaje, el campo eléctrico confina los electrones que se generan en la superficie del semiconductor, con esto, la interfaz entre el semiconductor y el óxido se comporta como un semiconductor tipo n (se invierte el tipo de semiconductor) [11].

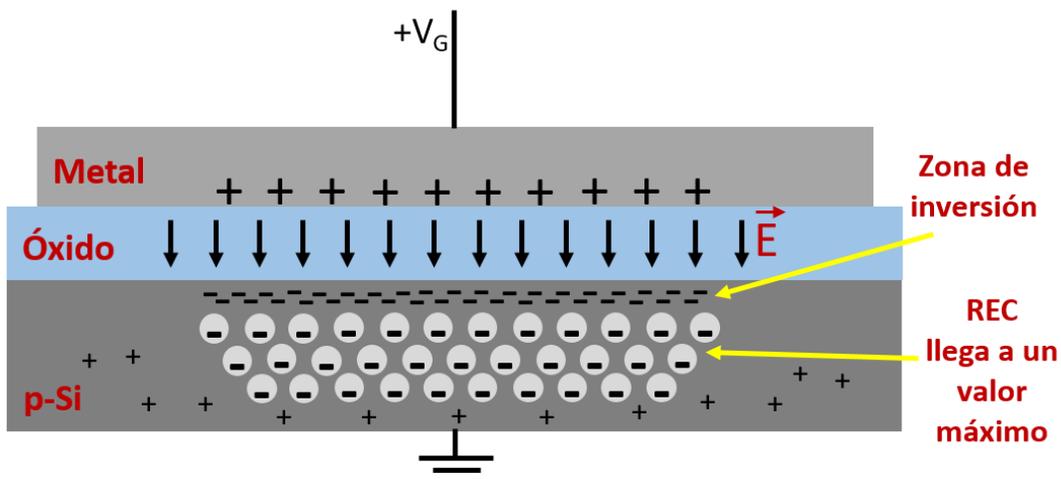


Figura 1. 7 Condición de inversión para una estructura MOS con un semiconductor dopado tipo p.

**Tabla 1. 2 Constante dieléctrica de algunos materiales más utilizados en estructuras MOS.**

<b>Material</b>	<b>Constante dieléctrica</b>
SiO <sub>2</sub>	~4
HfO <sub>2</sub>	entre ~ 15 y ~ 25
ZrO <sub>2</sub>	entre ~13 y ~25
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~8
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~12

[2, 12 - 15]

## 1.2 Materiales.

### 1.2.1 METAL: aleación de metales (Hastelloy C-276®).

El metal que se utilizó es una super-aleación de metales, la constituyen principalmente níquel, molibdeno y cromo, pero también tiene W, Fe, Co, Mn, C, V, S y P, todos estos en menor porcentaje que los primeros. Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con una constante de red  $a = 3.62 \text{ \AA}$ , una densidad de  $8.89 \text{ g/cm}^3$  y un punto de fusión de aproximadamente  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  [16].

Debido a su alto contenido de Ni (~50 %) y Mo (~17 %), éste, es un material altamente resistente a la corrosión, la cual podrían ser a causa de una gran variedad de ambientes severos, tanto oxidantes como reductores. El cromo (~16.5 %) lo hace resistente a medios oxidantes. Se fabrica en diferentes formas, para nuestro caso lo utilizamos en forma de láminas, las cuales tienen una estructura superficial micrométrica (surcos) que proporcionan la particularidad de ser flexible (cinta metálica flexible).

En este trabajo, se utilizó este material como sustrato, es una de las placas metálicas que conforman los capacitores.

### 1.2.2 Óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>).

El ZrO<sub>2</sub> es actualmente un material de gran interés para diversas aplicaciones. Nos interesa particularmente porque es uno de los materiales con alta constante dieléctrica ( $k$ ), cuyo valor se encuentra entre 13 y 23, además tiene una buena estabilidad térmica en silicio [15], y tiene un ancho de banda grande ( $B_g = 7.8 \text{ eV}$ ) [17, 18, 19]. Lo podemos encontrar en tres fases: monoclinica a temperaturas

inferiores a 1170 °C, la cual es termodinámicamente estable, entre 1170 y 2370 °C se encuentra en fase tetragonal y finalmente en temperaturas superiores a 2370 °C se encuentra en fase cúbica, esto hasta su punto de fusión, que es 2710 °C [18, 20, 21].

### 1.2.3 SEMICONDUCTOR: silicio tipo p.

Los semiconductores son materiales que pueden comportarse como aislantes o conductores dependiendo de diversos factores externos. Principalmente la temperatura, a bajas temperaturas difícilmente podrán conducir corriente eléctrica (aislantes), pero al elevar su temperatura o someterlos a un campo eléctrico externo podrán comportarse como conductores. Se clasifican en dos tipos, intrínsecos y extrínsecos.

#### 1.2.3.1 Semiconductores intrínsecos.

En este tipo de semiconductores la banda de valencia está completamente llena y separada de la banda de conducción por un intervalo prohibido de energía muy estrecho, usualmente menor que 2 eV. Su comportamiento eléctrico se base en la estructura electrónica del material puro. Los más usuales son Si (1.1 eV) y Ge (0.7 eV).

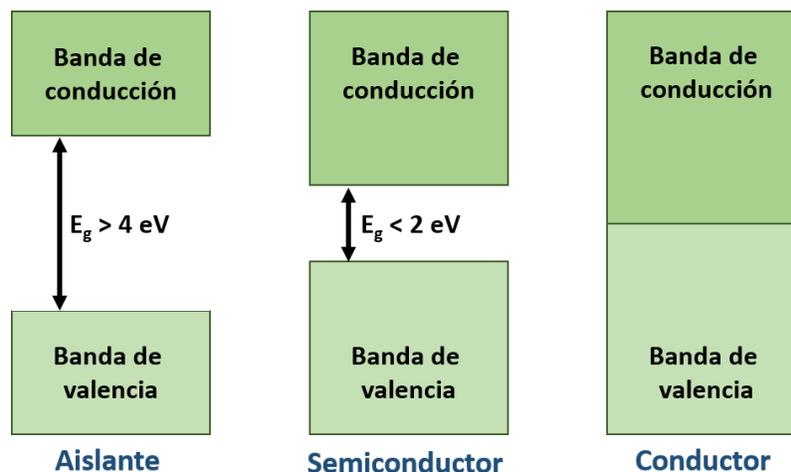


Figura 1. 8 Estructura de bandas para aislantes, semiconductores y metales.

#### 1.2.3.2 Semiconductores extrínsecos.

Son los que están dopados, es decir que tienen impurezas; existen dos tipos, de acuerdo al tipo de material que genera las impurezas, tipo n y tipo p.

### Semiconductores tipo n.

Para entenderlo, se considera silicio elemental. Un átomo de silicio tiene cuatro electrones, cada uno de los cuales participa en el enlace covalente con alguno de los cuatro átomos de silicio que se encuentran más cercanos. Si después se añaden átomos de materiales de valencia cinco (grupo V-A, por ejemplo; P, As, Sb), los cuales van a generar las impurezas sustitucionales, es decir que van a sustituir a algunos de los átomos de Si. Esto dará como resultado que solo 4 de los 5 electrones de valencia podrán enlazarse, ya que solo existen cuatro posibles enlaces con los átomos vecinos. El electrón extra estará ligado débilmente a la región alrededor del átomo que genera las impurezas, esto, por atracción electrostática débil. Este electrón se convierte en un electrón de conducción debido a que es fácil desprenderlo del átomo al que pertenece, ya que su energía de enlace es relativamente pequeña ( $\sim 0.001$  eV) [22].

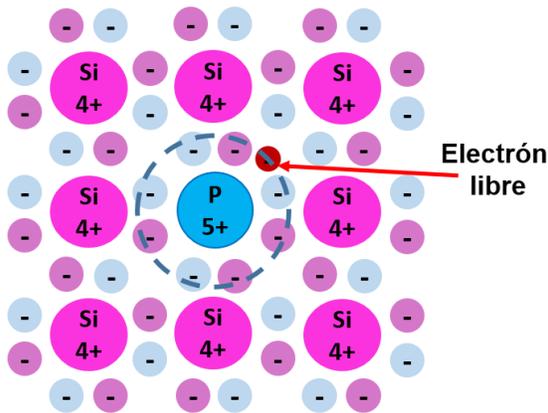


Figura 1. 9 Modelo de un semiconductor extrínseco tipo n.

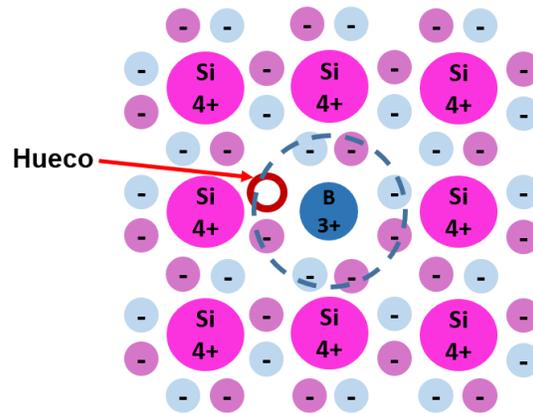


Figura 1. 10 Modelo de un semiconductor extrínseco tipo p.

### Semiconductores tipo p.

El efecto contrario de lo mencionado anteriormente sucede cuando se añaden materiales trivalentes que generan igualmente impurezas, como aluminio, boro o galio (grupo III-A). Lo que sucede entonces es que a uno de los enlaces covalentes que están alrededor de los átomos le hace falta un electrón, éste electrón ausente se puede tomar como un “hueco” que está débilmente ligado a un átomo del material que genera la impureza. Este hueco, puede ser “liberado” del átomo al que pertenece, debido a la transferencia de un electrón desde un enlace adyacente; en esencia, el hueco y el electrón intercambian sus posiciones, lo que da pie a una conducción dentro del material [22].

Éste último es el tipo de semiconductor utilizado en el presente trabajo.

# Capítulo 2.

## Fundamento teórico de técnicas de crecimiento y caracterización.

### 2.1 Técnicas de crecimiento.

Se define a una película delgada como una capa de material con un espesor que va desde algunos ángstroms hasta varios micrómetros. Muchas de sus propiedades las adquieren del material del que están constituidas, pero en cuanto a microestructura se refiere ésta dependerá de la técnica a través de la que se sintetizan, las cuales son muy variadas, algunas incluyen procesos químicos, físicos y otras más se basan en una mezcla de ambos. Cuando se trata de la fabricación de dispositivos semiconductores es deseable obtener la mayor calidad con el menor costo posible utilizando técnicas de depósito relativamente sencillas de operar.

A continuación presentaremos las técnicas de crecimiento utilizadas para fabricar nuestros dispositivos:

- **Recubrimiento por giro** (mejor conocido por su nombre en inglés: **Spin Coating**), utilizado para fabricar las películas de óxido de zirconio.
- **Pulverización catódica** (o por su designación en inglés: **Sputtering**), utilizada para fabricar la parte semiconductor del dispositivo, Silicio dopado tipo p.

#### 2.1.1 Spin-Coating.

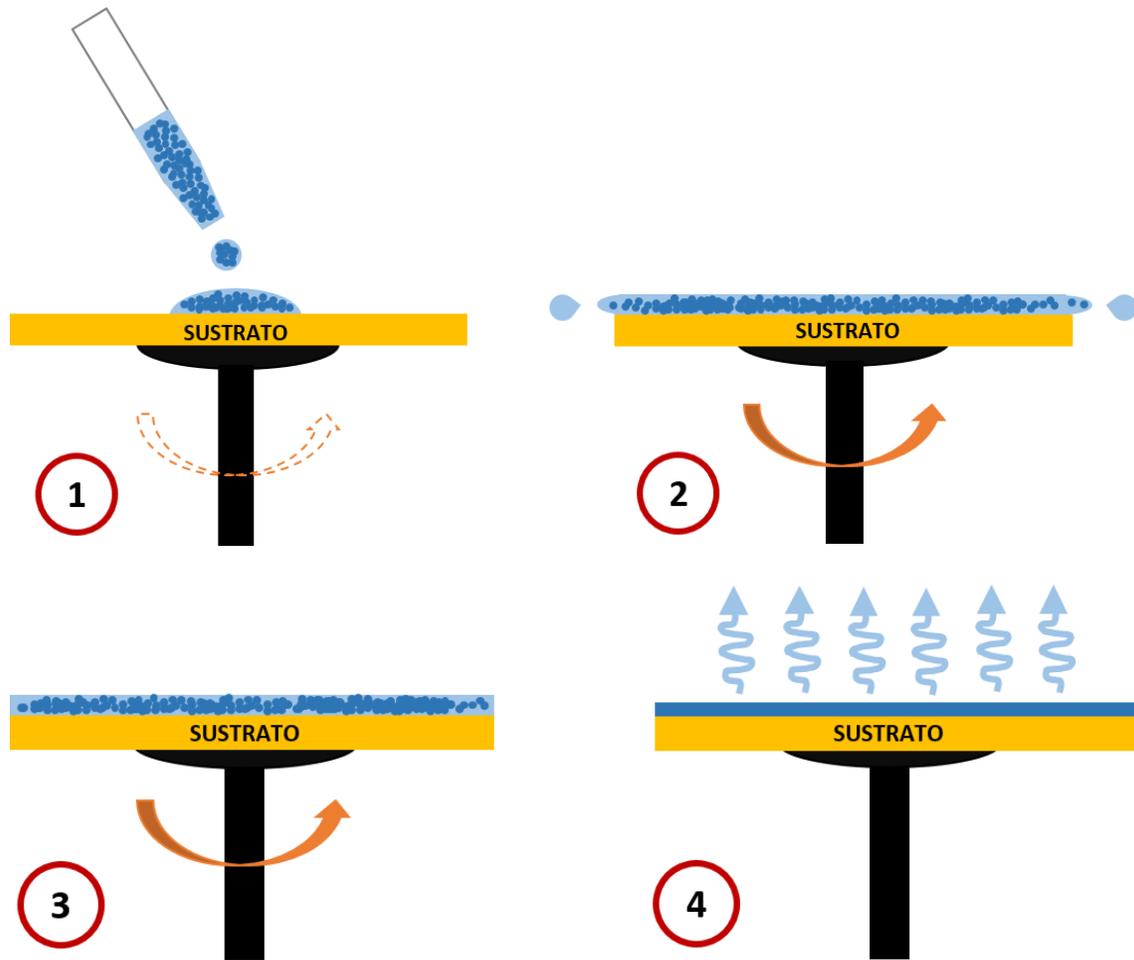
El recubrimiento por giro es una de las técnicas más comunes para la fabricación de películas delgadas a partir de una solución líquida, ha sido utilizada desde hace varias décadas. Se utiliza en una amplia variedad de industrias y sectores de ciencia y tecnología. La principal ventaja que proporciona es que tiene la capacidad de fabricar películas muy uniformes de forma rápida y sencilla. Esta técnica se encuentra dentro de las de depósito químico a partir de una disolución (CSD, por sus siglas en inglés), y utilizaremos principalmente la ruta química sol-gel, que en general es realizar la síntesis de una suspensión coloidal de partículas en un líquido (sol) y posteriormente la hidrólisis y condensación de este sol para formar un sólido que contendrá al solvente (gel) [23].

Procedimiento:

1. Se **deposita** cierta cantidad del material previamente sintetizado.
2. Se hace **girar el sustrato** a alta velocidad (generalmente alrededor de 3000 rpm), con lo que la mayor parte de la solución depositada se elimina de la superficie.
3. La aceleración centrípeta que se genera, ayudara a que la solución se expanda sobre toda la superficie del sustrato, dando lugar a una película delgada del material depositado.
4. El flujo de aire ayuda a **secar** la mayor parte del solvente pero no totalmente, por lo que se somete a un secado con temperatura, lo que ayuda a eliminar el exceso de solvente [24].

**Tabla 2. 1 Ventajas y desventajas del recubrimiento por giro.**

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Configurar un proceso de depósito es simple.	Se prepara una muestra a la vez.
Se utiliza poco material.	Uso real de material es muy bajo (10 % o menos), el resto se desperdicia.
Se logra un recubrimiento delgado y uniforme.	El secado rápido puede dar un rendimiento bajo cuando el autoensamblaje o cristalización requieren más tiempo.
Rápido tiempo de secado.	



**Figura 2. 1 Esquema de las etapas en el proceso de spin coating (recubrimiento por giro).**

En cuanto al espesor final de las películas delgadas, este depende de diversos factores:

- Material depositado: cantidad de material, su viscosidad, dificultad de secado, porcentaje de sólido, tensión superficial, entre otras características.
- Parámetros utilizados: velocidad de giro, aceleración, frenado.
- Número de veces que se repita el proceso de depósito.

Existen dos métodos comunes para el depósito del solvente: estático y dinámico. Lo que se refieren al estado en que se encuentra el sustrato al momento de depositar el material. El estático es el explicado anteriormente, la solución se deposita cuando el sustrato está en reposo. Mientras que para el depósito dinámico se hace girar el sustrato a bajas revoluciones y en ese momento se hace el depósito para después acelerar y expandir el solvente sobre toda la superficie, una de las principales ventajas de este modo es la menor cantidad de material desperdiciado.

El uso de uno u otro dependerá principalmente de la naturaleza del solvente y el espesor final deseado, lo que a su vez depende de la aplicación de la película delgada.

### **2.1.2 Sputtering.**

La pulverización catódica es una técnica que se utiliza para depositar películas delgadas sobre un sustrato. Consiste generalmente en extraer átomos de la superficie de un electrodo gracias al intercambio de momento con iones que bombardean dicha superficie.

Se debe crear un plasma gaseoso y después acelerar los iones de dicho plasma (usualmente de argón) hacia un objetivo (conocido como blanco), el cual es erosionado por los iones que llegan a través de la transferencia de energía y se expulsan partículas neutras, que pueden ser átomos individuales o agrupaciones de los mismos; conforme el blanco va expulsando tales partículas estas viajarán en línea recta a menos que algo obstruya su camino, en este caso ese algo es el sustrato, al transcurrir un tiempo dicho sustrato será recubierto por una película delgada del material del blanco [25].

#### **2.1.2.1 Sistema sputtering.**

El sistema tiene una cámara de vacío, que tiene en su interior dos electrodos (ánodo y cátodo), se establece una descarga eléctrica entre dichos electrodos en un ambiente de presión controlada por un suministro de gas, este gas es el que genera el plasma mencionado anteriormente y es argón. El argón es un gas inerte y se utiliza por ser pesado pero sobre todo abundante; su naturaleza inerte ayuda a evitar la formación de compuestos. Debido a la diferencia de potencial que se genera, los átomos del gas son ionizados. Dichos iones chocan contra el cátodo, en el cual se coloca el blanco del material a depositar, este material es pulverizado (expulsa átomos) por las moléculas ionizadas. Los átomos expulsados forman una nube que se deposita en el sustrato, que está colocado en el ánodo.

Las capas que se van formando sobre el sustrato dependen de ciertos parámetros, algunos son:

- Temperatura del sustrato.
- Composición y presión del gas.
- Material a depositar (blanco).

El tipo de fuente de tensión utilizada depende de la naturaleza del blanco. Cuando es conductor se debe utilizar una fuente de corriente directa (DC sputtering) y cuando es un blanco aislante o semiconductor se utiliza una fuente de radio frecuencia (RF sputtering). Esto es con la finalidad de evitar exceso de carga positiva sobre la superficie del blanco, la cual podría evitar que continúe el proceso de pulverización, ya que los iones de argón serían repelidos [26, 27].

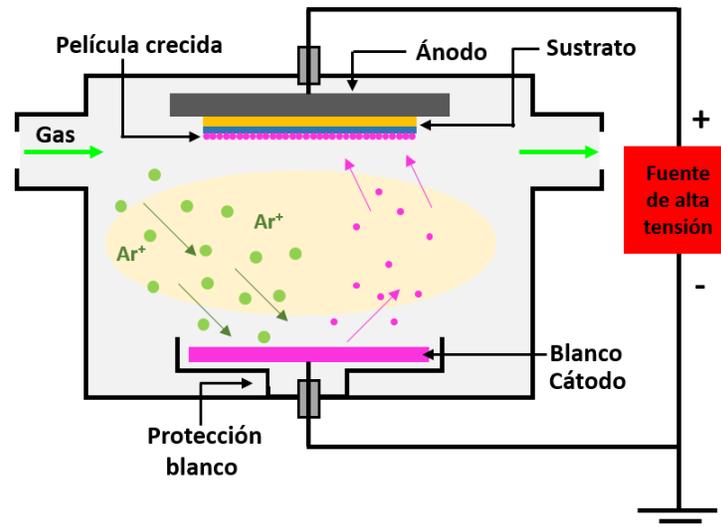


Figura 2. 2 Esquema general de sistema Sputtering.

## 2.2 Técnicas de Caracterización.

Caracterizar un material tiene como objetivo conocer cualitativa y cuantitativamente como está constituido. Es necesario conocer sus características estructurales, morfológicas, su composición, tamaño, entre otras.

En este apartado presentamos la caracterización de las películas delgadas, es decir, la caracterización de  $ZrO_2$  y p-Si. Se utilizaron las técnicas: espectroscopia Raman, difracción de rayos X, elipsometría espectroscópica, microscopia electrónica de barrido y análisis elemental; para determinar que se formó el material, la fase en la cual se formó, el espesor del mismo, su composición y su morfología, respectivamente.

### 2.2.1 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia es una rama de la ciencia que se encarga de estudiar los efectos que puede presentar la luz al interactuar con la materia, dicha interacción puede ser de distintas maneras: transmisión, reflexión, absorción, dispersión, son de las más importantes. La dispersión es un fenómeno en el que al incidir luz sobre un material esta es desviada de su dirección original.

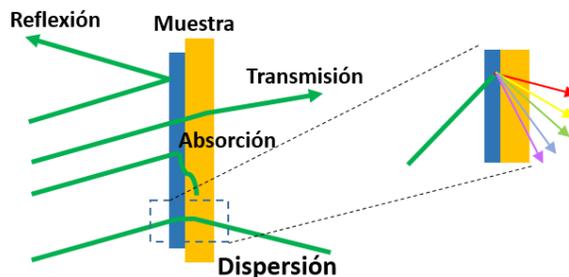


Figura 2. 3 Fenómenos de la luz que ocurren al incidir sobre algún material.

La espectroscopia Raman es en general una técnica fotónica de alta resolución que se basa en la dispersión de la luz y nos proporciona, en pocos segundos o minutos, información química y estructural de casi cualquier material o compuesto (orgánico y/o inorgánico) a partir de esto se puede identificar o confirmar de qué material se trata.

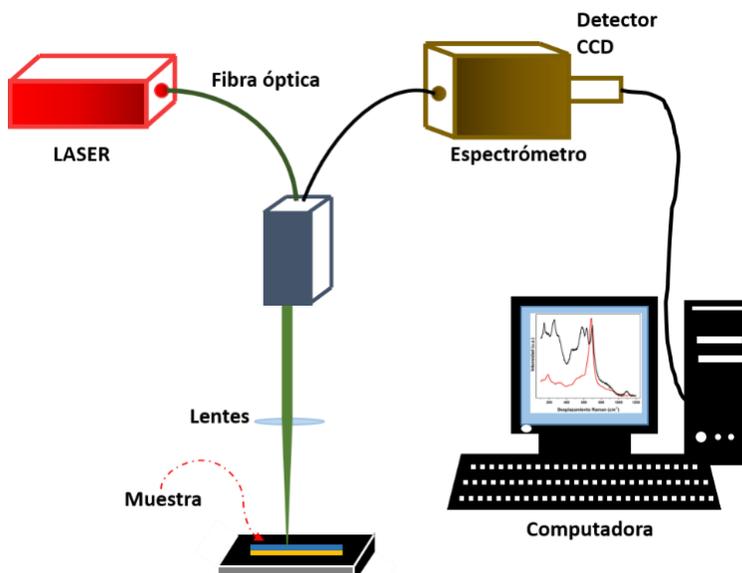
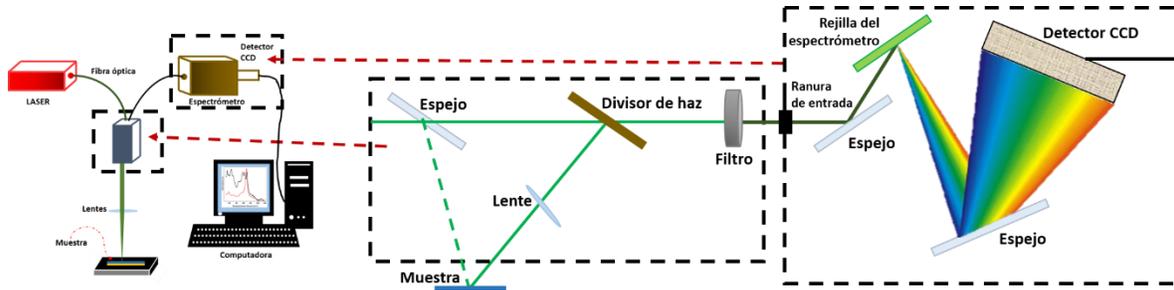


Figura 2. 4 Arreglo experimental de la espectroscopia Raman.

El efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, por esto fue acreedor al premio Nobel de física en 1930 [28]. Por esas

mismas fechas el método fue olvidado por varias décadas, y en la década de 1960 cuando se inventaron los laser y comenzaron a utilizarse en espectroscopia, esta técnica tuvo un renacimiento.

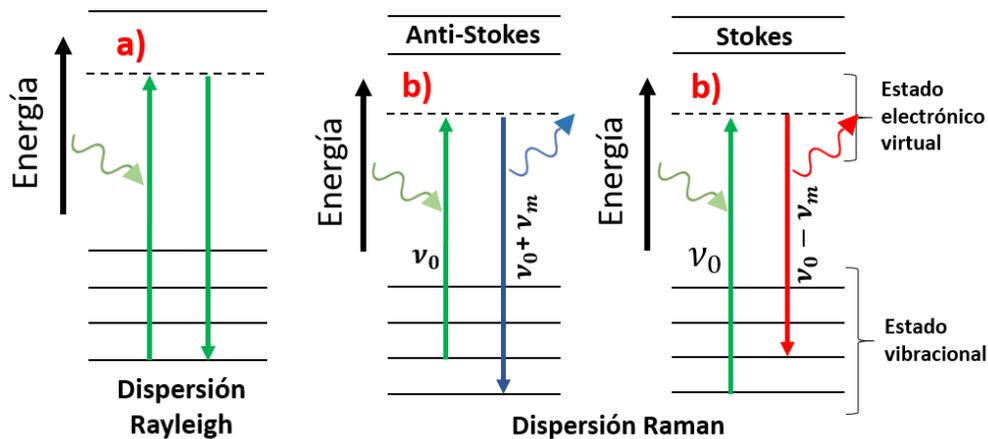


**Figura 2. 5** Esquema básico que describe el funcionamiento y arreglo interno de la espectroscopia Raman.

### 2.2.1.1 *Dispersión.*

Como ya mencionamos, la dispersión de la luz es la base de esta técnica, para que esto sucede se hace uso de una fuerte fuente de luz monocromática (laser) de frecuencia conocida, que se incide sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar. Solo una pequeña parte de la luz es dispersada, de  $10^{11}$  fotones incidentes uno es dispersado.

La dispersión mencionada se interpreta de la siguiente manera: el fotón incidente, hace que la molécula se traslade a un nivel de energía superior vibracional o rotacional no permitido (virtual), rápidamente abandona ese nivel para pasar a uno de los niveles permitidos con lo que emite un fotón; la frecuencia de ese fotón dependerá directamente del salto energético realizado por la molécula.



**Figura 2. 6** Diagramas energéticos que muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. a) Dispersión Rayleigh y b) Dispersión Raman.

Se pueden distinguir los siguientes casos:

- Si como resultado de la interacción del fotón con la molécula se tiene un fotón de la misma frecuencia incidente  $\nu_0$ , es llamado un choque elástico, debido a que ninguno de los dos sufre variación en su estado energético. Es decir que la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia que el incidente; esto es conocido como dispersión Rayleigh, es una milésima parte de la luz incidente.
- Por el contrario sí de la interacción fotón-molécula resulta un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente (dispersión Raman, es una millonésima parte de la luz incidente), se le llama dispersión inelástica, para este caso se pueden dar dos fenómenos:
  - Frecuencia menor a la incidente, en este caso se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula; la molécula brinca al estado de energía no permitido y vuelve a uno permitido que es mayor al que tenía inicialmente, el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_m$ , se produce la dispersión Raman Stokes.
  - Frecuencia mayor a la incidente, aquí se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; lo que significa que la molécula antes del choque no estaba en su estado vibracional fundamental, sino en alguno de mayor energía pero después del choque pasa a dicho estado, el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_m$ , se produce la dispersión Raman anti-Stokes [29, 30].

