

## **Capítol 3.**

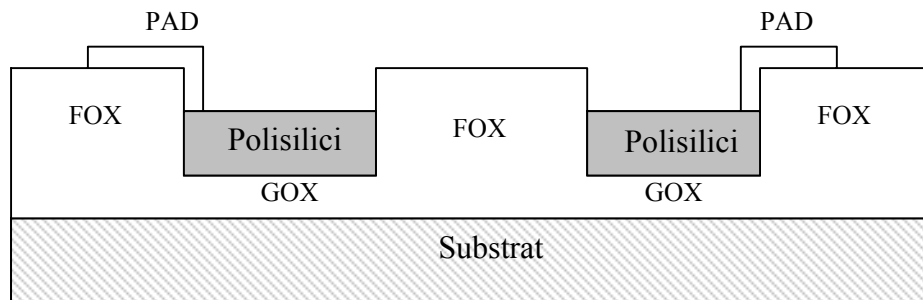
### **La conducció de pre-ruptura del SiO<sub>2</sub>.**

En aquest capítol s'estudiarà la conducció de pre-ruptura a escala nanomètrica. Tal com es va introduir en el capítol 1, alguns dels fenòmens associats a la degradació de l'òxid es manifesten mitjançant fluctuacions de corrent tan petites que, a no ser que es caracteritzin a escala nanomètrica (que és l'escala on tenen lloc), es poden veure emmascarades pel corrent que flueix a través de tota l'àrea activa de l'estructura. És en aquest sentit que la fenomenologia de pre-ruptura s'avaluarà amb C-AFM, doncs en seccions anteriors s'ha demostrat la seva idoneïtat a l'hora de realitzar aquesta caracterització a escala local. Abans però, es farà una breu descripció de les mostres utilitzades en aquesta tesi i es determinarà experimentalment la resolució elèctrica del nostre set-up experimental. També s'introduirà el gruix efectiu ( $t_{\text{eff}}$ ), paràmetre elèctric que permetrà quantificar la degradació induïda en l'òxid analitzat.

### 3.1. Les mostres.

Les mostres utilitzades en aquesta tesi s'han fabricat a l'Institut de Microelectrònica de Barcelona. Consisteixen en capacitats MOS quadrades (amb un òxid de porta de 2.9, 4.2 i 5.9nm de gruix, mesurat el·lipsomètricament) crescudes sobre un substrat de Si tipus N amb una orientació <100> i dopat amb una concentració de Fòsfor de  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ . Amb aquest dopatge, es disposa de suficients portadors de càrrega i s'evita així que el corrent es saturi quan els electrons s'injecten des del substrat. Finalment, sobre l'òxid de porta es diposita l'elèctrode metàl·lic (polisilici) i el contacte metàl·lic (Fig. 3.1). Aquestes capacitats MOS de dimensions microelectròniques (amb àrees de valors  $A_1=9.6\times 10^{-3}\text{cm}^2$ ,  $A_2=2.3\times 10^{-3}\text{cm}^2$ ,  $A_3=3.2\times 10^{-4}\text{cm}^2$  i  $A_4=6.4\times 10^{-5}\text{cm}^2$ ) són les que han permès la caracterització elèctrica mitjançant els tests convencionals (rampes de tensió o estressos a tensió constant aplicats amb l'analitzador de paràmetres de semiconductors), als que també anomenarem macroscòpics.

Pel que fa referència a la caracterització elèctrica a escala nanomètrica, l'elèctrode i el contacte metàl·lic de les estructures MOS s'han eliminat mitjançant un atac químic humit. D'aquesta manera, quan la punta del C-AFM es posiciona sobre l'òxid de porta descobert, el sistema punta-mostra equival a una estructura MOS de dimensions nanomètriques. El procés d'eliminació utilitzat consisteix, en primer lloc, en introduir la mostra en una solució de HF al 10% durant uns 3s per tal d'eliminar el contacte metàl·lic i la capa d'òxid natiu del polisilici. Tot seguit, el polisilici s'eliminarà introduint la mostra en una solució de KOH al 10% durant uns 20 minuts i a temperatura ambient ( $T_a$ ). Cal tenir present que, a  $T_a$ , el KOH és molt selectiu. En canvi, a temperatures més altes perd aquesta propietat. Mentre que a  $T_a$  la relació de material atacat és de 2000:1 de polisilici:òxid, a 50°C aquesta relació disminueix a 50:1. Com que l'òxid de porta és molt prim, cal assegurar-se que en el procés d'extracció del polisilici no s'elimini part d'aquest òxid, per això es treballa a  $T_a$ . Un cop s'ha extret el polisilici, la contaminació iònica que hagi pogut quedar com a residu (KOH) s'elimina deixant la mostra en aigua corrent desionitzada durant uns 5-10 minuts. Finalment, s'asseca amb N<sub>2</sub>.



**Fig. 3.1.** Secció transversal de les oblies emprades en aquesta tesi on es pot observar el substrat, l'òxid de porta (GOX), la porta (polisilici) i el contacte metàl·lic (PAD) de les estructures MOS. Les capacitats estan separades per un òxid molt més gruixut: l'òxid de camp (FOX).

Val a dir però que, en un principi, enlloc d'utilitzar estructures MOS amb elèctrode metàl·lic (a les que s'havia d'eliminar el polisilici mitjançant l'atac químic) es van caracteritzar capacitats MOS sobre les que no s'havia crescut porta metàl·lica durant el procés de fabricació. Aquest tipus de mostres però, generalment presentaven una capa de contaminació (fruit del contacte amb l'atmosfera des del moment de la seva fabricació) que, durant l'escombrat de la superfície, s'acumulava en l'àpex de la punta i provocava canvis en les seves propietats físico-químiques que distorsionaven els resultats de les mesures. Un dels

problemes observats amb més freqüència era la pèrdua de la conductivitat i de la resolució lateral de la sonda utilitzada [Porti 00]. A fi d'evitar que això passés, les mostres es sotmetien prèviament a un procés de neteja amb etanol en una cubeta d'ultrasons durant uns 10 minuts i, tot seguit, s'introduïen en un recipient amb aigua desionitzada. Tot i així, els resultats seguien sense ser prou satisfactoris. Les puntes seguien perdent les seves propietats conductores en pocs escombrats, convertint-se, en la majoria de casos, en tips inservibles fins i tot després de la primera imatge. Per aquest motiu, en comptes d'utilitzar les capacitats crescudes sense porta metàl·lica, es va optar per treure el polisilici de les mostres que tenien elèctrode. D'aquesta manera, com que l'òxid de porta entrava en contacte amb l'atmosfera poc abans de realitzar la mesura, s'evitava que la contaminació pogués tenir els mateixos efectes que en el cas de les estructures sense porta. Els resultats obtinguts amb aquest tipus de mostres semblaven indicar que allargaven la vida de les puntes. A la vista d'aquests resultats doncs, es vol destacar la importància que té la preparació de la mostra quan es fan mesures elèctriques amb C-AFM.

