Transporte de impurezas hidrogénicas en oro y óxido de zinc altamente degenerado. Determinación por arrastre electrónico.

Copyright 2002

by

Alexander Moreno Sánchez

Transporte de impurezas hidrogénicas en oro y óxido de zinc altamente degenerado. Determinación por arrastre electrónico.

Alexander Moreno Sánchez

Laboratorio de Implantación Iónica

Requisito parcial para optar al título de Físico

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias

2002

Transporte de impurezas hidrogénicas en oro y óxido de zinc altamente degenerado. Determinación por arrastre electrónico.

Alexander Moreno Sánchez

Laboratorio de implantación Iónica

Requisito parcial para optar al título de Físico

Director: Dr. Gustavo Martínez Tamayo.

_____

Vo. Bo. Jurado _____

Hernan Sánchez

Vo. Bo. Jurado _____

Edgar Bautista

Bogotá D. C., 2002

Agradecimientos

A mis padres Misael Moreno y Bertha Sánchez, que han sido ejemplo de constante trabajo, esfuerzo, perseverancia y entusiasmo, a mis hermanos con quienes he compartido muchas experiencias de la vida. A Martha Botero una mujer esplendidad que me ha acompañado y entusiamado en muchas tareas y a quien debo una visión partícular de la vida.

Índice general

Índice de cuadros **3**

Índice de figuras **4**

I Aspectos Generales **5**

1. Introducción **6**
1.1. Objetivos propuestos 9

II Aspectos Teóricos **10**

2. Definición de electromigración y fuerza de arrastre **11**

3. Conductividad y modelo de fluido viscoso **14**
3.1. Nociones básicas de conductividad 14
3.2. Modelo de arrastre viscoso 17

4. Implantación iónica **22**
4.1. Interacción de un haz con la materia. 24
4.1.1. Potencial de interacción. 24
4.1.2. Poder de Frenado. 25
4.1.3. Efecto de la implantación de iones de H sobre la resistividad eléctrica del ZnO 26

5. Antecedente experimental **28**
5.1. Trabajo realizado 28
5.2. Hipótesis experimental de trabajo 30
5.3. Experimento efectuado 33

III Aspectos Experimentales **36**

6. Resultados experimentales **37**
6.1. Análisis de las muestras de ZnO 38
6.1.1. Primera muestra de prueba 39
6.1.2. Segunda muestra de prueba 40

6.1.3. Primera muestra. 43
6.1.4. Segunda muestra. 47
6.1.5. Tercera muestra. 51
6.1.6. Cuarta muestra 57

6.1.7. Quinta muestra. 63
6.2. Muestra de Oro (Au) 67
6.3. Tabla de resumen 71

7. Análisis de los resultados **72**

8. Conclusiones, logros y sugerencias **76**
8.1. Conclusiones 76
8.2. Logros del trabajo 80
8.3. Sugerencias 81

A. Curvas de corriente **82**

B. Reversibilidad observada **85**

Bibliografía **89**

Índice de cuadros

6.1. Tabla resistencias muestras 71

Índice de figuras

2.1. Acción del campo eléctrico sobre electrones e iones 12

5.1. Esquema experimental 29
5.2. Corte Transversal 31

Parte I

Aspectos Generales

Capítulo 1

Introducción

La electromigración es un fenómeno de transporte de masa, consistente en el arrastre de iones, átomos, moléculas, clusters de átomos o de vacancias inmersas en un medio material, que es ocasionado por la acción de un campo eléctrico y por la densidad de corriente eléctrica que surca el material [1, 2].

Este proceso puede producir cambios estructurales en el volumen del material, como también a nivel de la superficie del mismo; puede imaginarse este proceso de una manera simple, haciendo uso de una analogía extendida a las escalas geológicas, donde el viento remueve grandes porciones de arena, produciendo nuevas configuraciones en el relieve, o lo que ocurre en las riveras de los ríos donde la corriente de agua constantemente modifica la rivera de los mismos[3]. El problema de la electromigración es de larga data. Desde el punto de vista físico despierta considerable interés, y ninguna teoría completa ha sido presentada para dar una explicación

amplia del flujo de impurezas bajo la influencia de un "viento electrónico".

Desde el punto de vista tecnológico, el problema de la electromigración es de gran importancia práctica, ya que este fenómeno es el principal causante de fallas en los dispositivos electrónicos de muy alta integración (VLSI), ya que con el advenimiento de escalas de miniaturización cada vez mayores, las densidades de corriente en los caminos metálicos sobre un chip pueden alcanzar valores enormes[3]. También es importante resaltar que por las propiedades que presenta dicho fenómeno, sus aplicaciones también son de gran alcance, que van desde aplicaciones en metalurgía en la purificación de metales, separación de isótopos, hasta aplicaciones en bioquímica, y química, donde se separan iones y macromoléculas (proteínas) en medios coloidales, también es de destacar su aplicación en ciencias ambientales y en la llamada ciencia de materiales, entre otras muchas más[4, 5].

En películas delgadas se observan regiones de agotamiento del material (vacíos), en tanto que en otros sectores del mismo se produce una fuerte acumulación de material (montículos), generando toda suerte de esfuerzos internos en el material [6, 7, 8]. En la superficie de la película se puede notar toda una gama de fenómenos sobre la misma, desde la aparición de agujeros (vacíos) y montículos en la superficie hasta la formación de microcristales sobre la superficie, entre otros muchos[9].

Son variados y distintos los puntos de vista y los enfoques en el estudio de la electromigración, en lo que respecta a este trabajo, se parte de algunas consideraciones físicas y de algunos resultados experimentales previos para hacer un estudio en el

campo de la electromigración, siempre en primera aproximación, o como preámbulo al tema en sí mismo, para entender y abordar de manera más apropiada, este tan sugestivo tema científico.

No es del alcance de esté trabajo, encontrar o reproducir todos los resultados teóricos y experimentales, ni siquiera los más notables encontrados durante el curso de la investigación científica, tampoco el de resolver alguna cuestión fundamental o aspecto aún abierto dentro del campo de la electromigración, por el contrario, se aborda el tema desde el punto de vista experimental, siempre de manera aproximada o empírica, como también el de hacer una corta revisión de tipo teórico y experimental, con el fin hacer menos oscuro el tema que se trata.

Parecería simple explicar el experimento y los resultados experimentales obtenidos (experimento de electromigración propuesto)[10], pero no es así, a pesar de contar con un sistema físico "simple" (película delgada y electrodos) que en principio parece predecible y claro en su comportamiento, se encuentra que lejos de ello, aparecen rasgos interesantes y algo complejos, que el experimento mismo no permite esclarecer.

A pesar de todo, la metodología elegida, inspirada tanto práctica como conceptualmente en los métodos propios de las colisiones atómicas, permite extraer información preciosa del comportamiento eléctrico de algunos materiales antes y después de efectuar un proceso de dopado, mismo que se lleva a cabo de manera controlada mediante la técnica de implantación de iones, utilizando para ello el equipo implantador de iones del Depto de Física de la Universidad Nacional de Colombia.

1.1. Objetivos propuestos

Los objetivos propuestos en el proyecto general de este trabajo, eran:

1. Verificar que el proceso de electromigración de hidrógeno en películas delgadas de ZnO y en oro se presenta de manera observable, en las muestras implantadas, basados en la diferencia sistemática entre la característica eléctrica de las muestras de referencia e implantadas.

2. Estudiar el fenómeno de la electromigración, en una primera aproximación, considerando el medio material como un gas de electrones (película delgada) y tomando la interacción de la impureza (hidrógeno) con el medio, en el marco del modelo de arrastre viscoso.

3. Obtener información en cuanto a la utilidad real del modelo del gas de electrones en lo referente al transporte de impurezas, y como modelo aproximado en el fenómeno de la electromigración.

Parte II

Aspectos Teóricos

Capítulo 2

Definición de electromigración y fuerza de arrastre

La electromigración en términos generales es el transporte de impurezas: átomos, móleculas, o iones, como resultado de la aplicación de un campo eléctrico a un material. Desde el punto de vista físico despierta considerable interés, y nínguna teoría completa ha sido presentada hasta ahora [3]. Desde un punto de vista teórico, la cuestión básica concierne a la naturaleza de la fuerza F actuante sobre la impureza sumergida en el material en la presencia de un campo eléctrico macroscópico E. Esta fuerza F se puede expresar como la contribución de dos componentes:

$$F = -F_d + F_{wind} \tag{2.1}$$

Donde el primer término F_d corresponde a la fuerza directa, y el segundo

término F_{wind} corresponde al llamado término de "viento electrónico" o de arrastre electrónico, el cual es proporcional al campo eléctrico y al tiempo de relajación τ[1].

Se puede imaginar de manera simple, la acción de la fuerza descrita anteriormente, considerando el campo eléctrico producido entre dos placas paralelas, en cuyo interior se encuentran electrones (gas de eléctrones) y un ión de carga positiva (impurezas iónicas intersticiales), según aparece en el siguiente esquema:

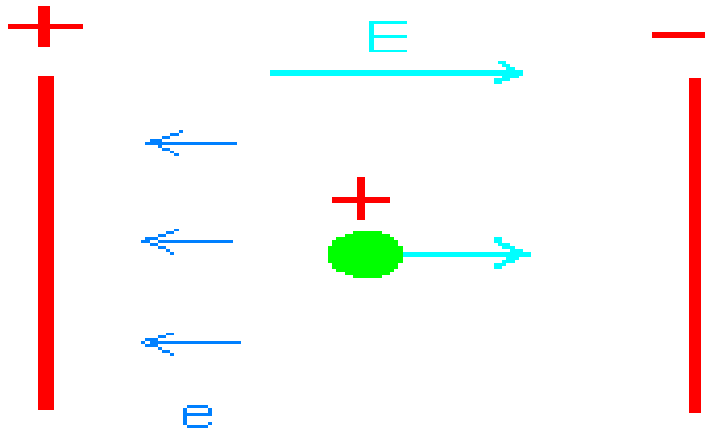


Figura 2.1: Acción del campo eléctrico sobre electrones e iones

Se muestra claramente la fuerza eléctrica sobre el ión (supuesto de carácter positivo) y sobre los electrones, que son opuestas, entonces, la fuerza directa representa la acción del campo eléctrico sobre el ión, y el arrastre electrónico es el debido a los continuos choques de los electrones sobre el ión (transferencia de momentum).

Pero la situación no es tan simple, ya que el ión al estar inmerso en el gas de

electrones, sufre un proceso de apantallamiento, conduciendo, a la siguiente forma para la fuerza directa:

$$F_d = Z_d qE = ZqE + Z_p qE \tag{2.2}$$

donde, Z_d se conoce como la valencia directa, Z es la valencia desnuda de la impureza, Z_p es el término de polarización estática, q es la carga eléctrica elemental.

Existe una larga controversía alrededor de la magnitud de la valencia de la fuerza directa Z_d, definida por $Z_d = Z + Z_p$, para impurezas intersticiales. De una parte aparecen trabajos que señalan que $Z_d = 0$, es decir $Z_p = -Z$, indicando la existencia de un completo apantallamiento de la impureza por los electrones de conducción , de otro lado se encuentran trabajos que muestran que el término de polarización estática es despreciable, conduciendo a que $Z_d = Z$ [1].

La situación mostrada anteriormente, se hace más compleja si se considera un medio material de tipo cristalino con impurezas intersticiales en su interior, conduciendo a cuestiones fundamentales que permanecen sin clarificar, como también lo atinente con los diversos modelos y esquemas que existen para tratar el término de viento electrónico [11, 12, 13, 14, 15, 16].

Capítulo 3

Conductividad y modelo de fluido viscoso

3.1. Nociones básicas de conductividad

La propiedad de un medio de permitir en mayor o menor grado el paso de la corriente eléctrica se cuantifica mediante la noción de conductividad. El valor de la conductividad de un material homogéneo resulta de la disponibilidad de portadores de carga, y de su movilidad en el medio μ.

Una fórmula general para calcular la conductividad es:

$$\sigma = \sum_i p_i q_{p_i} \mu_{p_i} + \sum_j n_j q_{n_j} \mu_{n_j} \tag{3.1}$$

El primer sumando corresponde a la contribución de cada especie iónica positiva i,

presente en concentración p_i , con carga q_{p_i} y movilidad μ_{p_i}. El segundo sumando corresponde a sendos parámetros de las especies iónicas negativas.

La ecuación (Ec. 3.1) evalúa el caso general de conducción eléctrica en soluciones electrolíticas, en las cuales el transporte eléctrico no involucra de manera directa electrones, sino iones con valor y signo de carga arbitrarios. En este caso se presenta también un transporte neto de masa.

En medios sólidos se considera la participación en el mecanismo de conducción, de electrones tanto de valencia como de conducción (semiconductores), que dan lugar al transporte mediado por dos tipos de carga unitaria: huecos y electrones. La expresión general se simplifica a:

$$\sigma = (p\mu_p + n\mu_n)e \tag{3.2}$$

donde p, n y μ_p, μ_n representa respectivamente la densidad y movilidad de huecos y electrones de carga e. En el caso de los metales el único portador de carga es el electrón de conducción, de modo que la formula general (Ec. 3.1) se simplifica todavía más, quedando reducida a:

$$\sigma = n\mu_n e \tag{3.3}$$

Esta expresión representa también de manera aproximada la conductividad de materiales semiconductores tipo n altamente degenerados, para los cuales el portador mayoritario es el electrón. Tal es el caso del óxido de Zinc de este estudio. En todo

caso, la respuesta en corriente de un material a un campo eléctrico aplicado E, viene dado en términos de la densidad de corriente J como:

$$J = \sigma E \tag{3.4}$$

Un modelo más realista para explicar la conductividad en películas policristalinas semiconductoras propuesto por Petritz [17] consiste en suponer la existencia en el material de granos con conductividad σ, con densidad de portadores n y movilidad μ donde existe una barrera de potencial ϕ debida a la existencia de carga acumulada en la frontera del grano, presentando una movilidad limitada ante la presencia de fronteras de grano fuertemente resistivas[18], obteniéndose la siguiente relación:

$$\sigma = nq_n\mu e^{\frac{-\phi}{kT}} + pq_p\mu_p e^{\frac{-\phi}{kT}} \tag{3.5}$$

que para el caso del ZnO se reduce a:

$$\sigma = nq_n\mu e^{\frac{-\phi}{kT}} \tag{3.6}$$

Debido a la alta conductividad eléctrica que presentan las muestras altamente degeneradas, se puede asimilar el semiconductor a un conductor, donde se conoce que la conductividad no toma en consideración el potencial de grano. En resumen se puede considerar el ZnO altamente degenerado, para el caso práctico como un conductor

que satisface la ecuación (Ec. 3.3).

3.2. Modelo de arrastre viscoso

Cuando consideramos el medio electrónico de metales, semimetales y semiconductores altamente degenerados, encontramos que debido a su elevado valor de densidad electrónica, podemos considerar dicho medio desde un punto de vista puramente clásico, como un "fluido-viscoso". Ahora bien, si tenemos una impureza (proyectil) que se desplaza de manera lenta ($v < v_F, v_F$ velocidad de Fermi), en el medio electrónico "fluido viscoso" , se da origen a una fuerza de fricción que es proporcional a la velocidad relativa entre el medio y la impureza, que se puede expresar por [19] :

$$F = -\gamma v_{rel} = -\gamma(v_{ele} - v_{imp}) \tag{3.7}$$

donde v_{ele} es la velocidad de los electrones, v_{imp} es la velocidad de la impureza, y γ es una constante que depende de las propiedades del medio y de la impureza.

Es posible describir la misma situación física desde un sistema de referencia que se desplaza con la impureza. Observándose allí el movimiento relativo de electrones, causado por el campo eléctrico aplicado externámente, por lo cual la fuerza de fricción se transforma en una fuerza de arrastre sobre las impurezas debido al movimiento electrónico. Este enfoque se sustenta teóricamente en el cambio de referencial y en el uso de la invarianza galileana, lo que implica una condición estacionaria por la

cual las impurezas son arrastradas a velocidad constante hacia el ánodo debido a la corriente electrónica también constante.

La condición estacionaria se cumple siempre y cuando la energía entregada por la fuente de poder a la muestra equilibre exactamente la energía disipada en el total de interacciones electrón-impureza.

En resumen, si se aplica un campo eléctrico E al medio material, se encuentra que este actúa de manera indirecta sobre la impureza y lo hace a través de los electrones móviles[20], ejerciendo una fuerza de arrastre, que es la que se constituye en el origen de la fuerza de fricción.