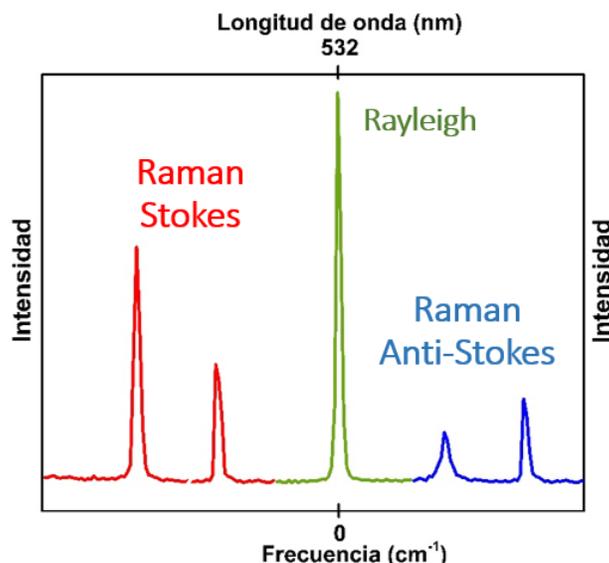


Figura 2. 7 Espectro que muestra las señales de dispersión Rayleigh y Raman (stokes y anti-stokes).

Es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, el cual no requiere ningún tipo de preparación especial, además de que no es invasiva, es decir que no altera la superficie ni la estructura del material. En ocasiones se puede utilizar para hacer un análisis cualitativo, ya que la intensidad de las líneas de emisión depende directamente de la concentración.



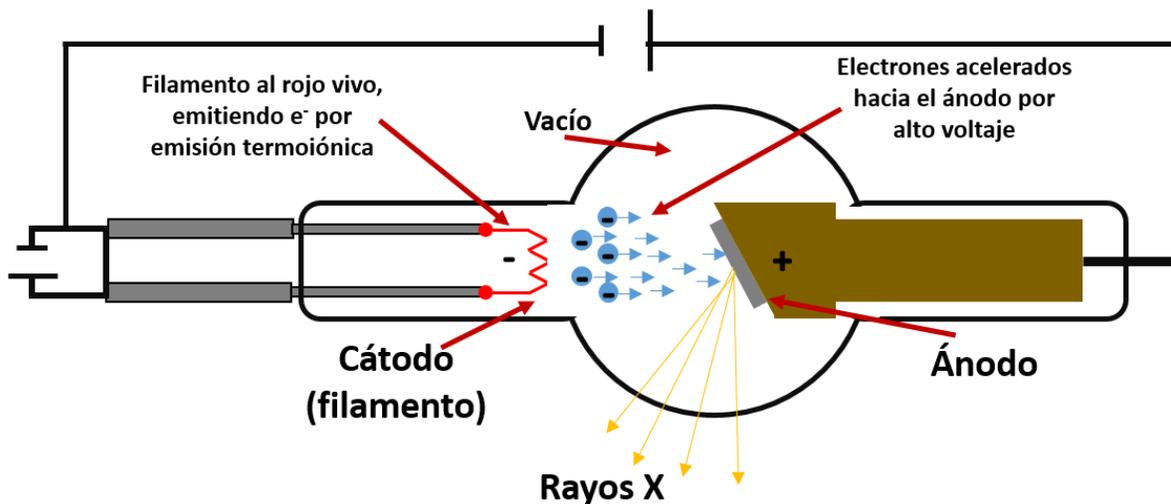
**Figura 2. 8 Microscopio Raman utilizado. XploRA PLUS Raman Microscope de HORIBA Scientific.**

### **2.2.2 Difracción de Rayos X.**

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por un físico alemán, Röntgen, y se les llamó así porque se desconocía su naturaleza. Era una radiación invisible y mucho más penetrante que la luz visible, y capaz de atravesar el cuerpo humano, metales, madera, etcétera.

Años más tarde, en 1912 se estableció que los rayos X son al igual que la luz visible radiación electromagnética pero con longitud de onda mucho más corta. Las longitudes de onda más utilizadas en difracción están en el rango de 0.5 - 2.5 Å; la más utilizada corresponde a un ánodo de cobre, su longitud de onda ( $\lambda$ ) es de 1.54 Å, los rayos X se utilizan principalmente porque su  $\lambda$  es de magnitud similar a la del espacio interplanar de los sólidos [31].

Los fotones utilizados en esta técnica tienen masa en reposo nula y están libres de carga, razón por la que la interacción con la materia (muestras a analizar) es suave, por lo tanto la DRX es una técnica no invasiva. Además de eso, otra ventaja de la difracción de rayos X es que las muestras no requieren preparación previa o especial para ser analizadas.



**Figura 2. 9 Esquema de tubo de rayos X. Generación de rayos X.**

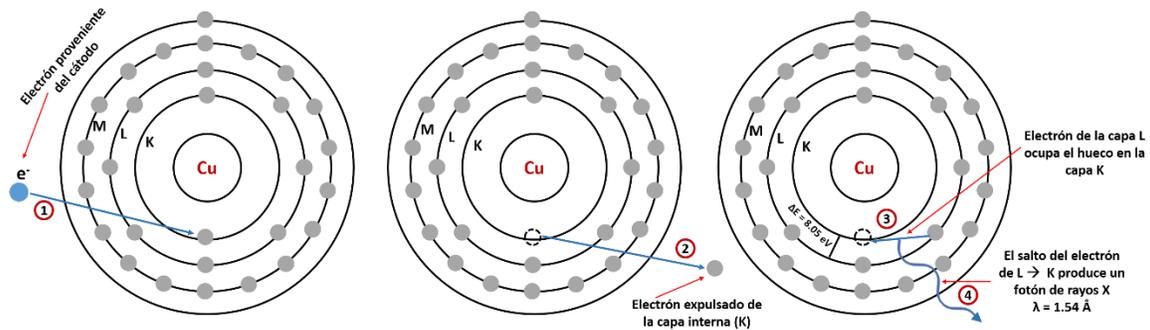
Para poder llevar a cabo las mediciones mediante DRX son necesarios diversos componentes, los más importantes son:

- Fuente emisora de rayos X.
- Muestra a analizar.
- Detector que recolecta los rayos X que han sido difractados.

### **2.2.2.1 Generación de Rayos X.**

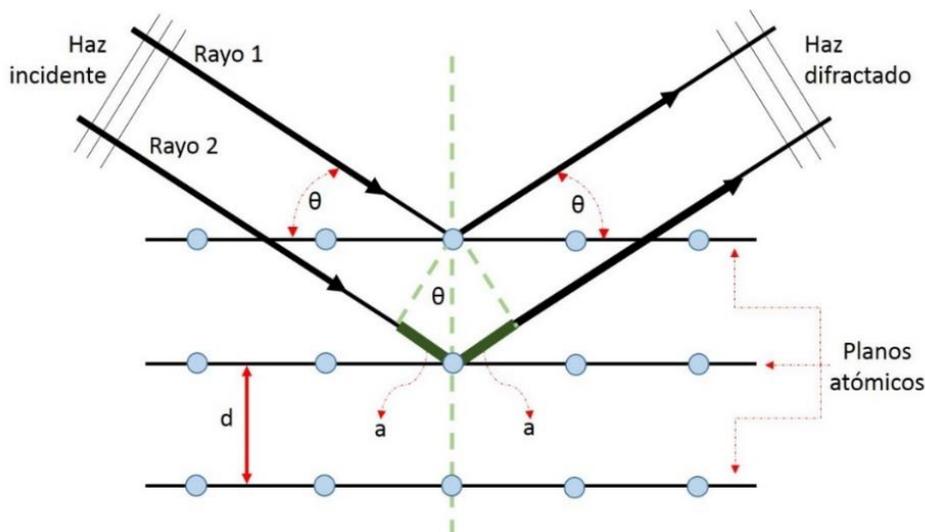
Los rayos X se producen cuando alguna partícula cargada eléctricamente (electrones) y con suficiente energía cinética se desacelera rápidamente al interactuar (chocar) con otras partículas atómicas. Se requiere un tubo de rayos X, es ahí de donde se obtiene la radiación, este contiene una fuente de electrones y dos electrodos (cátodo y ánodo). Se requiere que un flujo de corriente eléctrica pase a través de un filamento de tungsteno, esto calienta el filamento para crear una fuente de electrones libres. Se establece un potencial eléctrico entre el filamento (cátodo) y el blanco (ánodo), el cual empuja los electrones libres del cátodo y los acelera hasta el ánodo. Es en ese momento que los rayos X se producen, ya que los electrones libres al ser desacelerados repentinamente por la nube de electrones del material objetivo ceden parte de su energía [32]. La longitud de onda de los fotones de rayos X que son emitidos depende de cada material utilizado como blanco, se les denomina líneas características; estas líneas se agrupan en conjuntos que se denominan K, L, M, etcétera, juntas forman el espectro característico del metal utilizado. Para un blanco de cobre, que es el más utilizado, las líneas K tienen

$\lambda$  aproximada de 1.54 Å, usualmente solo estas líneas K son útiles en difracción, las de  $\lambda$  más larga son fácilmente absorbidas. El conjunto de líneas K, tiene varias líneas:  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$ , etcétera. La utilizada para nuestro caso y mayormente utilizada es  $K_\alpha$ . La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean el blanco se convierte en calor y solo menos del 1 % se convierte en rayos X.



**Figura 2. 10 Esquema que ejemplifica lo que sucede en el ánodo al chocar los electrones contra el. Generación de rayos X.**

Ahora que sabemos de dónde vienen los rayos X, veamos que sucede cuando dichos rayos X interactúan con la muestra que se analiza. Algunos de los fotones que interactúan con los átomos que constituyen los cristales (muestras) son desviados sin pérdida de energía, es decir que constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente, esto es lo que origina el fenómeno de difracción. Debido al ordenamiento que tienen los átomos, la reflexión se da en planos atómicos cuando un haz de rayos X monocromático entran a la estructura cristalina con un ángulo  $\theta$  respecto a los planos mencionados.

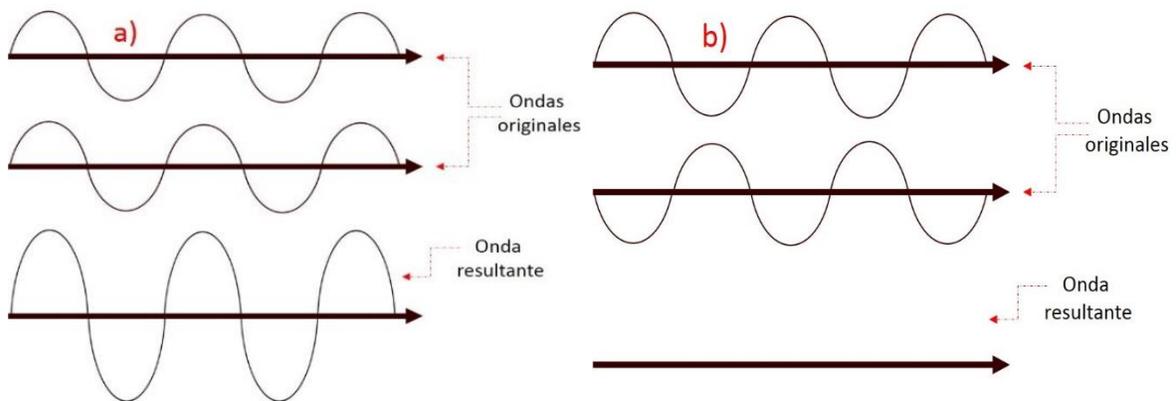


**Figura 2. 11 Esquema de la difracción de rayos X.**

La reflexión tiene lugar únicamente cuando las ondas dispersadas por los planos paralelos están en fase, es decir, que sus crestas y valles ocurren exactamente en la misma posición (número entero de longitud de onda ( $n\lambda, n = 1,2,3, \dots$ ) con esto las ondas interfieren entre si y sus amplitudes se suman produciendo una onda con mayor amplitud (Figura 2.12 a), como se expresa en la ley de Bragg,

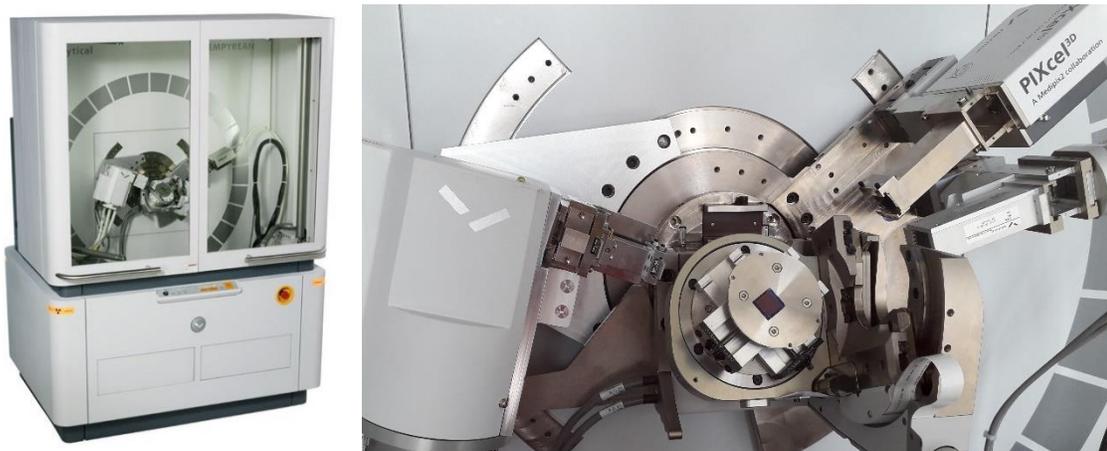
$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (2.1)$$

Esta ley relaciona las direcciones de propagación de los haces dispersados con el espacio interplanar. Si no se cumple esta condición, es decir, si las ondas no están en fase, se obtiene una intensidad difractada nula (Figura 2.12 b) [33].



**Figura 2. 12 Interacción entre ondas. a) Interferencia constructiva y, b) interferencia destructiva.**

A continuación encontramos en la figura 2.13 la imagen del equipo utilizado para realizar la caracterización de las muestras con esta técnica.



**Figura 2. 13 Difractómetro de Rayos X utilizado. Panalytical Empyrean XRD.**

### 2.2.3 Elipsometría Espectroscópica.

Elipsometría es en general una técnica de medición que nos proporciona datos sobre las propiedades ópticas de un material (muestras analizadas) por medio de las ondas de luz reflejadas, es no invasiva y no destructiva. Mide un cambio relativo en la polarización de la luz y por tal razón no depende de la intensidad absoluta, aunque dicha intensidad debe ser suficiente, esto hace que las mediciones hechas sean precisas y reproducibles. La elipsometría se basa en el hecho de que luz polarizada linealmente se hace incidir oblicuamente sobre una superficie, y esta cambia el estado de polarización cuando es reflejada. Esta última polarización es elíptica, de ahí el nombre de “elipsometría”. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por dos ángulos ( $\Delta$  y  $\Psi$ ), los cuales son proporcionados por el elipsómetro y están relacionados con parámetros físicos que son característicos de la superficie estudiada (espesor, índice de refracción, coeficiente de absorción, función dieléctrica, entre otros).

Existen dos tipos principales de elipsometría:

- Por transmisión.
- Por reflexión.

Una de las aplicaciones importantes de la elipsometría es medir espesores de películas delgadas depositadas sobre ciertos sustratos. Podemos observar un modelo de esto en la figura 2.14, en donde una onda de luz incidente se refleja y se transmite a través de la superficie de la película delgada. Si conocemos los índices de refracción de la película y el sustrato, es posible calcular el espesor de la película a través de elipsometría.

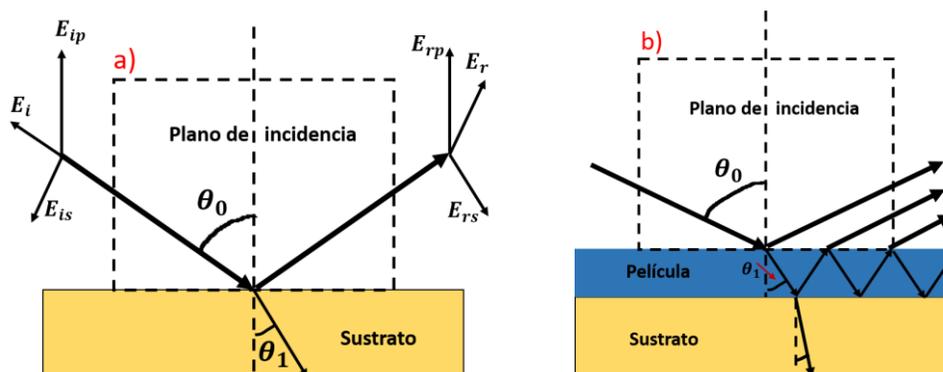


Figura 2. 14 Reflexión de luz polarizada. a) Solo superficie del sustrato y b) superficie con película delgada crecida.

Se sabe que la luz consiste en un campo eléctrico E y un campo magnético B, una relación entre estas dos y la dirección de propagación, es:

$$B = \frac{k \times E}{\omega} \quad (2.2)$$

En donde  $k$  es la dirección de propagación. Las ondas electromagnéticas son ondas transversales, es decir, E y B son mutuamente perpendiculares y a su vez perpendiculares a  $k$ . Por consecuencia, E puede apuntar en cualquier dirección que sea perpendicular a  $k$ , es decir que, E tiene dos grados de libertad (es libre de moverse en un sistema de coordenadas bidimensional); ese grado de libertad adicional implica la existencia de diversos estados de polarización. La dirección de polarización de la luz está definida como la dirección de E. Cuando se conoce E, B puede deducirse fácilmente de manera directa o indirecta a partir de las ecuaciones de Maxwell.

En los esquemas de la figura 2.14 podemos observar la diferencia de cómo se comporta un rayo de luz que incide sobre una superficie que es únicamente el sustrato y una superficie sobre la cual ya se ha crecido alguna película, en esta última la luz es reflejada. El plano de incidencia incluye el rayo incidente y la normal de la superficie de la muestra (N). Las componentes paralela ( $E_p$ ) y perpendicular ( $E_s$ ) al plano de incidencia están fuera de fase después de que sucede la reflexión. El cambio que sufren depende de las propiedades ópticas de la superficie analizada. Las mediciones realizadas en elipsometría permiten cuantificar la diferencia de fase entre  $E_p$  y  $E_s$ , mediante el parámetro  $\Delta$ , y el cambio en la proporción de sus amplitudes, el cual está dado por  $\tan(\psi)$ . Para una superficie desnuda, las formas  $\Delta$  y  $\psi$  son:

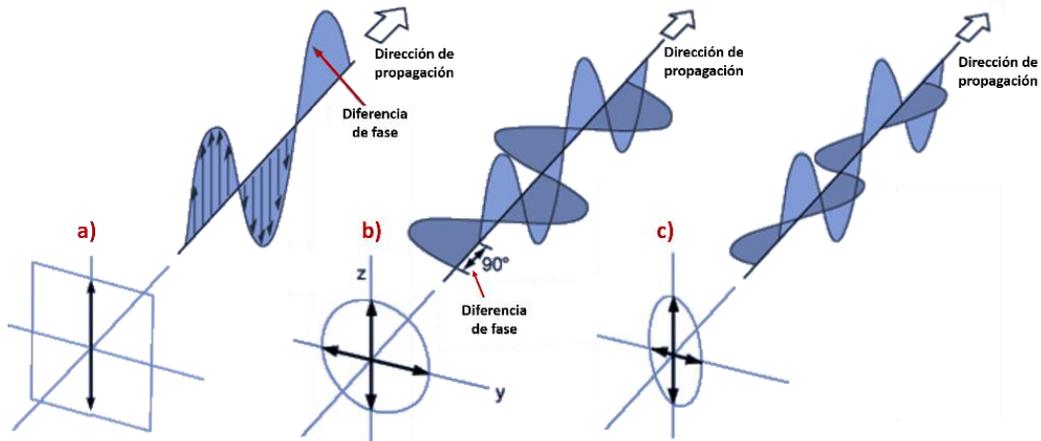
$$\Delta = \sigma_{rp} - \sigma_{rs}, \quad \tan\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.3 \text{ y } 2.4)$$

En donde  $r_p$  y  $r_s$  son los coeficientes de Fresnel para las componentes  $p$  y  $s$  de la luz [34, 35].

### **Polarización de la luz.**

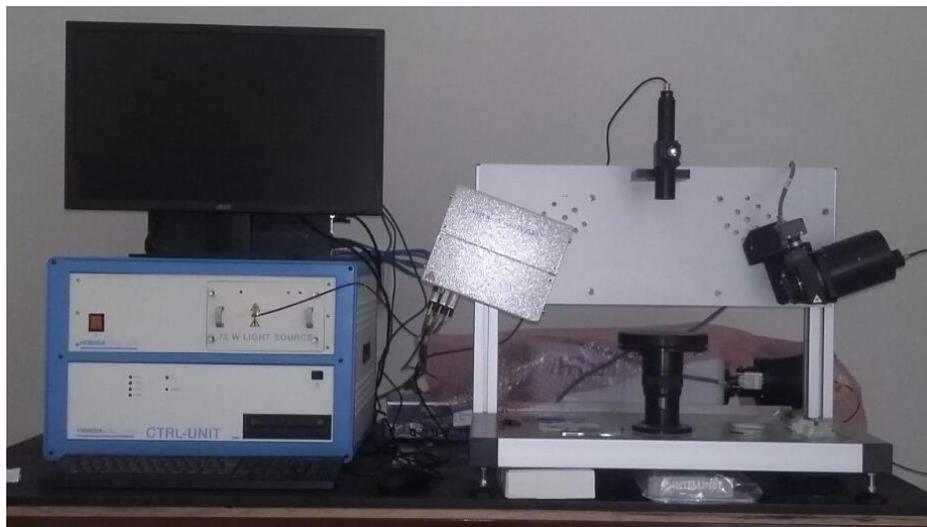
La variación de la orientación del campo eléctrico (E), a lo largo del tiempo, de su dirección de propagación en un lugar fijo se conoce como polarización. Cualquier fuente de luz ordinaria no está polarizada. Se requiere un polarizador para producir luz linealmente polarizada a partir de una que no lo está. Existen tres tipos de polarización:

- Lineal.
- Circular, aquí la luz está compuesta por dos ondas planas de igual amplitud pero con una diferencia de fase de  $90^\circ$ .
- Elíptica, compuesta por dos ondas planas que tienen diferente amplitud y están desfasadas  $90^\circ$  o diferente de  $90^\circ$  entre sí.



**Figura 2. 15 Polarización de la luz. a) Lineal, b) circular y c) elíptica.**

Utilizamos esta técnica para conocer los espesores de las películas de, primeramente,  $ZrO_2$  y de p-Si. En la figura 2.16 encontramos una imagen del equipo utilizado para este trabajo.

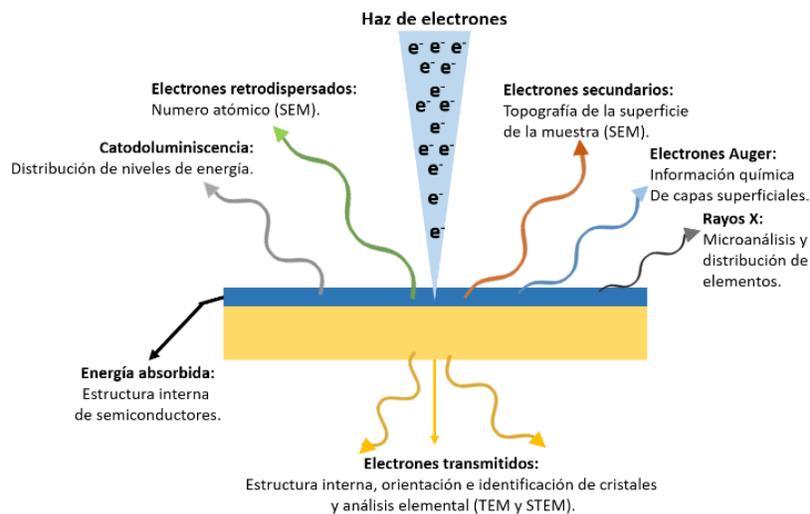


**Figura 2. 16 Sistema utilizado, elipsómetro espectroscópico UVISEL.**

## 2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.

Entre las técnicas más utilizadas en la visualización de superficies de materiales se encuentra la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés), la cual ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con alta calidad tridimensional [36]. Este utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograr esto el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones, el cual es acelerado aplicando un voltaje en un rango que va desde 0 hasta 30 kV, dicho haz se incide sobre la muestra, también cuenta con diferentes detectores que colectan los electrones generados después de interactuar con la muestra. Algunos de los detectores son:

- Detector de **electrones secundarios**, para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image).
- Detector de **electrones retrodispersados**, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image).
- Detector de **energía dispersiva** EDS (Energy Dispersive Spectrometer).



**Figura 2. 17 Esquema de señales generadas por electrones incidentes sobre una muestra, información que cada una proporciona y sistema que las utiliza.**

El microscopio está adaptado para que se condense el haz, que procede de la fuente de electrones, en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Dicho haz se hace incidir y barre la muestra, de forma tal que los electrones emitidos por la superficie son recolectados y amplificados por los sistemas de detección del microscopio, mandando señales en forma de video que se pueden visualizar. Se

requiere hacer vacío para así evitar toda interacción del aire con el haz de electrones.

El rayo de electrones producido en el filamento sigue un camino vertical a través de la columna del microscopio, así atraviesa lentes electromagnéticas que enfocan y dirigen el rayo hacia abajo sobre la muestra, de esta manera interaccionan con la muestra. Otros electrones, como los retrodispersados o secundarios son expulsados de la muestra hacia los detectores, convirtiéndose a la señal de video como se menciona antes.

SEM nos proporciona información sobre la morfología de la superficie de las muestras, conociendo así formas, textura y composición química de los componentes de la misma [37].

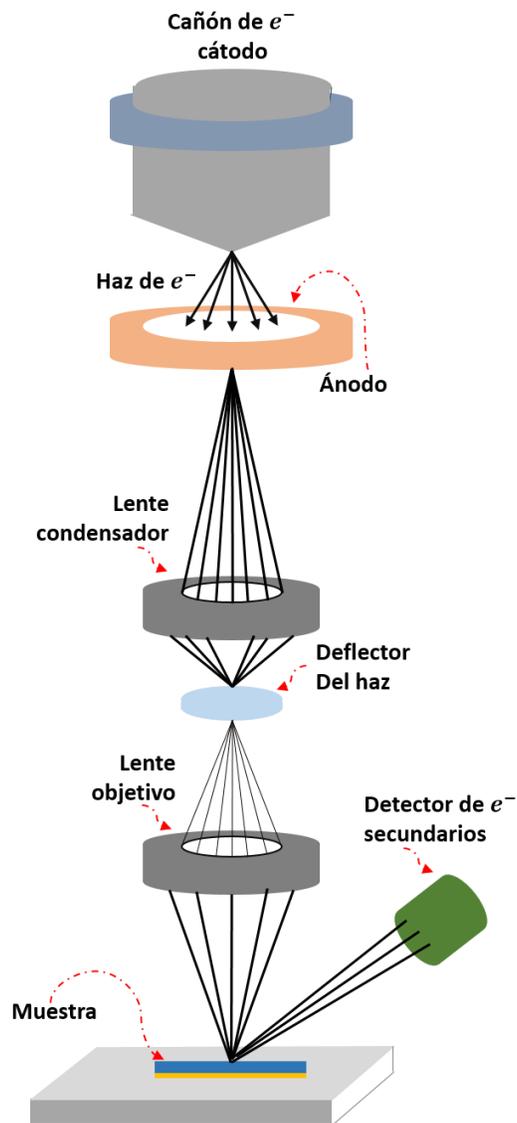
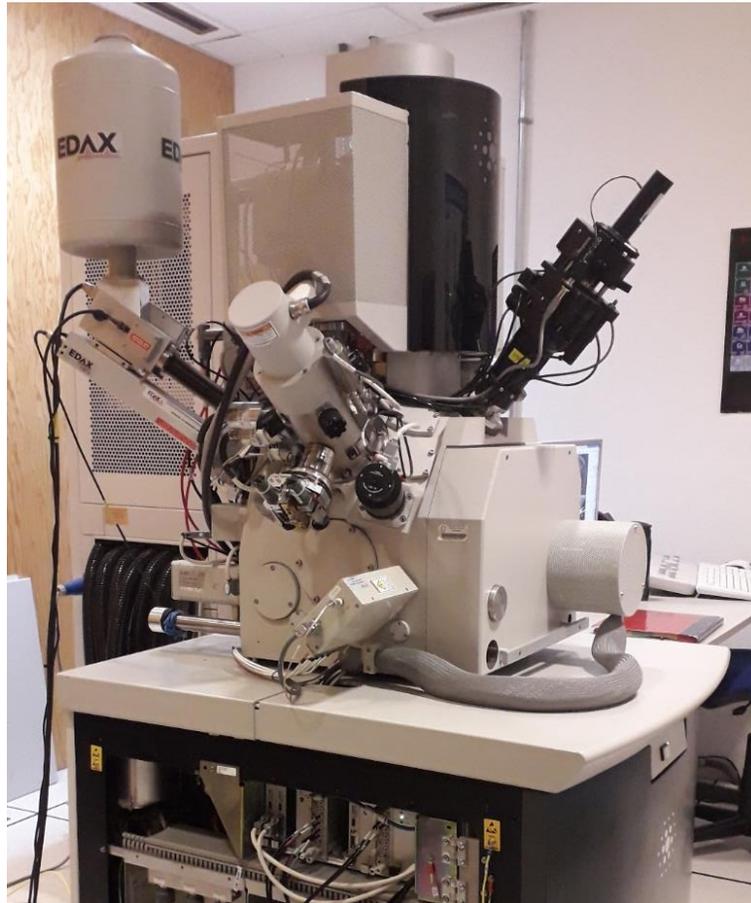


Figura 2. 18 Esquema del principio de funcionamiento de SEM.