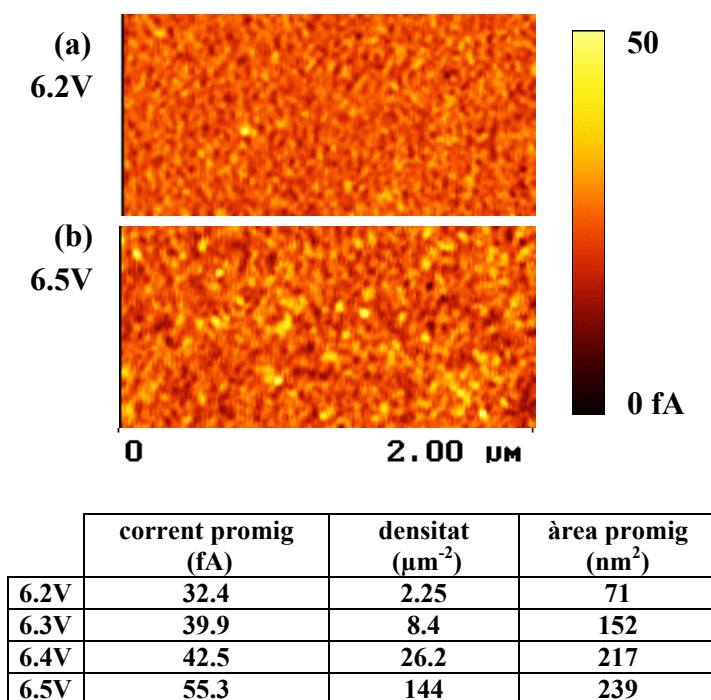
### 3.2. Resolució elèctrica del C-AFM i àrea de degradació.

Tal com s'ha esmentat en seccions anteriors, l'aspecte més rellevant dels experiments realitzats amb C-AFM és la possibilitat d'avaluar les propietats elèctriques d'àrees molt inferiors a les habitualment analitzades amb les tècniques de caracterització elèctrica estàndard. En aquesta secció, es pretén determinar experimentalment quina és la magnitud d'aquestes àrees (resolució elèctrica), així com les àrees típiques on la degradació de l'òxid té lloc.

La resolució elèctrica del C-AFM s'ha determinat a partir d'escombrats a tensió constant aplicats en òxids verges (sense estressar). En tots els experiments realitzats en aquesta tesi, els electrons s'han injectat des del substrat a fi d'evitar els desavantatges que comporta la injecció des de la punta [Porti 00], com ara l'oxidació anòdica de la mostra. Per tal d'assolir la màxima resolució elèctrica, s'han utilitzat superpunts de diamant doncs, tal com s'ha pogut observar en el capítol anterior, són les que ofereixen millors prestacions i les que permeten assolir la màxima resolució espacial ( $\sim 100\text{nm}^2$ ) [Olbrich 98]. Val a dir però, que aquests supertips de diamant no són comercials. Per aquest motiu, la resolució elèctrica s'ha avaluat amb altres puntes (de Co/Cr i Pt/Ir) que també s'han emprat en aquesta tesi. La Fig. 3.2.a correspon a una imatge de corrent mesurada amb una superpunta de diamant sobre un òxid verge a una tensió de 6.2V (**Article E**). Es pot observar que, fins i tot en òxids verges, les propietats elèctriques no són perfectament homogènies. La imatge mostra zones de l'òxid amb un corrent més alt (zones més brillants) i, per tant, amb una conductivitat més elevada que no pas d'altres. Una anàlisi estadística de l'àrea escombrada ha permès determinar la densitat i el valor promig del corrent i de l'àrea d'aquestes zones més conductores (anomenades també *weak spots*, les quals han estat considerades precursoras de la ruptura dielèctrica [Watanabe 99]). Els resultats es mostren a la taula de la Fig. 3.2, on s'observa que l'àrea promig d'aquestes inhomogeneïtats és de  $71\text{nm}^2$ , molt propera tant a la resolució de la punta [Olbrich 98], com a l'àrea on s'estima que es desencadena la ruptura dielèctrica [Suñé 90].

En aquesta secció també s'ha determinat l'àrea típica en la que la degradació de l'òxid té lloc ( $S_0$ ). Mentre que la Fig. 3.2.a correspon a una imatge de corrent obtinguda en una àrea verge, la Fig. 3.2.b correspon a la última imatge d'una seqüència de quatre escombrats mesurats sobre la mateixa zona que la mostrada en (a). En aquesta seqüència, la tensió s'ha augmentat des de 6.2V (Fig. 3.2.a, òxid verge) fins a 6.5V (Fig. 3.2.b, últim escombrat) amb

un increment de 0.1V. En un escombrat a tensió constant, si la tensió aplicada és prou gran, es poden induir processos de degradació que malmetin l'estructura de l'òxid. Aquesta degradació, íntimament relacionada amb la generació de defectes, dóna lloc a una modificació progressiva de la seva conductivitat. Les àrees típiques on té lloc aquesta modificació s'han mesurat amb C-AFM a fi d'avaluar  $S_0$ . A la taula de la Fig. 3.2 es pot observar que, a mesura que la degradació avança (el nombre d'escombrats augmenta), la densitat d'spots i la seva conductivitat creixen. Però no només això, sinó que també s'observa un augment de l'àrea promig des dels 71 als 239nm<sup>2</sup>, suggerint una lleugera propagació de la degradació (tot i que les àrees on es desenvolupa continuen sent molt properes a la resolució de la punta, **Article E**).



**Fig. 3.2.** Primera (a) i última (b) imatge de corrent d'una seqüència de quatre escombrats mesurats en una mateixa àrea (2x1μm<sup>2</sup>) a una tensió creixent de 6.2 a 6.5V ( $t_{ox}=5.9$ nm). La taula mostra el corrent, la densitat i l'àrea promig de les zones amb més conducció de cadascun dels escombrats. Els resultats indiquen que la conductivitat i el nombre de spots febles augmenten a mesura que la degradació avança.

Una consideració experimental que cal tenir en compte a l'hora de determinar la resolució elèctrica és la influència de la punta. En el capítol 2 es va veure que la resolució amb la que s'obtenen imatges depèn fonamentalment de la seva geometria i, més concretament, del seu radi. Puntetes afilades i amb un radi molt petit (com ara les superpuntetes de diamant) permeten resoldre spots amb molt més detall que no pas puntetes amb un radi superior (com ara les de Co/Cr o les de Pt/Ir). Així doncs, mentre que amb superpuntetes de diamant s'han aconseguit resolucions elèctriques de ~100nm<sup>2</sup>, si es repeteix l'experiment anterior amb puntetes de Co/Cr i Pt/Ir, s'assoleixen resolucions típiques de l'ordre dels 300nm<sup>2</sup> (**Article H**). El mateix succeeix a l'hora de determinar l'àrea de degradació, obtenint-se valors de ~300nm<sup>2</sup> per a les superpuntetes (com s'ha vist abans) i ~600nm<sup>2</sup> per a les puntetes metàl·liques (**Article H**). En qualsevol cas, malgrat aquesta dependència de la resolució elèctrica i de  $S_0$  amb el tipus de punta utilitzada, es continua observant una lleugera propagació de la degradació. Aquests valors de  $S_0$  es tornaran a tenir en compte quan s'estudiï la propagació de la ruptura dielèctrica (secció 4.1.2).