Según lo anterior, se puede expresar la condición de equilibrio dinámico, igualando la fuerza debida al campo eléctrico aplicado, a la fuerza de fricción, es decir:

$$N\gamma v_{rel} = neE \tag{3.8}$$

donde, n y N representan la densidad de electrones y de impurezas respectivamente; de la expresión anterior podemos obtener la ley de Ohm, expresándola como

$$N\gamma nev_{rel} = n^2e^2E \tag{3.9}$$

donde expresamos la densidad electrónica de corriente relativa por $J_{rel} = nev_{rel}$, y la ley de Ohm por:

$$J_{rel} = \frac{n^2 e^2}{N\gamma} E \tag{3.10}$$

que define la conductividad y por consiguiente su recíproco (la resistividad eléctrica) como sigue

$$\rho = \frac{\gamma N}{n^2 e^2} \tag{3.11}$$

Esta expresión constituye una forma alternativa para determinar la resistividad de un material, en términos de la densidad de impurezas inmersas en el mismo[19]. En realidad es difícil establecer el número de impurezas (y con ello N) que intrínsecamente posee un material, pues ello depende de parámetros delicados durante el proceso de obtención. En la práctica es más fácil controlar el número de impurezas agregadas ΔN (por ejemplo por dopado); en consecuencia, se determina más bien la variación en la resistividad de acuerdo con la expresión:

$$\Delta\rho = \frac{\gamma \Delta N}{n^2 e^2} \tag{3.12}$$

El modelo aquí expuesto, aunque es cuantitativo, no resulta de fácil aplicación frente a los resultados experimentales de este estudio, en vista de los varios factores adicionales que alejan los materiales considerados de las propiedades del gas de electrones ideal, entre otros, la gran capacidad de adsorción de gases del ZnO, y la creación o eliminación de defectos y daños causados por el proceso de implantación

iónica.

El objetivo del modelo no es otro, que mostrar que un medio sólido, que normalmente se le considera inmóvil, se manifiesta frente a las impurezas de hidrógeno como un simple fluido, constituyendo un escenario adecuado para presentar los fenómenos de difusión y electromigración dentro de los tiempos típicos de observación de laboratorio.

Es posible, sin embargo, hacer un estimativo burdo de los tiempos requeridos para lograr el desplazamiento observado en el experimento (unos $3mm$) ; para ello se evalúa la velocidad de impurezas en un gas de electrones:

De la condición de equilibrio de fuerza $N\gamma v_{rel} = neE$ (Ec. 3.8), se obtiene:

$$v_{rel} = \frac{n}{N}\frac{eE}{\gamma} \tag{3.13}$$

En unidades atómicas:

$$v_{rel} = \frac{1}{\gamma}\frac{n}{N}(\frac{eV}{27{,}2})(\frac{0{,}529}{10^8 d}) \quad \text{(u.a)} \tag{3.14}$$

para $V(vol)$, $d(cm)$, $e = 1$

γ se obtiene de los valores del poder de frenado expresada en unidades atómicas, por ejemplo $\gamma = \frac{2}{3\pi}I(\pi k_F)$ [21], para hidrógeno sobre Au, es decir $\gamma \approx 0{,}18\ u.a$, entonces:

$$v_{rel} = 2 \times 10^{-10}(\frac{n}{N})\frac{V}{\gamma} \tag{3.15}$$

expresándose en cm/s, se obtiene:

$$v_{rel} = 4{,}24 \times 10^{-2} \times (\frac{n}{N})\frac{V}{\gamma} \quad (cm/s) \tag{3.16}$$

Considerando valores típicos de los parámetros representativos de un buen conductor, se encuentra:

$n \approx 10^{23}\ cm^{-3}$

$N \approx 10^{17}\ cm^{-3}$

$V \approx 1V$

conduciendo a un estimativo de la velocidad de impurezas de, $v_{rel} \approx 24 \times 10^4$ cm/s.

Para el ZnO de tipo conductor, como el reportado en la ref [18] (con $\rho \approx 10^{-2}\Omega - cm$) los parámetros son:

$n \approx 10^{18}\ cm^{-3}$

$N \approx 10^{17}\ cm^{-3}$

$V \approx 1V$

El cálculo ahora resulta en un estimativo de $v_{rel} = 2\ cm/s$.

A modo de comparación, la movilidad de los portadores en cobre comercial es aproximadamente 374 cm/s y la de óxido de zinc en las condiciones específicadas anteriormente es aproximadamente 14 cm/s [18]

Capítulo 4

Implantación iónica

La implantación iónica es una técnica mediante la cual se introducen átomos (impurezas) en un substrato, con el propósito de cambiar las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, metalúrgicas o químicas de éste sustrato. Las energías iónicas consideradas están en el orden de 10 a 400 KeV, y las dosis iónicas típicas varian de 10^{11} a 10^{19} $iones/cm^2$.

Las ventajas principales que incluye la implantación iónica son: control preciso sobre la dosis total, profundidad del perfil, y uniformidad del area implantada, entre otros.

Para un haz iónico con un diámetro de haz infinitesimalmente pequeño incidente en dirección z, la distribución iónica en el substrato está dada por :

$$N(z,r) = \frac{s}{(2\pi)^{3/2}\Delta R_p \Delta R_T^2} \exp\left[-\left(\frac{z-R_p}{\sqrt[2]{2}\Delta R_p}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{r}{\sqrt[2]{2}\Delta R_T}\right)^2\right] \tag{4.1}$$

Donde s es la rata incidente de iones por segundo, R_p el rango proyectado, ΔR_p es la dispersión proyectada, ΔR_T es la dispersión transversal.

Para una implantación de un haz infinitesimal que uniformemente explora la superficie del substrato, la dependencia en r de la densidad del dopado desaparece. La distribución del dopado, entonces se puede simplificar como:

$$N(z) = \frac{\phi}{\sqrt[2]{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\left(\frac{z - R_p}{\sqrt[2]{2}\Delta R_p}\right)^2\right] \tag{4.2}$$

La cual describe una distribución de tipo Gaussiana para la densidad del dopado de los iones implantados en función de la profundidad. ϕ es el número total de iones por unidad de área, y la cantidad $\phi/\left(\sqrt[2]{2\pi}\Delta R_p\right)$ es el pico de la concentración del dopado en $z = R_p$.

La utilidad práctica de la técnica de implantación, compartida con otras formas de dopado de materiales radica en que muchas de las propiedades químicas del átomo original se conservan, produciendo recombinación o permaneciendo en estado ionizado, generando vacancias o alojándose en intersticios del material, dando origen a los cambios en las propiedades del material huésped [22].

A su vez, una de las ventajas de la implantación iónica, respecto de procedimientos de dopado como el de difusión térmica, tiene que ver con el control de los perfiles de concentración, normalizando los parámetros de haz y substrato; sin embargo, en implantación iónica se presentan diferencias en la concentración de dopantes dependiendo del estado del material: si el material se presenta en esta-

do monocristalino, policristalino o amorfo, puede que la dirección del haz incidente coincida con una de las direcciones de alta simetría del cristal, ocasionando una gran penetración anómala del haz dentro del material, fenómeno conocido como *canalización (channelling).*

La implantación iónica permite introducir prácticamente cualquier tipo de material dentro de otro sin tener en cuenta la solubilidad de las especies interactuantes. Además de la posibilidad de crear patrones de concentración de dopantes dentro del material débido a la alta direccionalidad del haz.

Un aspecto de gran importancia en implantación iónica tiene que ver con la posibilidad de superponer diferentes tipos de haces dentro de un material, creando regiones de concentración y profundidad bien definidas.

La implantación iónica constituye, sin lugar a dudas, una valiosa técnica que permite realizar una gran cantidad de investigaciones básicas como de las aplicaciones tecnológicas que se derivan de la misma[22].

4.1. Interacción de un haz con la materia.

4.1.1. Potencial de interacción.

En el estudio de la interacción de los iones con la materia, el problema principal tiene que ver con la definición del potencial de interacción proyectil-átomos huésped para todos los rangos posibles de energía. De una manera muy general se consideran

dos regímenes en función de la velocidad de un ión, definiéndose dos mecanismos distintos de interacción; el límite que los separa está dado por la velocidad crítica de Bohr:

$$V_0 = \frac{e^2}{\hbar} \tag{4.3}$$

Siendo e la carga del electrón y $\hbar$ la constante de Planck.

De tal manera que el primer régimen se presenta cuando la velocidad del proyectil $V_p >> V_0$, indicando que los electrones del blanco se mueven mucho más lento que el proyectil conduciendo a una interacción puramente nuclear.

El otro régimen se consigue cuando $V_p < V_0$, que indica que el proyectil es mucho más lento que los electrones, de tal manera que la interacción se verifica por completo con la nube electrónica [10].

4.1.2. Poder de Frenado.

Cuando un proyectil (ión, átomo, o molécula) energético penetra dentro de un sólido pierde energía a través de su interacción con los átomos del material.

Una vez el proyectil penetra en él pierde energía gradualmente debido al gran número de interacciones que experimenta en su recorrido, como pueden ser ionización, excitación atómica, generación de plasmones, fonones, desplazamientos atómicos, entre otros.

Tomando en cuenta lo anterior, se define el poder de frenado como la energía

perdida por unidad de recorrido del ión $-(dE/dx)$, expresión que indica la razón de cambio de la energía con el recorrido del proyectil [19].

El poder de frenado del material del sustrato, junto con la acción del potencial interatómico referido en 4.1.1, definen la característica de penetración de un haz iónico (R_p y ΔR_p).

4.1.3. Efecto de la implantación de iones de H sobre la resistividad eléctrica del ZnO

Se ha mostrado experimentalmente que para películas delgadas de ZnO, se observa un cambio apreciable en la resistividad [23], reportándose una disminución, de hasta dos ordenes de magnitud, que sugirió un incremento en la concentración de portadores libres, y una posible disminución de la altura de barrera de potencial que debe, sobrepasar los portadores de carga en las fronteras de grano. El aumento de la concentración de portadores se produciría por generación de vacancias de oxígeno en el ZnO al ser bombardeado con H^+. Por cada átomo de Zinc metálico creado en sitios de la red de ZnO, se generan dos electrones libres que contribuyen al incremento de la concentración de portadores libres y por consiguiente de la conductividad. Como se mencionó anteriormente la implantación iónica produce modificaciones en las propiedades físicas del material, una de esas propiedades modificadas es la de la resistividad eléctrica de los materiales.

En el marco de este trabajo, no se estudia la fenomenológia asociada con la im-

plantación de iones, más bien se hace uso de la técnica de implantación para colocar las impurezas (hidrógeno), en el material ZnO, como se menciona en la explicación teórica.

Capítulo 5

Antecedente experimental

5.1. Trabajo realizado

El antecedente directo es un trabajo experimental, realizado en el laboratorio de implantación iónica del Departamento de Física, en el campo de la electromigración, cuyo propósito inicial consistió en detectar el proceso de migración de impurezas (hidrógeno implantado), mediante la caracterización eléctrica de muestras de referencia y muestras dopadas mediante la técnica de implantación iónica.

Específicamente, el trabajo consistió en efectuar un estudio comparado, basado en la observación sobre tiempos prolongados de la característica corriente-voltaje, en películas de ZnO implantadas con hidrógeno, en relación a blancos similares pero sin implantar (muestras de referencia). Los mismos criterios se siguieron para la(s) muestra(s) con base al oro.

La caracterización eléctrica realizada se basó en la implementación de la prueba de las cuatro puntas, sin tomar en cuenta las correcciones y balances que normalmente se realizan, para el registro de la corriente y de los voltajes en una película delgada; el esquema experimental correspondiente (Fig.5.1) muestra la disposición de los electrodos sobre la película delgada, así como instrumentos auxiliares de medida y la fuente de voltaje. Se trata de una variante del experimento típico para la medición de conductividad. Al material de estudio se lo divide en secciones (Fig.5.1) mediante electrodos que son fijados por pintura de plata (cuatro electrodos paralelos de alambre de cobre #40). Con los voltajes y corrientes, se calcula la resistencia eléctrica total por cada sección.

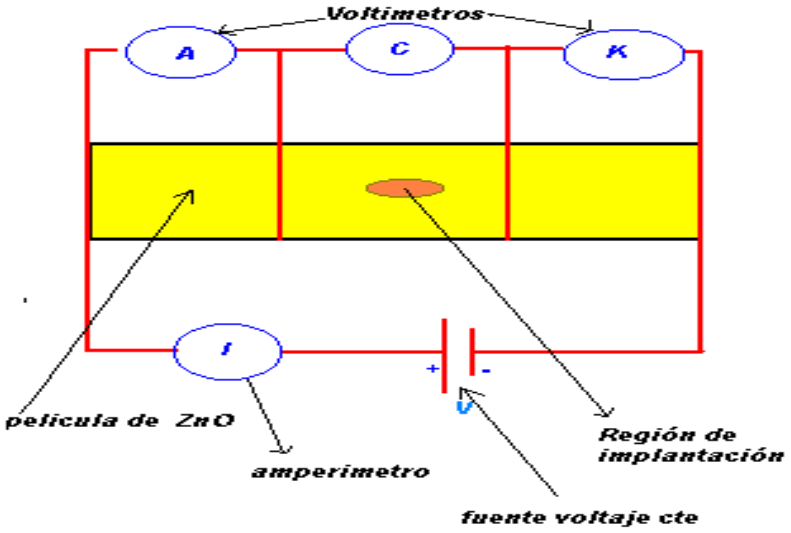


Figura 5.1: Esquema experimental

Los resultado del trabajo previo[10] pusieron en evidencia una posible migración

de impurezas hidrogénicas inmersas en el material según el esquema que se muestra en la figura 5.2, lo que permitió interpretar algunos de los resultados experimentales entonces obtenidos; especificamente, la formación de cierto tipo de estructura que aparece en las curvas de resistencia de la región central, en las películas que fueron implantadas, comportamiento sin contrapartida en las muestras de referencia.

5.2. Hipótesis experimental de trabajo

El esquema de la figura 5.2 ilustra el corte transversal de la película, como también la disposición de los electrodos y una representación de las impurezas implantadas, que por acción del campo eléctrico y corriente establecidos, por medio de los electrodos laterales, da origén al fenómeno de la electromigración.

Ahora bién, la presencia de impurezas en el material ocasiona un cambio en la resistividad del material, tal y como se ha explicado anteriormente, al parecer haciendo menos resistiva la muestra dopada. Si se asume la hipótesis de migración de las impurezas de la región central hacia algún extremo, éstas, a su paso por los electrodos de la región central, producen un cambio en la resistividad del material, manifestándose en un comportamiento anómalo en las curvas de resistencia, es decir mostrando en el comportamiento de la resistencia eléctrica un cambio de curvatura no evidenciado en las muestras sin implantar.

También, como se mostró anteriormente (Fig. 2.1) el campo eléctrico junto a la corriente eléctrica, actuando sobre un ion ocasionan un desplazamiento del mismo,

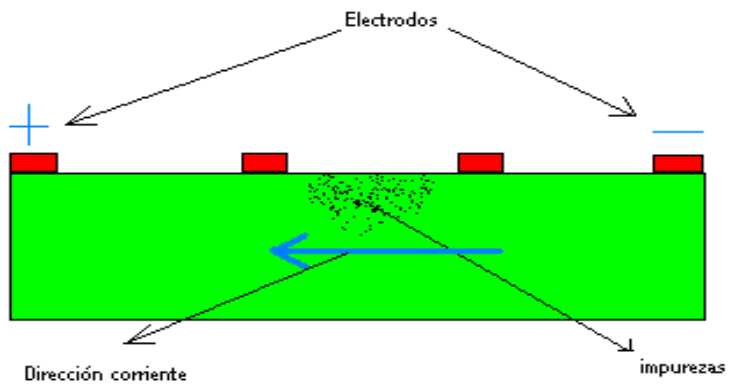


Figura 5.2: Corte Transversal

hacia alguno de los electrodos (Ec.1.1); situación análoga se tendría con iones de hidrógeno implantados en la región central de la película, que de acuerdo con las investigaciones realizadas en metales[24] poseen carácter positivo y como tales, se desplazarían hacia el cátodo por acción de la fuerza directa, pero sentirían a su vez un arrastre en sentido contrario por acción de la corriente eléctrica. En todo caso, sin importar por el momento cual es el sentido en el que se desplacen los iones, si se espera que se produzca tal desplazamiento de masa, que al momento del paso por los electrodos de la región central (Fig.2), produzca algún efecto notable sobre el potencial eléctrico de dicha región.

Aunque parezca plausible que dicho fenómeno se manifieste en el comportamiento de la resistencia del material, debe quedar claro que no es la única explicación, ya que

pueden darse otra serie de fenómenos, como pueden ser; el de difusión de hidrógeno a nivel superficial, acumulación de carga, creación de carga superficial, o algún tipo de fenómeno en los electrodos, entre otros.

Pero resulta probable que las anomalías en el comportamiento resistivo de las zonas implantadas, sea efectivamente causada por la electromigración de hidrógeno en el material o en su superficie, debido a la diferencia sistemática observada entre muestras sin implantar e implantadas.

Adicional a lo anterior se tiene un hecho importante que permitiría la observación de la electromigración de hidrógeno, el cual, tiene que ver con el tamaño relativo del radio iónico del hidrógeno y de la constante de red para el ZnO y el Au, los cuales cristalizan en estructura cúbica, reportandose los siguientes valores [25]:

$R_H = 1{,}54$Å

$a_{ZnO} = 4{,}078$Å

$a_{Au} = 4{,}09$Å

claramente se muestra que el espacio "vacío" en la estructura cristalina del ZnO, que es cúbica, es mayor que el radio iónico del hidrógeno (intersticial), dejando "espacio" para que el hidrógeno pueda migrar, además de modificar las propiedades del material al constituirse en centro dispersor de los electrones de conducción.