Para poder visualizar la superficie de las películas se recurrió a esta técnica, se analizó la superficie y la composición de las películas de  $ZrO_2$  y de p-Si.



**Figura 2. 19 Microscopio Electrónico de Barrido. FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600.**

#### **2.2.4.1 Análisis Elemental EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).**

Con el mismo sistema utilizado para la caracterización por SEM se llevó a cabo un análisis elemental, que como su nombre lo dice hace un estudio de la composición química de las muestras analizadas, este utiliza el detector de energía dispersiva (EDS, de sus siglas en inglés), se basa en detectar la radiación de rayos X que emite el material que ha sido excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Dichos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente  $1 \mu m^3$ . Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente [38].

## Principio de EDS, generación de rayos X.

Al hacer incidir un haz de electrones estos interactúan con algunos electrones de los orbitales internos de los átomos que constituyen la muestra a analizar, la interacción es a tal grado que alguno de estos electrones es expulsado al chocar con los electrones incidentes; el electrón expulsado se denomina electrón secundario (el que lo expulso es primario). El electrón primario continúa su camino, aunque desviado de su dirección original y débil; estos son la base de estudio de otra técnica de caracterización, cuyas siglas son EELS (Electron Energy Loss Spectrometry). Poco tiempo después de que el átomo fue ionizado (un electrón menos), otro de los electrones locales, de algún orbital externo, ocupa el lugar del que fue expulsado; para encontrar el equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X, cuya energía es igual a la diferencia entre el orbital que ocupaba y el que ocupa ahora. Esto último, es la base de EDS.

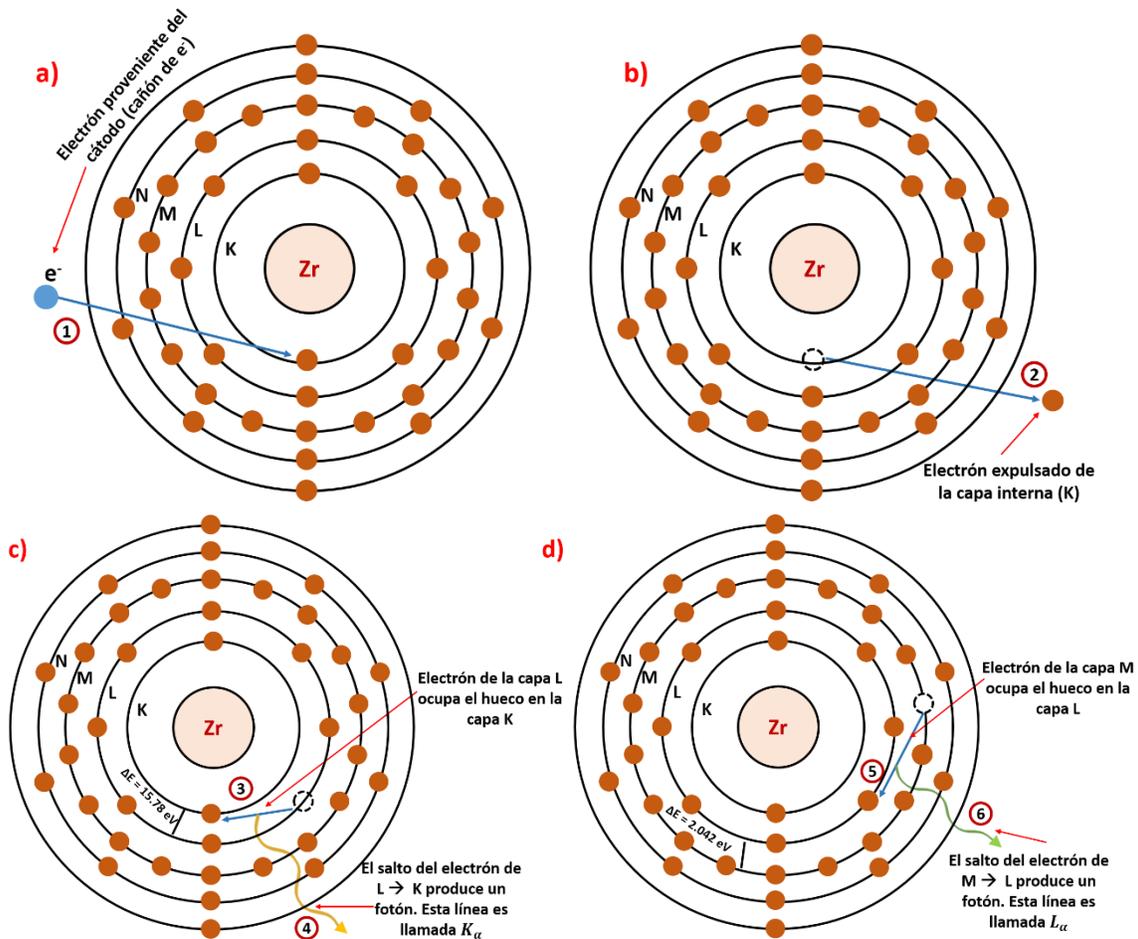


Figura 2. 20 Esquema generación de rayos X. a)  $e^-$  incidente, b)  $e^-$  expulsado, c) salto de  $e^-$  de orbital L a K ( $K_\alpha$ ) y d) salto de  $e^-$  de orbital M a L ( $L_\alpha$ ).

Los átomos tienen un conjunto de energías características que distingue a cada elemento, es decir que, los electrones tienen energías diferentes, dependiendo del orbital que ocupan. Es por eso que los fotones de rayos X son identificados como líneas K, L, M, N, etcétera. Si el electrón que fue expulsado estaba en el orbital K, obtendremos un rayo X tipo K (línea K), pero si estaba en el orbital L, será un rayo X tipo L y lo mismo si estaba en M o N. Ahora bien, si un electrón expulsado de K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo X tipo  $K_{\alpha}$ ; pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo X tipo  $K_{\beta}$ . En la tabla 2.2 podemos encontrar compilada esta información.

**Tabla 2. 2 Nombre de las líneas de emisión de rayos X, dependiendo de donde fue expulsado el e- y de donde viene el que ocupa el hueco.**

e <sup>-</sup> expulsado de:	K			L		M
e <sup>-</sup> que ocupa el hueco viene de:	L	M	N	M	N	N
La línea es llamada:	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$K_{\gamma}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$	$M_{\alpha}$

También se considera a partir de que suborbital procede el electrón que ocupará la vacante. K no tiene suborbitales, L tiene 3, M tiene 5 y N tiene 7. En la tabla 2.3 encontramos algunos de estos.

**Tabla 2. 3 Nombre de las sub-líneas de emisión de rayos X, dependiendo de donde fue expulsado el e- y de donde viene el que ocupa el hueco.**

e <sup>-</sup> expulsado de:	K			L				
e <sup>-</sup> que ocupa el hueco viene de:	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>
La línea es llamada:	$K_{\alpha 3}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 5}$	$L_{\alpha 4}$	$L_{\alpha 3}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\alpha 1}$

Sin embargo, como las diferencias energéticas entre suborbitales por lo general son muy pequeñas, no se toman en cuenta, solo para elementos pesados. Los más usuales son los rayos tipo K y L (o L y M para los elementos de mayor número atómico) y los subtipos  $\alpha$  y  $\beta$ .

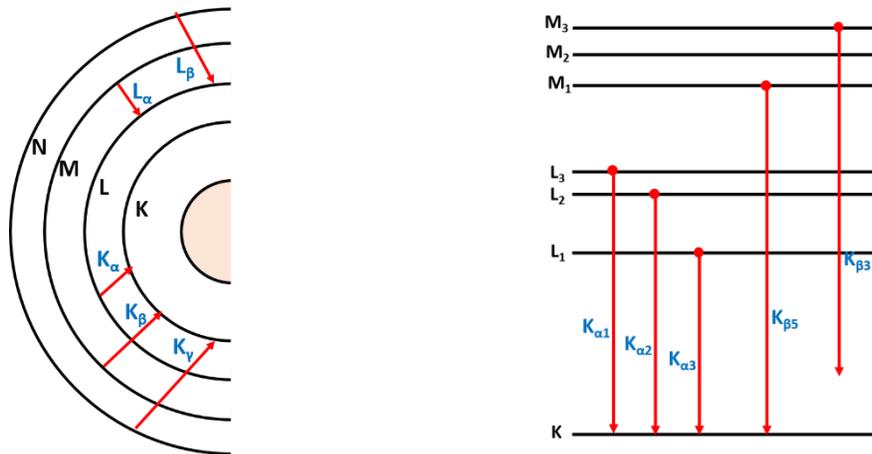


Figura 2. 21 Diagramas de los tipos de líneas de emisión de rayos X.

## 2.3 Técnicas de caracterización eléctrica.

### 2.3.1 Espectroscopia de Impedancia.

La espectroscopia de impedancia, es en general un término que engloba la medición de una pequeña señal de la respuesta eléctrica de un material de interés (y de los electrodos utilizados) para después analizar dicha respuesta, lo que proporciona información sobre las propiedades físicas del sistema analizado (muestras). Lo más común es que este análisis se haga en función de la frecuencia, aunque también se puede hacer en función del tiempo.

La impedancia eléctrica es un parámetro de gran importancia que sirve para caracterizar circuitos, componentes o materiales cuya finalidad sea aplicarlo en electrónica.

Como tal, la impedancia ( $Z$ ) está definida como la oposición a la corriente alterna en un dispositivo a una frecuencia dada, su unidad es el ohm; se expresa como un número complejo, en el que la parte real representa la resistencia ( $R$ ) y la parte imaginaria la reactancia ( $X$ ).

$$Z = R + jX \quad (2.5)$$

La reactancia puede tener dos contribuciones:

- Inductiva ( $X_L$ ): representada por una bobina.

$$X_L = 2\pi fL, \text{ en donde } L \text{ es la inductancia.} \quad (2.6)$$

- Capacitiva ( $X_C$ ): representada por un capacitor.

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C}, \text{ en donde } C \text{ es la capacitancia.} \quad (2.7)$$

### Representación gráfica de la impedancia.

Ahora se conocen los componentes de la impedancia eléctrica, pero es importante saber cómo obtener los valores que se están buscando. La forma de hacerlo es a través de los espectros de impedancia (gráficas).

Las cantidades que están relacionadas con la impedancia se pueden representar de diversas formas, principalmente como función de la frecuencia. Decidir cuál utilizar depende a la información que se desee obtener. Para los sistemas como los nuestros, existen dos que son los más comunes: diagrama de Nyquist y diagrama de Bode.

#### Diagrama de Nyquist.

En este tipo de diagramas se presentan los datos de la impedancia en un plano complejo, en el eje  $x$  la componente real ( $Z'$ ) y en el eje  $y$ , la componente imaginaria ( $Z''$ ). Una desventaja de estos diagramas es que la frecuencia no se muestra explícitamente.

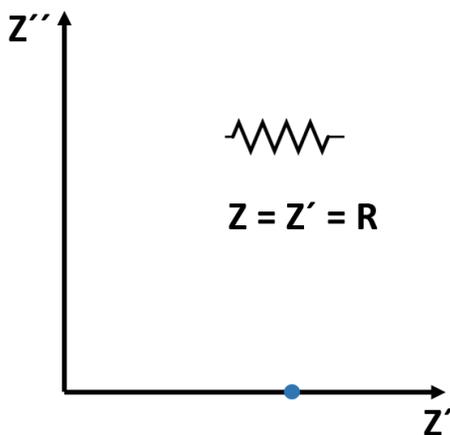


Figura 2. 22 Diagrama Nyquist para un capacitor ideal.

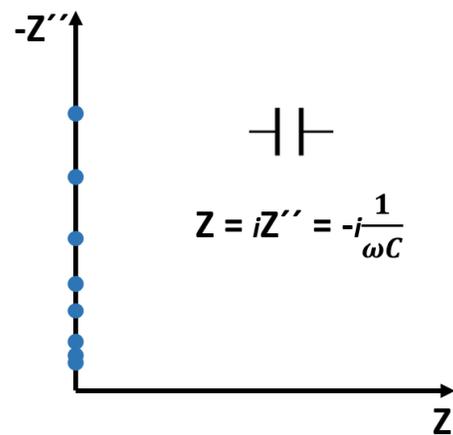


Figura 2. 23 Diagrama Nyquist para un resistor ideal.

#### Diagrama de Bode.

Para este tipo de diagramas, existen dos tipos de gráficos. En uno se representa  $\log |Z|$  vs  $\log f$  y en el otro el ángulo de fase ( $\Theta$ ) vs  $\log f$ . Su principal ventaja es que se encuentra explícitamente la frecuencia, ya que es la variable independiente.

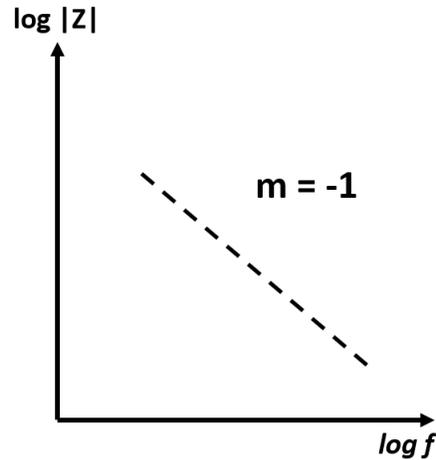


Figura 2. 24 Diagrama de Bode para un capacitor ideal.

Los gráficos anteriores corresponden a los componentes por separado, ahora veamos cuál es su comportamiento al conectarse entre sí. Se pueden conectar en serie y en paralelo. Veremos el comportamiento al conectarse en paralelo, ya que es de ésta forma como se realizaron las mediciones en nuestros dispositivos.

### Circuito RC en paralelo.

Para este tipo de conexión, se observa típicamente en el diagrama de Nyquist un semicírculo; del cual, uno de los extremos tiene a 0 y el otro, tiende al valor de la resistencia, en el eje x. Una característica que es importante, es que la constante de tiempo está directamente relacionada con la frecuencia del máximo del semicírculo; es a partir de eso que podemos obtener el valor de capacitancia [39, 40].

$$RC = \tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (2.8)$$

La ecuación para obtener la capacitancia quedaría de la siguiente forma:

$$C = \frac{1}{2\pi f R} \quad (2.9)$$

En donde:

R = el valor de la resistencia utilizada en el circuito de referencia.

$\tau$  = constante.

f = se localiza el punto mínimo del semicírculo en el diagrama de Nyquist, es la frecuencia relacionada con dicho punto.

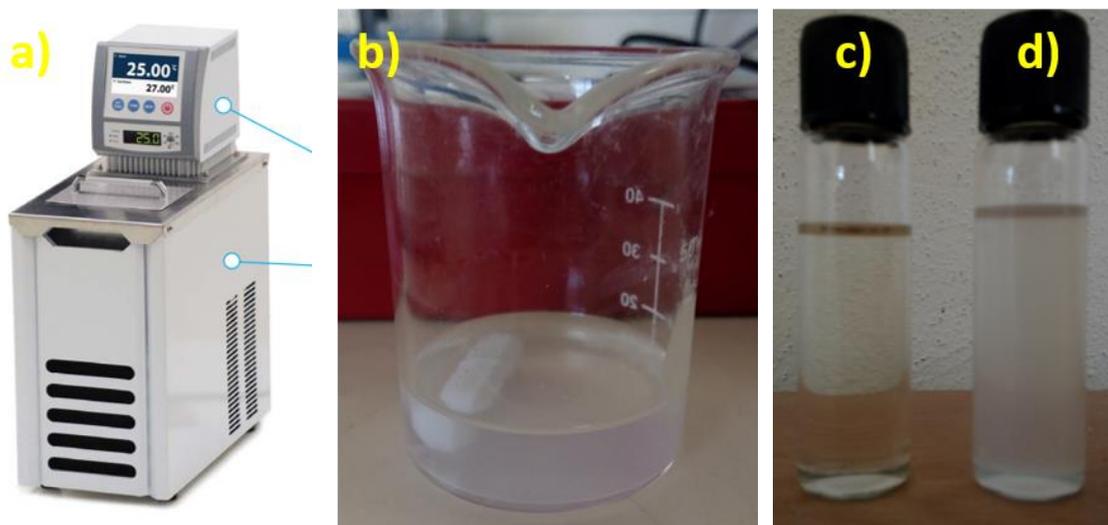
# Capítulo 3.

## Metodología experimental.

### 3.1 Síntesis de $ZrO_2$ .

Se utiliza  $ZrCl_4$  (tetracloruro de zirconio) como precursor el cual se disuelve en  $C_3H_8O$  (isopropanol) para preparar la solución de  $ZrO_2$ , se varía la molaridad pero finalmente se trabaja con 0.1 M. Se enfría la solución por 2 horas a  $10\text{ }^\circ\text{C}$  en un baño termostático, como el de la figura 3.1a, después se deja reposar a  $18\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas en el mismo baño de agua.

Una vez transcurrido este tiempo ya es posible proceder a hacer los depósitos en spin coating, aunque se observó que es recomendable dejar reposar por más tiempo la solución antes de proceder con el siguiente paso, entre 24 y 48 horas a temperatura ambiente, con lo que se obtiene mayor uniformidad.



**Figura 3. 1 a) Baño termostático utilizado, b) Vaso de precipitado con la solución, durante la preparación, c) solución después de 72 horas de preparación y d) solución justo después de retirar del enfriamiento.**

#### 3.1.1 Síntesis de películas delgadas de $ZrO_2$ con spin coating.

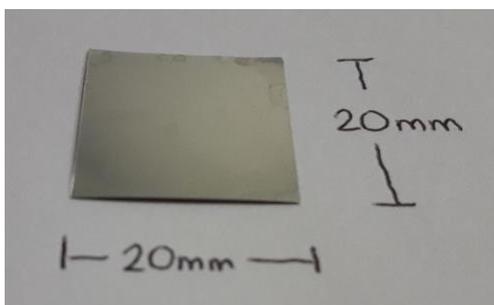
Se utilizó el equipo que se muestra en la figura 3.2.

Utilizamos sustratos flexibles Hastelloy® C-276. Se cortaron cuadrados de  $20 \times 20$  mm; estos fueron lavados con HCl (ácido clorhídrico) y agua desionizada. El lavado consistió en agitar por 10 minutos en solución de HCl a 0.1 M, después en agua

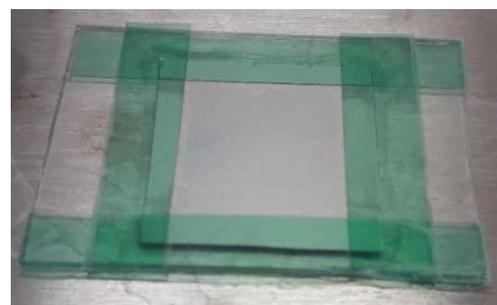
desionizada por 1 minuto y finalmente dejar secar. Posterior al lavado es necesario pegar los sustratos sobre portaobjetos de vidrio previamente cortados (25 mm x 37 mm), esto con una cinta resistente a altas temperaturas; de esta forma el sistema de spin coating no succiona el sustrato y evitamos una mala dispersión del material.



**Figura 3. 2 Spin coater modelo WS-650MZ-23 NPPB de “The Laurell Technologies Corporation®”.**



**Figura 3. 3 Sustrato utilizado, cinta metálica (Hastelloy C-276).**

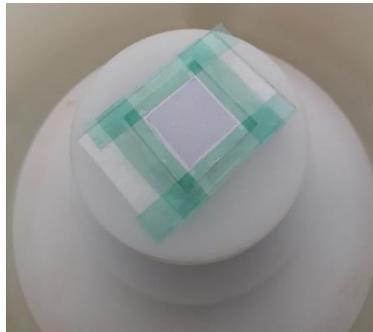


**Figura 3. 4 Hastelloy pegado sobre portaobjetos para depósito por spin coating.**

El depósito del material se hace en modo dinámico, se variaron las revoluciones de centrifugado entre 2000 y 3400 rpm, la cantidad de material depositado y los tiempos; hasta encontrar óptimos los siguientes parámetros (Tabla 3.1):

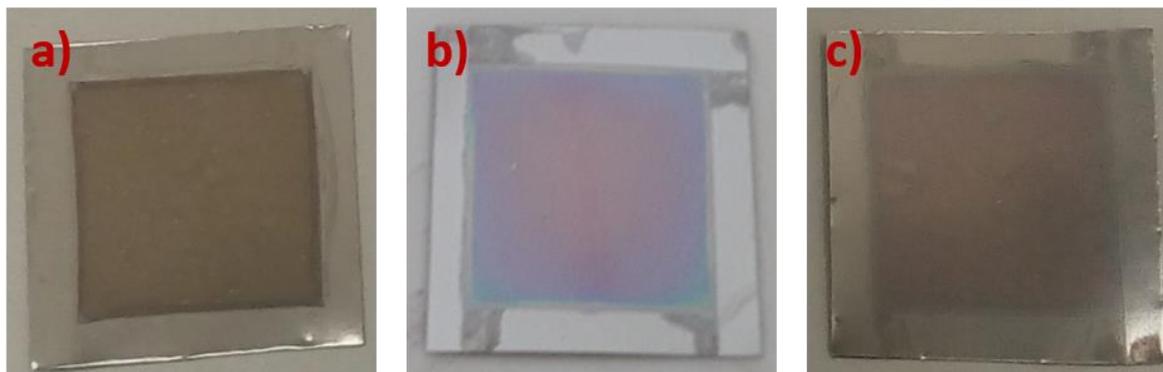
**Tabla 3. 1 Condiciones de crecimiento de películas delgadas de ZrO<sub>2</sub> por spin coating sobre Hastelloy®.**

<b>Modo de depósito</b>	<b>Cantidad de material</b>		<b>Depósito</b>	<b>Centrifugado</b>	<b>Secado</b>
Dinámico	8 gotas (aprox. 110 µl)	rpm	150	2600	150
		Tiempo (s)	15	30	15



**Figura 3. 5 Muestra en spin coating, después del primer depósito.**

Después del depósito las muestras se secan por 10 minutos a 90 °C con ayuda de una plancha de calentamiento. Esto se repitió entre 1 y 5 veces sobre la misma muestra para variar el espesor de la película, el secado mencionado antes se realiza entre cada depósito para eliminar el excedente de solución y ayudar a la adhesión de la siguiente capa a depositar. Después del recubrimiento múltiple, la película se lleva a tratamiento térmico, el cual ayuda a la formación del material sobre el sustrato y que consistió en recocer las muestras a 550 °C por 6 o 12 horas o a 400 °C por 2 horas.



**Figura 3. 6 Muestras de ZrO<sub>2</sub> de a) 1, b)3 y c) 5 depósitos, antes del recocido.**

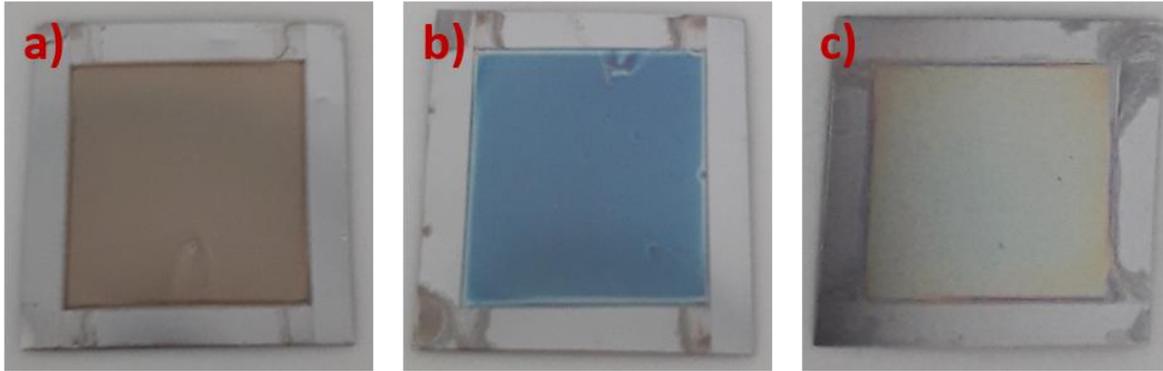


Figura 3. 7 Muestras de ZrO<sub>2</sub> de a) 1, b) 3 y c) 5 depósitos, recocidas a 400 °C / 2 horas.



Figura 3. 8 Mufla utilizada para el horneado de las muestras. Mufla FELISA FE-340. a) Cerrada y b) abierta (muestras adentro).

Los parámetros utilizados resultaron reproducibles, tanto estructural como morfológicamente, a excepción de los que se recocieron por 12 horas a 550 °C, debido a eso y al gasto energético que conlleva recocerlas por 12 horas nos llevaron a decidir trabajar únicamente con los otros dos casos de recocido propuestos.

En la figura 3.9 podemos observar la reproducibilidad y uniformidad de las muestras, para uno de los casos.



Figura 3. 9 Tres muestras de 3 depósitos de ZrO<sub>2</sub> recocidas por 2 horas a 400 °C.

## 3.2 Síntesis de películas delgadas de Silicio tipo p mediante pulverización catódica (Sputtering).

Las películas se depositaron sobre  $ZrO_2$ /Hastelloy por rf-Sputtering usando un blanco de Silicio dopado con Boro, en una atmósfera de argón (Ar). La presión base fue de  $6.8 \times 10^{-6}$  Torr; la presión total de la cámara al momento del crecimiento fue de  $1 \times 10^{-2}$  Torr. La potencia de la fuente de rf fue de 200 watts y un DC bias de aproximadamente 670 V. El tiempo de crecimiento fue de 30 minutos a  $550^\circ C$ .



Figura 3. 10 Sistema Sputtering utilizado.

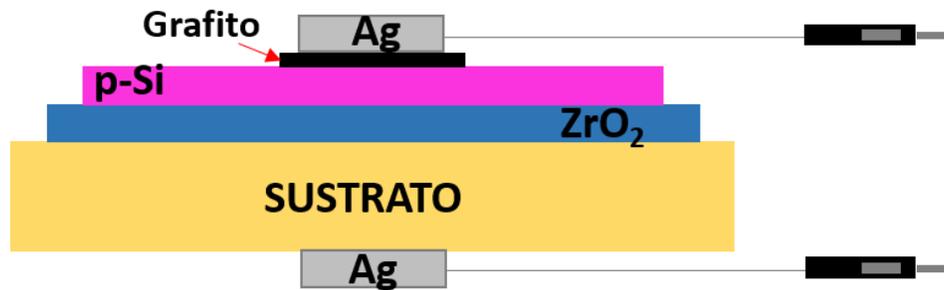
Ambas muestras,  $ZrO_2$ /Hastelloy y p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy se caracterizaron con las técnicas mencionadas anteriormente.