Per tant, a partir d'aquests resultats es pot concloure que: (i) la resolució elèctrica del C-AFM és suficient per a resoldre àrees de l'ordre de l'àrea estimada per als spots de ruptura ( $\sim 100\text{nm}^2$  [Suñé 90]), (ii) l'àrea afectada per la degradació és quelcom superior a l'àrea dels spots febles en òxids verges, suggerint una lleugera propagació lateral de la degradació (tot i ésser molt propera a la resolució de la punta) i (iii) la resolució ve determinada en gran mesura per la punta utilitzada. Diferents tipus de sondes poden donar lloc a resolucions elèctriques diferents.

### 3.3. La conductivitat elèctrica d'un spot: el gruix elèctric.

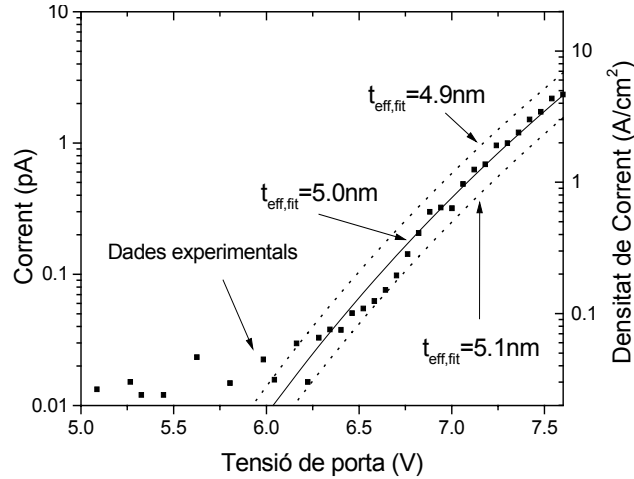
En la secció anterior s'ha demostrat, a partir de les imatges de corrent obtingudes a tensió constant, la capacitat del C-AFM de resoldre àrees extremadament petites (de l'ordre de l'àrea d'un spot de ruptura). Aquests escombrats però, només permeten avaluar la conductivitat de cadascun dels spots a una determinada tensió. A fi d'obtenir una informació elèctrica molt més detallada, els set-ups experimentals utilitzats en aquesta tesi permeten mesurar no només imatges de corrent, sinó també característiques corrent-tensió, I-V, o corrent-temps, I-t, d'spots individuals mitjançant el posicionament de la punta en una zona fixa i localitzada de l'òxid. Cal remarcar que aquests darrers tipus d'estressos han de tenir una durada relativament curta ( $\sim 1$  minut) (**Article E**) a fi d'evitar els problemes associats al desplaçament de la punta a causa de les derives tèrmiques dels piezoelèctrics de l'AFM. A més, en el cas del RVS, per tal d'eliminar el corrent de desplaçament ( $I_d$ ) que apareix sempre que una estructura capacitiva es sotmet a variacions temporals de la tensió, s'aplicarà una rampa amb pendent positiva o d'anada (*forward*) seguida d'una altra amb pendent negativa o de tornada (*backward*). Ambdues característiques permetran separar la component del corrent de desplaçament de la component túnel (que és la que permet avaluar la conductivitat de l'òxid) [Porti 00].

La Fig. 3.3 mostra una característica I-V típica (símbols) registrada amb C-AFM en un spot verge. La línia contínua correspon a la corba FN que millor ajusta les dades experimentals, demostrant que el SiO<sub>2</sub> a escala local es comporta de manera similar a les estructures MOS caracteritzades amb les tècniques convencionals. A fi de quantificar la conductivitat elèctrica d'un spot (i, per tant, la seva *robustesa* dielèctrica), les corbes I-V s'han ajustat a l'equació FN utilitzant un únic paràmetre d'ajust en el que s'ha inclòs tot allò que pot provocar una variació de la conductivitat. Aquest paràmetre, que d'ara endavant anomenarem gruix elèctric o gruix efectiu ( $t_{\text{eff}}$ ), permetrà avaluar i quantificar tant el grau d'homogeneïtat entre els diferents spots d'un òxid com l'evolució temporal de les propietats elèctriques d'un spot quan es sotmet a un estrès elèctric (**Article A**).

L'equació de la intensitat FN es pot escriure com [Fowler 28, Lenzinger 69, DiMaria 93]:

$$I \propto A_{\text{eff}} \frac{V_{\text{ox}}^2}{\Phi_{\text{ox}}^2} \exp\left(-A \frac{t_{\text{ox}}}{V_{\text{ox}}} \Phi^{3/2}\right) \quad (1)$$

on  $V_{\text{ox}}$  és la caiguda de tensió a l'òxid;  $A_{\text{eff}}$ , l'àrea efectiva d'emissió de corrent des de l'elèctrode on s'injecten els electrons;  $A$ , una constant que inclou la massa efectiva de l'electró a la banda de conducció (prendrem  $m_{\text{eff}}/m_0=0.5$  [DiMaria 93]) i  $\Phi$ , l'alçada de barrera. Es pot observar que, a una determinada  $V_{\text{ox}}$ , la intensitat de corrent  $i$ , per tant, la conductivitat de l'òxid, depèn bàsicament de dos paràmetres: el gruix de l'òxid,  $t_{\text{ox}}$  i l'alçada de barrera,  $\Phi$  (a més de  $A_{\text{eff}}$ , que es descriurà més endavant).



**Fig. 3.3.** Ajust d'una característica I-V (símbols) a la llei FN (línia contínua) en un òxid de 5.9nm de gruix. Les línies discontinües mostren que el gruix elèctric es pot ajustar amb una sensibilitat de ~0.1nm.

En un òxid sense cap tipus de defecte, trampa, ni càrrega atrapada que pugui provocar una alteració de  $\Phi$  a les interfícies, el corrent FN a una determinada tensió de porta depèn únicament de  $t_{ox}$ . Una variació del gruix de l'òxid provoca una variació de l'amplada de la barrera i, en conseqüència, del corrent que flueix per efecte túnel. La Fig. 3.4 (regió I) il·lustra esquemàticament el corrent que es mesuraria amb un C-AFM en un òxid amb aquestes característiques (lliure de defectes i amb un gruix variable): si  $t_{ox}$  disminueix, el corrent i, per tant, la conductivitat ( $\sigma$ ) augmenten. A la pràctica però, els òxids tenen defectes, trampes (profundes o intersticials) i càrregues atrapades al seu interior que fan que l'alçada de barrera no sigui homogènia. Aquestes variacions de  $\Phi$ , tal com es pot deduir de l'equació (1), també provoquen canvis en la intensitat de corrent i, per tant, en la conductivitat de l'òxid (Fig. 3.4, regió II).