Es importante también aclarar, que puede presentarse algún tipo de migración o de difusión de tipo superficial, debido a la poca profundidad (100Å) del hidrógeno implantado.

No es el propósito de este trabajo esclarecer toda está fenomenológia, sino más bien mostrar alguna evidencia experimental adicional que pueda aportar criterios de discusión.

5.3. Experimento efectuado

El presente trabajo pretende verificar, bajo mejores condiciones experimentales, la serie de observaciones hechas en el trabajo previo citado anteriormente, del efecto de electromigración en películas de ZnO , además de extender la observación a un metal noble (oro).

Algunas de las mejoras experimentales introducidas para este estudio fueron :

- Ambiente mejor controlado en cuanto a la luminosidad. El trabajo previo estuvo expuesto, en algunos casos, a la incidencia de las variaciones de la luz- día en el comportamiento fotosensible del ZnO. Para el presente caso, las mediciones eléctricas se realizaron en cuarto oscuro, con tan solo la luz fluorecente de techo.

-Se llevó a cabo un análisis detallado del comportamiento eléctrico de muestras sin implantar que sirvió de patrón de comparación confiable a la hora de identificar posibles alteraciones debidas al proceso de implantación.

-Se eligió a la resistencia como variable de descripción del comportamiento eléctrico, ya que ésta contiene la información simultánea de la corriente y el voltaje. Sin embargo, algunas limitaciones en la descripción con base en esta variable se discuten en el capitulo de análisis.

La metodología que se siguió para el desarrollo de este trabajo consistió en :

1. Fabricación películas delgadas:

   Las películas de ZnO, utilizadas en este trabajo, son algunas muestras remanentes del trabajo anterior, fabricadas por el metodo de evaporación reactiva (recibidas del laboratorio de Celdas Solares).

   Para la obtención de las muestras de tipo metálico se procedió a su fabricación con la técnica de evaporación en alto vacío, utilizando el evaporador JEOL (JEE-4C), ubicado en el Centro de Microscopía.

2. Análisis de las muestras de referencia:

   Como ya se mencionó, se trata de establecer las regularidades en el comportamiento de las muestras sin implantar, sobre las cuales se pudiesen destacar las anomalías propias de la implantación

3. Implantación Iónica:

   Se dopa con hidrógeno una región central de la muestra de aproximadamente $3mm^2$, con dosis típicas de $10^{17} iones/cm^2$, lo que implica tiempos reales de exposición de alrededor de 1h 40 minutos por blanco a intensidades cercanas a $3 \times 10^{-8} A$. La energía de implantación es de 12 KeV.

   Las muestras de referencia, así como las muestras implantadas se obtienen de una misma película madre que es dividida en cuatro muestras más pequeñas

(esto garantiza que las muestras de referencia e implantadas tengan características similares), dos de las cuales se usan como referencia y las restantes se usan como blancos implantados con hidrógeno.

4. Prueba de electromigración:

   El diseño experimental y montaje se ciñe a lo descrito en la sección 5.1.

Parte III

Aspectos Experimentales

Capítulo 6

Resultados experimentales

En esta sección se presenta el conjunto de curvas experimentales que muestran el comportamiento de la resistencia de las películas delgadas como función del tiempo (se reporta la resistencia total como también la de cada una de las regiones adoptadas para el estudio), obtenidas para la condición de polarización a voltaje constante.

En la fase preliminar del estudio se consideraron los registros temporales de resistencia de cada muestra, junto a su respectiva referencia, siendo cada par muestra-tetigo fragmentos de una misma película madre.

En la fase posterior, en la que la misma muestra sirve también de referencia, se incluye un registro de la muestra previo a su implantación, un registro de la muestra recién implantada y un registro posterior en un término no menor a 24 horas.

Se conviene en colocar a las variables eléctricas voltaje (V) y resistencia (R), los

subíndices $+$, c, $-$, t para hacer referencia a valores medidos o determinados para la zona de ánodo, central, cátodo o total respectivamente, en todos los casos el tiempo (t) se expresa en minutos, así como la corriente en microamperios (salvo excepción explicita).

6.1. Análisis de las muestras de ZnO

Las muestras de ZnO consideradas corresponden a películas delgadas elaboradas en el Laboratorio de Celdas Solares del Departamento de Física, *por la técnica de evaporación reactiva*, reportando películas con un espesor promedio de $0{,}5\mu m$, de relativa alta resistencia ($R \sim 10^4\Omega$) , alcanzándose inclusive, en algunos casos, el rango de los $M\Omega$.

En los númerales 6.1.1 y 6.1.2 se recogen las observaciones preliminares de dos muestras no tratadas, con lo que se intentaba lograr familiaridad con las dificultades prácticas de la técnica. Allí se manifiestan rasgos gruesos del comportamiento de estas muestras.

Seguidamente se exponen los resultados experimentales bajo las condiciones de trabajo pretendidas, constituyendo el cuerpo de datos central a este estudio.

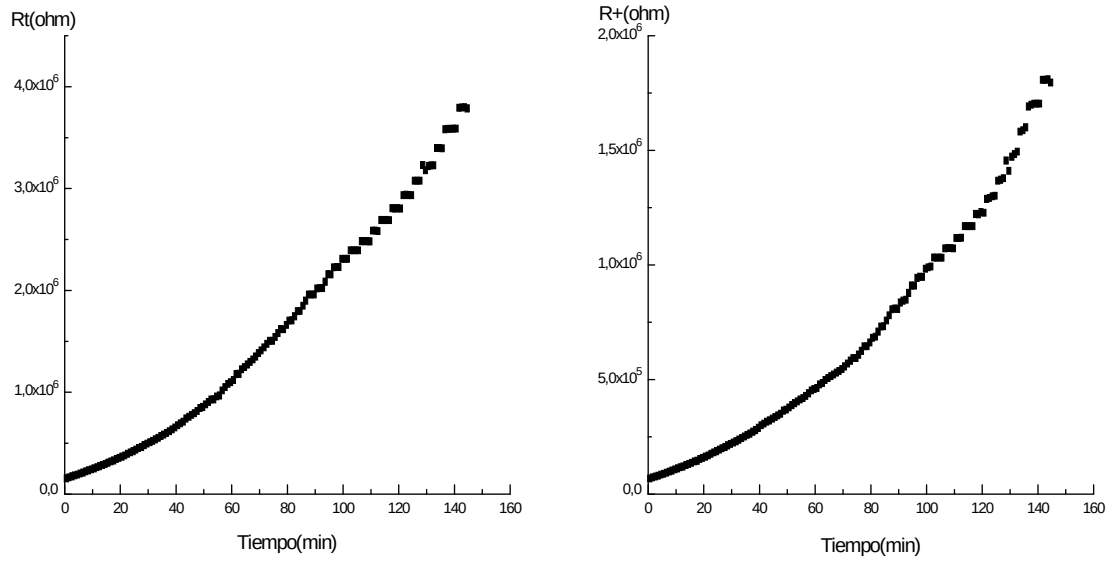
Se incluyen aquí los resultados experimentales que representan el comportamiento temporal detallado de las muestras de referencia anunciado en la sección 5.3.2, como también resultados correspondientes para las muestras implantadas en relación a sus propias referencias.

6.1.1. Primera muestra de prueba

Esta primera muestra de ZnO (no tratada), se sometió a una polarización de 64.3 V.

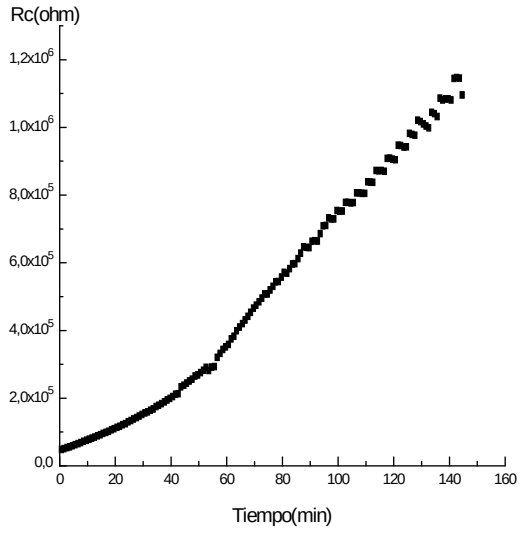
Se puede apreciar que el comportamiento global de la película, como el de cada una de las regiones, muestra una tendencia siempre creciente (Fig. 6.1).

El orden de magnitud de la resistencia total registrado para esta muestra es de $10^6 ohm$.

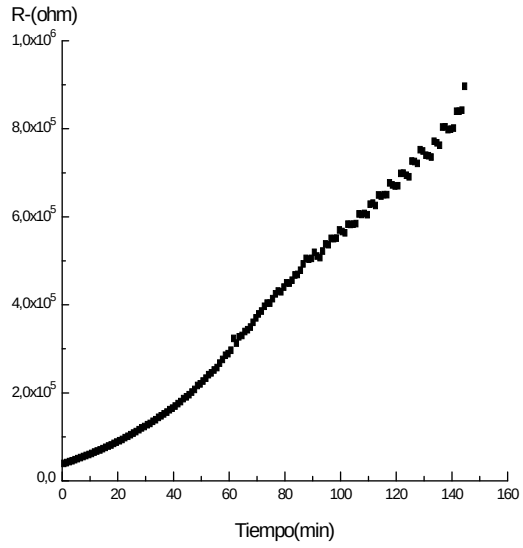


a) Resistencia total

b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central



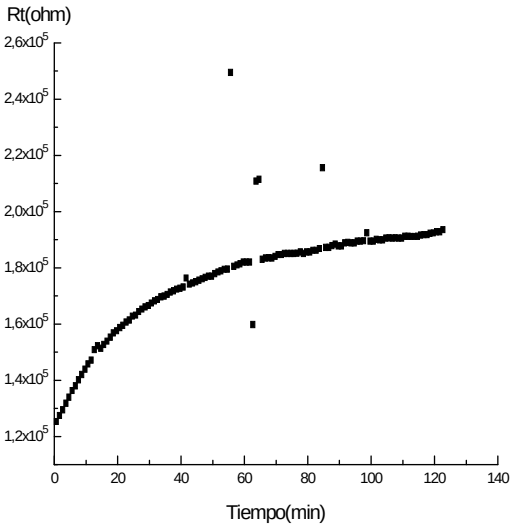
d) Resistencia región negativa

Figura 6.1: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la primera muestra de prueba*

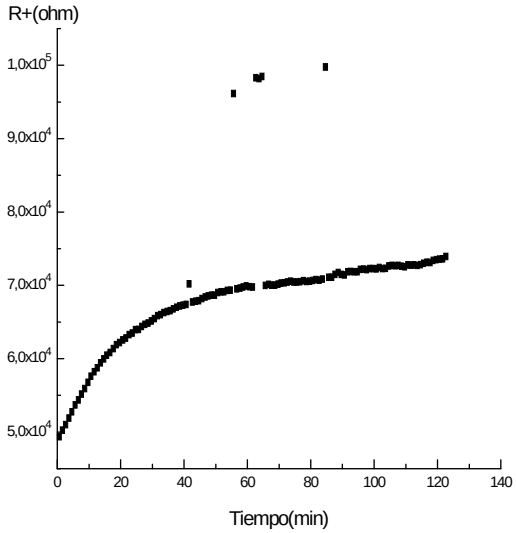
6.1.2. Segunda muestra de prueba

La segunda película de prueba (Fig. 6.2), se polarizó con 60V, registrándose un comportamiento creciente, pero con una concavidad hacia abajo, diferente a la primera muestra de prueba. En las curvas de resistencia aparecen puntos por fuera de la tendencia; aunque no se conoce su origen, podría tratarse de la respuesta del material a pulsos de inducción, o microprocesos de arco en la capa de material o en las junturas semiconductor-conductor, dado el voltaje relativamente alto que se

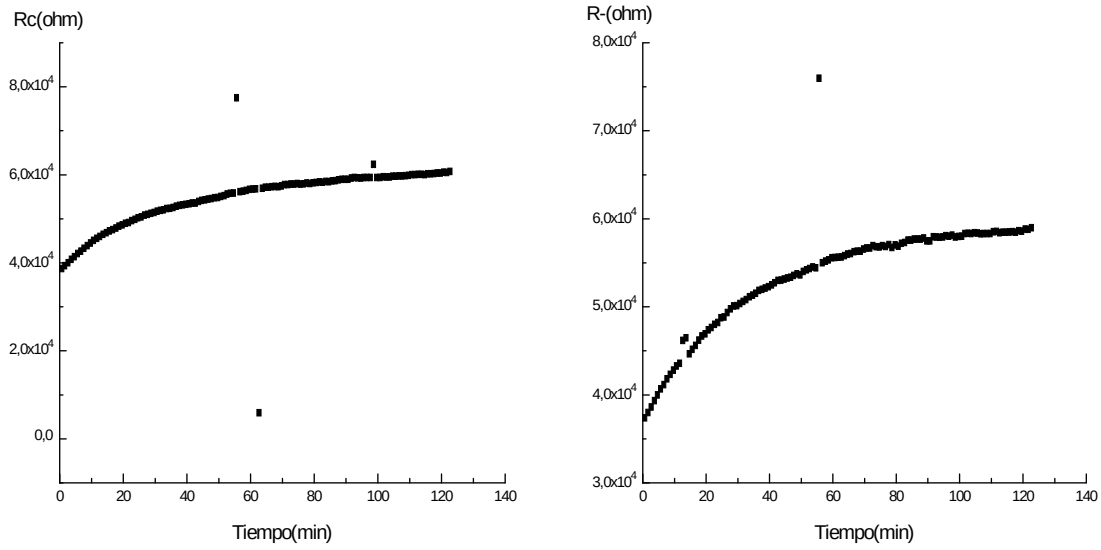
empleó para la prueba. Para esta segunda muestra de prueba se registra un orden de magnitud en la resistencia de $10^5 ohm$, un orden de magnitud menor que la primera muestra , aunque ambas proceden de una misma película madre.



a) Resistencia total



b) Resitencia región positiva



c) Resistencia región central

d) Resistencia región negativa

Figura 6.2: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la segunda muestra de prueba*

La variación monótona, con tendencia a la saturación, representa el comportamiento de la gran mayoría de las muestras, posiblemente a procesos de desorción de gases atmosféricos y contaminantes, que desalojan el material por acción del efecto Joule ante el paso de la corriente eléctrica; aunque no se presenta aquí, se hace muy evidente en el comportamiento de la corriente, registrada para cada muestra (apéndice A).

6.1.3. Primera muestra.

Para esta muestra de ZnO se obtuvieron registros iniciales de voltaje-corriente únicamente para dos segmentos de la película: positiva y central; la tercera zona presentaba una caída de tensión demasiado alta en relación con las otras dos zonas por lo que se optó por no registrar el voltaje correspondiente (aunque la película permaneció polarizada normalmente (Fig.6.3)). La causa de esta caída excesiva estaba en una inhomogeneidad (franja más delgada), que se observaba aun a simple vista, a partir del patrón de interferencia de la muestra bajo luz diurna. Posteriormente, se decidió prescindir totalmente de esta región (cortocircuitando el electrodo de cátodo con el electrodo central adyacente), quedando conformada la muestra solamente por dos regiones: de cátodo y ánodo.

Esta configuración se aprovechó para completar el análisis de las referencias (Fig 6.4); y además, para realizar un pequeño estudio de la característica voltaje-corriente al hacer inversiones de signo en la fuente de polarización (apéndice B).

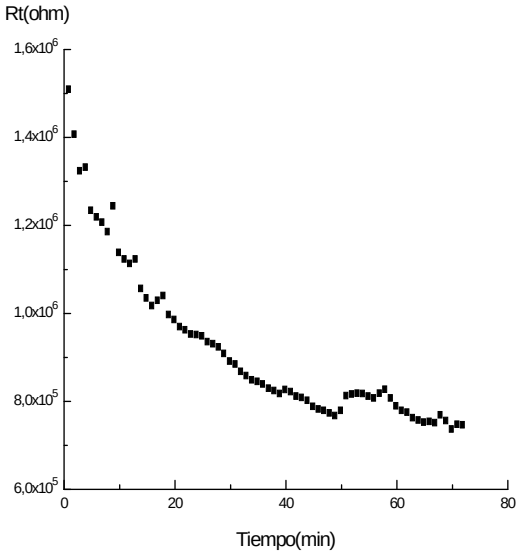
Es importante aclarar que para esta muestra no existe un registro de referencia de ella misma, se debe comparar su comportamiento, con las muestras de prueba reportadas anteriormente.