## 3.3 Depósito de contactos.

Se realizaron dos configuraciones distintas de contactos. Es importante mencionar que únicamente son necesarios los contactos superiores debido a que por la naturaleza metálica del sustrato, este actúa como contacto inferior.

### 3.3.1 Plata/grafito.

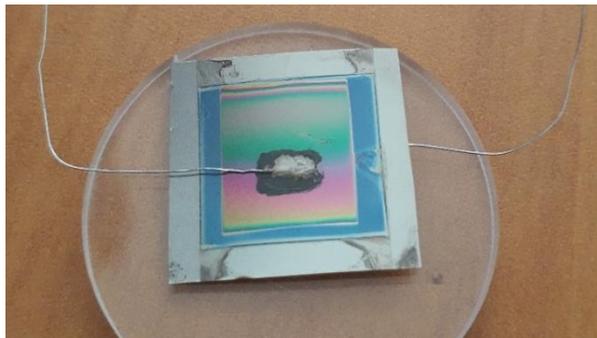
La primera de las configuraciones mencionadas consiste en una capa de grafito sobre la cual se deposita una capa de plata, esta última se utiliza para pegar cables o pines que ayudarán a la caracterización eléctrica; por lo que aunque se dijo que el sustrato es el contacto inferior también se le hace un depósito de plata para poder pegar el pin inferior, en la figura 3.11 encontramos un esquema de esto.



**Figura 3. 11 Esquema de la configuración del dispositivo hecho con contactos de plata/grafito.**

Estos se fabricaron a partir de pintura de grafito y pintura de plata con ayuda de un pincel. Cada uno de los contactos se dejó secar por 24 horas; es decir que se depositó el contacto de grafito y después de 24 horas se deposita la plata, la cual se deja secar ligeramente y después se coloca cuidadosamente un pequeño cable y se deja secar 24 horas para evitar que se desprenda. Una vez que están secos y perfectamente adheridos los contactos, se procede a soldar un pin comercial al extremo del cable mencionado, como ya se mencionó, esto es para facilitar las mediciones eléctricas.

Se sigue el mismo procedimiento en el contacto inferior, pero se omite el contacto de grafito.



**Figura 3. 12 Foto del dispositivo de 3 depósitos de  $ZrO_2$  recocido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas; con contacto de plata/grafito.**

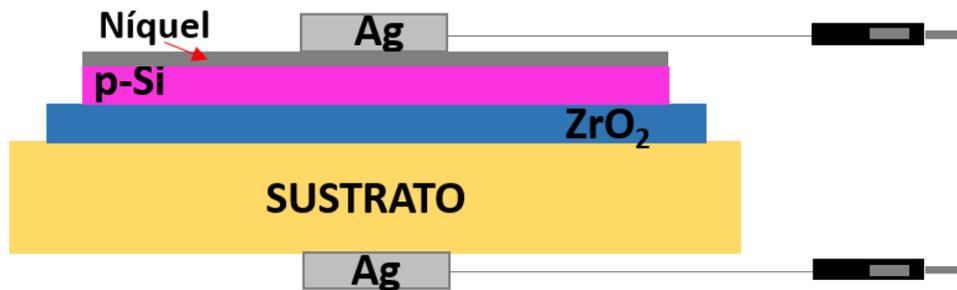
### 3.3.2 Plata/níquel.

La fabricación de la segunda configuración de contactos es un poco más sencilla, ya que el contacto de níquel se deposita en el mismo sistema utilizado para el depósito de Silicio (Sputtering), pero con una fuente de DC. Finalizado el crecimiento de Silicio tipo p, se baja la temperatura hasta aproximadamente  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y se procede con el depósito de níquel, para el que se hizo un crecimiento de 6

minutos, que nos da un espesor de 50 nm, aproximadamente. La potencia fue de 0.2 kW y el voltaje de 500 V.

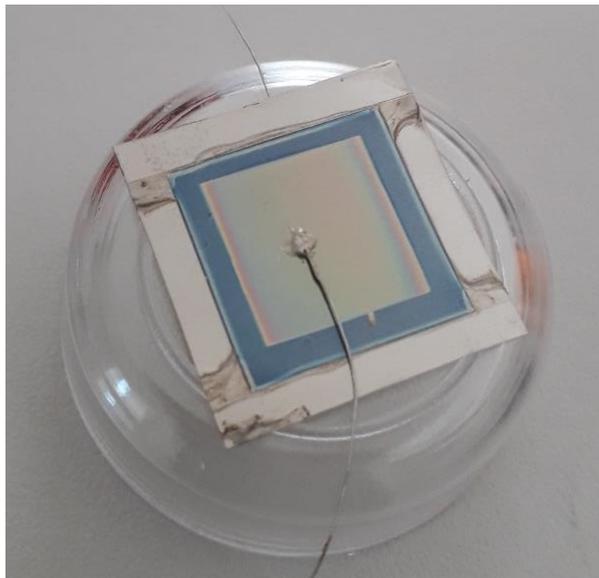
Al no abrir la cámara de crecimiento entre el depósito de Silicio y el de Níquel, se reduce la formación de  $\text{SiO}_2$ , además de optimizar el tiempo.

Inmediatamente después de retirar la muestra del Sputtering es posible depositar el contacto de plata, para el cual se sigue el mismo procedimiento que en la configuración de Ag/Grafito.



**Figura 3. 13 Esquema de la configuración del dispositivo hecho con contactos de plata/níquel.**

Igual que en la configuración anterior, se les sueldan pines comerciales. En la parte superior e inferior con ayuda de pintura de plata.



**Figura 3. 14 Foto del dispositivo de 3 depósitos de  $\text{ZrO}_2$  recocido a 400 °C por 2 horas; con contacto de plata/níquel.**

### 3.4 Pruebas de flexibilidad.

Para llevar a cabo éstas pruebas, las muestras se doblaron hasta 1000 veces, en ciclos de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 y 1000, entre cada ciclo se caracterizaron los dispositivos, estructuralmente después de cada ciclo y eléctricamente después de 500 y 1000 dobleces.

Los dobleces se realizaron en una curvatura de aproximadamente 5 mm de diámetro.

En las siguientes imágenes podemos observar el proceso seguido para doblar los capacitores.

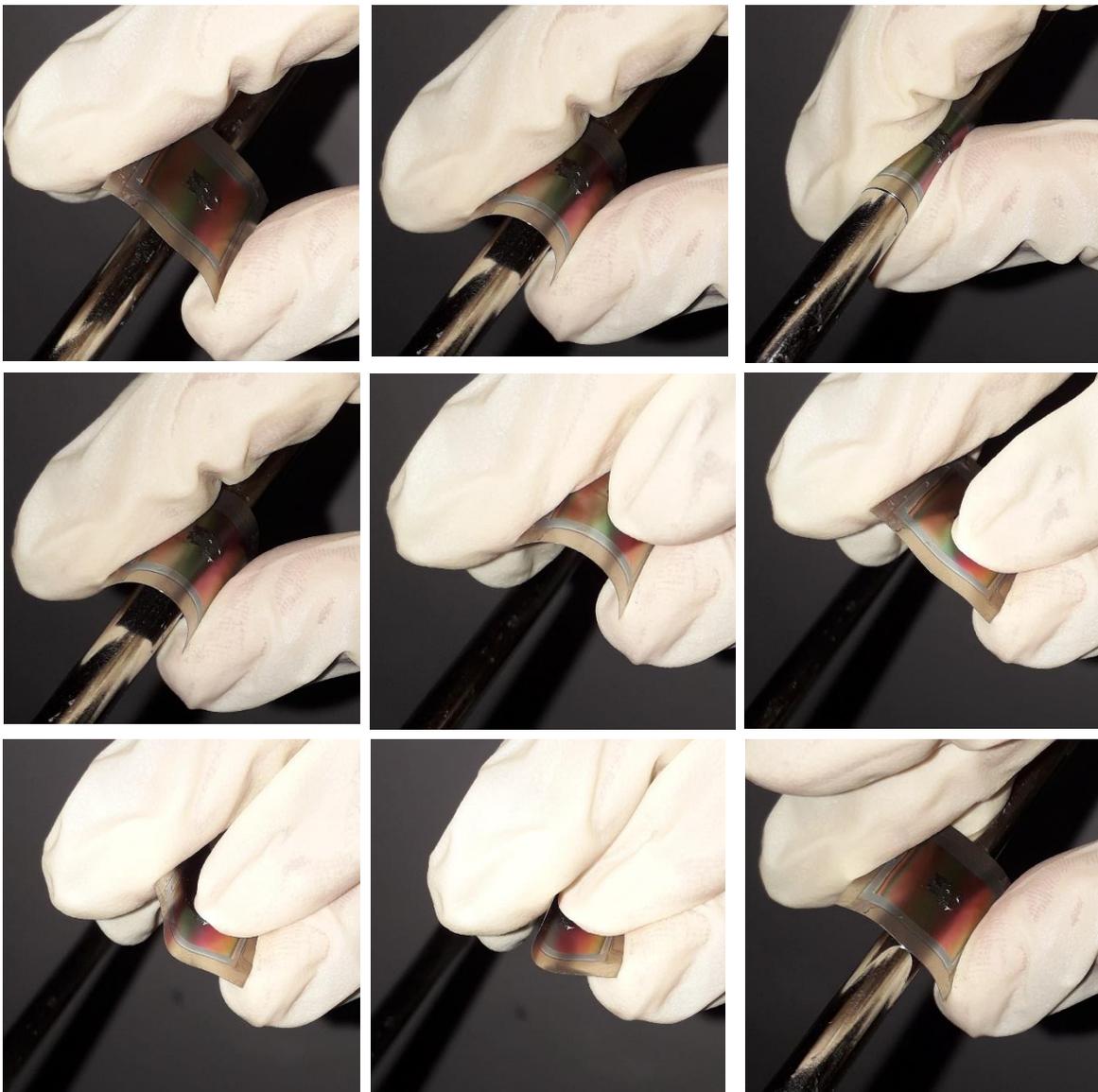


Figura 3. 15 Pasos seguidos para doblar los dispositivos.

## Capítulo 4.

### Análisis y discusión de resultados.

En este capítulo se muestra la caracterización estructural, morfológica y elemental para cada una de las películas delgadas que conforman el capacitor,  $ZrO_2$ /Hastelloy y p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy. La caracterización eléctrica de los capacitores por espectroscopia de impedancia. Y finalmente las pruebas de doblado a las que se sometieron algunos de los capacitores.

**Tabla 4. 1 Compilación de algunos de los capacitores fabricados.**

Muestra	Número de depósitos de $ZrO_2$	Temperatura y tiempo de horneado ( $^{\circ}C$ / hrs.)	Material del contacto
C20	1	550 / 6	Grafito
C21	3	550 / 6	Grafito
<b>C22</b>	<b>5</b>	<b>550 / 6</b>	<b>Grafito</b>
C25	5	550 / 12	
C26	3	550 / 12	
C31	1	550 / 6	Níquel
<b>C32</b>	<b>3</b>	<b>550 / 6</b>	<b>Níquel</b>
C33	5	550 / 6	Níquel
C34	3	550 / 6	Níquel
C42	5	400 / 2	Níquel
<b>C45</b>	<b>1</b>	<b>550 / 6</b>	<b>Grafito</b>
<b>C46</b>	<b>3</b>	<b>550 / 6</b>	<b>Grafito</b>
<b>C49</b>	<b>1</b>	<b>400 / 2</b>	<b>Grafito</b>
C51	3	400 / 2	Níquel
<b>C54</b>	<b>3</b>	<b>400 / 2</b>	<b>Grafito</b>
C55	3	400 / 2	Grafito
C57	1	400 / 2	Níquel
<b>C58</b>	<b>5</b>	<b>400 / 2</b>	<b>Grafito</b>

En la tabla 4.1 se encuentran algunas de las muestras que se fabricaron. Los resultados que se reportan para cada una de las películas, corresponden a muestras hechas de 3 depósitos y los tres diferentes tiempos y temperaturas de horneado para espectroscopia Raman y DRX. Para el resto de la caracterización de materiales se reportan los resultados de  $ZrO_2$  de 3 depósitos a 550  $^{\circ}C$  / 6 horas y 400  $^{\circ}C$  / 2 horas, esto debido a que los resultados para 550  $^{\circ}C$  / 12 no eran reproducibles y además con esto se contribuye a la reducción de tiempos y gasto energético. Mientras que para la caracterización eléctrica se reportan únicamente las muestras recocidas por 6 y 2 horas, a 550 y 400  $^{\circ}C$ , respectivamente (indicadas en rojo). Las pruebas de doblado se realizaron a las muestras que están subrayadas en la tabla.

## 4.1 Caracterización estructural, morfológica y elemental de ZrO<sub>2</sub> y p-Si.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las películas de ZrO<sub>2</sub> y p-Si, por: espectroscopia Raman, difracción de rayos X, elipsometría espectroscópica, microscopia electrónica de barrido y análisis elemental por EDS. Como mencionamos anteriormente, se fabricaron películas de ZrO<sub>2</sub> de 1, 3 y 5 depósitos, en los diferentes tiempos y temperaturas de recocido. Al variar el número de depósitos los resultados eran muy similares, solo variaba el espesor obtenido por elipsometría, por tal razón se reportan únicamente resultados para las películas de ZrO<sub>2</sub> de 3 depósitos.

### 4.1.1 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un espectrómetro Horiba-Xplora Plus (Figura 2.8), con una línea de 532 nm (verde) al 100 % de la potencia de ésta y un objetivo de 100x.

#### 4.1.1.1 Espectroscopia Raman para ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy.

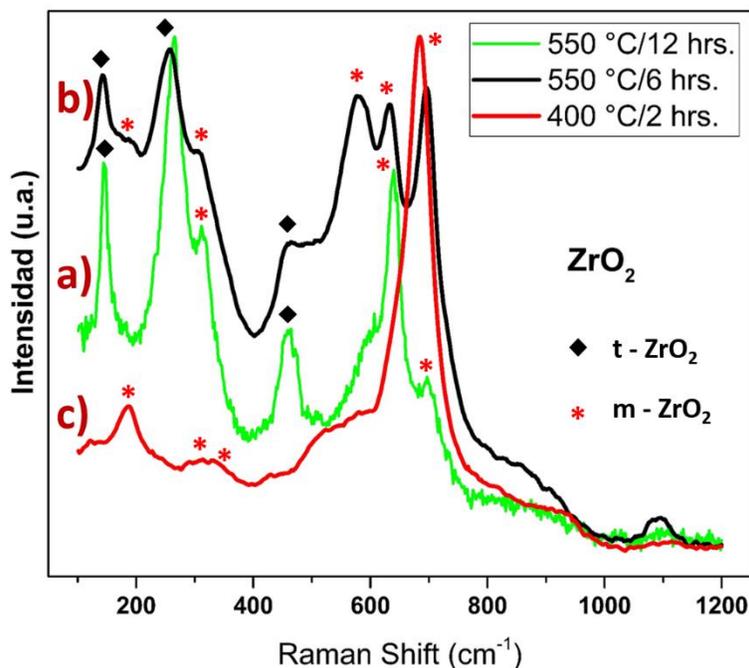
A continuación encontramos los espectros Raman para cada uno de los tres tipos de muestras fabricadas.

En la tabla 4.2 encontramos las frecuencias de los fonones característicos de ZrO<sub>2</sub> para la fase monoclinica y tetragonal [1 - 4].

**Tabla 4. 2 Frecuencia y simetría de los fonones principales de ZrO<sub>2</sub> monoclinico y tetragonal.**

Fase monoclinica		Fase tetragonal	
$\omega_0(cm^{-1})$	Simetría	$\omega_0(cm^{-1})$	Simetría
97	$A_g$	140	$E_g$
178	$A_g + B_g$	246	$E_g$
190	$B_g$	295	$B_{1g}$
220	$A_g$	449	$A_{1g}$
304	$B_g$	564	$B_{1g}$
334	$A_g$	621	$E_g$
349	$B_g$		
382	$A_g$		
474	$B_g$		

502	$A_g$
535	$B_g$
565	$B_g$
616	$A_g$
635	$B_g$
690	$A_g$
758	$A_g$



**Figura 4. 1 Espectros Raman de  $ZrO_2$  sobre Hastelloy, todos corresponden a 3 depósitos de  $ZrO_2$ : a) muestra recocida a 550 °C / 12 horas (verde), b) muestra recocida a 550 °C / 6 horas (negra) y c) muestra recocida a 400 °C / 2 horas (roja).**

A partir de esto pudimos determinar la fase de  $ZrO_2$  a la que pertenecen las películas fabricadas. Como ya mencionamos, para las muestras de 1, 3 y 5 depósitos en los distintos tipos de recocido, se obtuvieron resultados similares, por lo que se muestran los resultados únicamente para las de 3 depósitos.

**Muestra recocida a 550 °C / 12 horas.** En esta muestra se observan principalmente fonones de la fase tetragonal (aproximadamente 144, 263 y 456  $cm^{-1}$ ), y pequeñas contribuciones de la fase monoclinica (~312, ~638 y ~694  $cm^{-1}$ ).

**Muestra recocida a 550 °C / 6 horas.** Para esta muestra se encuentran igualmente fonones característicos de las fases tetragonal (aproximadamente 142, 256 y 459  $cm^{-1}$ ) y monoclinica (~310, ~579, ~631 y ~694  $cm^{-1}$ ).

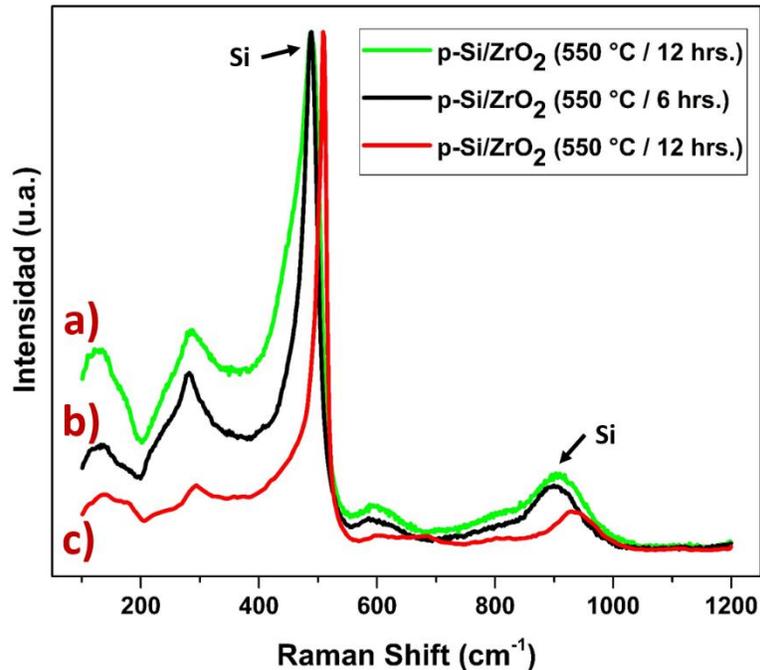
**Muestra recocida a 400 °C / 2 horas.** Para este caso, se obtuvieron espectros Raman que muestran únicamente fonones característicos para la fase monoclinica, principalmente en 685  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla 4. 3 Fases de las películas de  $\text{ZrO}_2$  fabricadas.**

	550 °C / 12 horas	550 °C / 6 horas	400 °C / 2 horas
	Policristalina	Policristalina	Monocristalina
Fase de $\text{ZrO}_2$	Tetragonal y monoclinica	Tetragonal y monoclinica	Monoclinica

#### 4.1.1.2 Espectroscopia Raman para p-Si/ $\text{ZrO}_2$ /Hastelloy.

A continuación se muestran los espectros Raman obtenidos para las muestras de p-Si/ $\text{ZrO}_2$  crecidas sobre el sustrato flexible.



**Figura 4. 2 Espectros Raman de p-Si/ $\text{ZrO}_2$  sobre Hastelloy, todos corresponden a 3 depósitos de  $\text{ZrO}_2$ : a)  $\text{ZrO}_2$  recocido a 550 °C/12 hrs, b)  $\text{ZrO}_2$  recocido a 550 °C/6 hrs y c)  $\text{ZrO}_2$  recocido a 400 °C/2 hrs.**

El silicio es un material que está bien caracterizado en esta técnica y se sabe que tiene un fonón característico alrededor de 520  $\text{cm}^{-1}$  y otro de menor intensidad en aproximadamente 950  $\text{cm}^{-1}$  [5].

En nuestros espectros Raman podemos observar la presencia de dichos fonones en frecuencias alrededor de las mencionadas, con lo que se puede determinar la

formación del material. También, para los tres casos se siguen detectando algunos de los fonones correspondientes a  $ZrO_2$ .

#### 4.1.2 Difracción de Rayos X.

Las mediciones de DRX se llevaron a cabo en un sistema Empyrean PANalytical utilizando un ánodo de Cu (cobre) a 45 kV - 40 mA como fuente de rayos X a través de un filtro de Ni (níquel), en un rango de 2Theta de 20 a 70 ° con pasos de 0.05°.

Utilizando el software HighScore Plus, se analizaron los difractogramas obtenidos. Además se hizo uso de la base de datos PDF-4 (Powder Diffraction File), de la ICDD (The International Centre for Diffraction Data). A partir de esto pudimos obtener las cartas cristalográficas para  $ZrO_2$  y Silicio. Para el caso del sustrato (Hastelloy), no existe carta cristalográfica, pero se midió previamente para conocer su huella digital cristalográfica.

#### Difracción de Rayos X para Hastelloy C-276®.

En el difractograma obtenido del sustrato se observan picos de difracción en aproximadamente 41.4, 43.1, 50, 74.2, 90.1 y 95.4°, de los cuales el de 43 ° es el más intenso y corresponde al plano (111), el sustrato tiene una estructura cúbica centrada en las caras, con una constante de red de 3.62 Å [16].

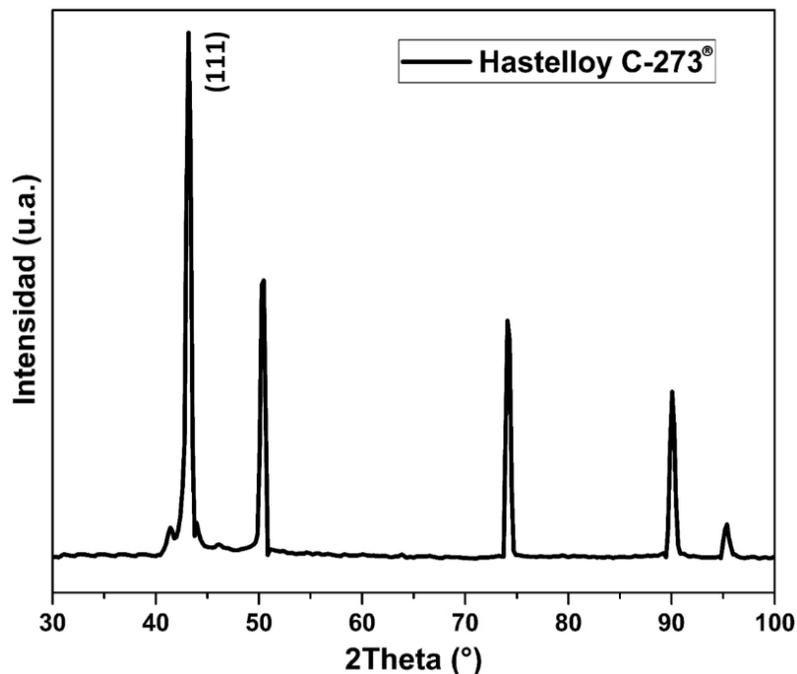


Figura 4. 3 Difractograma correspondiente a Hastelloy C-276®.

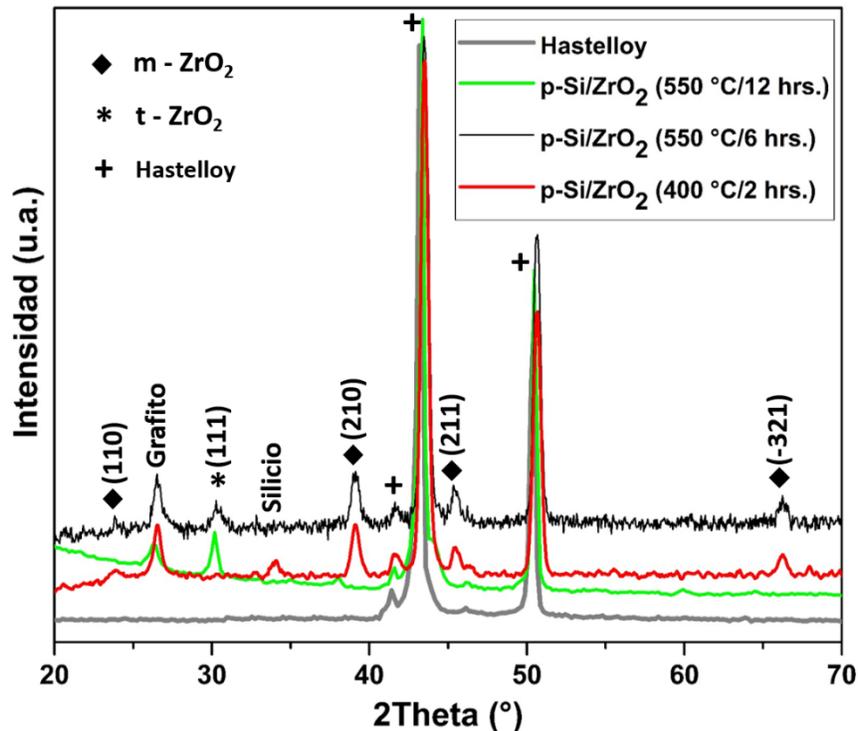


**Muestra recocida a 400 °C / 2 horas.** En éste caso, se obtuvieron difractogramas que muestran únicamente picos de difracción característicos para la fase monoclinica, los tres mencionados en el caso anterior y además uno en  $\sim 24.1^\circ$  que corresponde al plano (110).

#### 4.1.2.2 Difracción de Rayos X para p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy.

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a las mismas muestras anteriores, pero sobre las que ya se hizo el depósito de Silicio. Se esperaba encontrar el pico de difracción correspondiente a Silicio, en aproximadamente  $34^\circ$ . Pero solo se pudo detectar en la muestra que fue recocida a  $400^\circ\text{C}$ . Sin embargo, con los resultados obtenidos en el microscopio electrónico de barrido y el análisis elemental obtendremos evidencia de la formación de la película de Silicio.

Para las tres muestras, se detecta la presencia de grafito, esto es porque el análisis de difracción de rayos X se realizó después de hacer los contactos a los dispositivos.



**Figura 4. 5** Difractogramas obtenidos de las muestras de p-Si/ZrO<sub>2</sub> sobre Hastelloy, todos corresponden a 3 depósitos de ZrO<sub>2</sub>: (verde) ZrO<sub>2</sub> recocido a  $550^\circ\text{C}$  / 12 hrs, (negro) ZrO<sub>2</sub> recocido a  $550^\circ\text{C}$  / 6 hrs y (rojo) ZrO<sub>2</sub> recocido a  $400^\circ\text{C}$  / 2 hrs.

### 4.1.3 Elipsometría Espectroscópica.

Se utilizó esta técnica principalmente para conocer los espesores de cada una de las películas que conforman el dispositivo y también para encontrar el valor de la constante dieléctrica del óxido utilizado ( $ZrO_2$ ), el cual es importante debido a que afecta directamente en la eficiencia de nuestros dispositivos (capacitores).

El elipsómetro utilizado fue un HORIBA-UVISEL y se trabajó en un rango de energía de 0.6 a 4.75 eV utilizando una lámpara de Xenón. Los datos experimentales que se obtuvieron se analizaron con el software Delta-Psi2, en el cual se utilizó un modelo de oscilador clásico para la función dieléctrica del  $ZrO_2$ , el cual se aplicó a una estructura de capas de:

#### Para $ZrO_2$ /Hastelloy

- $ZrO_2$  y Hastelloy
- $ZrO_2$
- $ZrO_2$  y vacío

#### Para p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy

- p-Si,  $ZrO_2$  y Hastelloy
- $SiO_2$ , p-Si,  $ZrO_2$  y Hastelloy

A pesar de que mediante espectroscopia Raman y DRX se determinó la formación de la película de  $ZrO_2$  para la muestra horneada por 12 horas. Debido a que de igual forma se determinó para las muestras horneadas por menor tiempo, se optó, como ya se mencionó, por trabajar únicamente con los otros dos tiempos y temperaturas de recocido, y así contribuir a la optimización de tiempo y gasto energético. Por tal razón, a partir de esta técnica solo se reportan resultados para muestras en las que el  $ZrO_2$  fue recocido a 550 °C / 6 horas y 400 °C / 2 horas.