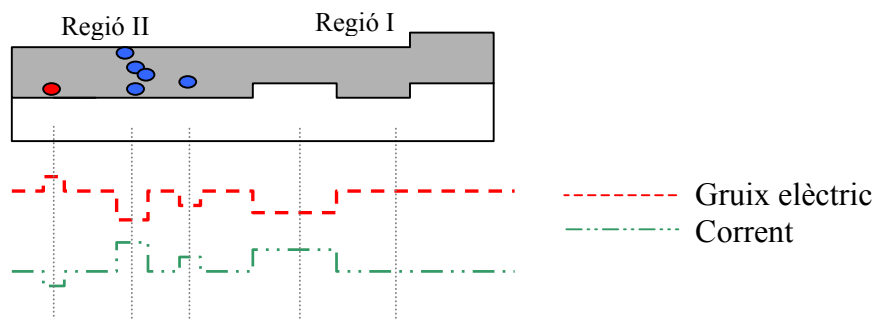
Per tant, ja sigui, o bé a causa d'una disminució del gruix, o bé a causa d'un augment del nombre de trampes (degudes a la degradació), es produeix un canvi de la conductivitat i, en conseqüència, una variació en les propietats aïllants de l'òxid. Aquesta capacitat aïllant és la que, d'ara endavant, es quantificarà amb el gruix elèctric o gruix efectiu ( $t_{eff}$ ). Mentre que  $t_{ox}$  només ens informa de la relació que hi ha entre la conductivitat i el gruix físic, el gruix efectiu inclou tots aquells paràmetres, tant topogràfics com elèctrics, que poden provocar variacions en la conductivitat d'un spot. Per tant, en endavant, les característiques I-V s'ajustaran a la corba FN utilitzant com a únic paràmetre el gruix elèctric, fixant el valor de  $\Phi$  a 3.15eV (valor nominal per a la interfície Si-SiO<sub>2</sub>) [Porti 00]. D'aquesta manera, qualsevol variació de  $\Phi$  es veurà reflectida en una variació de  $t_{eff}$  (doncs l'alçada de barrera s'ha fixat a un valor constant). Tenint en compte això, l'equació FN es pot escriure com (**Article B**):

$$I \propto A_{eff} \frac{V_{ox}^2}{t_{eff}^2} \exp\left(-B \frac{t_{eff}}{V_{ox}}\right) \quad (2)$$

essent B una constant.

L'últim paràmetre de l'equació FN que queda per fixar és  $A_{eff}$ . L'àrea efectiva d'emissió de corrent (paràmetre que no es pot incloure en  $t_{eff}$  ja que no manté cap relació amb la conductivitat de l'òxid) depèn de molts factors que, alhora, són difícils de controlar experimentalment, com ara el radi de la punta, la força de contacte punta-mostra [Olbrich

99c] i  $t_{ox}$ , entre d'altres. Aquests factors poden provocar variacions en  $A_{eff}$  de l'ordre del 100% i, per tant, poden repercutir de manera molt negativa a l'hora de fer l'ajust de  $t_{eff}$ . Malgrat això, en [Olbrich 99c], i a partir de la distribució lateral del corrent d'emissió FN, s'estima que per a òxids de 2.9, 4.2 i 5.9nm, l'àrea efectiva d'emissió és de 30, 40 i 50nm<sup>2</sup>, respectivament (quan s'utilitzen superpunts de diamant).

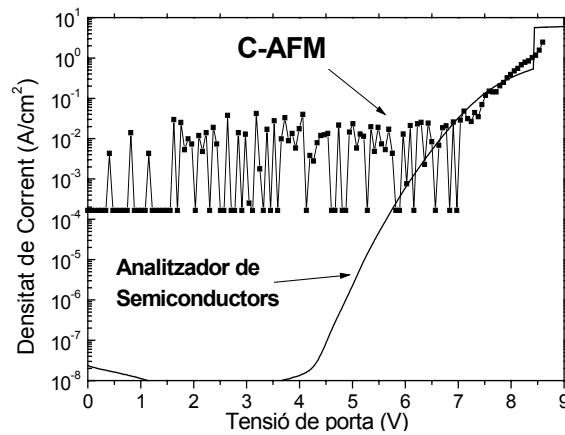


**Fig. 3.4.** Dependència del corrent mesurat per un C-AFM amb el gruix (regió I) i amb les propietats elèctriques (presència de trampes...) de l'òxid (regió II).

Tenint en compte totes aquestes consideracions, la característica I-V de la Fig. 3.3 s'ha ajustat a la llei FN i s'ha obtingut un valor del gruix elèctric de 5.0nm (línia contínua). Les línies discontinües corresponen a les corbes FN que s'obtidrien amb un gruix efectiu de 4.9nm i 5.1nm, respectivament, i determinen la sensibilitat amb la que es pot ajustar  $t_{eff}$ . Tot i la discrepància que es pot observar entre  $t_{eff}$  i  $t_{ox}$  (atribuïble a una sèrie de factors experimentals [Porti 00] i al fet que el gruix efectiu és sensible a factors elèctrics que no estan inclosos en  $t_{ox}$ ), l'ajust de les característiques I-V permet mesurar variacions relatives de  $t_{eff}$  de fins a  $\sim 0.1$ nm. Finalment, cal tenir en compte que quan s'aplica una seqüència de RVS en una zona fixa de l'òxid,  $t_{ox}$  roman constant, de manera que qualsevol variació de  $t_{eff}$  serà deguda a variacions de  $\Phi$ . Per tant,  $t_{eff}$  permetrà avaluar la degradació induïda en l'òxid amb una sensibilitat molt elevada.

Finalment, remarcar que, encara que els nivells de corrent mesurats amb C-AFM són extremadament petits ( $\sim$ pA), aquests corresponen a densitats de corrent molt elevades ( $\sim 10$ A/cm<sup>2</sup>, comparables a les densitats emprades en els tests convencionals) degut a les àrees extremadament petites que s'analitzen ( $\sim 100$ nm<sup>2</sup>). Per tant, els set-ups utilitzats permeten injectar densitats de corrent (J) prou altes com per a degradar i trencar l'òxid que es vol analitzar (Fig. 3.5). Pel que fa referència al nivell mínim de corrent que es pot mesurar (soroll de  $\sim 30$ fA), aquest correspon a una densitat de corrent de  $\sim 0.1$ A/cm<sup>2</sup> (Fig. 3.5). Això implica que els tests microscòpics realitzats amb C-AFM només permetran avaluar el comportament de l'òxid a camps alts, doncs el corrent a camps baixos quedarà emmascarat pel soroll del set-up.

Com a conclusió, en aquesta secció s'ha demostrat que els corrents injectats amb C-AFM, tot i ser molt petits, corresponen a densitats de corrent prou elevades com per a permetre l'aplicació d'estressos elèctrics en àrees de l'ordre dels 100nm<sup>2</sup>. A mesura que la degradació (induïda per les condicions d'estrés) avança, les propietats dielèctriques de l'òxid i, per tant, la seva conductivitat es modificaran. Aquesta variació de la conductivitat podrà ser avaluada utilitzant el gruix elèctric com a paràmetre (amb una sensibilitat de 0.1nm). Finalment, s'ha descrit alguna de les limitacions d'aquesta tècnica, com ara la impossibilitat de realitzar (i) tests molt llargs en el temps degut a les derives tèrmiques i (ii), mesures de la conducció de l'òxid a camps baixos.



**Fig. 3.5.** Característiques J-V mesurades microscòpicament (amb C-AFM) i macroscòpicament (amb l'analitzador de paràmetres de semiconductors). El C-AFM, tot i permetre injectar densitats de corrent prou elevades com per a provocar la ruptura dielèctrica, no permet avaluar la conducció a camps baixos degut al nivell soroll.

### 3.4. Conducció de pre-ruptura.

Un cop demostrada la capacitat del C-AFM a l'hora d'estressar i avaluar la degradació induïda en àrees de dimensions nanomètriques, en aquesta secció s'estudiarà la conducció de pre-ruptura quan un òxid es sotmet a diferents tests elèctrics: seqüències de rampes de tensió, estressos a tensió constant i un test elèctric alternatiu que permet emular un estrès a tensió constant a partir d'una seqüència de característiques I-V [Degraeve 01b]. De cadascun d'aquests tests s'avaluaran els seus avantatges així com els seus inconvenients quan es realitzen experiments amb C-AFM.