Primer registro (implantada)

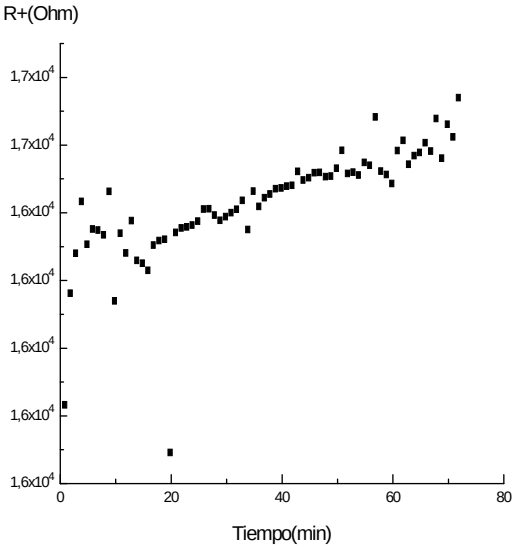
Este registro fue elaborado con un voltaje de polarización de 60V, para la película inmediatamente implantada, observándose un comportamiento bastante fluctuante

en la resistencia de la región central, pero de naturaleza creciente, en tanto que la resistencia total de la muestra es de naturaleza decreciente (Fig.6.3).

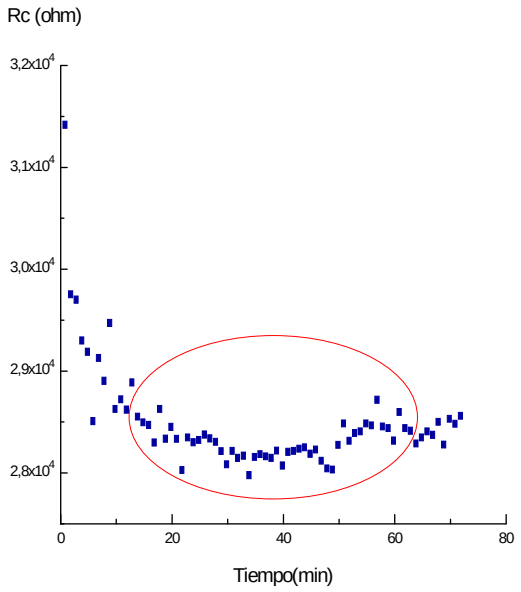
Se encuentra que el orden de magnitud para la resistencia completa de la película es de 10^6ohm, la mayor parte de la cual corresponde a un segmento, como se explicó anteriormente.



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



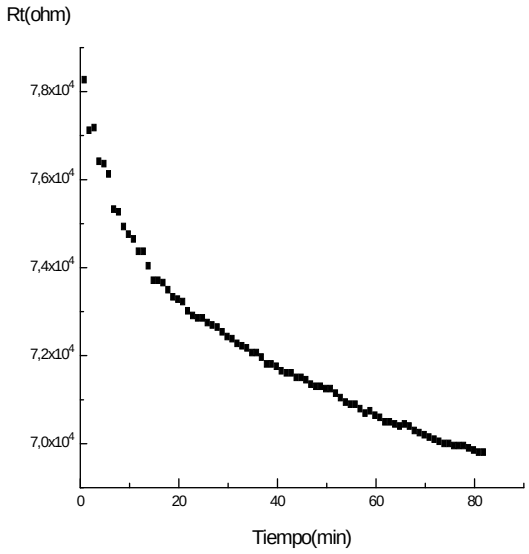
c) Resistencia región central

Figura 6.3 : *Comportamiento temporal de la resistencia total, de la región positiva y central para la muestra recien implantada*

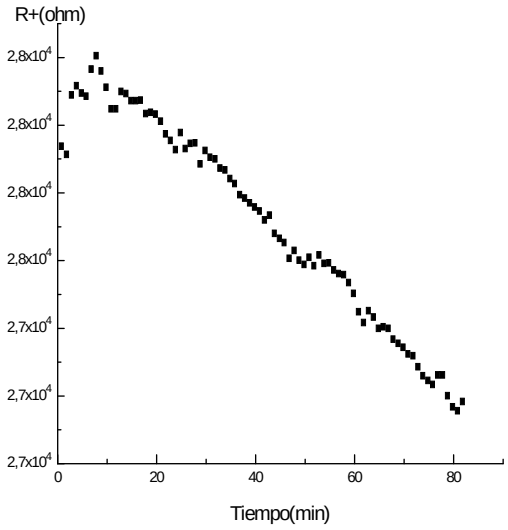
Segundo registro (post-implantación)

Para el segundo registro (tomado 12 horas después del primero y con aprox. 10V de polarización) se encuentra un orden de magnitud en la resistencia de $10^4 ohm$. La comparación con el primer registro se dificulta, ya que fueron considerados voltajes de polarización diferentes (60V contra 10V), y para ésta última, la muestra sólo consta

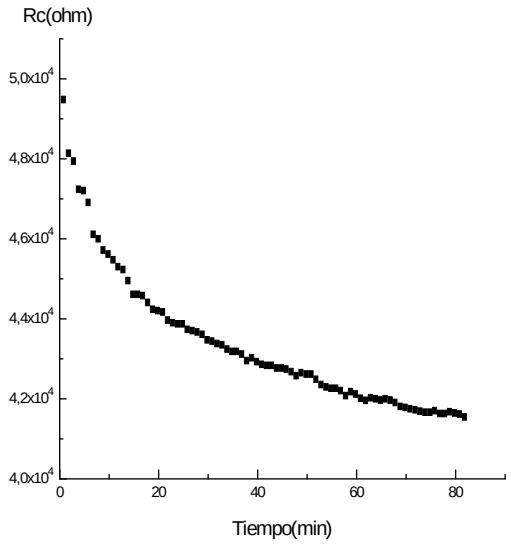
de dos regiones. En este registro la región de cátodo se comporta bastante suave (Fig. 6.4), asimilándose al comportamiento de las referencias e indicando la posible liberación del hidrógeno presente en el material.



a) Resistencia total



b) Resistencia región ánodo



c) Resistencia región cátodo.

Figura 6.4: *Comportamiento temporal de la resistencia total, de la región positiva y central para la muestra tiempo después de implantada*

6.1.4. Segunda muestra.

Para esta muestra se tomaron dos registros distintos, reportándose el comportamiento de la resistencia eléctrica en función del tiempo, para cada una de las regiones consideradas en la película.

Nuevamente, como en el caso anterior, no se cuenta con un registro previo para la película sin implantar por tanto, se debe comparar con las películas de prueba reportadas anteriormente, así como con un registro post-implantación de la muestra,

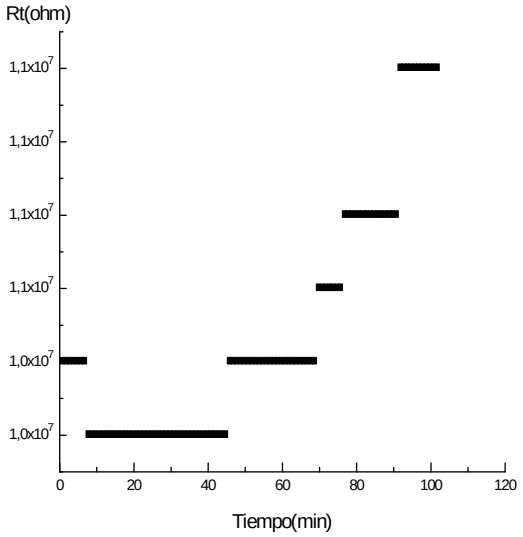
habiendo trascurrido un tiempo prudencial para suponer poca presencia de hidrógeno.

Primer registro implantada

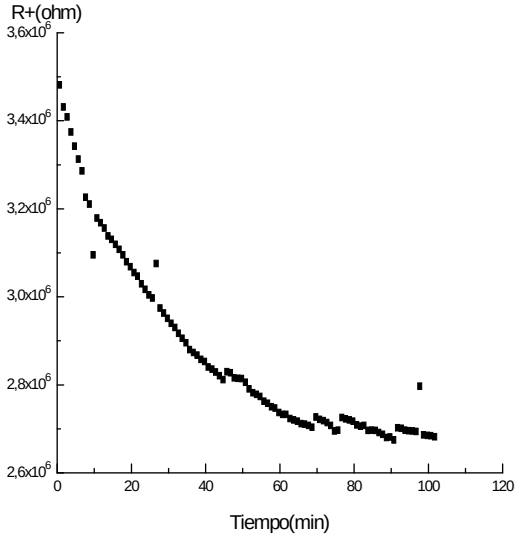
Para la toma de este registro se aplicó un voltaje de polarización de 100V, para obtener las características eléctricas que se han mencionado, que para este caso resultó el comportamiento total ser creciente y cóncava hacia arriba. Según esté registro se observa un orden de magnitud en la resistencia de $10^7 ohm$, para la película inmediatamente implantada (Fig. 6.5).

Se aprecia igualmente en el registro, una serie de picos pequeños y agudos , presumiblemente son picos de inducción eléctrica, tal como se mencionó anteriormente.

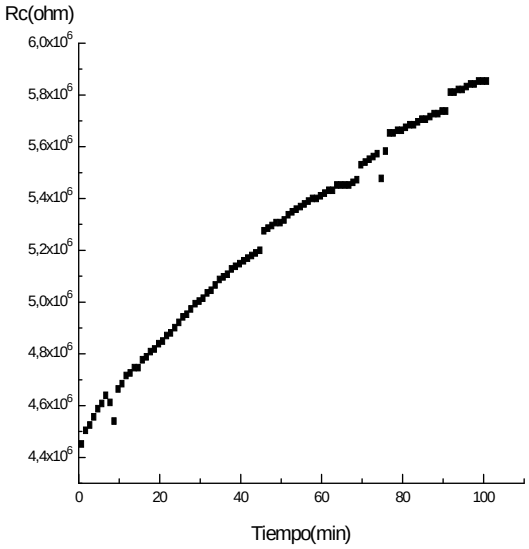
Es importante resaltar el crecimiento notable de la resistencia en la región central y la tendencia contraria a la observada en la medición de referencia (Fig. 6.6c).



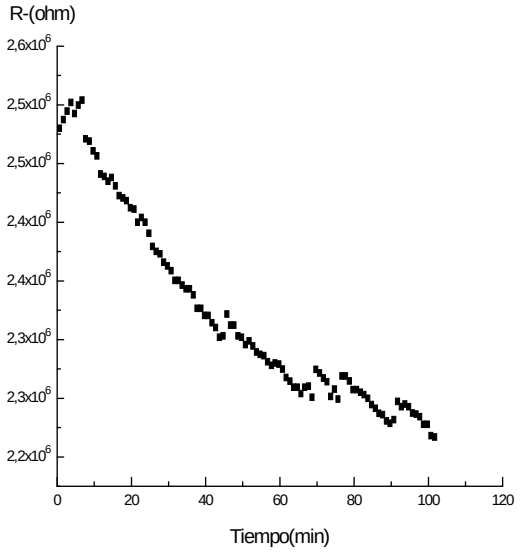
a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central

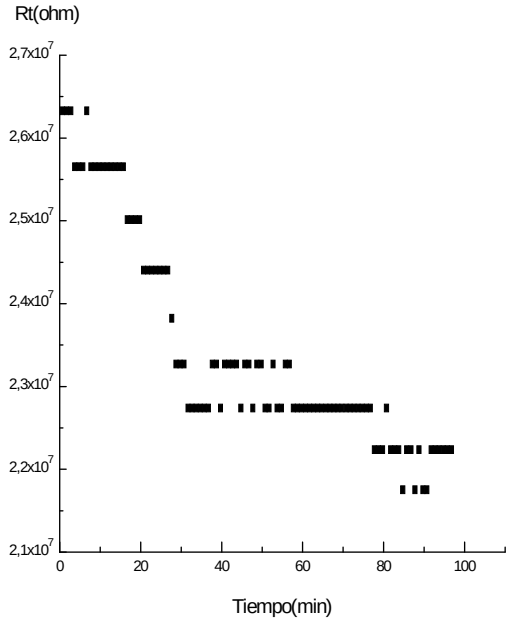


d) Resistencia región negativa

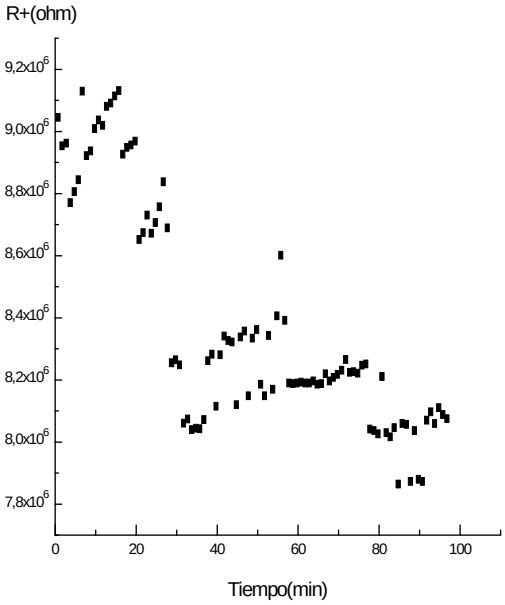
Figura 6.5: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la segunda muestra.*

Segundo registro post-implantada

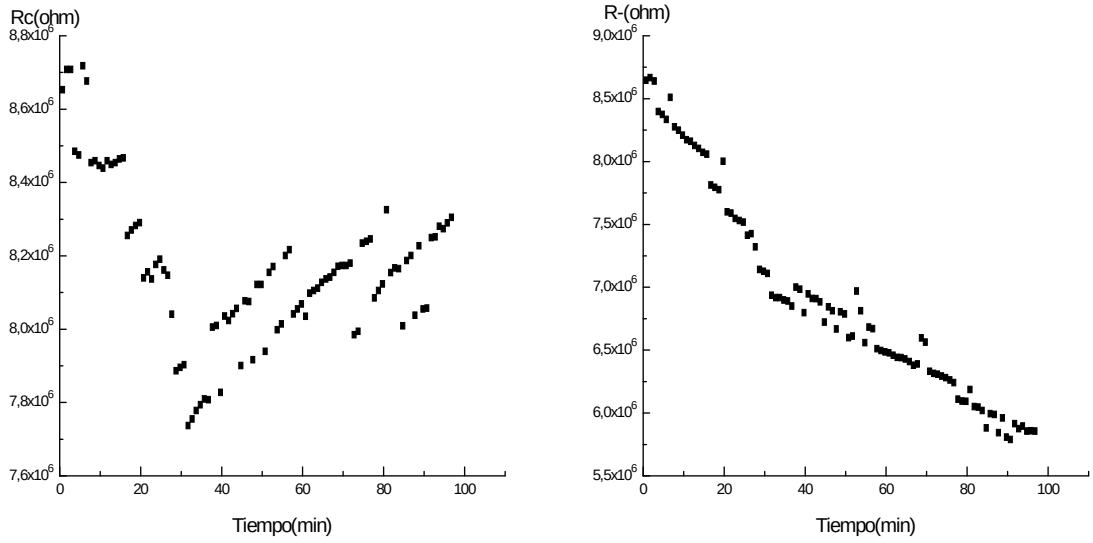
En esté segundo registro se tiene un orden de magnitud de $10^7 ohm$ (tomado con aproximadamente 48 horas de diferencia). A pesar de lo fluctuante de este registro (debido talvez a la resistencia elevada), se observa similitud con la tendencia general que guardan todas las muestras de referencia, las que se logran con mayor claridad en los registros posteriores.



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central d) Resistencia región negativa

Figura 6.6: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la segunda muestra post-implantada*

6.1.5. Tercera muestra.

Es importante mencionar aquí el cambio de metodogía en el estudio efectuado, ya que se considera como referencia y como muestra implantada la misma película, garantizando de esta manera una observación más exacta sobre el comportamiento de la muestra antes, implantada y después.

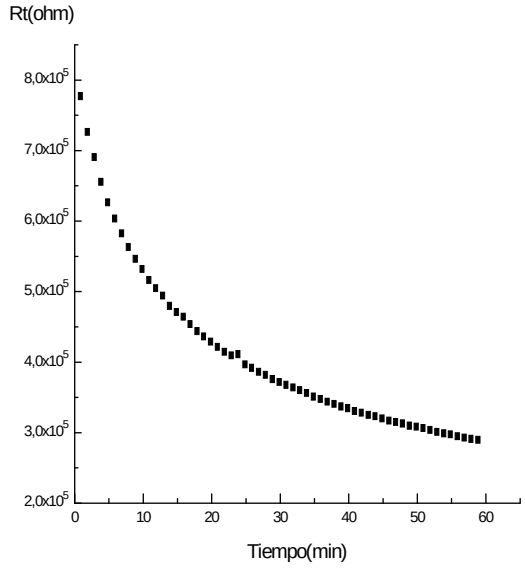
Para esta muestra el primer registro que se considera fue tomado en una muestra de ZnO sin implantar (referencia), y los dos registros siguientes corresponden a la

misma muestra, pero esta vez implantada, y con diferentes tiempos para la toma del registro.

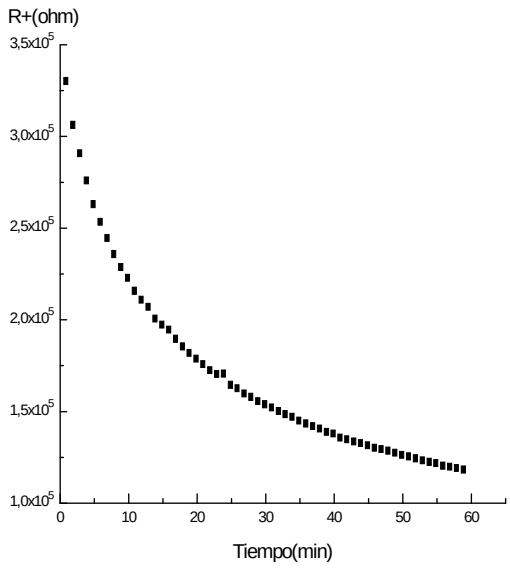
Primer registro referencia

Este primer registro, como los siguientes se tomarón bajo un voltaje de polarización de 100V, con la película sin implantar. Para este registro el orden de magnitud es de $10^5 ohm$.