#### 4.1.3.1 Elipsometría Espectroscópica para $ZrO_2$ /Hastelloy.

En la figura 4.6 se observa la estructura de capas que se utilizó para modelar los datos medidos para las películas de  $ZrO_2$  que se depositaron sobre el sustrato flexible.



Figura 4. 6 Estructura de capas al cual se aplicó el modelo utilizado para realizar las mediciones de la película  $ZrO_2$ /Hastelloy.

Sabemos que el sustrato tiene surcos en la superficie, los cuales le dan el carácter flexible. Al fabricar nuestros materiales primero se cubre esa zona, por tal razón al realizar el ajuste se utiliza primero una mezcla de Hastelloy y  $ZrO_2$ .

Este sistema no nos proporciona directamente el espesor o las propiedades ópticas, sino que al realizar la medición se obtienen señales de los coeficientes de Fourier ( $I_s$  e  $I_c$ ); a partir de estos se modelan dichos datos con el modelo que más se adecúe al material medido, y es de éste de donde se obtienen los resultados de interés. A continuación se muestran los gráficos de estos coeficientes ( $I_s$  e  $I_c$ ), que pertenecen a dos muestras diferentes de  $ZrO_2$ .

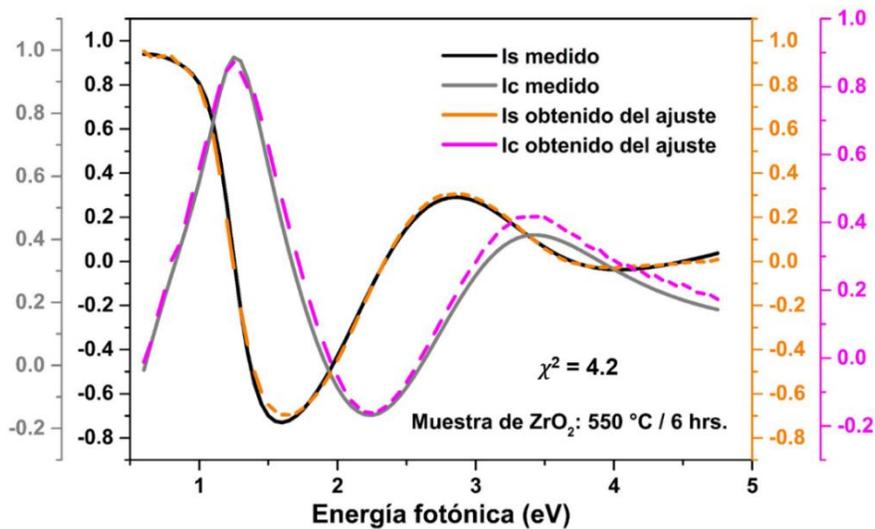


Figura 4. 7 Gráfico de los coeficientes  $I_s$  e  $I_c$  (medido y modelado) para una película de 3 depósitos de  $ZrO_2$  recocida a 550 °C / 6 horas.

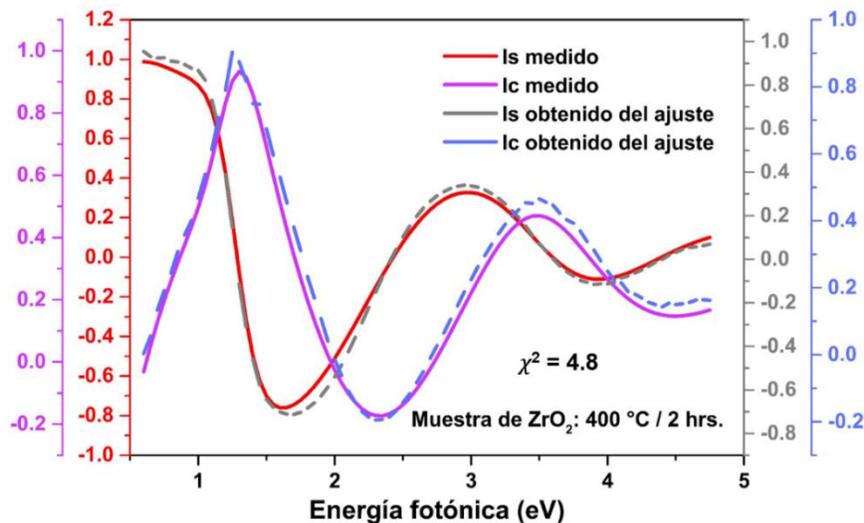


Figura 4. 8 Gráfico de los coeficientes  $I_s$  e  $I_c$  (medido y modelado) para una película de 3 depósitos de  $ZrO_2$  recocida a 400 °C / 2 horas.

Cada una de las gráficas de  $I_s$  e  $I_c$  tienen 4 curvas, de éstas dos corresponden con el  $I_s$  e  $I_c$  medido, mientras que los otros dos son igualmente de  $I_s$  e  $I_c$  pero después de hacer el ajuste con el modelo que se requiera; podemos observar que la curva ajustada es muy similar a la medición experimental. A partir de estos datos modelados obtenemos el espesor de nuestras películas.

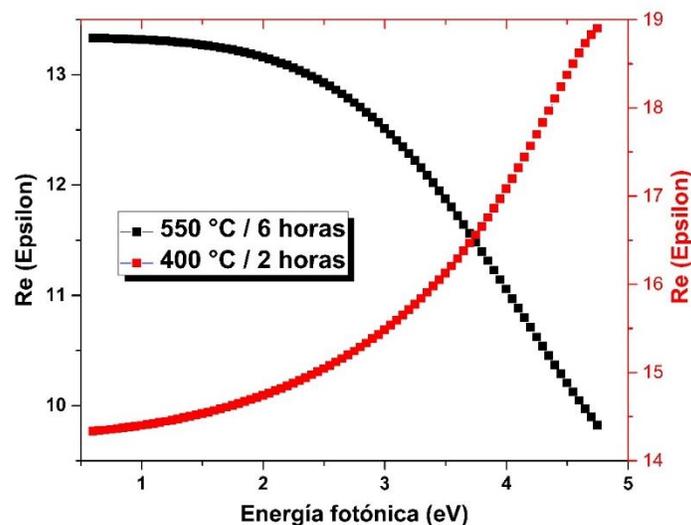
En la siguiente tabla se encuentran compilados los espesores para cada una de las capas.

**Tabla 4. 4 Espesores para  $ZrO_2$ /Hastelloy.**

	<b>Muestra (b)</b>	<b>Muestra (c)</b>
	Espesor (nm)	Espesor (nm)
$\chi^2$	4.2	4.8
$ZrO_2$ y Hastelloy	$29.16 \pm 0.58$	$34.28 \pm 1.35$
$ZrO_2$	$19.32 \pm 0.61$	$22.54 \pm 2.25$
$ZrO_2$ y vacío	$45.64 \pm 0.81$	$51.85 \pm 4.41$
<b>E1</b>	$94.12 \pm 2.00$	$108.67 \pm 8.01$

Para la muestra policristalina (muestra b) se tienen espesores de aproximadamente 95 nm y para la monocristalina (muestra c) de ~110 nm.

Para obtener el valor de la constante dieléctrica, se deben calcular los valores de  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_i$ , los cuales se obtienen del mismo ajuste que se hace al modelar los datos. La parte real para las dos muestras reportadas, la podemos encontrar en el gráfico de la figura 4.9. A partir de esta, se requiere hacer un ajuste para obtener un valor de la función dieléctrica en el espacio de la frecuencia.



**Figura 4. 9 Gráfico que muestra los valores de la parte real de la función dieléctrica para  $ZrO_2$ .**

Haciendo el ajuste de la gráfica que se muestra en la Figura 4.9 podemos determinar los valores aproximados de la constante dieléctrica de nuestro  $ZrO_2$ , los cuales se encuentran en la Tabla 4.5.

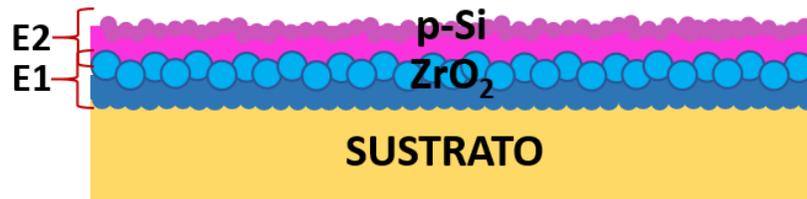
**Tabla 4. 5 Valores aproximados de constante dieléctrica.**

	Muestra (a)	Muestra (b)
Constante dieléctrica	~ 13	~ 14.5

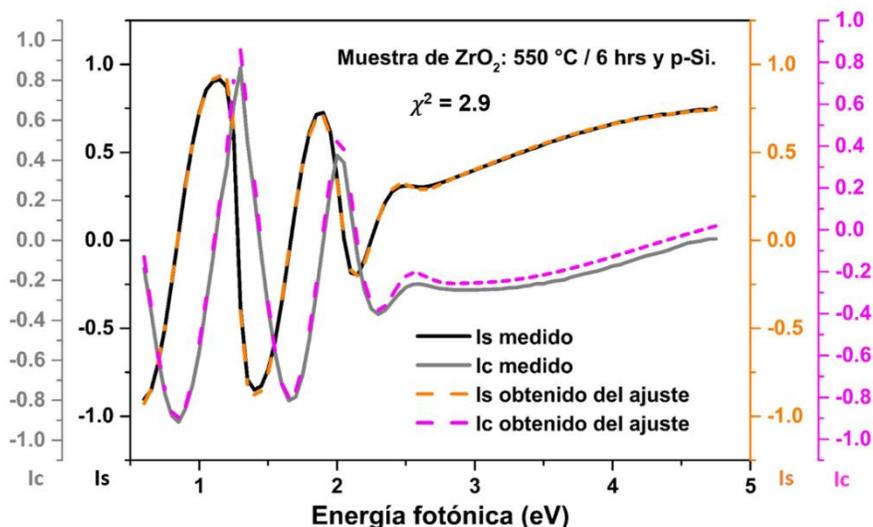
#### 4.1.3.2 Elipsometría Espectroscópica para p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy.

En la figura 4.10 se observa la estructura de capas que se utilizó para modelar los datos medidos para las películas de p-Si crecido sobre  $ZrO_2$ .

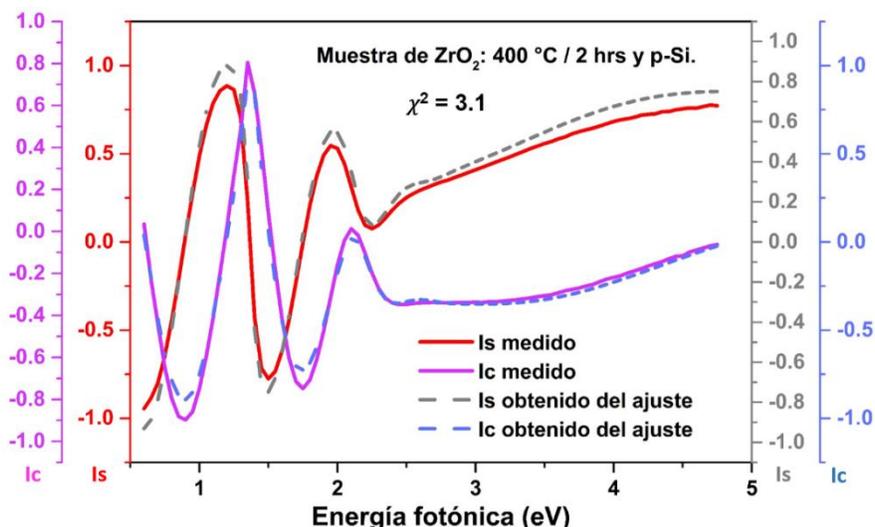
Y posteriormente se muestran los gráficos de los coeficientes  $I_s$  e  $I_c$ , que pertenecen a dos muestras diferentes de p-Si/ $ZrO_2$ . A partir de las cuales se obtuvieron los valores del espesor para ambos casos.



**Figura 4. 10 Estructura de capas al cual se aplicó el modelo utilizado para realizar las mediciones de las películas p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy.**



**Figura 4. 11 Gráfico de los coeficientes  $I_s$  e  $I_c$  (medido y modelado) para una película de p-Si y 3 depósitos de  $ZrO_2$  recocida a 550 °C / 6 horas.**



**Figura 4. 12 Gráfico de los coeficientes  $I_s$  e  $I_c$  (medido y modelado) para una película de p-Si y 3 depósitos de  $ZrO_2$  recocida a 400 °C / 2 horas.**

En la siguiente tabla se encuentran compilados los espesores para cada una de las capas.

**Tabla 4. 6 Espesores para p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy**

	<b>Muestra (b)</b>	<b>Muestra (c)</b>
	Espesor (nm)	Espesor (nm)
$\chi$	2.9	3.1
$ZrO_2$	$96.52 \pm 1.88$	$116.35 \pm 5.08$
p-Si	$185.16 \pm 2.54$	$191.48 \pm 3.18$
$SiO_2$	$14.22 \pm 1.23$	$9.88 \pm 2.46$
<b>E1 + E2</b>	$295.9 \pm 5.65$	$317.71 \pm 10.72$

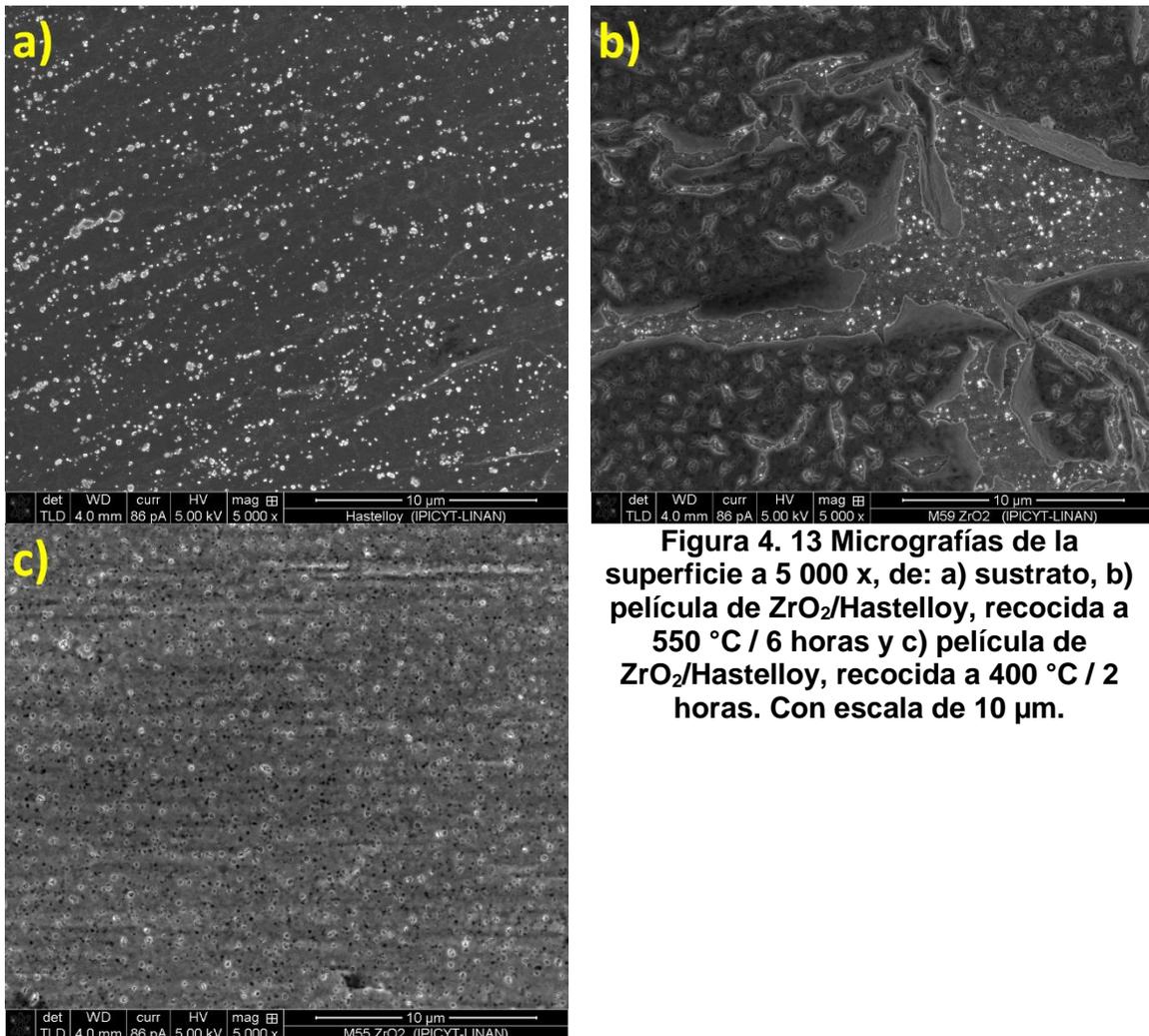
#### 4.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido.

El análisis mediante esta técnica para las muestras de 3 depósitos de  $ZrO_2$  y de silicio, se realizaron con un microscopio de electrones FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600. Usando un bombardeo de electrones a 5 kV y bajo vacío, con lo que evitamos hacer recubrimiento de nuestras muestras con algún conductor. Las micrografías se obtuvieron a magnificaciones de 1 100 x, 2 500 x, 5 000 x, 15 000 x, 25 000 x, 50 000 x, 100 000 x y 250 000 x; se reportan únicamente las más significativas, que son las que están subrayadas.

#### 4.1.4.1 Imágenes SEM para $ZrO_2$ /Hastelloy.

Observamos en las micrografías obtenidas mediante MEB, que para la muestra recocida a mayor temperatura y tiempo se ve uniforme sobre toda la superficie, aunque también se logra apreciar como si la película se rompiera y por tal razón se desprendiera en algunas zonas. Aunque debajo de ese material que aparece ligeramente desprendido se observa más del mismo material, es como si solo alguna de las capas se estuviera desprendiendo y el resto se distribuye sobre la superficie (Figura 4.13 b).

Mientras que para la muestra recocida a menor temperatura y tiempo se aprecia mayor uniformidad sobre toda la película aunque se observa que es porosa (Figura 4.13 c).

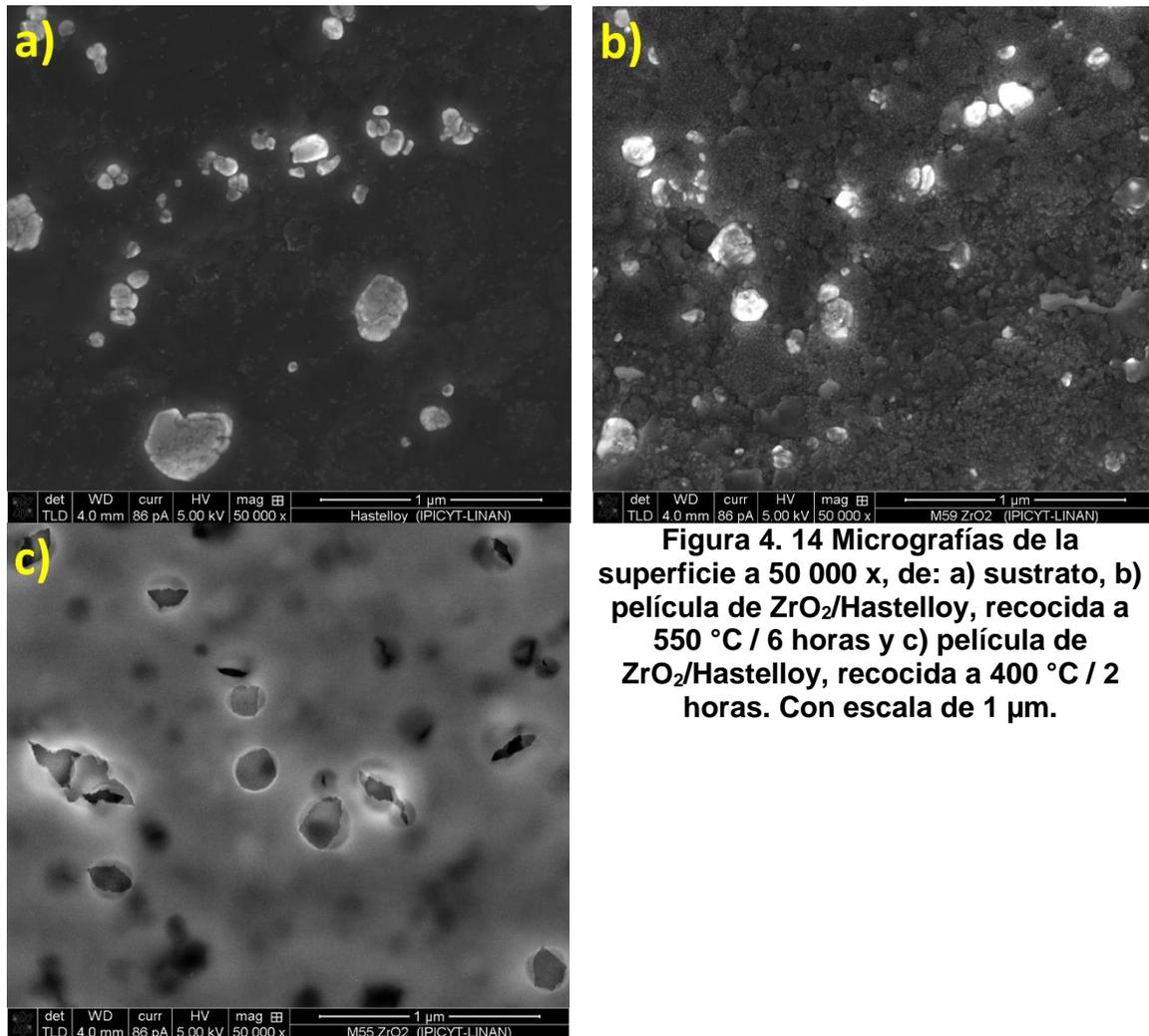


**Figura 4. 13** Micrografías de la superficie a 5 000 x, de: a) sustrato, b) película de  $ZrO_2$ /Hastelloy, recocida a 550 °C / 6 horas y c) película de  $ZrO_2$ /Hastelloy, recocida a 400 °C / 2 horas. Con escala de 10 µm.

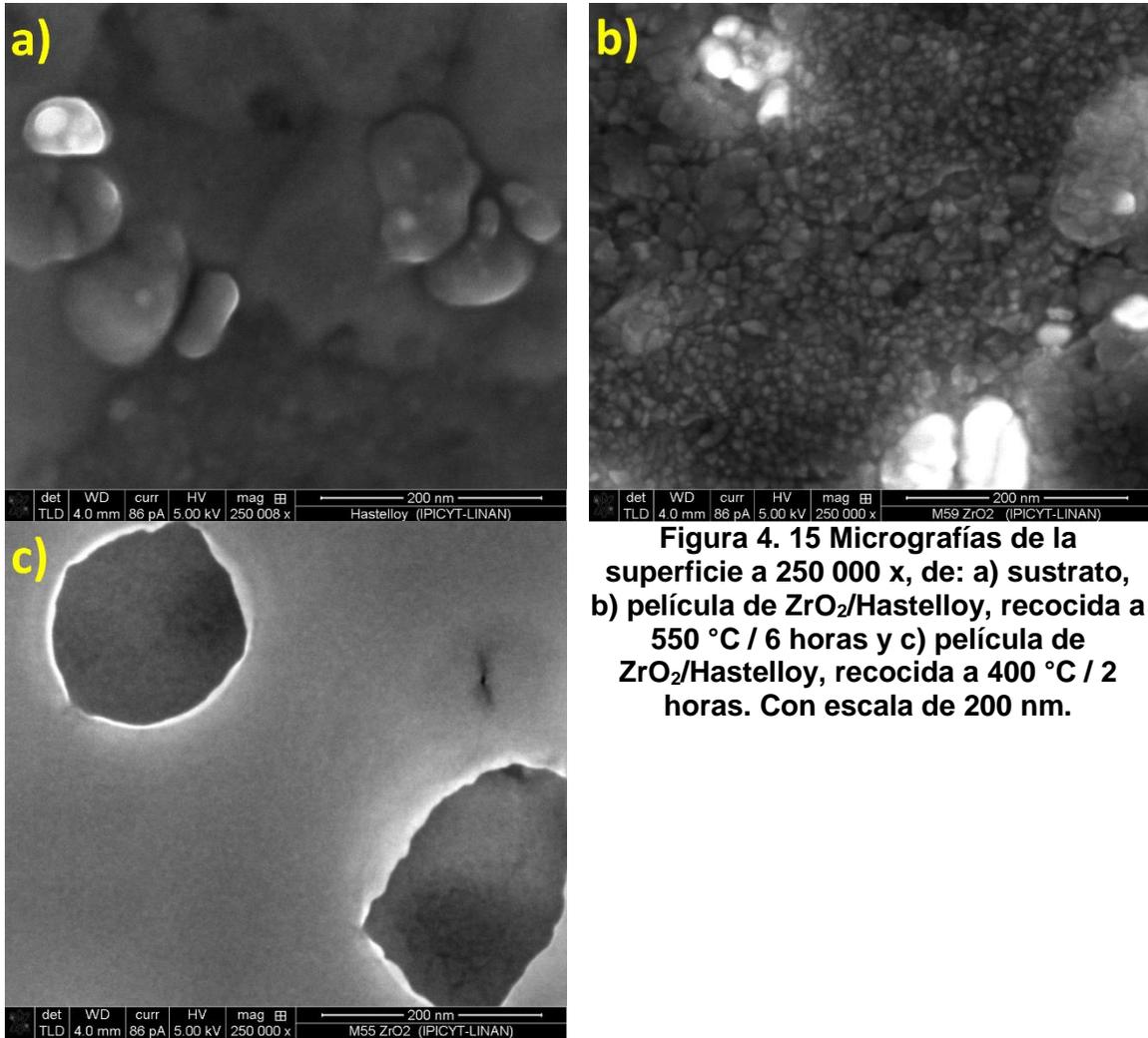
En comparación con la superficie que muestra el sustrato (Figura 4.13 a), se observa como ésta se cubre con el material depositado. Lo anterior en áreas de aproximadamente  $25 \mu\text{m}^2$ .

Cuando se observa la superficie en zonas más pequeñas (área  $\sim 2.5 \mu\text{m}^2$ ), los cambios más notorios se observan para la muestra a mayor tiempo y temperatura de recocido, si se hace un acercamiento en la zona que está debajo de la parte que se desprende, se puede apreciar una superficie granular, aunque no son de tamaños uniformes, la dispersión de los granos sobre toda la superficie si lo es (Figura 4.14 b).

Mientras que la muestra recocida a  $400^\circ\text{C}$  sigue observándose más uniforme y con esa especie de poros o huecos (Figura 4.14 c).