#### 3.4.1. Seqüències de rampes de tensió.

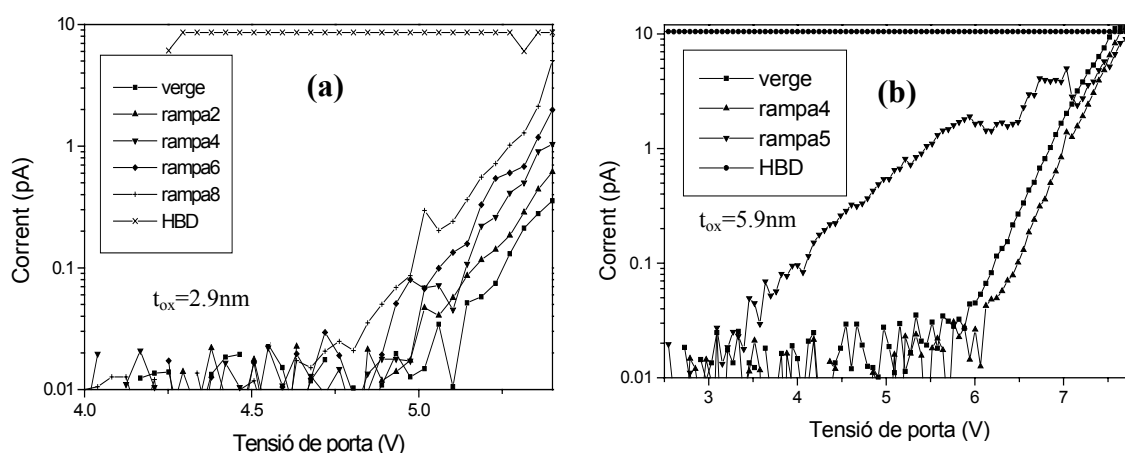
En aquesta secció, els efectes de la degradació s'avaluaran quan l'òxid es sotmet a una seqüència de rampes de tensió. A l'igual que en els tests macroscòpics, aquestes rampes tenen una doble finalitat: d'una banda, sotmetre l'òxid a un estrès elèctric, doncs permeten aplicar tensions prou altes com per a degradar l'estructura en temps relativament curts (evitant així problemes associats a les derives tèrmiques) i, de l'altra, avaluar el seu efecte a la conducció elèctrica mitjançant l'ajust de les característiques I-V a la llei FN i determinant el gruix elèctric com a paràmetre de degradació.

Un dels fenòmens observats en aplicar una seqüència de rampes de tensió sobre un spot és el desplaçament lateral i progressiu de les característiques I-V cap a camps superiors o inferiors, depenent del gruix de l'òxid. Així, per exemple, en l'òxid de 2.9nm, a mesura que el nombre de rampes augmenta, les corbes I-V es desplacen cap a camps més baixos (Fig. 3.6.a), és a dir, donada una determinada tensió de porta, el corrent augmenta de manera progressiva ( $t_{\text{eff}}$  decreix) (**Article A**). En canvi, en l'òxid de 5.9nm s'observa el fenomen contrari (**Article A**):  $t_{\text{eff}}$  augmenta a mesura que l'estrès avança i, per tant, el corrent disminueix progressivament (Fig. 3.6.b). Finalment, en ambdós casos, l'òxid es trenca i el corrent assoleix el límit de 10pA imposat pel set-up.

Aquesta fenomenologia suggereix que els desplaçaments laterals de les característiques I-V estan relacionats amb el procés de degradació induït en l'òxid i, per tant, amb la generació de trampes. Així, per exemple, el desplaçament de les corbes I-V a camps



baixos en els òxids de 2.9nm es podria relacionar amb el corrent de fuites (SILC) observat en tests macroscòpics en òxids amb un gruix inferior als 6-7nm. L'origen d'aquest corrent s'ha associat a la generació de trampes a l'interior de l'òxid a causa de l'estrès elèctric [Olivo 88]. Aquestes trampes, un cop creades, contribueixen, per efecte túnel assistit, al corrent total amb un corrent addicional que es superposa a la corba FN i que fa que la intensitat mesurada sigui lleugerament superior a la que es registraria en un òxid verge (sense defectes). A mesura que la degradació avança, el nombre de trampes augmenta i, per tant, el corrent de fuites també, tal com s'observa experimentalment en els estudis macroscòpics [DiMaria 95]. Ara bé, aquest corrent (SILC) és de tan baix nivell, que macroscòpicament només es pot registrar a camps baixos (doncs, a camps alts, es veu emmascarat pel corrent FN que flueix a través de tota l'estructura). Amb C-AFM però, succeeix el contrari. A camps baixos, aquest corrent de fuites no es pot registrar a causa del l'alt nivell de soroll del nostre set-up. En canvi, a camps alts, com que només es mesura el corrent que flueix a través d'un únic spot, la SILC es pot detectar fins i tot en el règim de conducció FN. Observacions similars realitzades amb STM [Watanabe 98] corroboren aquesta hipòtesi, on es demostra que en àrees prèviament degradades amb la punta de l'STM és possible observar spots elèctricament més febles (amb una conductivitat superior) degut als defectes generats en el seu interior a causa de l'estrès elèctric. Aquest augment de la conductivitat (provocat per la degradació) correspondria al mateix fenomen observat en els nostres experiments amb C-AFM.



**Fig. 3.6.** Característiques I-V mesurades durant una seqüència de rampes de tensió aplicada a un òxid de (a) 2.9nm i (b) 5.9nm de gruix fins que es produeix la ruptura dielèctrica. A mesura que la degradació avança, es pot observar (a) un augment o (b) una disminució progressiva del corrent associat, respectivament, a l'aparició de mecanismes d'efecte túnel assistit per trampes creades durant l'estrès elèctric (SILC) i a l'atrapament de càrregues en les trampes generades en el procés de degradació.

En òxids amb un gruix superior als 6-7nm (aquest seria aproximadament el límit en què els electrons poden quedar atrapats en les trampes generades per l'estrès) s'observa que, per a una determinada tensió de porta, el corrent disminueix de manera progressiva a mesura que la degradació avança. En aquest cas, les trampes creades durant la degradació són ocupades per electrons que no poden escapar per efecte túnel amb tanta facilitat com en òxids prims. Aquesta acumulació de càrregues negatives a l'interior de l'òxid (que augmenta amb el nombre de trampes creades a causa de l'estrès elèctric), provoca una disminució progressiva del camp elèctric en el càtode (interfície d'injecció dels electrons) i, per tant, del corrent injectat. El corrent va disminuint fins que, assolida una certa densitat de defectes, s'obren canals de conducció que donen lloc a la ruptura de l'òxid. En aquest cas, tot i que l'efecte sobre les característiques I-V és contrari a l'observat en els òxids de 2.9nm, el desplaçament de les corbes I-V a camps alts també és una conseqüència i una manifestació clara de que

l'òxid s'està degradant. Aquesta fenomenologia, a l'igual que en el cas anterior, no només s'ha observat en tests macroscòpics [Dumin 94, Nafria 96], sinó que també hi ha estudis a escala microscòpica (amb STM a l'ultra-alt buit) que mostren un comportament similar al registrat amb el nostre C-AFM [Watanabe 00].