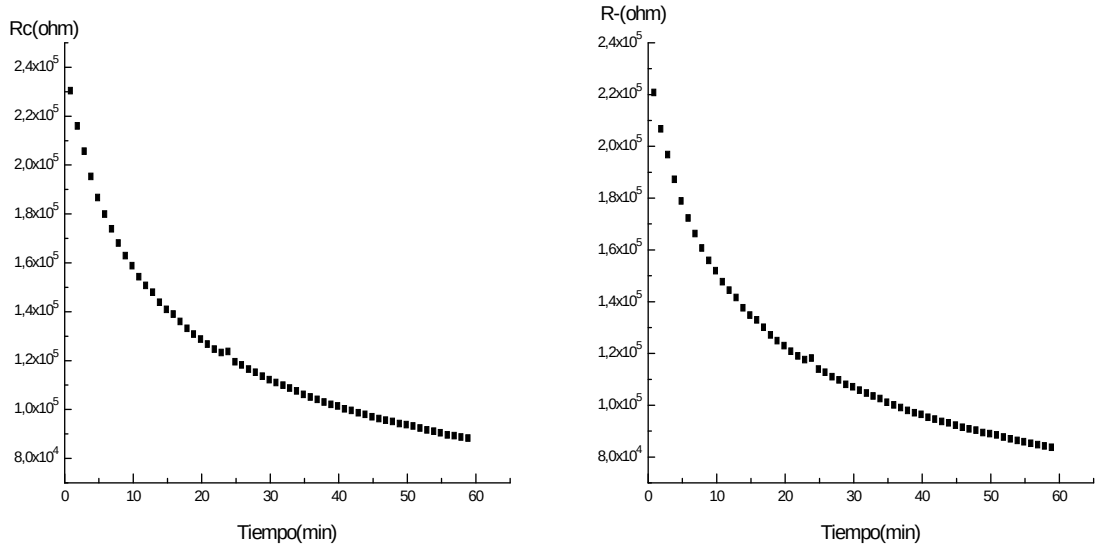
Obsérvese que tanto la región central como la región negativa caen suavemente, mostrando un comportamiento monótono para la resistencia total, así como para cada una de sus regiones (Fig. 6.7). Se hace claro el comportamiento bastante suave que presenta esta muestra para la resistencia completa y la de cada una de sus regiones.



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central d) Resistencia región negativa

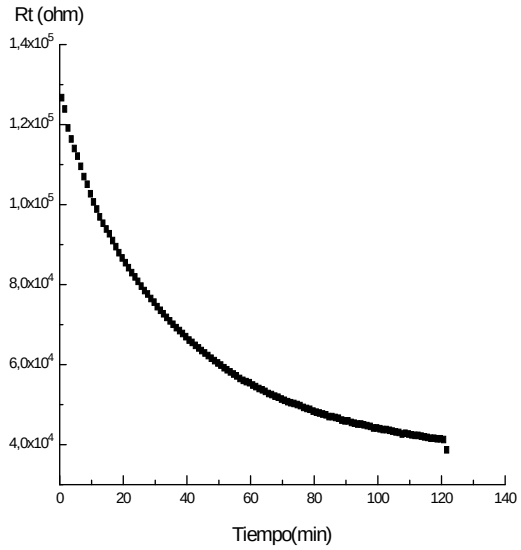
Figura 6.7: *Registro de referencia (preimplantación) de la tercera muestra*

Segundo registro implantada

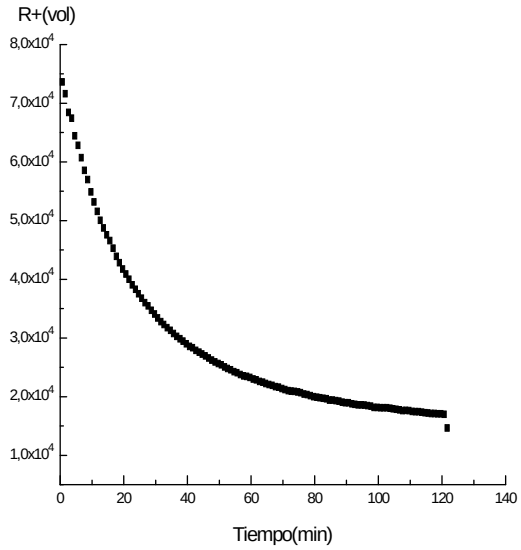
Un hecho notable en esté segundo registro es el del orden de magnitud en la resistencia, que para el caso es de $10^5 ohm$, pero con un menor valor de resistencia, ya que la película se encuentra implantada y el registro es tomado inmediatamente después de realizado el proceso de dopado, el cambio en el valor de la resistencia (menor valor), que como se ha observado, corresponde a la implantación del hidrógeno.

Para la región central se observa un cambio de pendiente o de curvatura, al igual que para la región negativa (Fig. 6.8) , con algún tipo de fluctuación, que es interpretado como el paso de hidrógeno bajo los electrodos centrales, según lo

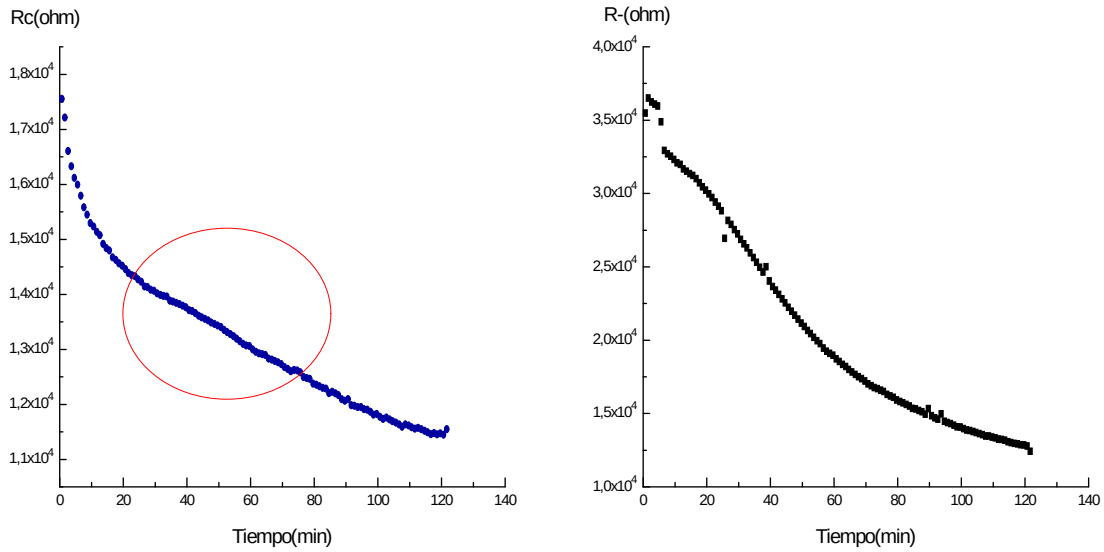
explicado anteriormente, donde los cambios en la curvatura del comportamiento de la resistencia se asocia con el paso de impurezas bajo los electrodos centrales.



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central

d) Resistencia región negativa

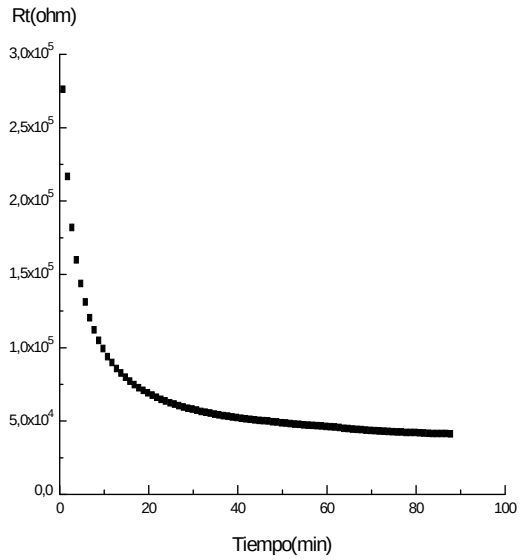
Figura 6.8 : *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la tercera muestra.*

Tercer registro post-implantada

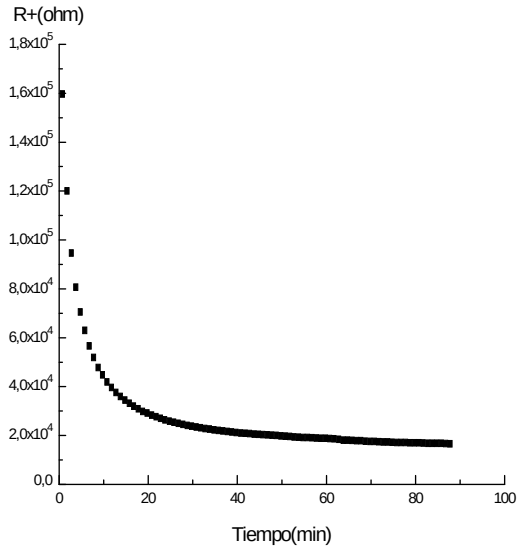
Notablemente, para este registro el orden de magnitud en la resistencia se encuentra en $10^5 ohm$, pero con un valor de resistencia el doble del anterior registro, lo que sugiere a priori que el hidrógeno implantado en la película sufrió algún proceso de pérdida, obligando a retornar a un aumento de la resistencia, sin alcanzar al nivel original de resistencia. Mostrándose nuevamente como evidencia de pérdida o de difusión del hidrógeno implantado en el material.

En este registro tanto la región central como la negativa, retornan a su compor-

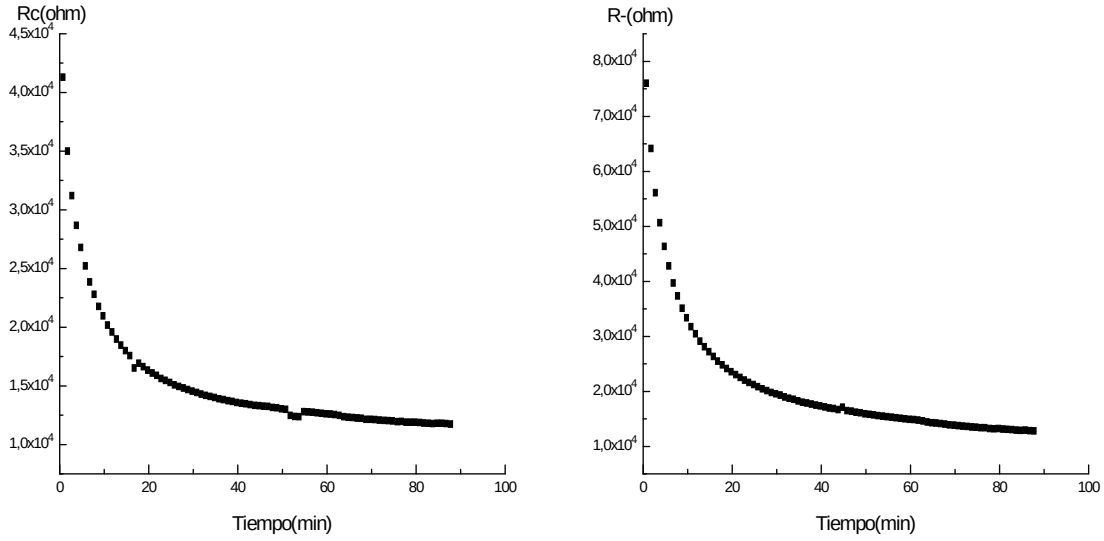
tamiento suave, aunque en la región central se observa unas pequeñas fluctuaciones (Fig. 6.9).



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central

d) Resistencia región negativa

Figura 6.9: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la tercera muestra.*

6.1.6. Cuarta muestra

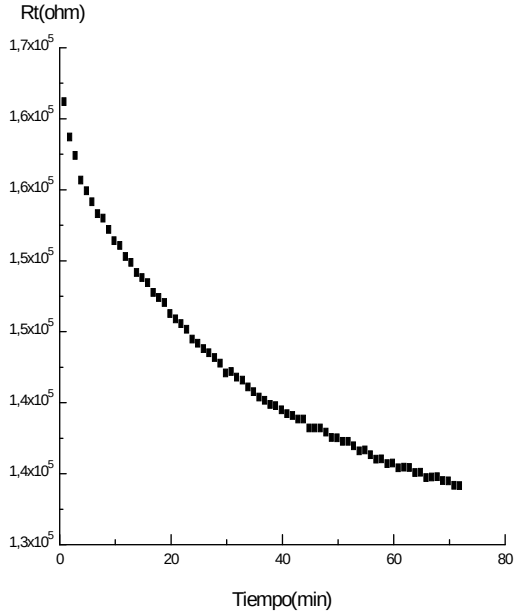
El primer registro corresponde a una muestra de ZnO, sin implantar polarizada con 60V, el segundo y tercer registro corresponden a la misma muestra pero implantada.

Primer registro referencia

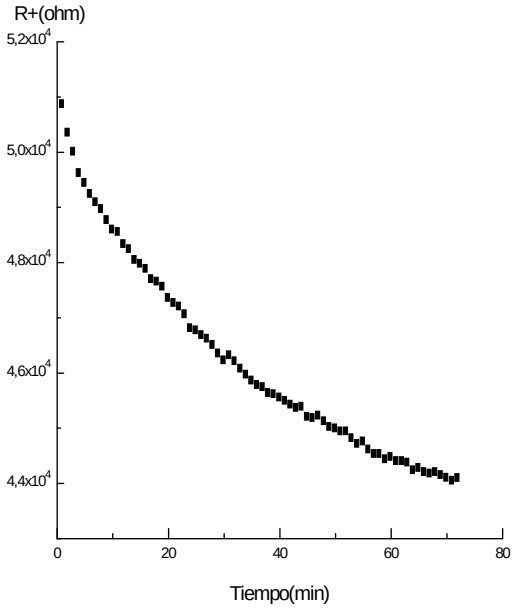
Para esta referencia, se aplicó un voltaje de polarización de 60V, se observa un comportamiento análogo al de la muestra anterior, donde la tendencia intrínseca del

material es a caer suavemente, con muy pequeñas fluctuaciones (Fig. 6.10). Además en esta muestra, el comportamiento decreciente en las resistencias, es análogo, al comportamiento observado para la muestra anterior, mostrándo de alguna manera que este tipo de comportamiento observado es el que mejor se ajusta al comportamiento intrínseco del ZnO.

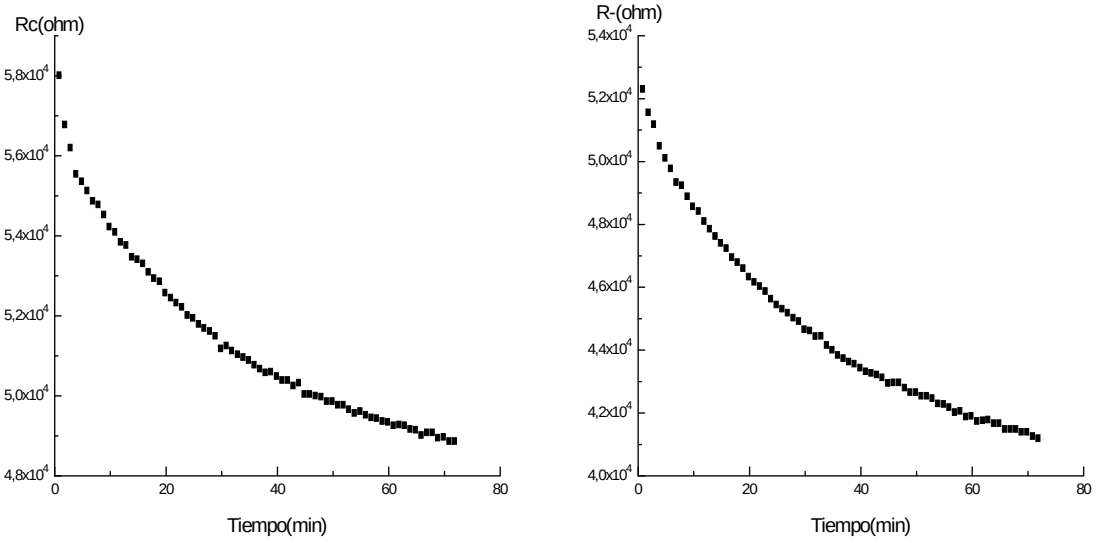
Para la muestra considerada se reporta un orden de magnitud en la resistencia de $10^5 ohm$.