**Figura 4. 14 Micrografías de la superficie a 50 000 x, de: a) sustrato, b) película de  $\text{ZrO}_2/\text{Hastelloy}$ , recocida a  $550^\circ\text{C}$  / 6 horas y c) película de  $\text{ZrO}_2/\text{Hastelloy}$ , recocida a  $400^\circ\text{C}$  / 2 horas. Con escala de  $1 \mu\text{m}$ .**

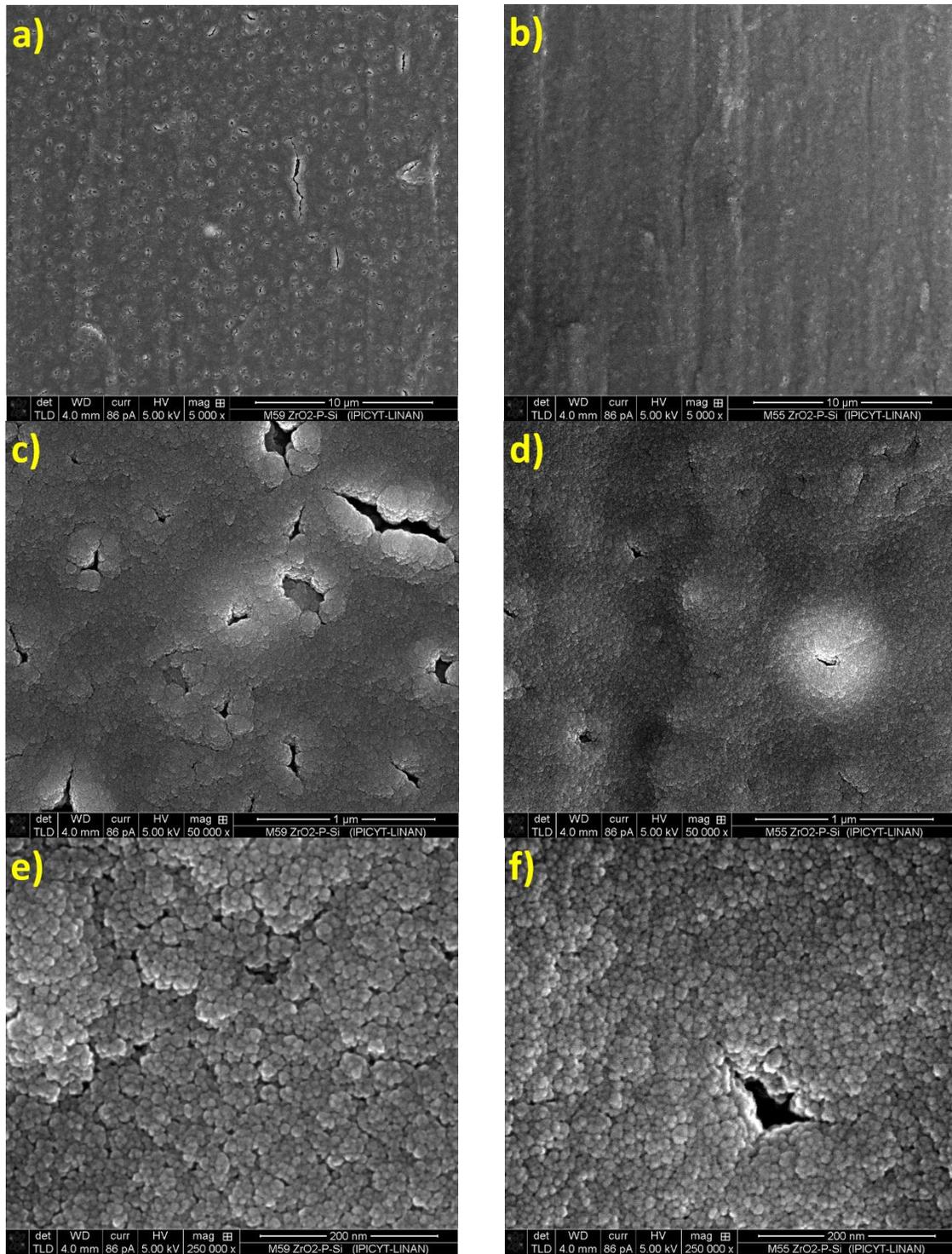


**Figura 4. 15** Micrografías de la superficie a 250 000 x, de: a) sustrato, b) película de ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy, recocida a 550 °C / 6 horas y c) película de ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy, recocida a 400 °C / 2 horas. Con escala de 200 nm.

En zonas mucho más pequeñas (área ~500 nm<sup>2</sup>), lo anterior se sigue observando. Se logran apreciar más los granos en la figura 4.15 b.

#### **4.1.4.2 Imágenes SEM para p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy.**

Para las micrografías en las que la superficie es silicio, se observa para todas las imágenes obtenidas, que se cubre perfectamente bien la capa anterior (ZrO<sub>2</sub>), en las áreas más grandes mostradas (figuras 4.16 a y b) se observan ligeras diferencias, la primera tiene algunas pequeñas fracturas en la película, lo que se puede deber a las zonas de la película anterior en donde se desprendía el material; mientras que la segunda se observa muy uniforme.



**Figura 4. 16** Micrografías de la superficie de películas de p-Si/ZrO<sub>2</sub>: (a, c y e) el óxido fue recocido a 550 °C / 6 hrs, 5 000, 50 000 y 250 000x, respectivamente. (b, d y f) el óxido fue recocido a 400 °C / 2 hrs, 5 000, 50 000 y 250 000x, respectivamente.

Para el siguiente acercamiento se sigue conservando lo mencionado anteriormente (figuras 4.16 c y d), para el primer caso se observan algunas pequeñas zonas que no se cubrieron del todo, que puede deberse a lo que ya se mencionó; y para la segunda se sigue observando más uniformidad, con pequeños “pozos” de material que pueden formarse por los poros de la película anterior.

Y finalmente para el último acercamiento mostrado, las micrografías son muy similares (figuras 4.16 e y f). Se observa una superficie uniforme, con granos aparentemente del mismo tamaño, esto debido a que el material crecido es el mismo, bajo las mismas condiciones en un sistema que tiene un elevado control de los parámetros.

#### 4.1.5 Análisis elemental EDS. (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

El análisis elemental se llevó a cabo en el mismo microscopio que se menciona anteriormente. Se midió, para cada muestra, en tres regiones puntuales de las micrografías con magnificación de 1 000 x.

##### 4.1.5.1 Análisis elemental para $ZrO_2$ /Hastelloy.

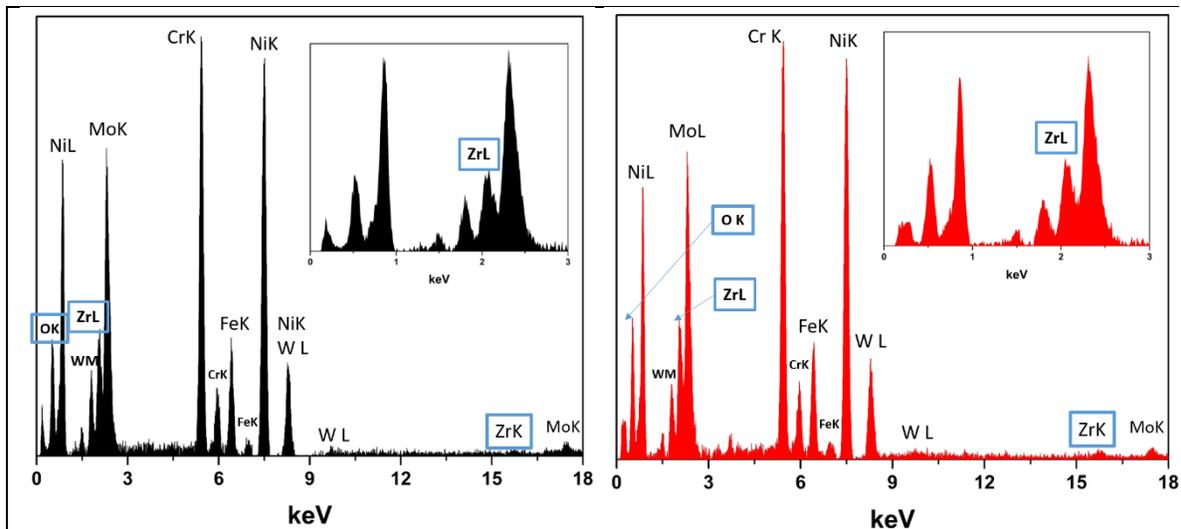


Figura 4. 17 Gráficos EDS para ambas muestras ( $ZrO_2$ /Hastelloy) en un intervalo de energía de 0 a 18keV. 550 °C (negra) y 400 °C (roja).

**Tabla 4. 7 Elementos y porcentajes en peso y atómico obtenidos por EDS para la muestra recocida a 550 °C (ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy).**

Elemento	Wt %	At %
C K	4.44	16.51
<b>O K</b>	<b>10.90</b>	<b>30.52</b>
Al K	0.63	1.04
Cr K	13.94	11.99
Fe K	4.69	3.75
Ni K	23.95	18.21
W L	7.19	1.75
<b>Zr K</b>	<b>6.24</b>	<b>3.06</b>
Mo K	28.02	13.17
TOTAL	100.00	100.00

**Tabla 4. 8 Elementos y porcentajes en peso y atómico obtenidos por EDS para la muestra recocida a 400 °C (ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy).**

Elemento	Wt %	At %
C K	10.86	33.63
<b>O K</b>	<b>11.26</b>	<b>26.19</b>
Al K	0.61	0.85
Cr K	12.36	8.85
Fe K	4.29	2.86
Ni K	21.39	13.55
W L	7.01	1.42
<b>Zr K</b>	<b>7.67</b>	<b>3.13</b>
Mo K	24.55	9.52
TOTAL	100.00	100.00

Como se mencionó, se hicieron 3 mediciones en regiones puntuales, los datos compilados en las tablas corresponden a un promedio de dichas mediciones. Podemos observar con los gráficos y tablas obtenidos por el análisis elemental, la presencia de circonio (Zr L ~ 2 keV y Zr K ~ 15.8 keV) y oxígeno (O K ~ 0.5 keV); componentes principales de nuestras muestras. Pero además encontramos Ni, Mo, Cr, W y otros, que son los componentes del sustrato utilizado, Hastelloy C-276.

A través de este análisis es posible para ciertos casos, obtener la estequiometría de los componentes que se están analizando, es decir que con los valores obtenidos debería ser posible encontrar una relación 2:1 para O:Zr, sin embargo se obtiene una relación de aproximadamente 10:1, en el porcentaje atómico, esto debido a que no es posible aislar el oxígeno de la muestra y el que se encuentra en el ambiente, sin embargo, el hecho de verificar la presencia de los elementos, es de gran ayuda.

#### **4.1.5.2 Análisis elemental para p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy.**

Encontramos en los gráficos y tablas (Figura 4.18, Tabla 4.9 y 4.10), correspondientes al análisis elemental de las muestras con la película de Silicio, la presencia nuevamente de circonio y oxígeno, pero ahora se encuentra también el silicio (Si K ~ 1.7 keV). Además de los elementos que conforman el sustrato. Estos resultados son igualmente un promedio de los tres análisis puntuales.

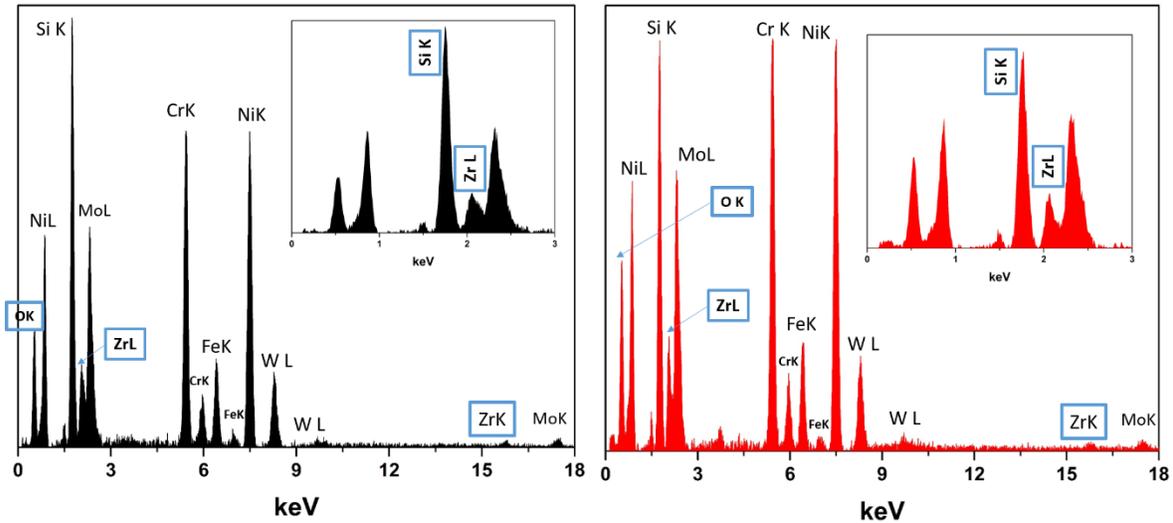


Figura 4. 18 Gráficos EDS para ambas muestras (p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy) en un intervalo de energía de 0 a 18keV. 550 °C (negra) y 400 °C (roja).

Tabla 4. 9 Elementos y porcentajes en peso y atómico obtenidos por EDS para la muestra recocida a 400 °C (ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy).

Elemento	Wt %	At %
C K	2.05	7.15
<b>O K</b>	<b>12.57</b>	<b>32.98</b>
Al K	0.82	1.27
<b>Si K</b>	<b>10.17</b>	<b>15.21</b>
Cr K	12.60	10.18
Fe K	4.36	3.27
Ni K	21.68	15.50
W L	6.51	1.49
<b>Zr K</b>	<b>6.66</b>	<b>3.06</b>
Mo K	22.57	9.88
TOTAL	100.00	100.00

Tabla 4. 10 Elementos y porcentajes en peso y atómico obtenidos por EDS para la muestra en la que ZrO<sub>2</sub> fue recocido a 400 °C (p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy).

Elemento	Wt %	At %
C K	3.91	12.90
<b>O K</b>	<b>14.27</b>	<b>35.41</b>
Al K	0.83	1.22
<b>Si K</b>	<b>7.31</b>	<b>10.33</b>
Cr K	11.91	9.10
Fe K	4.00	2.84
Ni K	20.42	13.81
W L	6.34	1.37
<b>Zr K</b>	<b>7.70</b>	<b>3.35</b>
Mo K	23.32	9.66
TOTAL	100.00	100.00

Con esta caracterización pudimos determinar, nuevamente, la presencia de los materiales que conforman nuestros dispositivos así como conocer la morfología que presentan.

## 4.2 Caracterización eléctrica de los capacitores.

### 4.2.1 Espectroscopia de Impedancia.

Se llevaron a cabo mediciones de impedancia compleja, con un analizador *Fieldfox N9917A*. Las mediciones se realizaron a  $-0.015$  dBm, que son aproximadamente  $966 \mu\text{W}$ , dicho parámetro está predeterminado en el sistema; el rango de frecuencias en el que se realizaron las mediciones fue entre 30 kHz y 6 MHz. Con lo cual fue posible medir capacitancias del orden de nanofaradios.

Para poder llevar a cabo las mediciones, fue necesario fabricar un circuito de referencia, que consiste en un circuito RC en paralelo, el cual se adaptó al conector del analizador *Fieldfox*. Para realizar la medición de cada uno de los capacitores, estos se conectaron en paralelo con el circuito de referencia mencionado.

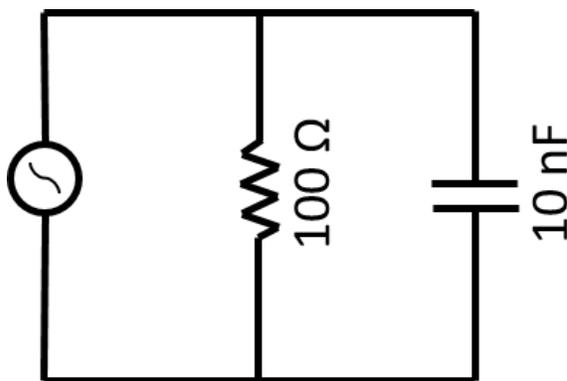


Figura 4. 19 Diagrama electrónico del circuito RC fabricado.

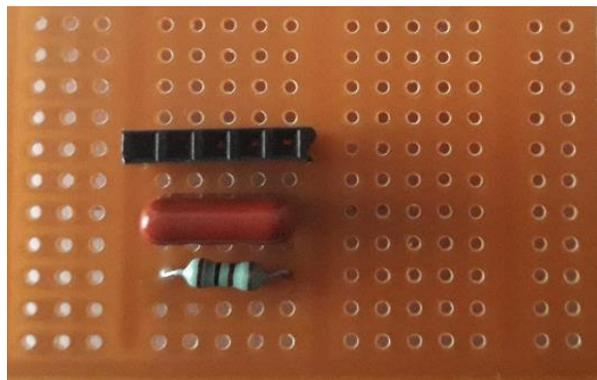


Figura 4. 20 Circuito RC fabricado para llevar a cabo las mediciones de impedancia, con una resistencia de  $100 \Omega$  y capacitor de  $10 \text{ nF}$ .

El circuito mencionado consistió en una resistencia de  $100 \Omega$  y un capacitor de  $10 \text{ nF}$ , conectados en paralelo (figuras 4.19 y 4.20), al cual se le adaptó un conector de pines (para facilitar la caracterización de nuestros capacitores) y en la parte inferior un conector con la entrada del analizador. Nuestros capacitores fueron conectados en paralelo al circuito fabricado (figuras 4.21 y 4.22), con lo que al final, los resultados de capacitancia obtenidos serán la suma del capacitor de referencia y el capacitor medido, al estar conectados en paralelo, se tendría que restar a la capacitancia total el valor del capacitor conocido.

$$C_T = C_{\text{referencia}} + C_{\text{fabricado}} \quad (4.1)$$

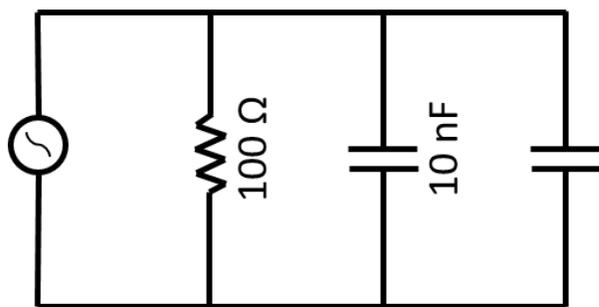


Figura 4. 21 Diagrama electrónico del circuito RC fabricado, conectado en paralelo a cada capacitor medido.

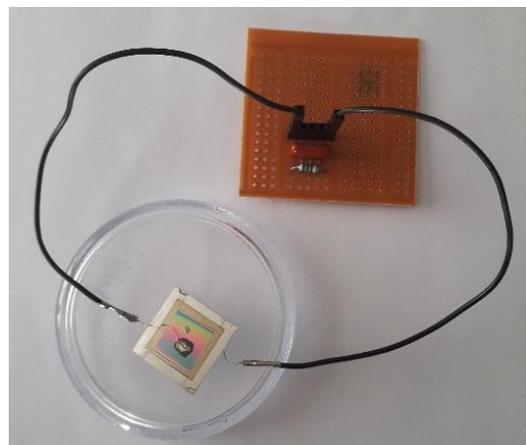


Figura 4. 22 Circuito RC conectado en paralelo a uno de los capacitores fabricados.

La información que resulta al hacer las mediciones ( $Z'$  y  $Z''$  en función de la frecuencia) se aplica a las siguientes ecuaciones para obtener los valores que nos brindan información propia de nuestros dispositivos:

$$R = Z_0 \frac{1-(Z')^2-(Z'')^2}{(1-(Z')^2)^2+(Z'')^2} \quad (4.2)$$

$$X = Z_0 \frac{2(Z'')}{(1-(Z')^2)^2+(Z'')^2} \quad (4.3)$$

A partir de las cuales se obtiene el valor de  $R$  (resistencia) y  $X$  (reactancia).

Se reportan resultados para las siguientes muestras:

Tabla 4. 11 Especificaciones de los capacitores caracterizados eléctricamente.

Muestra	Numero de depósitos de $ZrO_2$ .	Temperatura y tiempo de recocido de $ZrO_2$ ( $^{\circ}C$ / hrs.)	Material del contacto
C22	5	550 / 6	Grafito
C32	3	550 / 6	Níquel
C45	1	550 / 6	Grafito
C46	3	550 / 6	Grafito
C49	1	400 / 2	Grafito
C54	3	400 / 2	Grafito
C58	5	400 / 2	Grafito

Los resultados se muestran en dos tipos de diagramas: de Nyquist y de Bode, de los cuales se habló en la sección 2.3.1. Para obtener un valor de la capacitancia, se utiliza el diagrama de Nyquist y la ecuación que se encuentra a continuación (4.4). Se debe localizar el valor mínimo de  $jX$  para el semicírculo y encontrar la frecuencia

y la resistencia que corresponden. A partir de eso se sustituyen directamente los valores en la ecuación.

$$C = \frac{1}{\omega R}; \quad \text{en donde: } \omega = 2\pi f \quad (4.4)$$

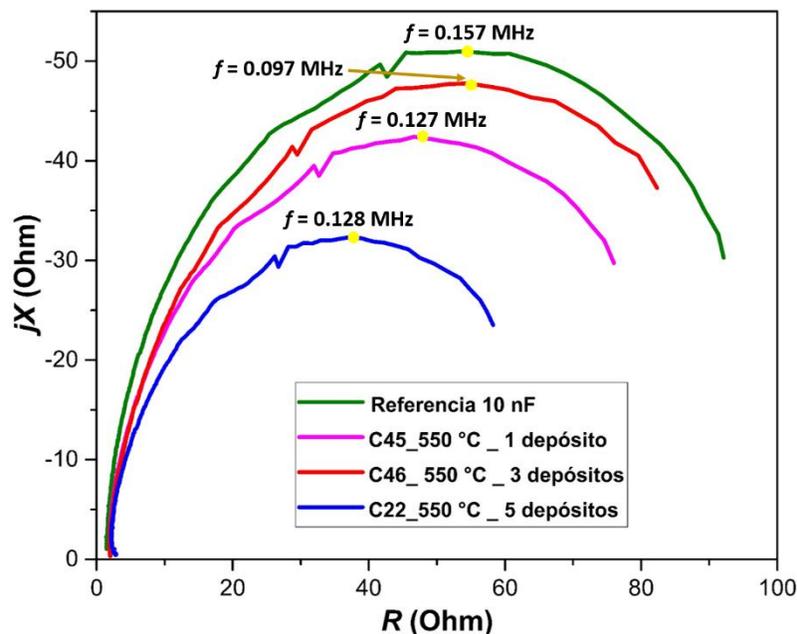
#### 4.2.1.1 Capacitores con óxido recocido a 550 °C / 6 horas. Contacto de grafito.

En las figuras 4.23 y 4.24 encontramos los diagramas correspondientes a los capacitores medidos y el capacitor de referencia. Para el capacitor de referencia la frecuencia de mínima impedancia es 0.157 MHz. Y la frecuencia para los capacitores fabricados es muy cercana a dicho valor.

En la tabla 4.12 se encuentran los valores de frecuencia para cada uno de los dispositivos y el de referencia, además de los valores de capacitancia total (la de nuestro dispositivo y la de referencia) y la capacitancia para cada uno de los capacitores fabricados con las características que se reportan en esta sección.

En el diagrama de bode, impedancia en función de la frecuencia, podemos observar que presenta el comportamiento típico que tiene estos gráficos al analizar sistemas capacitivos, como se mencionó en la sección 2.3.1.

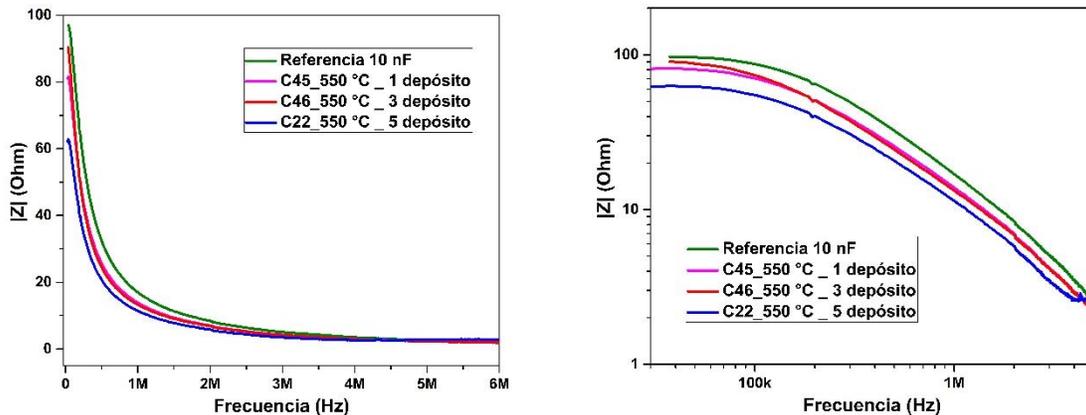
La capacitancia es muy similar para los tres dispositivos, pero aumenta conforme aumenta el espesor.



**Figura 4. 23 Diagrama de Nyquist para el capacitor de referencia y para las muestras en las que el óxido fue horneado a 550 °C (1, 3 y 5 depósitos). Se observa el valor de frecuencia para el punto más bajo del semicírculo.**

**Tabla 4. 12 Valores de capacitancia para el capacitor de referencia y los fabricados.**

	Frecuencia (MHz)	Capacitancia total (nF)	Capacitancia real (nF)
<b>Referencia (10 nF)</b>	0.157	10.14	
<b>C45_550 °C _ 1 depósito</b>	0.127	13.85	<b>3.71</b>
<b>C46_550 °C _ 3 depósitos</b>	0.097	15.45	<b>5.31</b>
<b>C22_550 °C _ 5 depósitos</b>	0.127	17.4	<b>7.26</b>



**Figura 4. 24 Diagrama de bode para el capacitor de referencia y para las muestras en las que el óxido fue horneado a 550 °C (1, 3 y 5 depósitos).**

#### **4.2.1.2 Capacitores con óxido recocido a 400 °C / 2 horas. Contacto de grafito.**

Los diagramas correspondientes a estos capacitores están en las figuras 4.25 y 4.26. Y en la tabla 4.13 se compilan los valores de capacitancia obtenidos. El diagrama de bode, igualmente presenta un comportamiento capacitivo.

La capacitancia es muy similar entre los tres dispositivos y con los tres anteriores, aunque a diferencia de éstos últimos, aquí la capacitancia aumenta al disminuir el espesor.

**Tabla 4. 13 Valores de capacitancia obtenidos para el capacitor de referencia y los fabricados.**

	Frecuencia (MHz)	Capacitancia (nF)	Capacitancia real (nF)
<b>Referencia</b>	0.157	10.14	
<b>C49_400 °C _ 1 depósito</b>	0.0897	16.9	<b>6.76</b>
<b>C54_400 °C _ 3 depósitos</b>	0.127	13.19	<b>3.05</b>
<b>C58_400 °C _ 5 depósitos</b>	0.179	13.35	<b>3.21</b>

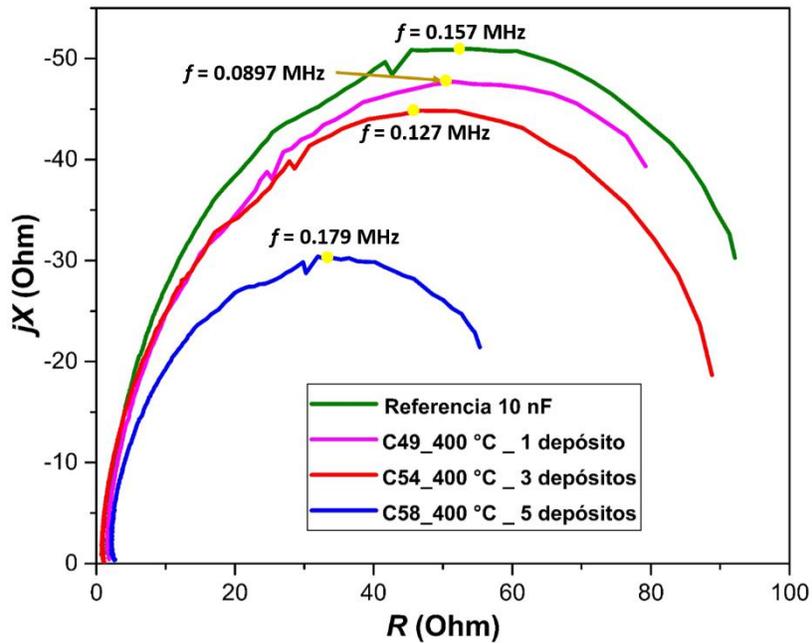


Figura 4. 25 Diagrama de Nyquist para el capacitor de referencia y para las muestras en las que el óxido fue horneado a 400 ° (1, 3 y 5 depósitos). Se observa el valor de frecuencia para el punto más bajo del semicírculo.

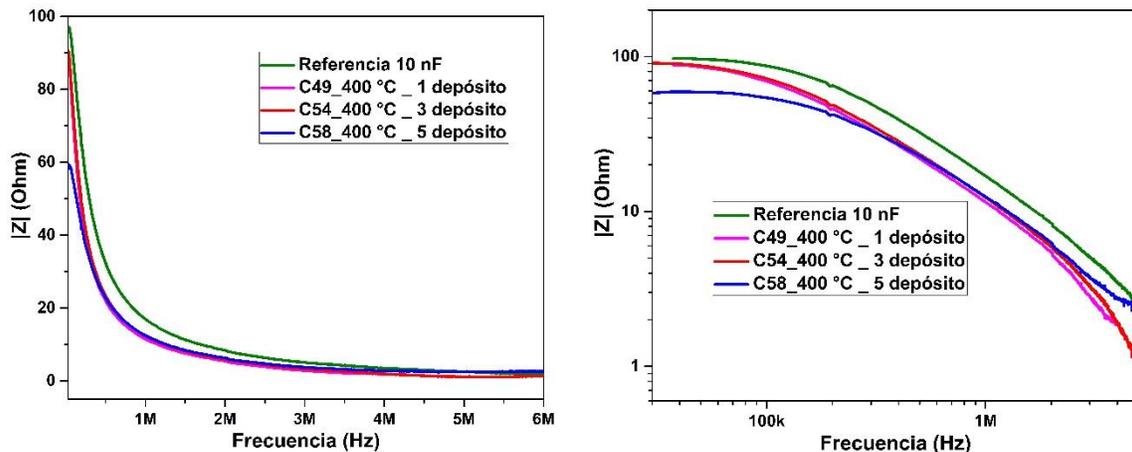


Figura 4. 26 Diagrama de bode para el capacitor de referencia y para las muestras en las que el óxido fue horneado a 400 °C (1, 3 y 5 depósitos).