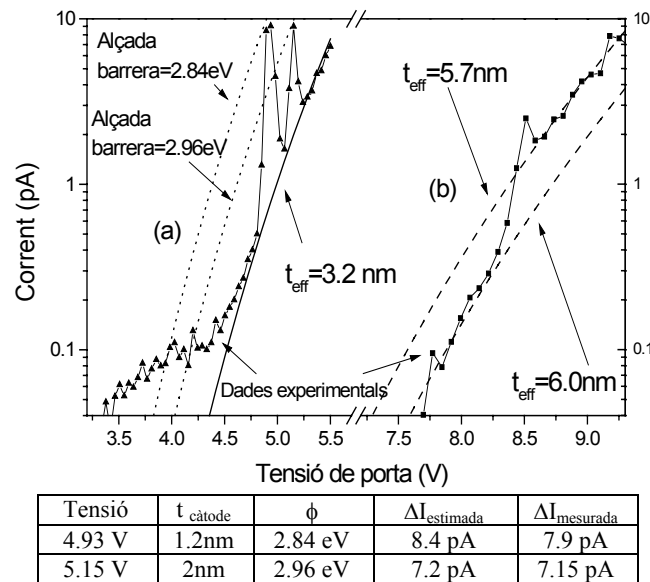
Els resultats presentats fins ara mostren que, a escala nanomètrica, l'òxid de porta es comporta de manera similar a les estructures de test analitzades amb les tècniques estàndard de caracterització elèctrica i, per tant, validen la capacitat del C-AFM a l'hora de caracteritzar la dinàmica de degradació d'spots individuals de ruptura. Per aquest motiu, aquesta tesi pretén anar més enllà i, aprofitant el caràcter extremadament local d'aquesta tècnica, proposem analitzar les fluctuacions de corrent de pre-ruptura (associades a la degradació i conegudes també amb el nom de soroll de pre-ruptura) quan s'estudien àrees tan petites com aquelles en les que té lloc la generació de defectes.

Tot i que el soroll de pre-ruptura ja s'havia observat amb anterioritat en estructures MOS convencionals [Farmer 89, Ralls 84, Welland 86, Koch 87, Crupi 00, Neri 87], en [Ralls 84] es va suggerir que, en disminuir l'àrea activa del dispositiu, el nombre de defectes analitzats es redueix. Això permetria realitzar un estudi més acurat de les fluctuacions de corrent que s'observen abans de la ruptura (i que s'han associat a l'atrapament/alliberació d'electrons en trampes que es troben a l'interior de l'òxid [Farmer 89, Ralls 84, Crupi 00]). Quan s'avaluen àrees actives grans ( $10^{-8}$ - $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>), segons quines siguin les condicions d'estrés, poden haver-hi una gran quantitat de defectes activats simultàniament amb un ampli rang de constants de temps. Quan això succeeix, el soroll té un comportament freqüencial que correspon al soroll 1/f i no pas al comportament Lorentzià de defectes individuals, impedit d'aquesta manera fer una anàlisi detallada de la dinàmica de degradació. D'altra banda, en avaluar àrees grans, aquestes fluctuacions de corrent poden quedar emmascarades pel corrent que flueix a través de la totalitat de l'estructura MOS. Tot això apunta a la idoneïtat de les tècniques SPM (i, en particular, del C-AFM) a fi de realitzar aquest tipus d'anàlisi a escala nanomètrica. En concret, en [Welland 86, Koch 87] es va demostrar la capacitat de l'STM per a detectar fluctuacions d'aquest tipus en òxids verges. En aquesta tesi, a diferència d'aquests dos treballs, les fluctuacions de corrent de pre-ruptura s'analitzaran amb C-AFM i en òxids sotmesos a un estrés elèctric.

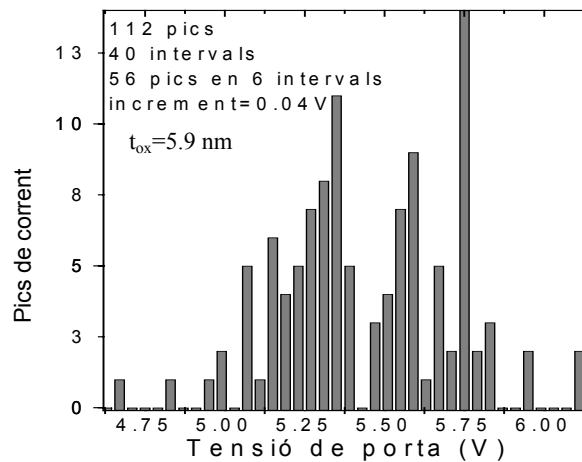
A més de la fenomenologia típicament observada quan un òxid es sotmet a un estrés elèctric (SILC i atrapament de càrrega en els òxids de 2.9 i 5.9nm, respectivament), amb C-AFM també s'han registrat, abans de la ruptura, canvis sobtats i transitoris en la conductivitat elèctrica de l'spot, mesurats com a pics de corrent superposats a la característica FN (**Article C**). Com a exemple, la Fig. 3.7.a mostra dos d'aquests pics detectats en aplicar un RVS en un òxid de 2.9nm. En alguns casos, després de registrar-se aquests canvis transitoris de corrent, s'han observat commutacions o *switchings* d'un estat a un altre de conductivitat molt estable i ben definida. La Fig. 3.7.b mostra un exemple on s'observa un *switching* entre dos estats de conductivitat diferent, cadascun d'ells definit pel gruix elèctric de la corba FN (línies discontinües) que millor ajusta les dades experimentals (6.0 i 5.7nm, respectivament). Malgrat que, en aquest cas, la commutació s'ha produït després d'haver-se observat un pic de corrent, també s'han registrat *switchings* sense que hagin estat desencadenats per alguna d'aquestes fluctuacions transitòries de la conductivitat.

Tot i l'aleatorietat associada al moment en què apareixen les fluctuacions de pre-ruptura, s'ha observat que la seva probabilitat d'aparició augmenta amb l'estrés elèctric aplicat (i, per tant, amb la degradació induïda en l'òxid) i que, generalment, la ruptura

dielèctrica es desencadena poc després de la seva observació. L'anàlisi d'un gran nombre de característiques I-V també ha demostrat que les tensions on es produeixen aquestes fluctuacions tampoc són del tot aleatòries, doncs tenen tendència a agrupar-se al voltant d'uns determinats valors de V<sub>G</sub>. La Fig. 3.8 correspon a un histograma de la distribució de tensions de 112 pics mesurats en un òxid de 5.9nm. Es pot observar que el 50% de les fluctuacions s'agrupen en només 6 dels 40 intervals de la distribució. Alhora, les ruptures provocades per l'estrés elèctric també s'han concentrat majoritàriament en les mateixes tensions on s'han registrat les fluctuacions de conductivitat.