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central d) Resistencia región negativa

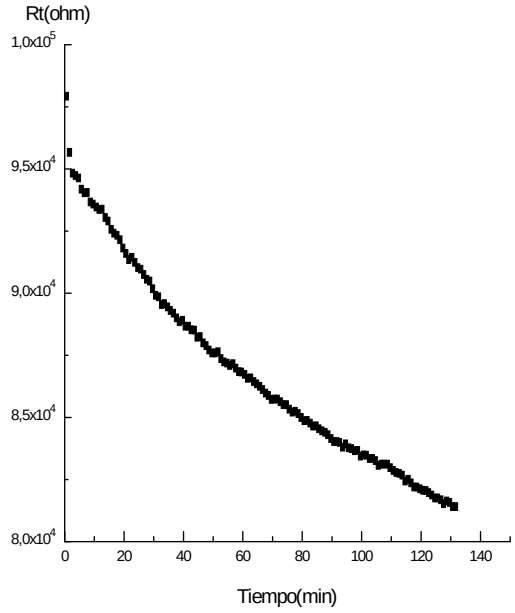
Figura 6.10: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la cuarta muestra preimplantada.*

Segundo registro implantada

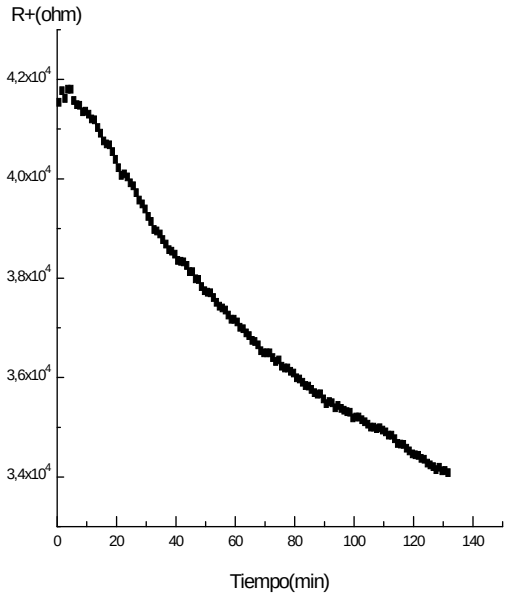
Para esté segundo registro de la película, se procedió a realizar una implantación de hidrógeno sobre la misma conduciendo a un nuevo valor en la resistencia del material, que para el caso, correspode a un orden de magnitud de $10^5 ohm$, con un valor de resistencia menor del registrado para la muestra sin implantar, que aunque pequeño muestra el efecto de la implantación del hidrógeno.

Es importante resaltar que nuevamente para está muestra se reporta un compor-

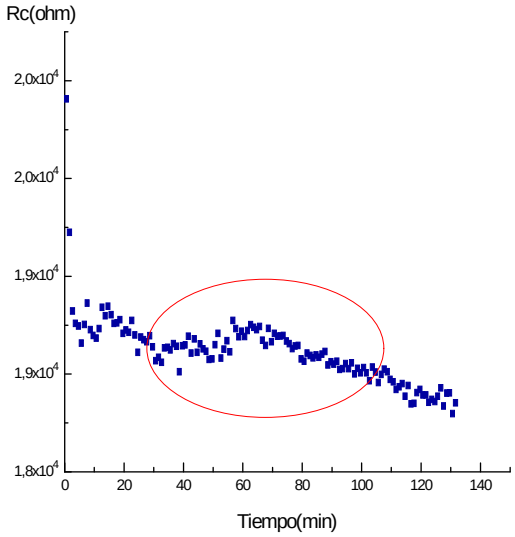
tamiento diferente en la resistencia de la región central, como en la región negativa; en tanto que la región central y negativa de la referencia presenta un comportamiento suave y con una sola tendencia, para el caso implantado se muestra una región bastante fluctuante y se nota un cambio de pendiente, o cambio de curvatura (Fig. 6.11), que índica el transporte o electromigración del hidrógeno, como se ha explicado anteriormente.



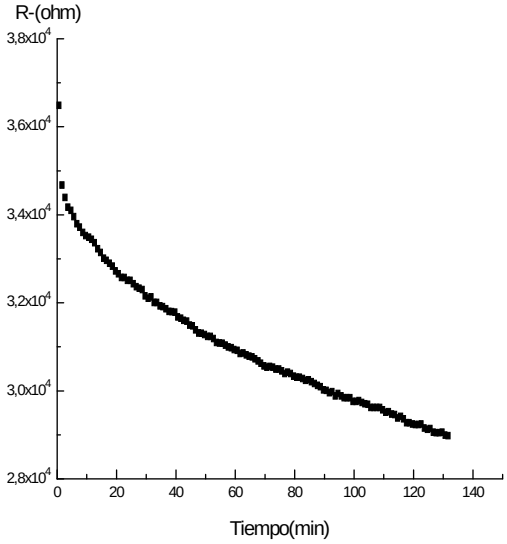
a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central



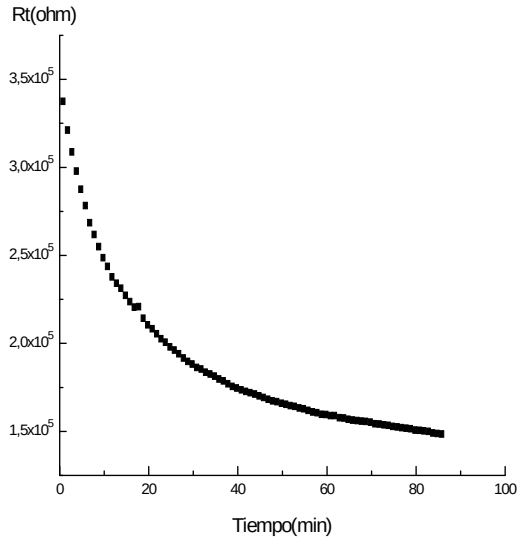
d) Resistencia región negativa

Figura 6.11: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la cuarta muestra implantada.*

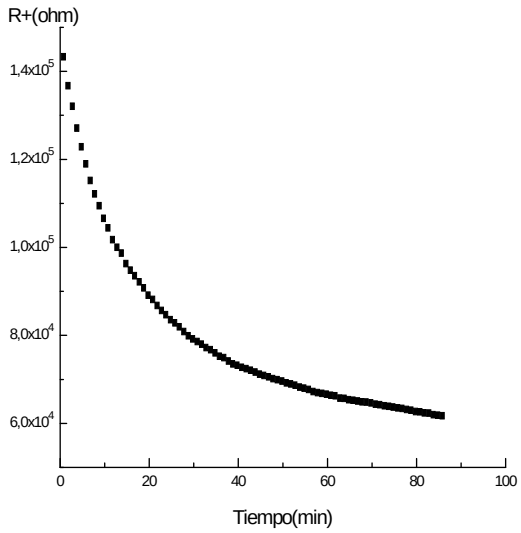
Tercer registro post-implantada

Este registro corresponde a la misma película implantada (tomado 12 horas después del anterior), donde se encuentra un orden de magnitud en la resistencia de $10^5 ohm$, pero con un valor de resistencia mayor que la del registro anterior, a pesar de dejar transcurrir cierto lapso de tiempo entre el anterior registro y este, además, se verifica un cambio en el valor de resistencia, respecto al anterior registro como al de la referencia, indicando que el material sufrío algún daño de tipo estructural que modifica el valor de resistencia original. Pero es notable, como el comportamiento

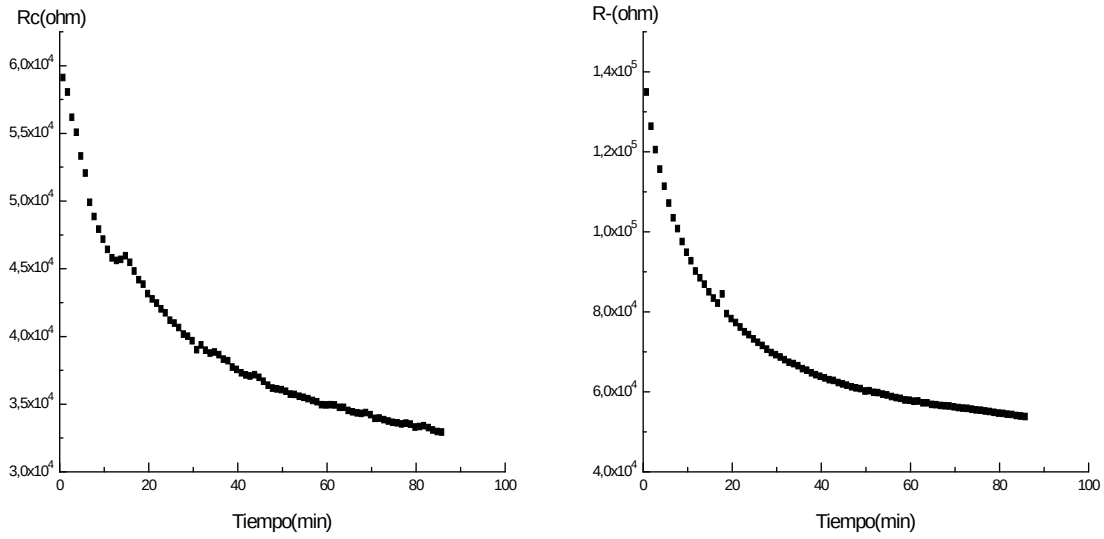
de la región central toma nuevamente la forma del comportamiento observado para la referencia, exhibiendo algunas pequeñas fluctuaciones (Fig. 6.12).



a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central d) Resistencia región negativa

Figura 6.12: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la cuarta muestra post-implantada.*

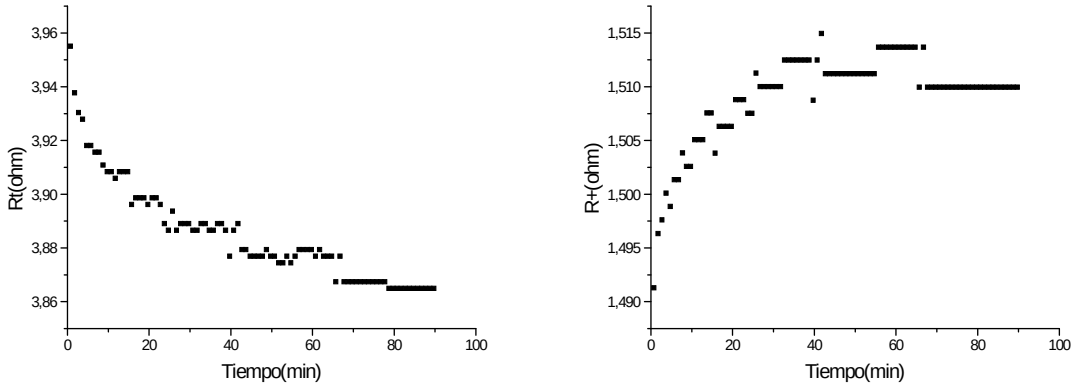
6.1.7. Quinta muestra.

La muestra que se considera, para este caso, hace parte de muestras de alta conductividad, ya estudiadas en el trabajo anterior, pero no analizadas desde el punto de vista de la variación de la resistencia.

Para el estudio que nos ocupa, se hace un análisis estudiando la resistencia eléctrica, como se ha hecho en los anteriores casos.

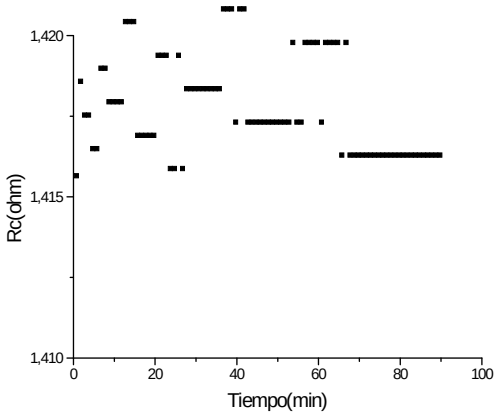
Registro de referencia

Este registro corresponde a una muestra polarizada con un voltaje de 1.6V. Observese que el comportamiento de la región central, donde se muestra alguna fluctuación, pero un cambio relativamente pequeño en la resistencia , mostrando un comportamiento casi constante (Fig. 6.13). Además se observa un comportamiento bastante suave en la región positiva y negativa.

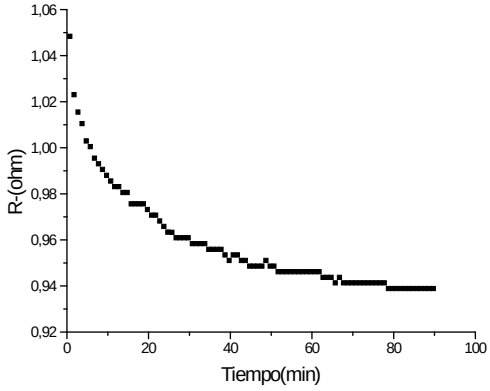


a) Resistencia total

b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central



d) Resistencia región negativa

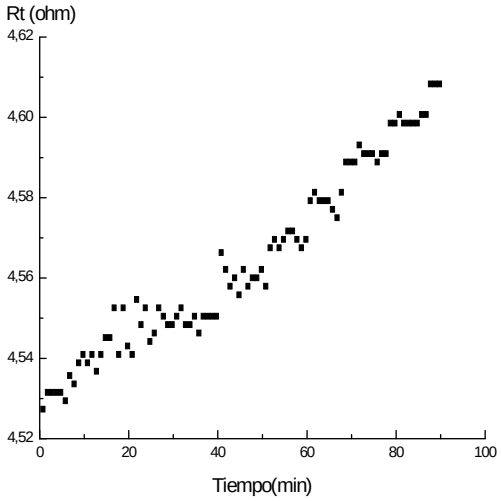
Figura 6.13: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones.*

Registro muestra implantada

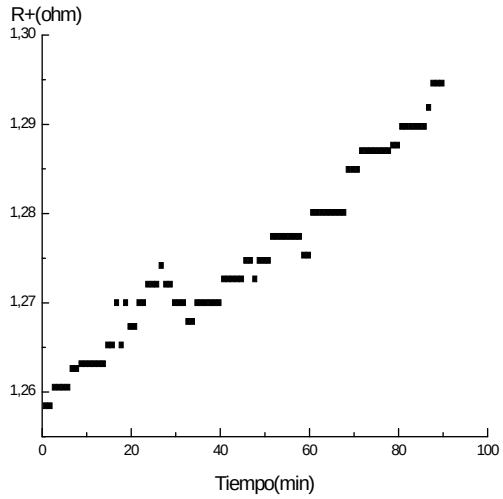
Se observa que para este caso el orden de magnitud para la resistencia es de $10^0 ohm$, que corresponde a una muestra bastante más conductora que la de los casos anteriores. El voltaje de polarización aplicado es de 1.2V.

Como se observa en la curva de la región central (Fig. 6.14), aparece nuevamente un cambio de pendiente o de curvatura, específicamente la formación de cierta estrutura, que se interpreta, nuevamente, como un posible paso de hidrógeno bajo los electrodos centrales. Nótese el comportamiento fluctuante de la región positiva y de la región negativa, también, se muestra cierto tipo de estructura o de cambio de curvatura, debido a la migración del hidrógeno implantado (hipótesis de trabajo). Las curvas

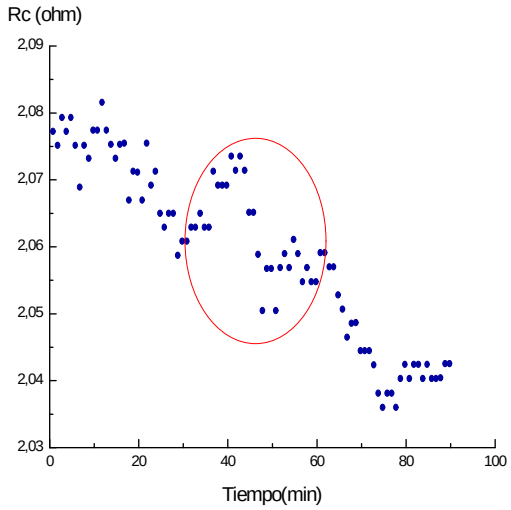
reportadas muestran bastante fluctuación, posiblemente a su alta conductividad, que ocasiona mayor sensibilidad a fenómenos de electrodos entre otros.



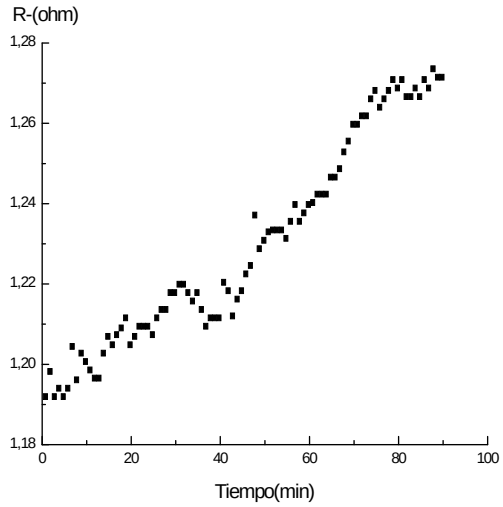
a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central



d) Resistencia región negativa

Figura 6.14: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de quinta muestra (implantada)*

6.2. Muestra de Oro (Au)

La muestra reportada es de tipo metálico, constituida por Au-W, debido a que durante el proceso de fabricación se fundió parte del filamento de tungsteno. La muestra de referencia reportada se polarizó con un voltaje de 10V, en tanto que la muestra implantada se polarizó con un voltaje de 1V.