#### 4.2.1.3 Capacitores con óxido recocido a 550 °C / 6 horas. Comparación entre contacto de grafito y níquel.

Como ya se mencionó, los contactos hechos fueron de dos materiales diferentes, grafito y níquel. En esta sección se reportan los resultados de dos muestras hechas bajo las mismas condiciones y únicamente se varió el electrodo.

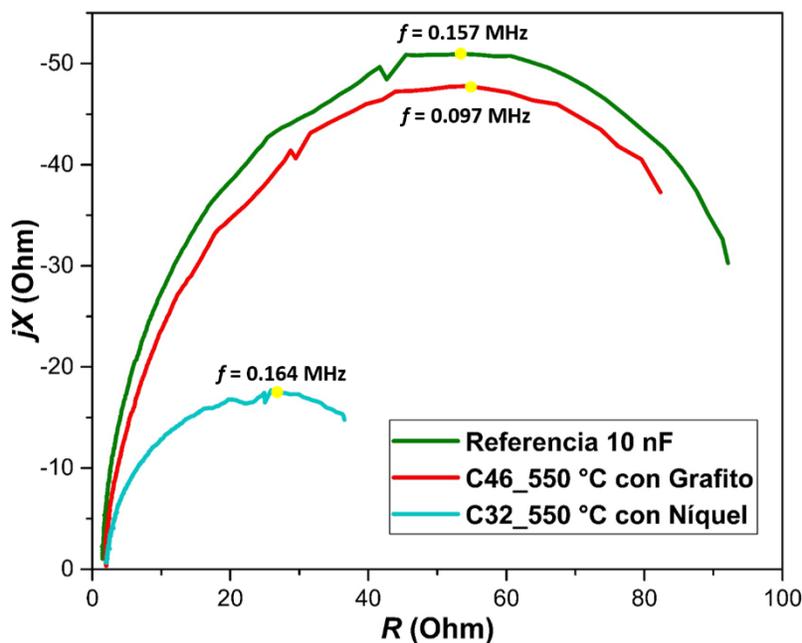


Figura 4. 27 Diagrama de Nyquist para el capacitor de referencia y para dos muestras en las que el óxido fue horneado a 550 °C (3 depósitos), contacto de grafito (roja) y contacto de níquel (azul).

Tabla 4. 14 Valores de capacitancia obtenidos para el capacitor de referencia y los fabricados.

	Frecuencia (MHz)	Capacitancia (nF)	Capacitancia real (nF)
Referencia	0.157	10.14	
C46_550 °C _ 3 depósitos (Grafito)	0.097	15.45	<b>5.31</b>
C32_550 °C _ 3 depósitos (Níquel)	0.164	21.52	<b>11.38</b>

Las capacitancias obtenidas son del mismo orden, para el capacitor con contacto de grafito es de 5.31 nF y para el de contacto de níquel es poco más de dos veces mayor, 11.38 nF.

Esta capacitancia fue la más alta obtenida, lo que puede suceder por diversos factores, principalmente que el contacto de níquel ocupa mayor área y es más uniforme, esto gracias a la técnica utilizada para realizar el depósito (Sputtering). Otra razón es que, debido a que el depósito se hizo en la misma cámara de crecimiento que el silicio, se evitó la formación de SiO<sub>2</sub> y por lo mismo se elimina la interferencia que puede causar un óxido con menor constante dieléctrica.

#### 4.2.1.4 Pruebas de variación de área.

Una vez que se midió la impedancia de los dispositivos se repitieron dichas mediciones pero haciendo más pequeña el área de los dispositivos.

Las mediciones reportadas anteriormente se hicieron a dispositivos cuya configuración estructural es como la que se muestra en el esquema de la figura 4.28, cuya área es de  $\sim 400 \text{ mm}^2$ .

Posterior a dicha medición, se recortó la parte del sustrato sobre el que no se depositó material, la parte que se utilizó para pegar al portaobjetos (figura 4.29), con lo que el área del capacitor ahora es de aproximadamente  $260 \text{ mm}^2$ . Finalmente, se recorta la parte de las orillas en las que solo se depositó el óxido (figura 4.30), con lo que el área final del dispositivo es de  $\sim 210 \text{ mm}^2$ . Después de cada recorte, se hace medición de impedancia. Los datos se analizan de la misma forma que los casos anteriores y se reportan los resultados en la tabla 4.15.

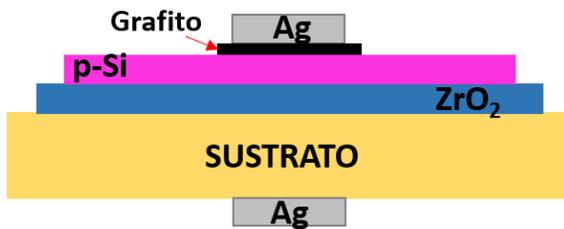


Figura 4. 28 Esquema de la configuración y fotos del capacitor de  $\sim 400 \text{ mm}^2$ .

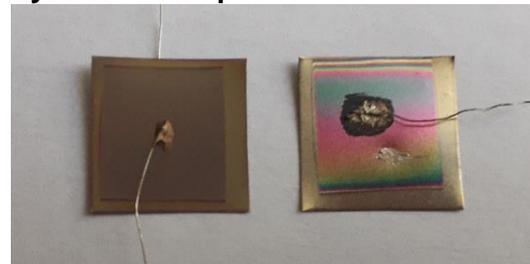
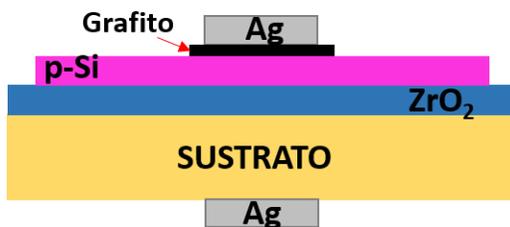


Figura 4. 29 Esquema de la configuración y fotos del capacitor después del primer corte, área  $260 \text{ mm}^2$ .

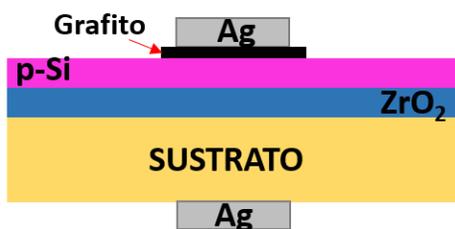


Figura 4. 30 Esquema de la configuración y fotos del capacitor después del segundo corte, área  $210 \text{ mm}^2$ .

**Tabla 4. 15 Valores de capacitancia obtenidos para el capacitor inicial y después de reducir su área.**

Muestra	# depósitos de ZrO <sub>2</sub>	T y tiempo de horneado (°C/hrs.)	Material del contacto	C <sub>i</sub> área de 400 mm <sup>2</sup> (nF)	C área de 260 mm <sup>2</sup> (nF)	C área de 210 mm <sup>2</sup> (nF)
<b>C45</b>	1	550 / 6	Grafito	3.71	3.5	3.33
<b>C21</b>	3	550 / 6	Grafito	5.31	5.13	5.02
<b>C22</b>	5	550 / 6	Grafito	7.26	7.1	6.96
<b>C49</b>	1	400 / 2	Grafito	6.76	6.58	6.43
<b>C55</b>	3	400 / 2	Grafito	3.05	2.91	2.79
<b>C58</b>	5	400 / 2	Grafito	3.21	3.05	2.93
<b>C34</b>	3	550 / 6	Níquel	11.38	11.21	11.09

Para estas pruebas se observa que todos los valores disminuyen ligeramente después de cada recorte. Para las muestras con ZrO<sub>2</sub> a 550 °C hay una disminución de 10.24, 5.46 y 4.13 % para 1, 3 y 5 depósitos, respectivamente, esto después de realizar los dos cortes. Y para las muestras con ZrO<sub>2</sub> a 400 °C la disminución es de 4.88, 8.52 y 8.72 % para 1, 3 y 5 depósitos, respectivamente, esto igualmente después de hacer los dos cortes. Y finalmente para la muestra C34, en la que el óxido es de 3 depósitos a 550 °C pero el contacto es de níquel, la disminución es de 2.55 % después de los dos cortes.

#### **4.2.2 Pruebas de flexibilidad de los capacitores.**

Debido a que se propone que los dispositivos fabricados sean flexibles, es necesario evaluar la estabilidad que tendrían los capacitores al hacer uso de esta característica.

Para lo que se tomaron tres capacitores y se hicieron dobleces de hasta 1000 veces, en ciclos de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 y 1000; en una curvatura de aproximadamente 5 mm de diámetro (figura 3.15).

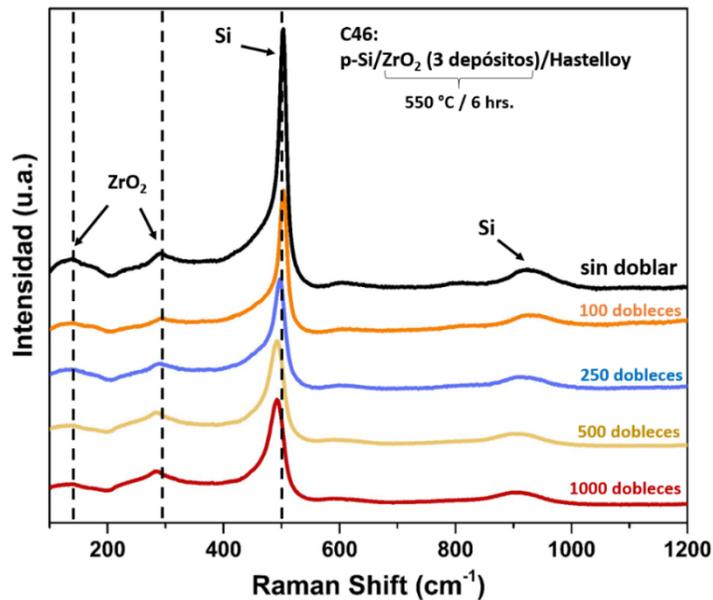
Estas muestras fueron caracterizadas estructuralmente con: espectroscopia Raman y difracción de rayos X; y eléctricamente con: espectroscopia de impedancia. Estas últimas mediciones solo se hicieron al inicio, intermedio y al final, debido a que colocar los contactos toma tiempo, ya que para evitar que se desprendan se deben dejar secar por 24 horas.

**Tabla 4. 16 Resumen de dobleces y mediciones hechas para cada ciclo de doblado de los capacitores.**

# de doblez	Raman	DRX	Capacitancia
0	X	X	X
10	X	X	
25	X	X	
50	X	X	
100	X	X	
250	X	X	
500	X	X	X
750	X	X	
1000	X	X	X

Las muestras a las que se les realizaron estas pruebas, son hechas de 3 depósitos de  $ZrO_2$ , dos de las cuales fueron horneadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  / 6 horas, lo que cambia entre una y otra es el contacto (entre grafito y níquel). Y la tercera muestra, tiene  $ZrO_2$  recocido por 2 horas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

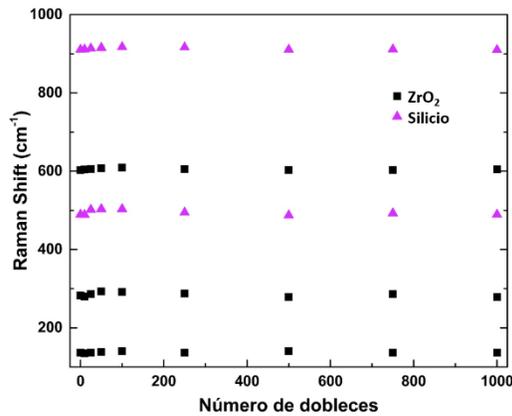
**4.2.2.1 Capacitor 46, con  $ZrO_2$  recocido a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  / 6 horas. Contacto de grafito.**



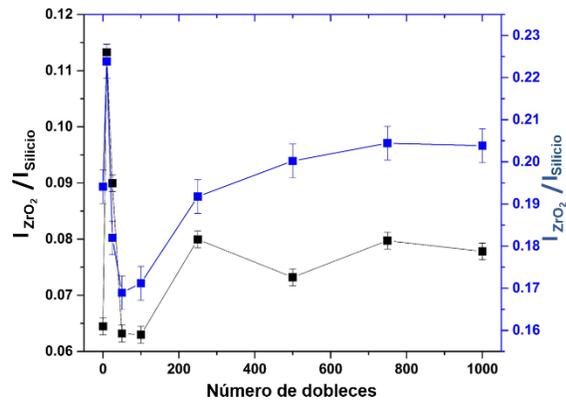
**Figura 4. 31 Espectros Raman de p-Si/ $ZrO_2$ /Hastelloy, con contacto de grafito, para diferentes ciclos de doblado.**

En la figura 4.31, podemos observar los espectros Raman obtenidos para los capacitores medidos antes de doblar y los medidos después de doblar, los más significativos (100, 250, 500 y 1000 dobleces). El fonón más intenso es el que

corresponde a silicio, alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$  y otro después de  $900\text{ cm}^{-1}$ , igualmente de silicio. Y aparecen dos de  $\text{ZrO}_2$ , en aproximadamente  $170$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ . Para todos los casos se mantienen todos los fonones, aunque con mayor o menor intensidad.



**Figura 4. 32 Frecuencias de los fonones de Silicio y  $\text{ZrO}_2$  en función del número de ciclos de doblado, para el capacitor 46.**



**Figura 4. 33 Relación de intensidades de  $\text{ZrO}_2$  con silicio, en función del número de dobleces, para el capacitor 46.**

En la figura 4.32, encontramos un gráfico que muestra la variación de frecuencia de los fonones de  $\text{ZrO}_2$  y silicio, es posible apreciar que se mantiene prácticamente constante, los ligeros cambios en  $\text{cm}^{-1}$  podrían deberse a variaciones en la simetría del cristal. Por otro lado, se evalúa la intensidad de los fonones que corresponden a  $\text{ZrO}_2$  (figura 4.33), ésto haciendo una relación entre la intensidad del óxido y el silicio, podemos notar que después del primer ciclo de doblado (10 dobleces) la relación aumenta y después disminuye para los siguientes dos ciclos de doblado y después de 250 dobleces se mantiene casi constante. Los valores de frecuencia e intensidad integrada, se obtienen de hacer ajustes con el software Origin.

Mediante difracción de rayos X, se observan a simple vista ligeras variaciones en las intensidades y formas de los picos de difracción, pero se mantienen todos los picos.

Sin embargo, al hacer un estudio de la relación que existe entre los picos de difracción que corresponden con  $\text{ZrO}_2$ , tetragonal ( $\sim 30^\circ$ ) y monoclinico ( $\sim 39^\circ$ ) y el sustrato ( $\sim 43^\circ$ ), observamos que ésta relación disminuye después de los 10 dobleces y oscila ligeramente para ambos picos después de los 25 dobleces con el número de dobleces (figura 4.35). Para realizar este estudio se hace un ajuste en Origin, a partir del cual se obtiene la intensidad integrada correspondiente para cada pico.

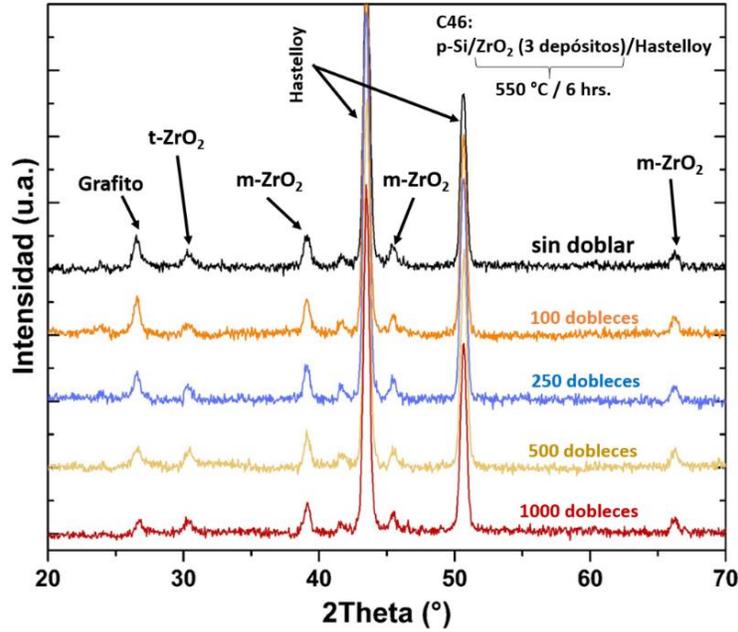


Figura 4. 34 Difractogramas de p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy, con contacto de grafito, para diferentes ciclos de doblado.

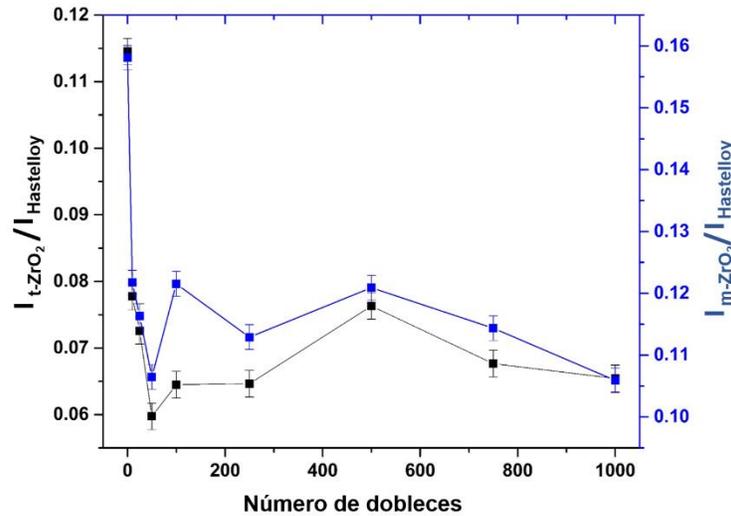


Figura 4. 35 Relación de intensidades de la difracción de t-ZrO<sub>2</sub> (111) y m-ZrO<sub>2</sub> (210) con la difracción del sustrato Hastelloy (111).

En cuanto a estructura se refiere, podemos decir que de acuerdo a los análisis hechos, los cambios son mínimos, pero lo importante es conocer que tanto afectan en el funcionamiento del dispositivo.

Para lo que se llevaron a cabo mediciones de impedancia, con las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Con esto obtuvieron los diagramas de Nyquist de la figura 4.36, a partir de los cual se calcularon los valores de capacitancia reportados en la tabla 4.17.

Tabla 4. 17 Valores de capacitancia para los capacitores fabricados con 3 depósitos de óxido a 550 °C, para 0, 500 y 100 dobleces.

	Frecuencia (MHz)	Capacitancia total (nF)	Capacitancia real (nF)
Referencia (10 nF)	0.157	10.14	
C46, sin doblar	0.097	15.45	5.31
C46, 500 dobleces	0.134	14.26	4.12
C46, 1000 dobleces	0.135	14.89	4.75

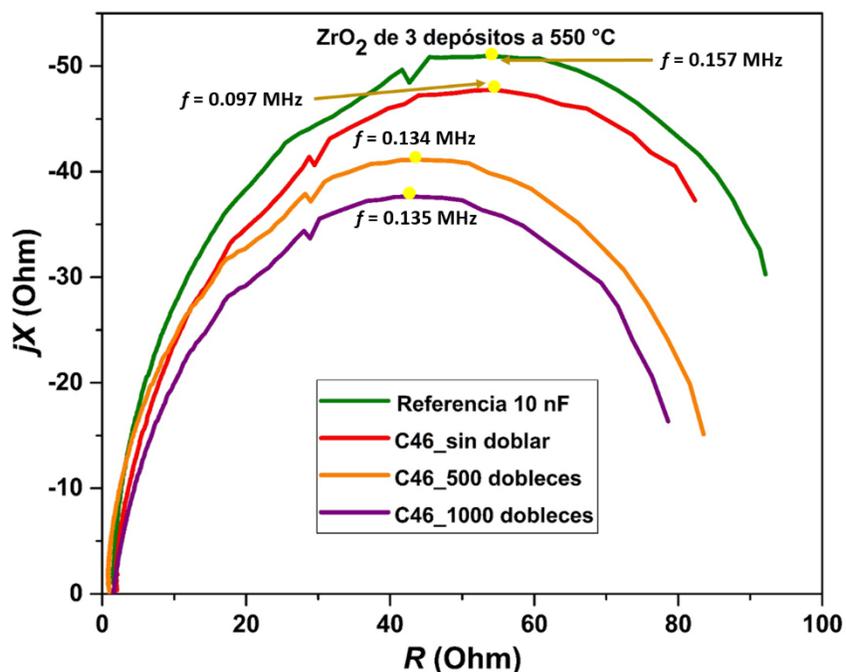


Figura 4. 36 Diagrama de Nyquist para el capacitor con óxido horneado a 550 °C (3 depósitos) y contacto de grafito. Sin doblar (rojo), 500 dobleces (naranja) y 1000 dobleces (morado).

Los resultados muestran disminución de la capacitancia en 1.19 nF (22.41 %) después de 500 dobleces, y aumenta 0.63 nF (10.55 % menos que antes de doblar) 500 dobleces después. Es decir que después de doblar 500 veces la capacitancia disminuye, pero al doblar 500 veces más ésta aumenta ligeramente, pero no supera el valor de la capacitancia inicial.

#### 4.2.2.2 Capacitor 54, con ZrO<sub>2</sub> recocido a 400 °C / 2 horas. Contacto de grafito.

En la figura 4.37 se encuentran los espectros Raman más significativos (100, 250, 500 y 100 dobleces) que se obtuvieron para el capacitor 54 después de doblar. Al igual que en los resultados anteriores, el fonón correspondiente a silicio es más

intenso ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ). Y se observan dos fonones correspondientes a dióxido de zirconio. En todos los espectros se mantienen todos los fonones, desde cero hasta 1000 doblesces.

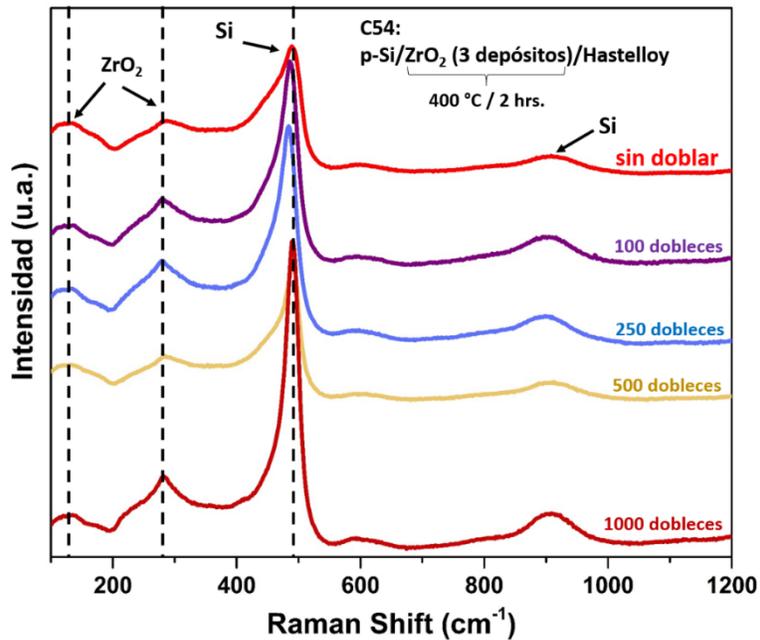


Figura 4. 37 Espectros Raman de p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy, con contacto de grafito, para diferentes ciclos de doblado.

En la figura 4.38, se presenta el gráfico que muestra la variación de frecuencia de los fonones de ZrO<sub>2</sub> y silicio, se observan ligeros cambios que al igual que en el caso anterior podrían deberse a variaciones en la simetría del cristal, aunque se mantiene prácticamente constante.

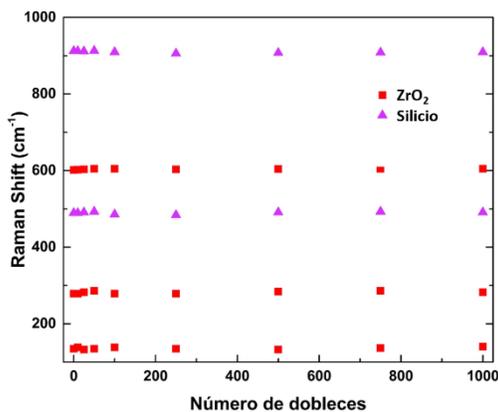


Figura 4. 38 Frecuencias de los fonones de Silicio y ZrO<sub>2</sub> en función del número de ciclos de doblado, para el capacitor 54.

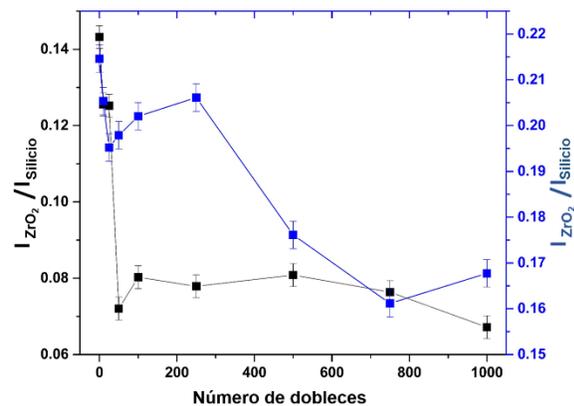
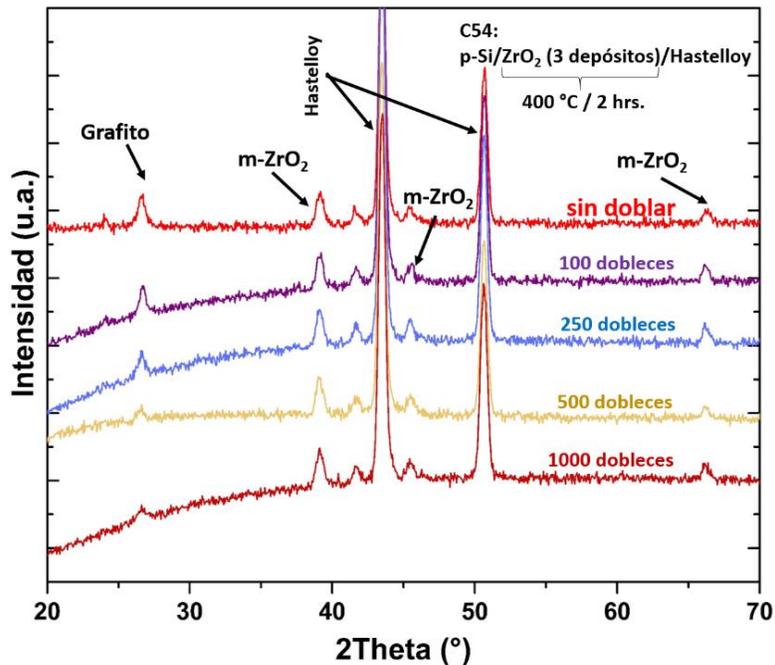


Figura 4. 39 Relación de intensidades de ZrO<sub>2</sub> con silicio, en función del número de doblesces, para el capacitor 54.

Sacando la relación entre la intensidad integrada (obtenida de los ajustes hechos en Origin) de los dos fonones de óxido (por separado) y silicio, es posible evaluar la variación de ésta, y se aprecia como para el primer fonón (negro) la relación de intensidad disminuye más drásticamente en los 50 dobleces y después de esto se mantiene casi constante, mientras que para el otro fonón (azul) la relación de intensidades disminuye después de los 500 dobleces (figura 4.39).

Con el análisis de difracción de rayos X, es posible apreciar a simple vista ligeras variaciones en las intensidades y formas de los picos de difracción, pero los picos son constantes en todos los difractogramas. A partir de 100 dobleces se observa al inicio de todos los difractogramas una curvatura, la cual puede deberse a que al doblar los dispositivos estos no vuelven a ser láminas perfectamente planas, sino que quedan ligeramente dobladas (figura 4.40).