**Fig. 3.7.** (a) Fluctuacions transítories de conductivitat mesurades en un òxid de 2.9nm. (b) *Switching* entre dos estats de conductivitat diferent (t<sub>eff</sub>=6.0 i 5.7nm). La taula mostra l'alçada de barrera estimada i el corresponent increment de corrent esperat per a l'òxid de 2.9nm quan es desocupa una trampa situada a 1.2 i 2nm del càtode (a 4.93 i 5.15V respectivament). Els valors obtinguts són similars a la magnitud dels pics de (a). En (a), els ajustos en línies discontinúes corresponen al comportament FN quan φ=2.84 i 2.96eV (t<sub>eff</sub>=3.2nm, línia contínua).



**Fig. 3.8.** Histograma de la distribució de tensions corresponent a 112 pics de corrent mesurats en un òxid de 5.9nm. Un 50% dels pics estan concentrats en 6 del 40 intervals de tensió.

Aquests resultats suggereixen que la fenomenologia de pre-ruptura observada amb C-AFM està relacionada amb el procés de degradació (generació de defectes) i, més concretament, amb l'atrapament/desatrapament d'electrons en les trampes creades durant l'estrés. Això explicaria la relació que hi ha entre la probabilitat d'aparició de les fluctuacions i la degradació induïda en l'òxid: quant més gran és el grau de degradació, més gran és la densitat de defectes i, per tant, la probabilitat d'observar-ne la seva ocupació/desocupació. Finalment, un cop s'assoleix una certa densitat crítica (moment en què les fluctuacions s'observen amb molta més freqüència), l'spot es trenca i perd les seves propietats dielèctriques.

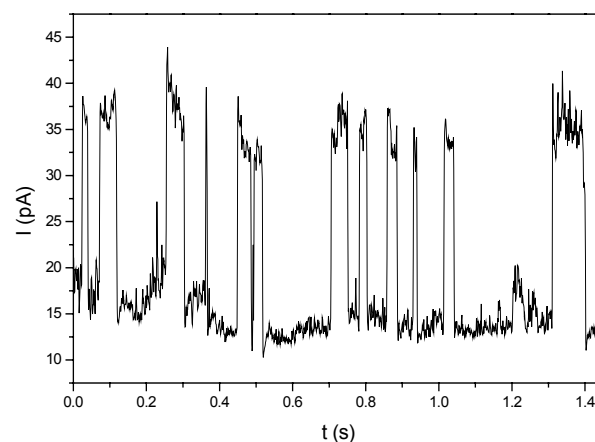
Un altre aspecte que permet associar la fenomenologia de pre-ruptura amb l'atrapament/desatrapament d'electrons en les trampes generades durant l'estrés és l'amplitud de les fluctuacions de corrent (**Article C**). Quan un electró ocupa/desocupa un defecte, es produeix una variació del camp elèctric a l'interior de l'òxid (i, per tant, de  $\phi$ , o de la seva conductivitat) que es manifesta en forma de variació de la intensitat que flueix a través de l'estructura. Estimacions electrostàtiques han permès determinar quina seria la variació que experimentaria el corrent quan un electró s'atrapa/desatrapa a l'interior de l'òxid. Concretament, s'ha estimat el potencial coulombià que aquesta càrrega crearia en el càtode quan ocupa/desocupa una trampa situada a una distància  $d$  de la interfície des d'on s'injecten els electrons. Aquest potencial coulombià, addicional a la barrera de potencial de l'estructura MOS, provocarà una variació de l'alçada de barrera en la interfície d'injecció que es manifestarà en forma de variacions de la intensitat de corrent. Com a exemple, es consideraran els dos pics de corrent de la Fig. 3.7.a. Un ajust de la característica I-V a l'equació FN mostra que l'spot analitzat té un  $t_{\text{eff}}=3.2\text{nm}$  (considerant una alçada de barrera de 3.15eV). Ara bé, tal com es pot veure a la taula adjunta a la figura, quan un electró es desatrapa d'un defecte situat a una distància de 1.2nm (per a una tensió de porta de 4.93V) i 2nm (per a una tensió de porta de 5.15V) del càtode, l'alçada de barrera disminueix de 3.15 a 2.84 i 2.96eV, respectivament. La Fig. 3.7.a mostra (en línies discontinües) les característiques I-V que s'esperarien per a un òxid amb aquestes alçades de barrera (mantenint el gruix elèctric de 3.2nm). La coincidència dels valors de corrent estimats electrostàticament amb l'amplitud dels pics mesurats experimentalment (a les tensions on aquests apareixen, veure taula de la Fig. 3.7) validen la hipòtesi que relaciona les fluctuacions de pre-ruptura amb l'ocupació/desocupació de les trampes generades durant l'estrés.

Una altra estimació que permet corroborar aquesta hipòtesi consisteix en comparar l'energia que cal injectar per a detectar un fluctuació de conductivitat amb l'energia promig necessària per a crear un defecte (**Article E**). Alguns models de degradació [Suñé 89] consideren que (i) la ruptura final de l'òxid es desencadena quan el nombre de defectes generats assoleix una certa densitat crítica ( $N_{\text{bd}}$ ) i (ii) només una petita fracció de l'energia dissipada en l'òxid és responsable de la generació d'aquests defectes. Això permet introduir el concepte d'*eficiència en la generació de defectes*, definida com el nombre de trampes que es generen per unitat d'energia dissipada i, estimada per alguns autors en  $\sim 10^{-8}\text{eV}^{-1}$  [Suñé 89]. Si s'assumeix que cadascuna de les fluctuacions de pre-ruptura mesurades amb C-AFM està associada a l'atrapament/desatrapament d'un electró en un dels defectes creats, l'*eficiència en la generació de defectes* es pot estimar dividint el nombre de fluctuacions observades entre l'energia total dissipada durant la seqüència d'estrés. Per a òxids de 5.9nm, s'ha obtingut un valor de  $2 \times 10^{-8}\text{eV}^{-1}$ , similar als  $6.6 \times 10^{-8}\text{eV}^{-1}$  estimats en [Suñé 89] en estructures MOS amb un òxid de 6.3nm de gruix. Aquesta estimació, del mateix ordre de magnitud que els resultats obtinguts a partir de tests macroscòpics (malgrat les simplificacions utilitzades i la utilització de mostres i condicions d'estrés diferents) apunta, una vegada més, a la relació establerta

entre les fluctuacions de corrent i les trampes generades per efecte de l'estrés elèctric. Finalment, i partint d'aquesta hipòtesi, la distribució de les fluctuacions al voltant d'unes determinades tensions de porta es pot explicar tenint en compte que només aquelles tensions que afavoreixen el corrent túnel a través dels defectes generats durant l'estrés són les que presenten una probabilitat més alta de registrar les fluctuacions de conductivitat. Aquesta dependència amb la tensió (i d'altres paràmetres com ara la temperatura) ja havia estat observada amb anterioritat en tests de caracterització estàndard [Kirton 89].