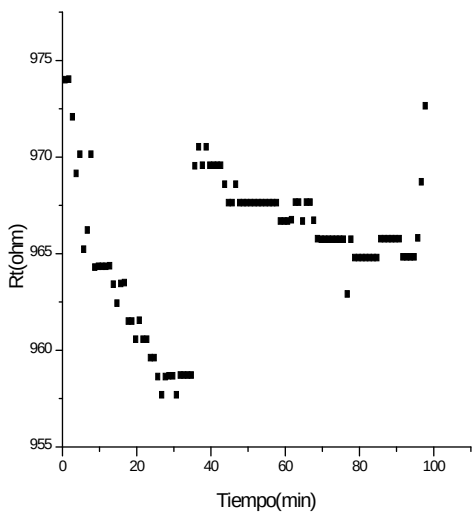
Para esta muestra de tipo metálico, se caracterizó una referencia y como muestra implantada se tomó otra película del mismo tipo, obtenida de la misma película madre, ya que no fue posible implantar la misma muestra de referencia.

Notese, el cambio en el valor de resistencia obtenido para la muestra implantada, obteniéndose un valor promedio de 671Ω, en comparación a la referencia donde se registro un valor de 965Ω, hecho análogo al de las películas de ZnO. Además, observese el comportamiento de la región central en la muestra implantada (Fig. 6.15), donde se advierte la formación de cierta estructura, que se hace compatible con la hipótesis de arrastre de hidrógeno.

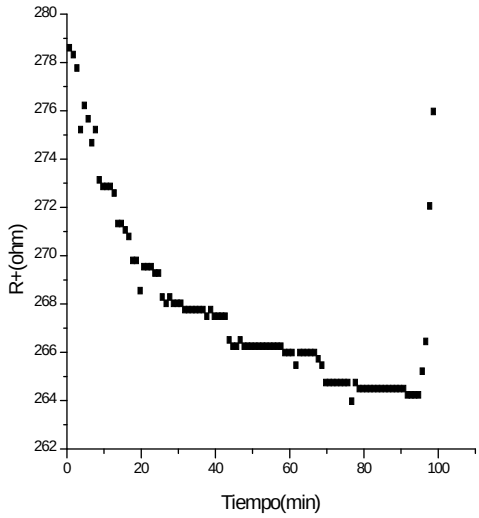
Se encuentra que para el caso de estas muestras de tipo metálico, donde la conductividad es mayor, se obtiene un registro bastante fluctuante, en el comportamiento de la resistencia total, pero estable en las regiones de interés, a diferencia de lo observado para algunas muestras de ZnO de menor conductividad donde se obtiene un

comportamiento monótono en la resistencia total.

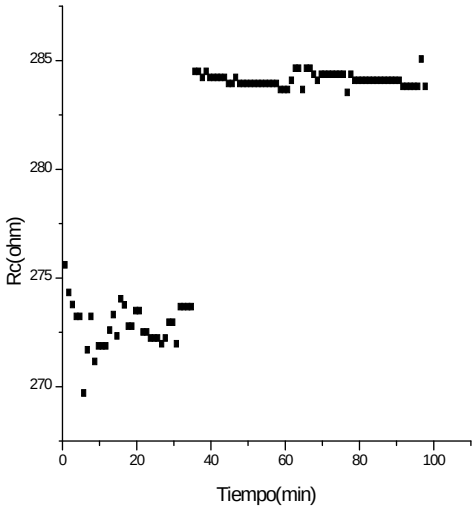
Primer registro referencia



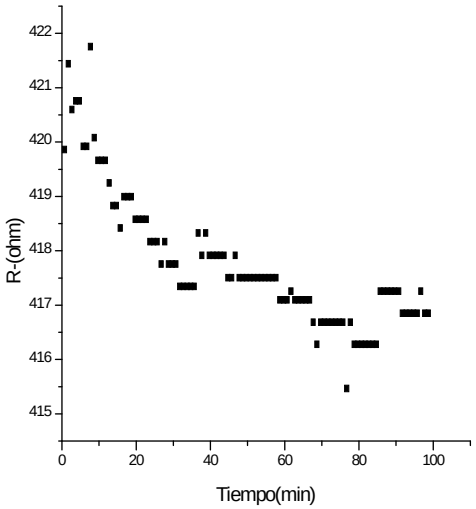
a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central

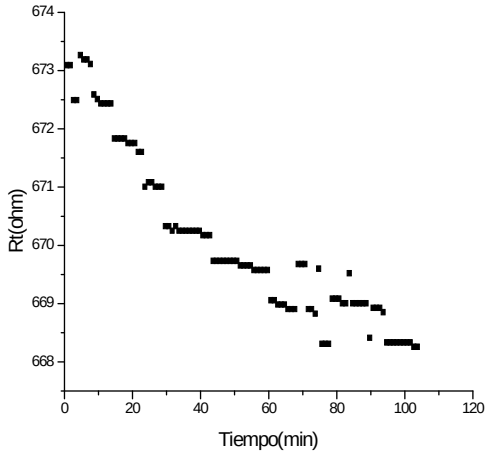


d) Resistencia región negativa

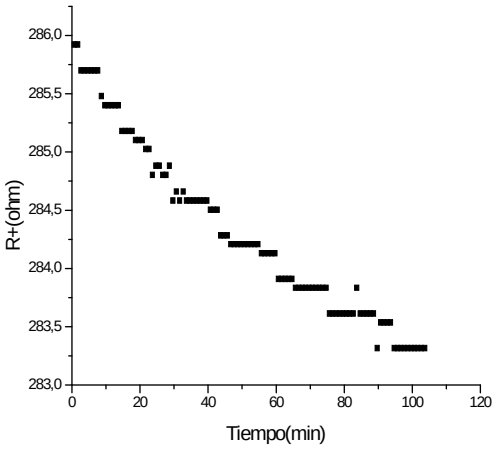
Figura 6.15: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la muestra metálica antes de implantar.*

Segundo registro implantada

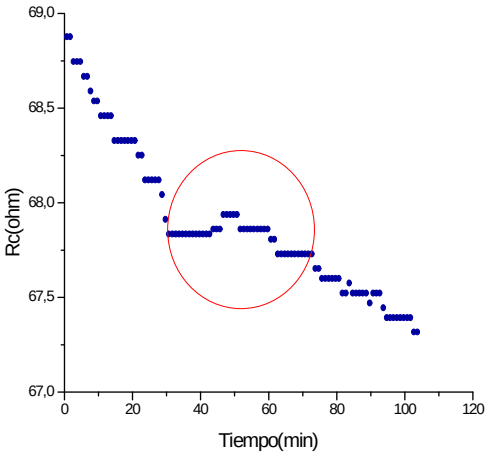
Notesé, en la región central (Fig. 6.16) la formación de cierta estructura, que esta de acuerdo con la hipótesis discutida anteriormente.



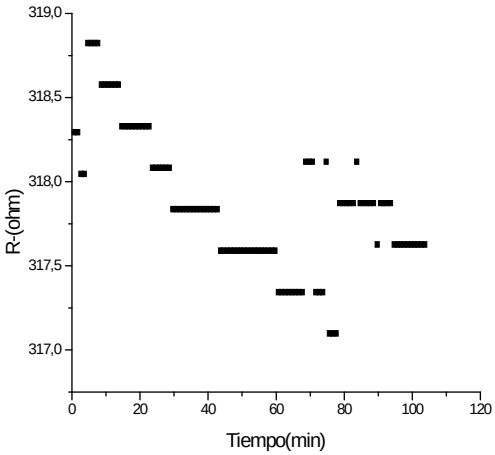
a) Resistencia total



b) Resistencia región positiva



c) Resistencia región central



d) Resistencia región negativa

Figura 6.16: *Comportamiento temporal de la resistencia total y por regiones de la muestra metálica implantada*

6.3. Tabla de resumen

El siguiente cuadro muestra los valores máximos de resistencia alcanzados por las seis muestras reportadas, los valores son tomados de la gráfica de resistencia completa para la película. Además, se reporta el valor para los registros de referencia, implantada y posterior, para los casos donde se cuenta con esa información.

Muestra	Referencia	Implantada	Posterior
1	——	$3.5\times10^{4}\Omega$	$7.8\times10^{4}\Omega$
2	——	$1.1\times10^{7}\Omega$	$2.7\times10^{7}\Omega$
3	$8\times10^{5}\Omega$	$1.4\times10^{5}\Omega$	$1.8\times10^{5}\Omega$
4	$1.6\times10^{5}\Omega$	$1\times10^{5}\Omega$	$3.5\times10^{5}\Omega$
5	$4\times10^{0}\Omega$	$4.6\times10^{0}\Omega$	———
6	965Ω	671Ω	———

Cuadro 6.1: Tabla resistencias muestras

Se observa según los datos reportados la disminución en el valor de resistencia para la película implantada comparada con el registro de referencia y el registro posterior, aunque puede estar viciado el resultado por procesos de adsorción y desorción, como se ha mencionado anteriormente.

Capítulo 7

Análisis de los resultados

La argumentación que sigue descansa esencialmente en el análisis del comportamiento de la resistencia en la región central de la muestra, dado que allí la medida de voltaje con un instrumento de alta impedancia (10 $M\Omega$) minimiza cualquier efecto resistivo que pudiera existir en la unión semiconductor- metal o metal-metal en la union de los contactos. De este modo las caídas indeseadas de potencial son tan pequeñas que no enmascaran el comportamiento propio del material de estudio. En tal sentido, los voltajes medidos en las regiones de ánodo y cátodo son mucho más influenciables por este efecto de la corriente, de modo que las anomalías que allí se manifiestan, resultan ser de menor confiabilidad , y sólo se utilizarán como apoyo a los argumentos que se desprenden de la observación de la región central.

En términos generales , la zona central de blancos implantados muestra, además de una reducción importante de su resistencia, la aparición de una estructura a veces

con apariencia de pico (figuras 6.3c, 6.8c, 6.11c, 6.14c, 6.16c) superpuesta al comportamiento de referencia o de blancos, ya sea antes de implantar (figuras 6.7, 6.10, 6.13) o bien luego de un largo tiempo de implantadas (figuras 6.4, 6.9, 6.12), implicando con ello que es un efecto causado por el tratamiento de dopado.

Esta estructura cóncava hacia abajo aparece hacia los treinta minutos de iniciado el proceso de polarización y supone un incremento temporal de la resistencia. Se presume en este trabajo que esta manifestación señala el paso de las impurezas hidrogénicas por debajo de alguno de los electrodos centrales. Una alteración similar en una zona adyacente indicaría la dirección de desplazamiento de las impurezas. Sin embargo, en razón de la baja confianza que generan las señales laterales (por razones ya expuestas), unicamente se deja a título de comentario, la observación de anomalías compatibles con este argumento en la región de cátodo.

El efecto de primer orden causado por el proceso de implantación consiste en una reducción importante de la resistencia en la zona central, atribuible, en primera instancia, a dos factores de origen térmico:

- Desorción de gases disueltos en la muestra. Las películas se han conservado al ambiente durante períodos muy largos (años), expuestas a la humedad y a los contaminantes atmosféricos. La desorción proviene entonces del calentamiento generado por el bombardeo iónico ($\sim$ 0,2 mW/mm^2). Ocurre de nuevo desorción durante la manipulación y aplicación de la rutina de caracterización a la muestra.

-Recocido (annealing). El incremento en la temperatura facilita el reacomodamien-

to de los granos del ZnO, con la consecuente reducción del potencial de barrera que disminuye la resistencia.

Además es posible la generación directa (por colisión) de vacancias de oxígeno (reducción del zinc) [23], con la disminución correspondiente en la resistividad eléctrica.

Por su parte, el incremento temporal de resistencia que muestran las curvas de caracterización pone al descubierto la posible manifestación de la movilidad de las impurezas hidrogénicas. De acuerdo con la expresión 3.12, un incremento local de impurezas (en el caso presente, en las cercanias de un electrodo central) conlleva un incremento de resistividad, como efectivamente se observa.

Se estaría pues ante un efecto puro, debido a la presencia y movilidad de las impurezas, el cual sería normalmente enmascarado por los otros efectos secundarios asociados con el proceso de implantación, recién mencionados.

El estimativo de la velocidad de desplazamiento basada en la Ec. 3.16 resulta, en cualquier caso muy por encima de lo observado ($\sim 0{,}1\ mm/$ mín). Sin embargo, es posible que la textura granular de las muestras impida el desplazamiento normal que tendría una impureza en el gas de electrones. Tal estructura de grano es definitiva en el transporte eléctrico; podría esperarse algo similar en la electromigración. Así mismo son numerosos los efectos disipativos intragranos (sustituciones, vacancias, dislocaciones, fonones) y cualquier otra imperfección de la red local.

Un rasgo que aparece poco notorio en las curvas de corriente (apéndice A), pero

que se muestra con más fuerza en las curvas correspondientes de la ref [10] es una anomalía de concavidad también hacia abajo, que acompaña al incremento de voltaje central. Esta señal podría representar el escape por la superficie del material del hidrógeno implantado. No se tiene una explicación del hecho, el cual podría resultar definitivo para avanzar un paso en este estudio, del que poseemos argumentos apenas circunstanciales para mostrar la posibilidad de un transporte eléctrico de masa.

Capítulo 8

Conclusiones, logros y sugerencias

8.1. Conclusiones

1. De los resultados experimentales obtenidos se puede entender el comportamiento observado como sigue:

   a) Se observa un comportamiento monótono decreciente en la resistencia total para varias muestras reportadas (figuras 6.4a, 6.7a, 6.10a, 6.13a), donde dicho comportamiento se puede asociar parcialmente con un proceso de desorción de gases atmosféricos (CO_2, O_2, N_2, H_2O), debido al efecto Joule y ocasionado por la corriente eléctrica.

   b)La implantación iónica, ocasiona un cambio en la resistencia (resistividad) del material, que resulta evidente al comparar los niveles de resistencia de las muestras implantadas con su registro anterior y posterior (figuras 6.3c, 6.4c,

6.7c, 6.8c, 6.10c, 6.11c, 6.15c, 6.16c).

c) Se observa de manera clara, una reducción en la resistencia de la región central de las muestras implantadas (figuras 6.9c, 6.12c) con respecto de las muestras de referencia.

d) Como se observa en el registro posterior de algunas muestras, el nivel de resistencia de la muestra tiende a retorná a su nivel original, mostrando evidencia en favor de la posible difusión de hidrógeno, hacia el exterior del material (figuras 6.9, 6.12).

2. Con la introducción de una metodología experimental más adecuada (registro de voltajes y corriente en una misma muestra antes, post-implantación y mucho después) se pudo confirmar la aparición de una estructura en las curvas de resistencia Vs tiempo de la región central, asociada únicamente con muestras implantadas de ZnO y Au-W.

   -La estructura con concavidad hacia abajo (aumento temporal de resistencia) es compatible con lo esperado del efecto de impurezas en un gas de electrones. Ello sugiere la detección de un efecto de electromigración.

   -La aplicación cuantitativa de un modelo de fluido viscoso predice velocidades de desplazamiento mucho más altas que las observadas. Sin embargo, el mecanismo de transporte es muy sensible a los potenciales asociados a fronteras de grano. Este rasgo distingue una muestra real del modelo de gas de electrones ideal.

-Se confirma también un comportamiento de reversibilidad mencionado en la ref [10] en muestras de referencia, consistente en la variación reversible de todos los voltajes y corrientes en blancos sin implantar, ante inversiones de signo en la polarización. Se sugiere un modelo explicativo simple pero se requiere de más experimentos.

-El estudio de las muestras de referencia da un criterio de limpieza; simplemente se reduce a esperar a que todos los voltajes y la corriente alcancen los valores de saturación.

-La estructura de cóncavidad hacia abajo (incremento temporal adicional) en la curva de corriente Vs tiempo permanece sin explicación, lo cual podría modificar los argumentos que sugieren la electromigración. Se sugiere la realización de experimentos adicionales en metales, los cuales presentan una mayor estabilidad en el comportamiento temporal de las variables, en las muestras de referencia.

3. Se observa en algunas muestras reportadas un cambio en el comportamiento de la región negativa para la muestra recién implantada (figuras 6.8d, 6.11d, 6.16d, 6.14d), mostrando un incremento temporal en la resistencia de dicha región, hecho interesante, porque sugiere la posibilidad de que los iones de hidrógeno se desplazen hacia tal región; pero como se anotó anteriormente, la corriente eléctrica tiene sentido contrario, lo cual indicaría que el movimiento del ion se debe sólo a la acción de la fuerza directa, en tanto que el arrastre electrónico se

haría despreciable.

4. Los estimativos de la velocidad relativa de la impureza frente al gas de electrones resultan marcadamente superiores comparadas tanto con la velocidad de los portadores (ver final sección 3.2), como con la posible velocidad observada de electromigración del hidrógeno. Ello significa la poca bondad del modelo de gas de electrones para un análisis cuantitativo.