**Figura 4. 40 Difractogramas de p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy, con contacto de grafito, para diferentes ciclos de doblado.**

Se hace el ajuste con Origin de los difractogramas para obtener las intensidades integradas de los picos de difracción que corresponden con m-ZrO<sub>2</sub> (~39 °) y el sustrato Hastelloy, y posteriormente la relación que hay entre estas, con lo que se puede distinguir que tal relación disminuye (figura 4.41) con el número de dobleces, después de 250 dobleces dicha variación es menos significativa.

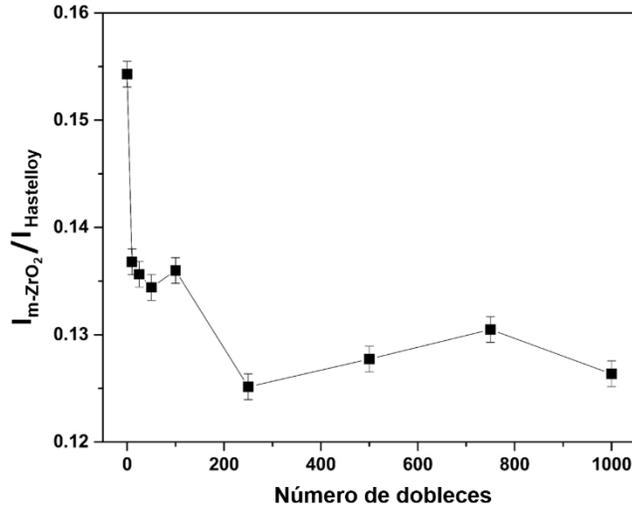


Figura 4. 41 Relación de intensidades de la difracción de m-ZrO<sub>2</sub> (210) con la difracción del sustrato Hastelloy (111).

Con esto se concluye que en cuanto a estructura se refiere, no se presentan cambios demasiado significativos. Y se procede a caracterizar eléctricamente los dispositivos mediante impedancia, con las mismas condiciones.

Se obtienen los diagramas de Nyquist que están en la figura 4.42, a partir de los que se calcularon los valores de capacitancia reportados en la tabla 4.18.

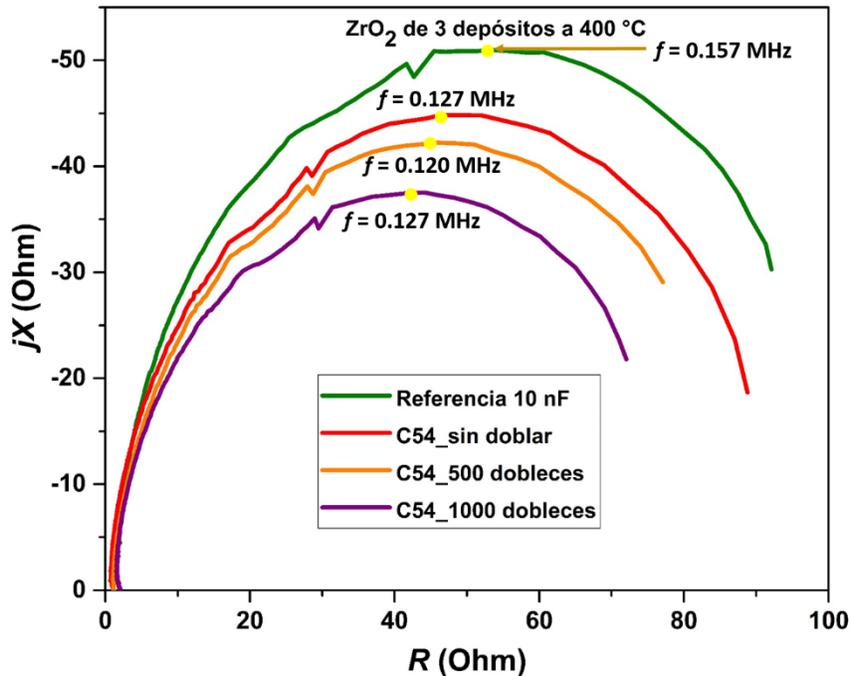


Figura 4. 42 Diagrama de Nyquist para el capacitor con óxido horneado a 400 °C (3 depósitos) y contacto de grafito. Sin doblar (rojo), 500 dobleces (naranja) y 1000 dobleces (morado).

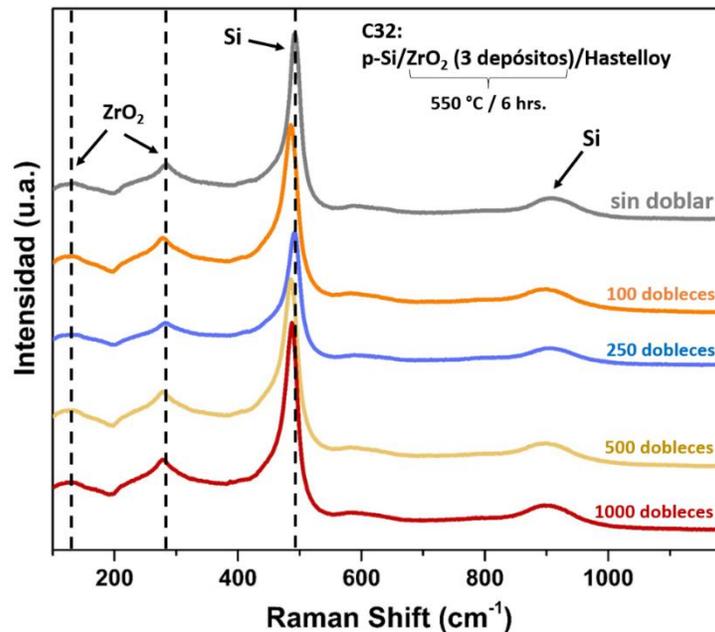
**Tabla 4. 18 Valores de capacitancia para los capacitores fabricados con 3 depósitos de óxido a 400 °C, para 0, 500 y 100 dobleces.**

	Frecuencia (MHz)	Capacitancia total (nF)	Capacitancia real (nF)
Referencia (10 nF)	0.157	10.14	
C54 sin doblar	0.127	13.19	3.05
C54 500 dobleces	0.120	13.26	3.12
C54 1000 dobleces	0.127	13.92	3.78

Los resultados muestran que la capacitancia aumenta conforme aumenta el número de dobleces 0.07 nF (2.3 %) después de 500 dobleces, y 0.66 nF (21.15 %) 500 dobleces después, es decir, aproximadamente 0.73 nF (23.93 %) más de la capacitancia original al doblar 1000 veces.

#### 4.2.2.3 Capacitor 32, con ZrO<sub>2</sub> recocido a 550 °C / 6 horas. Contacto de níquel.

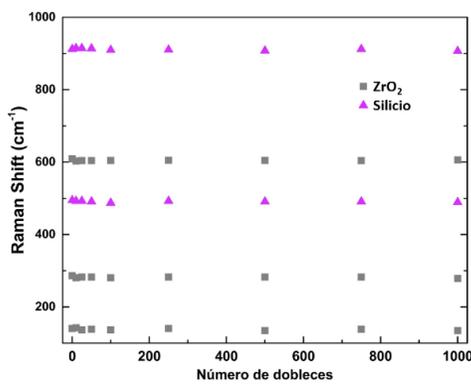
En la figura 4.43 encontramos los espectros Raman para la estructura del capacitor 32. Para este caso se sigue conservando más intenso el fonón de silicio en ~500 cm<sup>-1</sup>, e igualmente se observan dos fonones que pertenecen a ZrO<sub>2</sub>. Estos fonones aparecen en todos los espectros de ésta muestra, desde 0 hasta 1000 dobleces.



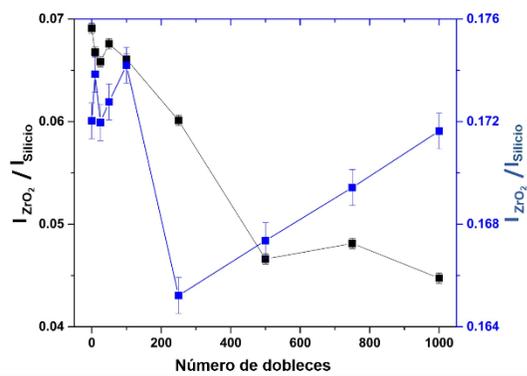
**Figura 4. 43 Espectros Raman de p-Si/ZrO<sub>2</sub>/Hastelloy, con contacto de grafito, para diferentes ciclos de doblado.**

Por otro lado, en la figura 4.44, se encuentra el gráfico en el que se representa la variación de la frecuencia de los fonones de  $ZrO_2$  y Silicio, los cambios no son significativos.

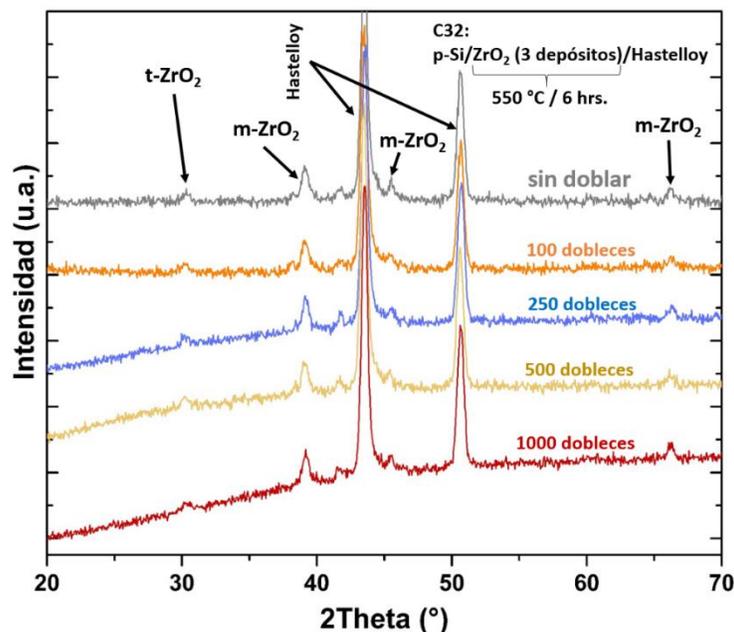
Al obtener una relación entre la intensidad integrada de los fonones del óxido y el Silicio (figura 4.45), se puede observar como ésta varía, para ambos disminuye a partir de 250 dobleces, aunque para el primer fonón (negro) disminuye ligeramente a partir de 250 y después de 500 vuelve a disminuir pero a partir de ahí es constante; mientras que para el segundo fonón (azul), disminuye como dijimos en 250 dobleces, pero a partir de ahí comienza a aumentar hasta que dicha relación de intensidad vuelve a ser casi igual a la inicial (primeros ciclos de doblado).



**Figura 4. 44 Frecuencias de los fonones de Silicio y  $ZrO_2$  en función del número de ciclos de doblado, para el capacitor 32.**

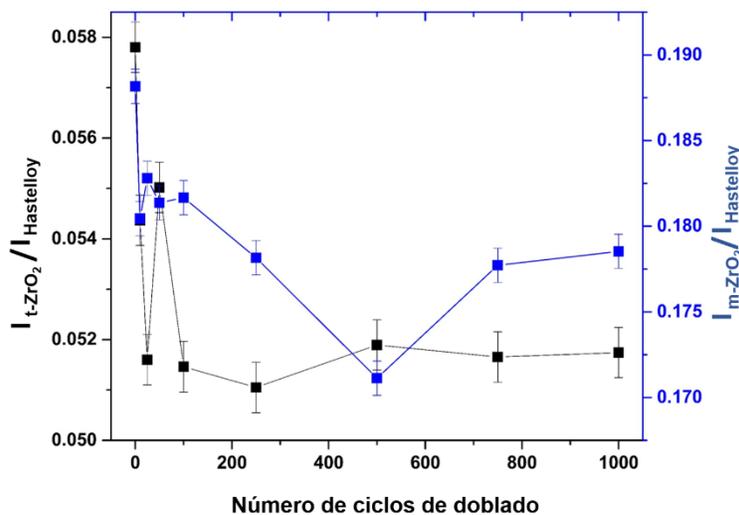


**Figura 4. 45 Relación de intensidades de  $ZrO_2$  con silicio, en función del número de dobleces, para el capacitor 32.**



**Figura 4. 46 Difractogramas de  $p-Si/ZrO_2/Hastelloy$ , con contacto de níquel, para diferentes ciclos de doblado.**

A través del análisis mediante difracción de rayos X, se observa como las señales se conservan para todos los ciclos de doblado, y al igual que en el caso anterior, al inicio de los difractogramas se observa una curvatura, pero en este caso se presenta a partir de los 250 dobleces.



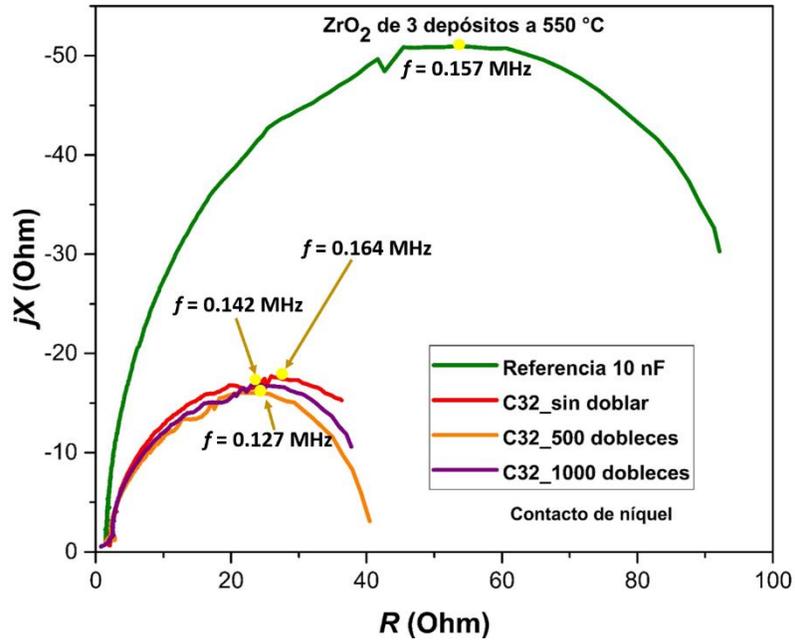
**Figura 4. 47 Relación de intensidades de la difracción de t-ZrO<sub>2</sub> (111) y m-ZrO<sub>2</sub> (210) con la difracción del sustrato Hastelloy (111).**

Hablando de estructura, se ha determinado que no se presentan cambios significativos; y se procede a caracterizar eléctricamente, con las mismas condiciones de trabajo.

Se obtienen los diagramas de Nyquist que están en la figura 4.48, a partir de los que se calcularon los valores de capacitancia reportados en la tabla 4.19.

**Tabla 4. 19 Valores de capacitancia para los capacitores fabricados con 3 depósitos de óxido a 550 °C y contacto de níquel, para 0, 500 y 1000 dobleces.**

	Frecuencia (MHz)	Capacitancia total (nF)	Capacitancia real (nF)
<b>Referencia (10 nF)</b>	0.157	10.14	
<b>C32, sin doblar</b>	0.164	21.52	<b>11.38</b>
<b>C32, 500 dobleces</b>	0.127	25.06	<b>14.92</b>
<b>C32, 1000 dobleces</b>	0.142	25.48	<b>15.34</b>



**Figura 4. 48 Diagrama de Nyquist para el capacitor con óxido horneado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (3 depósitos) y contacto de níquel. Sin doblar (rojo), 500 dobleces (naranja) y 1000 dobleces (morado).**

Los resultados muestran que la capacitancia aumenta en  $3.54\text{ nF}$  (31.11%) después de 500 dobleces, y  $0.42\text{ nF}$  (2.82 %) 500 dobleces después, es decir, aproximadamente  $3.96\text{ nF}$  (34.8%) más de la capacitancia original al doblar 1000 veces.

## Capítulo 5.

### Conclusiones.

Se fabricaron capacitores MOS (metal/óxido/semiconductor), utilizando un sustrato metálico flexible (Hastelloy®),  $ZrO_2$  como óxido de alta constante dieléctrica y Silicio tipo p. El óxido fue fabricado a diferentes temperaturas y tiempos: 550 °C / 6 horas y 400 °C / 2 horas; además de variar el espesor haciendo entre 1 y 5 depósitos por spin coating. El crecimiento de silicio se hizo por 30 minutos a 550 °C.

Se verificó la formación de los materiales así como la fase en la cual se encuentran, mediante espectroscopia Raman y DRX; con lo que se concluyó, para el  $ZrO_2$ , dos fases para la muestra a mayor temperatura (tetragonal y monoclinica), mientras que para las muestras a menor temperatura se obtuvo solo el material en fase monoclinica (fase estable). Además mediante microscopia electrónica fue posible conocer la morfología superficial de las muestras tanto del óxido como del semiconductor, con lo que observó para el caso del óxido mayor uniformidad en las muestras a menos temperatura; y para el semiconductor no se observaron diferencias significativas ya que en ambos casos el material y condiciones de depósito fueron las mismas. Con el análisis elemental se verificó la presencia de los materiales no solo del  $ZrO_2$  y Silicio, sino también los que conforman el sustrato.

Para evaluar el desempeño de los capacitores, se hicieron mediciones mediante espectroscopia de impedancia. A partir de esto se calcularon capacitancias del orden de nanofaradios, los valores más pequeños fueron de ~3 nF, para el capacitor de 3 depósitos de  $ZrO_2$  a 400 °C y el valor más alto fue de ~ 11.4 nF para el capacitor con contacto de níquel.

El comportamiento de los capacitores hechos a base de óxido a 550 °C fue creciente, es decir, a mayor espesor, mayor capacitancia. Mientras que para los capacitores con óxido a menor temperatura (400 °C) fue decreciente, es decir, a mayor espesor, menor capacitancia, por lo que si trabajamos con un solo depósito para cada uno de los casos, se obtienen las mayores capacitancias posibles.

Por otro lado, al realizar las pruebas de reducción de área, se observó que hay una reducción en la capacitancia para los dispositivos hechos a 550 °C del 10.24, 5.46 y 4.13 % para 1, 3 y 5 depósitos, respectivamente, al reducir el área casi un 50 % de la original. Y para los dispositivos hechos a 400 °C la reducción de capacitancia

es de 4.88, 8.52, 8.72 % para 1, 3 y 5 depósitos, respectivamente, esto igualmente al reducir el área.

Y finalmente, de las pruebas de flexibilidad realizadas a los dispositivos, en las que se doblaron hasta 1000 veces los dispositivos, se pudo apreciar que los cambios referentes a estructura, en los tres dispositivos analizados, son mínimos. La estructura y las fases se siguen conservando, desde 0 hasta 1000 dobleces. Y por otro lado los cambios en el valor de la capacitancia después de doblar, también fueron mínimos.

El capacitor con 3 depósitos de óxido a 550 °C / 6 horas y con contacto de grafito, mostró una disminución en el valor de la capacitancia de 22.41 % después de doblar 500 veces (pasó de 5.31 a 4.12 nF), pero al doblar 500 veces más, el valor de capacitancia aumento 15.3 % sobre este último valor (pasó de 4.12 a 4.75 nF). Es decir que después de doblar 1000 veces, el valor de capacitancia disminuyó 10.5 %, sobre el valor inicial.

Mientras que el capacitor con 3 depósitos de óxido a 400 °C / 2 horas y con contacto de grafito se encontró que el valor de la capacitancia aumento después de realizar los dobleces, 2.3 % después de doblar 500 veces (pasó de 3.05 a 3.12 nF), y al doblar 500 veces más, el valor de capacitancia aumento 21.15 % sobre este último valor (pasó de 3.12 a 3.78 nF). Es decir que después de doblar 1000 veces, el valor de capacitancia aumentó 23.93 %, sobre el valor inicial.

Y finalmente para el capacitor con 3 depósitos de óxido a 550 °C / 6 horas, pero con contacto de níquel, los resultados que al igual que el caso anterior el valor de la capacitancia también aumentó después de doblar el dispositivo, 31.11 % después de doblar 500 veces (pasó de 11.38 a 14.92 nF), y al doblar 500 veces más, el valor de capacitancia aumento 2.82 % sobre este último valor (pasó de 14.92 a 15.34 nF). Es decir que después de doblar 1000 veces, el valor de capacitancia aumentó 34.8 %, sobre el valor inicial.

Con toda esta información podemos darnos cuenta que los capacitores hechos con óxido a menor temperatura son más factibles, ya que con menor espesor es posible obtener mayor capacitancia, además de que está ultima no disminuye tanto al reducir en 50 % el área del dispositivo (menos de 10 %); así que con menor cantidad de materiales podrían resultar eficientes.

Por otro lado, los capacitores hechos con contactos de níquel nos dan los mejores resultados, lo que se atribuye a la uniformidad de éste. Por lo que es necesario trabajar con los capacitores a 400 °C con este tipo de contactos.

Además de ésta último punto también sería interesante trabajar con otro tipo de óxidos, como el óxido de Hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) ya que éste puede ser fabricado a través de la técnica utilizada para el  $\text{ZrO}_2$  (spin coating). Y así fabricar capacitores a base de estos dos óxidos por separado y posteriormente hacer una mezcla de ambos en un mismo dispositivo.

## Referencias.

- [1] Boesch, H. E., Mclean, F. B., McGarrity, J. M., Ausman, G. A., & Laboratories, H. D. (1975). *Vot.NS-22*, (6), 2163–2167.
- [2] Rubin, D., Nicolaescu, R., Jones, R., Paniccia, M., Liu, A., Cohen, O., ... Samara-Rubio, D. (2004). A high-speed silicon optical modulator based on a metal–oxide–semiconductor capacitor. *Nature*, 427(6975), 615–618. <https://doi.org/10.1038/nature02310>.
- [3] Krylov, I., Pokroy, B., Eizenberg, M., & Ritter, D. (2016). A comparison between HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-laminates and ternary HfxAl<sub>y</sub>O compound as the dielectric material in InGaAs based metal-oxide-semiconductor (MOS) capacitors. *Journal of Applied Physics*, 120(12). <https://doi.org/10.1063/1.4962855>.
- [4] Chui, C. O., Ramanathan, S., Triplett, B. B., McIntyre, P. C., & Saraswat, K. C. (2002). Germanium MOS capacitors incorporating ultrathin high- $\kappa$  gate dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 23(8), 473–475. <https://doi.org/10.1109/LED.2002.801319>.
- [5] Wu, Y. H., Chen, L. L., Chen, W. C., Lin, C. C., Wu, M. L., & Wu, J. R. (2011). MOS devices with tetragonal ZrO<sub>2</sub> as gate dielectric formed by annealing ZrO<sub>2</sub>/Ge/ZrO<sub>2</sub> laminate. *Microelectronic Engineering*, 88(7), 1361–1364. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.056>.
- [6] Hugh D. Young & Roger A. Freedman. (2009). Capacitancia y dieléctricos. En *Física Universitaria con Física Moderna* (815 - 822). México: PEARSON.
- [7] Joseph F. Keithley. (1999). The Leyden Jar-The First Capacitor. En *The story of electrical Magnetic Measurements from 500 BC to the 1940s* (21 - 23). New York: IEEE.
- [8] William H. Hayt Jr. & John A. Buck. (2001). Conductors, Dielectrics, and Capacitance. En *Engineering Electromagnetics* (119 - 161). USA: McGraw-Hill.
- [9] Raymond A. Serway & Robert J. Beichner. (2002). Capacitancia y dieléctricos. En *Física para Ciencias e Ingeniería*(819). México: McGraw-Hill.
- [10] E. H. Nicollian & J. R. Brews. (1892). Field Effect. En *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*.(40 - 67). USA: Wiley.
- [11] Ch. C. Hu. MOS Capacitor. En *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits* (157 – 186).
- [12] Vijayakumar, S., Kiruthika Ponnalaji, A., Nagamuthu, S., & Muralidharan, G.

- (2013). Microwave assisted synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 106, 500–505. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.121>.
- [13] Kingon, A. I., Maria, J-P., & Streiffer, S. K. (2000). Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature*, 406(6799), 1032–1038. <https://doi.org/10.1038/35023243>.
- [14] Jakschik, S., Schroeder, U., Hecht, T., Gutsche, M., Seidl, H., & Bartha, J. W. (2003). Crystallization behavior of thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Thin Solid Films*, 425(1–2), 216–220. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01262-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01262-2)
- [15] Mahapatra, R., Kar, G. S., Samantaray, C. B., Dhar, A., Bhattacharya, D., & Ray, S. K. (2002). ZrO<sub>2</sub> as a high-k dielectric for strained SiGe MOS devices. *Bulletin of Materials Science*, 25(6), 455–457. <https://doi.org/10.1007/BF02710526>
- [16] Lu, J., Choi, E. S., & Zhou, H. D. (2008). Physical properties of Hastelloy® C-276™ at cryogenic temperatures. *Journal of Applied Physics*, 103(6), 0–6. <https://doi.org/10.1063/1.2899058>.
- [17] Robertson, J. (2000). Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(3), 1785. <https://doi.org/10.1116/1.591472>.
- [18] Robertson, J. (2000). Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(3), 1785. <https://doi.org/10.1116/1.591472>.
- [19] Aguilar-Frutis, M., Reyna-Garcia, G., Garcia-Hipolito, M., Guzman-Mendoza, J., & Falcony, C. (2004). Optical, structural, and electrical characteristics of high dielectric constant zirconium oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(4), 1319–1325. <https://doi.org/10.1116/1.1701866>.
- [20] Gallino, F., Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2011). Band gap engineering of bulk ZrO<sub>2</sub> by Ti doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(39), 17667–17675. <https://doi.org/10.1039/c1cp21987a>.
- [21] Singh, A. K., & Nakate, U. T. (2014). Properties of Nanocrystalline Zirconia. *The ScientificWorld Journal*, 2014(21 January 2014), 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/349457>.

- [22] William D. Callister Jr. & David G. Rethwisch. (2010). Electrical Properties. En *Materials Science and Engineering an Introduction* (738 - 741). USA: Wiley.
- [23] Lawrence, C. J., & Zhou, W. (1991). Spin coating of non-Newtonian fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 39(2), 137–187. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(91\)80010-H](https://doi.org/10.1016/0377-0257(91)80010-H)
- [24] Spin Coating: A guide to theory and techniques, Ossila. Recuperado de: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#dynamic-dispense-spin-coating-technique>.
- [25] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno & Hidetoshi Kotera. (2012). *Handbook of Sputter Deposition Technology. Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials and MEMS*. USA: ELSEVIER.
- [26] Bruce Eckel. (2005). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. England: William Andrew.
- [27] Raven, M. S. (1994). Radio frequency sputtering and the deposition of high-temperature superconductors. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 5(3), 129–146. <https://doi.org/10.1007/BF01198944>
- [28] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, 121 (1928) 501-502, “A new type of secondary radiation”.
- [29] Herman A. Szymanski. (1967). Introduction. En *Raman Spectroscopy: Theory and Practice* (1 - 42). New York: Plenum Press.
- [30] J. L. Pérez, R. Murillo, R. Gómez. Espectroscopia infrarroja y Raman. Recuperado de: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>.
- [31] Aparicio, M., & Carbajal, G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano*, 3(2), 62–72.
- [32] B. D. Cullity. (1978). Properties of X-ray. En *Elements of X-RAY diffraction* (3 - 28). USA: ADDISON-WESLEY.
- [33] B. D. Cullity. (1978). Diffraction I: Directions of Diffracted Beams. En *Elements of X-RAY Diffraction* (81-102). USA: ADDISON-WESLEY.
- [34] H. G. Tompkins, & E. A. Irene. (2005). *HANDBOOK OF ELLIPSOMETRY*. USA: Springer.

- [35] Hiroyuki Fujiwara. (2003). *Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications*. NJ USA: John Wiley & Sons.
- [36] M. Barbosa, A. Campilho. (1994). *Imaging Techniques in Biomaterials*. Amsterdam: Elsevier Science.
- [37] L. Reimer. (1998). *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*. USA: Springer.
- [38] Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75(June), 153–168. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>
- [39] Ceccio, S. L., & George, D. L. (1996). A Review of Electrical Impedance Techniques for the Measurement of Multiphase Flows. *Journal of Fluids Engineering*, 118(2), 391. <https://doi.org/10.1115/1.2817391>
- [40] Snook, I., Barnard, A., Barsoukov E., & Macdonald J. R. (2010). *Impedance Spectroscopy: Theory , Experiment , and Applications*. NJ USA: John Wiley & Sons.