   La figura 8.1, recoge la síntesis del comportamiento encontrado y de las conclusiones presentadas, ilustrando el comportamiento observado de manera ideal, el cual se puede descomponer como sigue:

   La figura 8.1, ilustra la secuencia de procedimientos que se realizaron en algunas muestras, indicando en el eje horizontal el tiempo y en el eje vertical la resistencia de la región central de la muestra, encontramos también tres pares de líneas verticales que corresponden al intervalo de tiempo entre los eventos de pre-implantación, implantación, post-implantación y de pos-post-implantación, este último se omitió en los resultados anteriores, para simplificar el comportamiento, pero que se observó en algunas muestras. Se observa, que el comportamiento observado en el primer tercio (número 1) es el asociado a la desorción del material, el salto que se da en el valor de resistencia entre el primer tercio y el tercero es el asociado con la implantación (recocido, generación de vacancias, entre otros), el comportamiento observado en el número

cuatro es el correspondiente al efecto de implantación más el posible efecto de electromigración asociado a la protuberancia o aumento local de resistencia que se muestra, y finalmente el salto que se observa entre el tercer tercio y el primero es el asociado con el proceso de difusón.

8.2. Logros del trabajo

1. Mayor evidencia experimetal en favor de la electromigración del hidrógeno. Como se anotó anteriormente se observó en algunas muestra algunos hechos experimentales que permiten obtener mayores resultados en favor de la electromigración.

2. Mayor comprensión en la explicación de lo observado, ya que acudiendo a un modelo simple en un gas de electrones se obtiene una explicación sencilla de la fenomenología observada.

3. Cambio de metodología, en el desarrollo experimental, consistente en hacer un estudio más detallado de la característica eléctrica de una muestra antes, implantada y posterior.

8.3. Sugerencias

1. Mayor control experimental, que conduzca a tener un número menor de factores que modifiquen o alteren el comportamiento experimental que se quiere observar.

   -Realización del experimento de electromigración *in situ*, es decir en la cámara de implantación.

   -Lograr un mayor control de temperatura e iluminación.

2. Mayor calidad en las muestras de materiales (películas delgadas), es importante obtener muestras de una mayor calidad en lo atinente al espesor, a la homogéneidad de la película y las condiciones de fabricación y almacenamiento de las mismas.

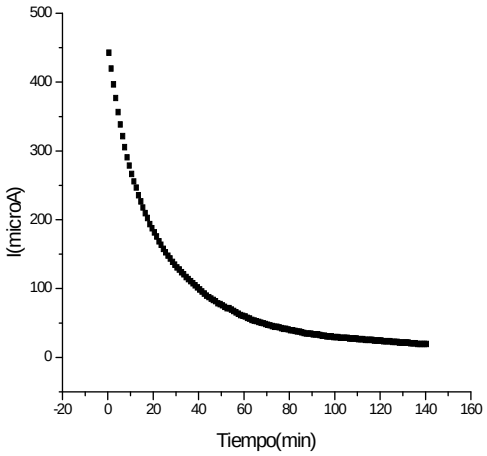
3. Mejoramiento en la calidad de los electrodos, para lo cual habrá que optarse por la costrucción de electrodos evaporados sobre la superficie del material.

4. Realizar el experimento adoptado con la metodología ya mencionada, sobre muestras de tipo metálico, las cuales muestran un comportamiento temporal más estable en las variables de interés.

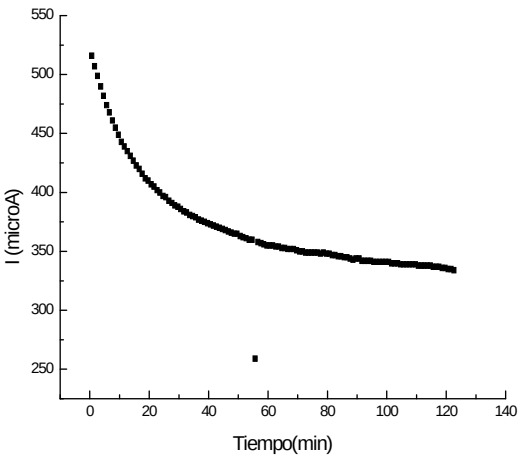
Apéndice A

Curvas de corriente

Se reporta algunas de las curvas de corriente Vs tiempo obtenidas para algunas muestras, que indica el comportamiento general seguido por la corriente.



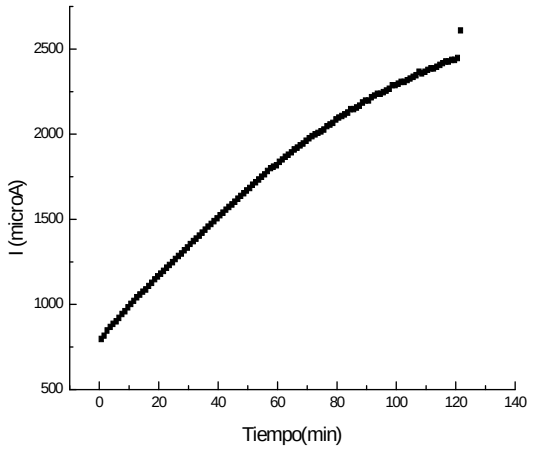
Corriente ZnO sin implantar



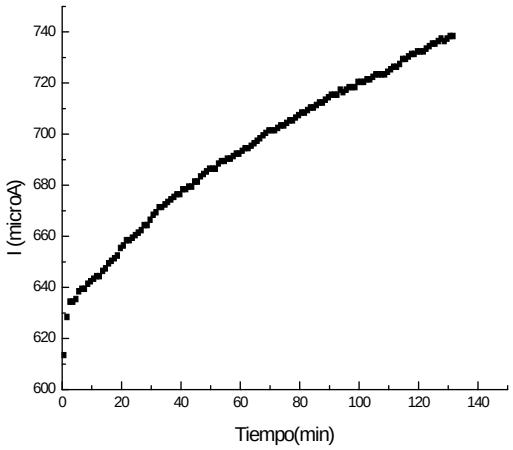
Corriente ZnO sin implantar

Las anteriores curvas de corriente corresponden a las dos muestras de referencia

reportadas anteriormente, presentando un comportamiento decreciente suave.

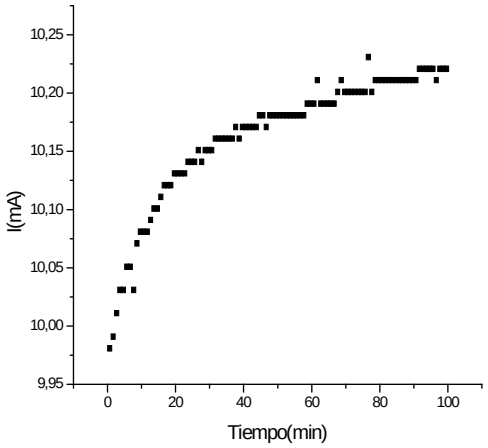


Corriente ZnO implantado

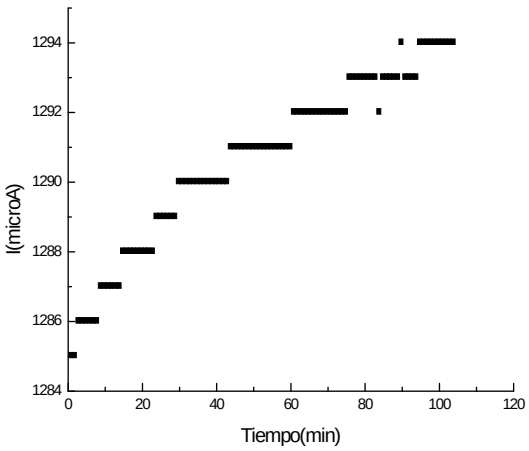


Corriente ZnO implantado

Las dos curvas anteriores corresponde a la tercera y cuarta muestra de ZnO implantado, las cuales muestran un comportamiento creciente suave.



Corriente Au-W, sin implantar



Corriente Au-W, implantada

Las dos curvas anteriores muestran el comportamiento de la corriente para las muestras metálicas reportadas anteriormente, se observa un comportamiento creciente, no suave como en el ZnO.

Apéndice B

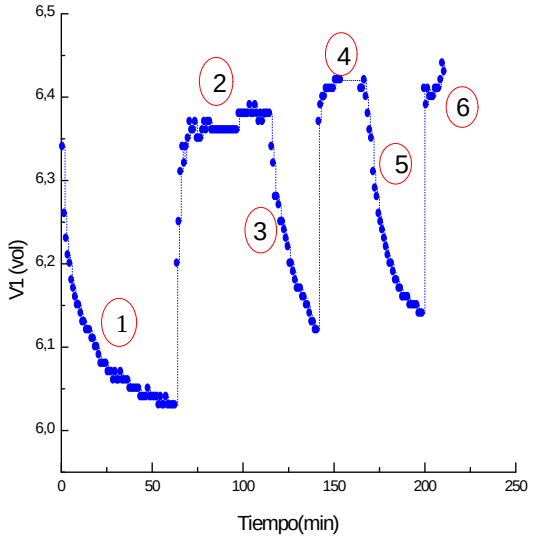
Reversibilidad observada

Un hecho relievante al proceso de caracterización de las muestras de referencia es la manifestación de reversibilidad del proceso, ante inversiones de polaridad aplicada. Aunque el fenómeno ya se puso en evidencia en el trabajo anterior[10], en el presente caso se manifiesta de manera más clara, lo que exige una mejor comprensión del problema, pero a su vez surgen nuevos interrogantes, la observación primaria de las curvas de voltaje de la muestra 2, arroja un resultado interesante:

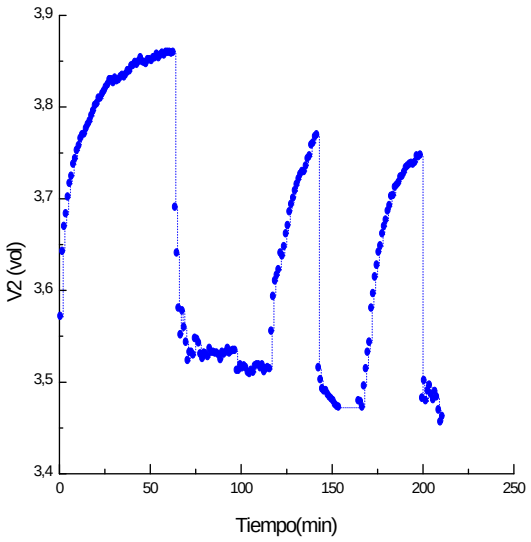
Los pares de curvas rotulados 3-4 y 5-6 (Fig. B1), que corresponden a ciclos completos de polarización, cada uno directa o inversa, se comportan practicamente de manera idéntica, es decir, al momento de realizar cada cambio de polaridad, la muestra retorna al valor de partida. La historia previa de esta muestra implantada, de relativa baja resistividad, cuya caracterización inicial corresponde a la registrada en la figura 6.3 y 6.4, (recuérdese que a esta muestra se le suprimió su región

negativa), incluye un tiempo de polarización de tres horas con la misma polaridad aplicada en la curva 1 de la figura B1 .

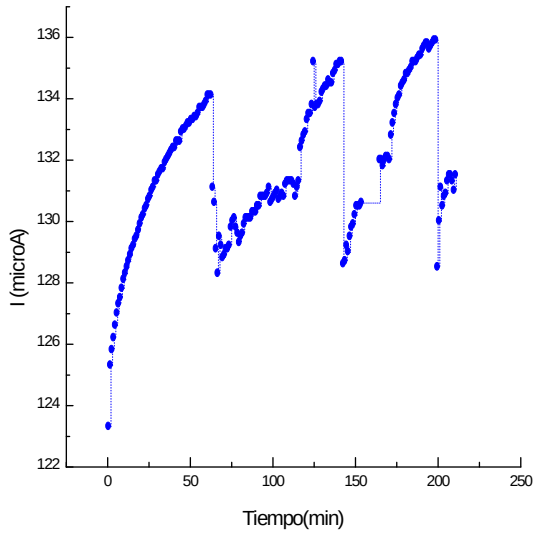
Dado el tiempo trascurrido al momento de realizar los ciclos de la figura B1 (unas 30h con respecto a la implantación), se asume también la ausencia práctica del hidrógeno de la muestra.



Voltaje zona 1



Voltaje zona 2



Corriente circulante

Figura B1: *Comportamiento de voltaje y corriente ante cambios de polaridad.*

Se interpreta el comportamiento descrito graficamente de la manera siguiente:

1. Durante el proceso previo de polarización (anterior a 1) cierto tipo de impurezas fueron alejadas de su condición de equilibrio (desplazadas?) aproximándose a uno de los electrodos (ánodo o cátodo) (saturación)

2. Durante el largo período sin polarización ($\sim 30h$) , esta zona de concentración de impurezas se relaja (difunde?) casi totalmente, pero mantiene cierta cercanía al electrodo en cuetión.

3. Al restablecer el voltaje con la misma polaridad de la corrida previa, las im-

purezas retornan en poco tiempo a la condición de saturación de la región de electrodo.

4. Al momento de realizar la primera inversión de polaridad, todo sucede como si esta distribución forzada de impurezas hasta la saturación, retornara inmediatamente a la condición parcialmente relajada con lo que empezó su ciclo. A partir de allí, se continuó el proceso lento (y no es significativo en cuanto a la variación de los valores de los parámetros) que llevarían al verdadero equilibrio.

5. Al volver a la polaridad original, se observa de nuevo el supuesto alejamiento de la condición de equilbrio con tendencia a la saturación y bajo una segunda inversión de polaridad aparece de nuevo el retorno al punto inicial de (5) con un comportamiento temporal ulterior casi constante, repitiendo de esta manera el ciclo completo.

Se interpreta también que el comportamiento moderado a la tendencia indicada, que muestran las curvas (1) y (2), obedece a la yuxtaposición de este proceso con el ya mencionado de la desorción térmica, al que claramente influye solo las dos corridas iniciales de una manera apreciable.

A modo de corolario de la aparición de este fenómeno de reversibilidad, se puede concluir, la aplicación de un criterio de limpieza dado precisamente por la garantía de la reversibilidad del comportamiento temporal de los voltajes y corrientes en la muestra, cuando se efectúa una inversión de polaridad.

Bibliografía

[1] *A*.H. Verbruggen, R. Griessen, Phys. Rev. B. **32**,1426 (1984)

[2] *P*. Kumar, R. S. Sorbello, Thin Solid Films. **25**, 25 (1974)

[3] *W*in Schoenmaker and Violeta Petrescu, Modeling electromigration as a fluid-gas system, IMEC, 75 Kapeldreef, Belgium University of Twente, 1998

[4] *M*aterials Research Science and Engeneering. htm, University Maryland, 2001

[5] *W*im Schoenmaker, Modeling of electromigration in interconnects, Technical University Twente, 2000.

[6] *P*hysics of Thin Films, Advances in Research and Development, Academic Press, Edited by: George Hass, 7, p257, 1973.

[7] *M*. J. Attardo, J. Appl. Phys. **41**, 2381 (1969)

[8] *L*. Berenbaum, J. Appl. Phys. **16**, 880 (1970)

[9] *M*. Aguilar, A. I. Oliva, P. Quintana, J. L. Peña, Thin Solid Films. **317**, 189 (1898)

[10] *E*lectromigración de hidrógeno implantado superficialmente en películas implantadas de ZnO, trabajo dirigido especialización en ciencias físicas, Luz Marina Barbero, U.N. 1999

[11] *H.*Weber, *elektro-und Thermotransport in Metallen (*Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1973)*;* J.N. Pratt and R. G. R.Sellors, *Electrotansport in Metal and Alloys (*Trans. Tech. SA, Riehen, Switzerland, 1973)

[12] *A.* Rigney, *Charge Transfer-Electronic Structure of Alloys*, edited by L. H. Bennett and R.H. Willens (Met. Soc. AIME, New York, 1974), p.87.

[13] *H.* B. Huntington and A. R. Grone, J. Phys. Chem. Solids. **20**, 76, (1961)

[14] *V.*B. Fiks, Fis. Tverd. Tela 1, 16 (1959) [Sov. Phys.-Solid State **1**. 14 (1959)].

[15] *K*umar and R. S. Sorbello, Thin Solid Films. **25**, 25 (1975).

[16] *K*ubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1975)

[17] *L.* Petritz, Physical Review. **104**, 1058 (1956)

[18] *O*larte Torres Javier Alberto, Estudio de macanismos de trasporte eléctrico en películas delgadas de ZnO, Tesis de maestría en Física, U.N. 2001

[19] *B*onderup E, *Penetration of Charged particles through matter*, Lecture Notes (2■ ed.), Instituto de Física, Universidad de Aahrus, p.128 (1981)

[20] *J.* B. Krieger, S. Strauss, Phys. Rev. **169**, 674 (1968)

[21] *P*hysical Review B. **16**, 115 (1977)

[22] *S*ze. S. M, *Physics of semiconductor devices*, Wiley-Interscience, 1981.

[23] *V*elandia Garzón Rafael Eduardo, *Implantación iónica en semiconductores (CdS, CdTe,ZnO, SnO_2),* Tesis de maestria en Física, U.N. 1994

[24] *S*paepen, Solid state physics, Academic Press, Vol 52, Cap 2, (1998)

[25] *C*.R.C Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1982