### 3.4.2. Estressos a tensió constant.

Fins ara, el test elèctric utilitzat a fi d'avaluar la conducció de pre-ruptura ha consistit en aplicar rampes de tensió en una zona fixa de l'òxid i analitzar els seus efectes utilitzant el gruix elèctric com a paràmetre de degradació. Per tal de poder dur a terme una anàlisi freqüencial i/o temporal de les fluctuacions de pre-ruptura, la conducció pre-BD també s'ha analitzat mitjançant l'aplicació d'estressos a tensió constant (CVS) i d'un test elèctric alternatiu proposat en [Degraeve 01b]. Ambdós permeten obtenir la característica I-t a una determinada tensió i, per tant, analitzar la dinàmica de pre-ruptura en funció de la variable temporal. La Fig. 3.9 mostra la part final d'un CVS (6V) aplicat a un spot d'un òxid de 5.9nm de gruix. Es poden observar transicions entre dos estats de conductivitat molt ben definits (anomenades també RTS, de l'anglès *Random Telegraph Signal*) amb una amplitud de ~20pA (**Article K**). La característica I-V mesurada després del CVS (Fig. 3.10) mostra que l'òxid no ha patit la ruptura dielèctrica i, per tant, que les commutacions observades corresponen a fluctuacions de pre-ruptura.

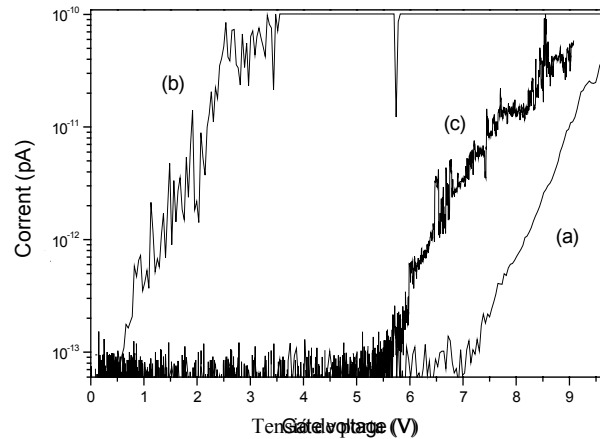


**Fig. 3.9.** Part final de l'evolució temporal del corrent mesurada amb C-AFM en un òxid de 5.9nm durant un CVS (6V). S'observa un RTS entre dos nivells de diferent conductivitat amb una amplitud de ~20pA.

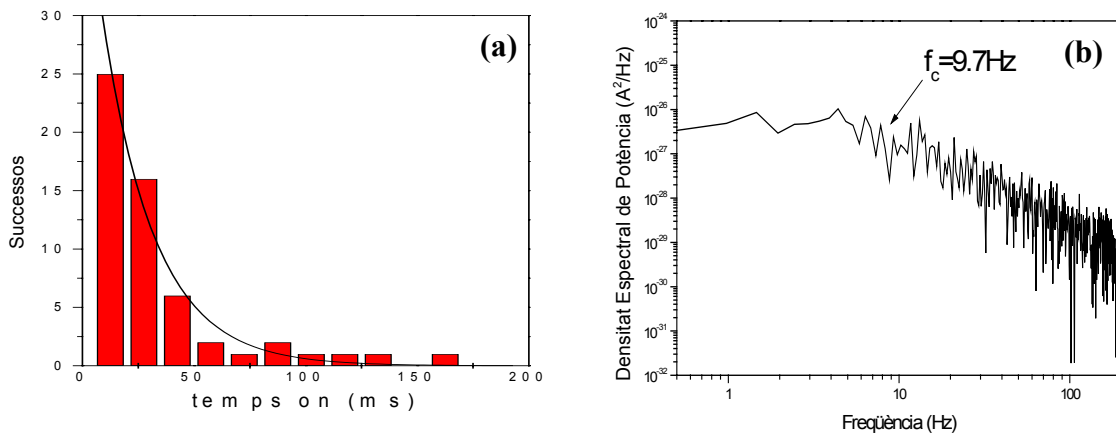
Una anàlisi temporal dels *switchings* registrats a la Fig. 3.9 mostra que els intervals de temps en els quals la conductivitat és alta/baixa ( $\tau_{ON}/\tau_{OFF}$ ) segueixen una distribució exponencial amb unes constants de temps que prenen els valors (Fig. 3.11.a):

$$\tau_{ON}=32.8\text{ms}$$

$$\tau_{OFF}=45.4\text{ms}$$



**Fig. 3.10.** Característiques I-V típiques obtingudes (a) en un òxid verge (5.9nm) i (b) després de la ruptura. (c) es va mesurar després del CVS de la Fig. 3.9.

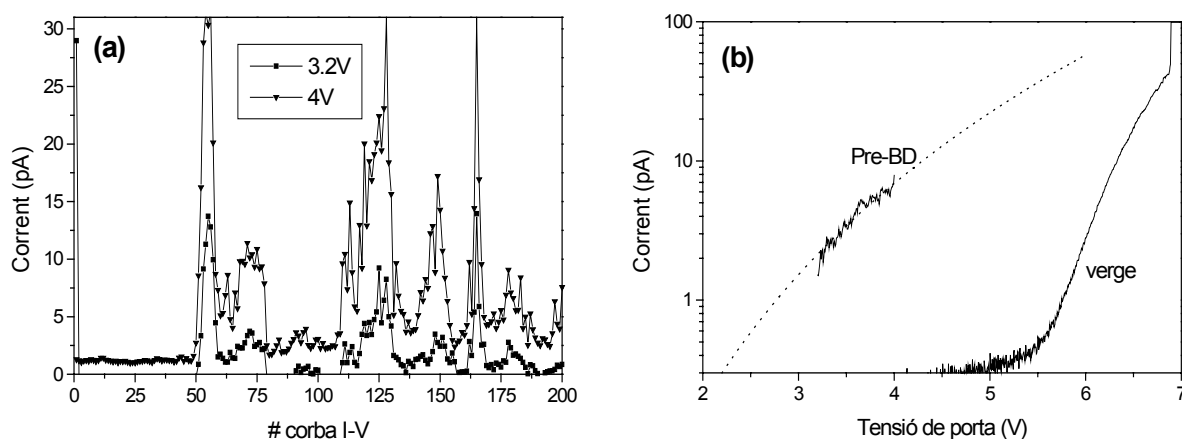


**Fig. 3.11.** (a) Distribució i ajust de  $\tau_{ON}$  i (b) densitat espectral de potència de l'RTS de la Fig. 3.9. En (b) es pot observar un comportament Lorentzià amb una freqüència de tall de 9.7Hz.

D'altra banda, una anàlisi freqüencial (Fig. 3.11.b) mostra que la densitat espectral de potència (PSD, de l'anglès *Power Spectral Density*) té un comportament Lorentzià amb una freqüència de tall de  $f_c \sim 10\text{Hz}$ . La compatibilitat d'aquests resultats amb els presentats en [Crupi 00] (on es considera que l'RTS correspon a fluctuacions de conductivitat degut a l'atrapament/desatrapament d'electrons en les trapes creades durant l'estrés elèctric), validen encara més la hipòtesi proposada en aquesta tesi segons la qual la fenomenologia de pre-ruptura observada amb C-AFM correspon al soroll de pre-ruptura que precedeix la ruptura dielèctrica [Crupi 00].

Els estressos a tensió constant però, malgrat oferir la possibilitat de realitzar una anàlisi temporal de la dinàmica de transicions, tenen com a limitació el fet que només permeten avaluar la conducció de pre-ruptura a una determinada tensió. Per a solucionar aquest inconvenient i poder analitzar les transicions a diferents tensions de porta, en aquesta tesi s'ha utilitzat la metodologia proposada per Degraeve [Degraeve 01b] traslladada al C-AFM, la qual permet combinar els avantatges de les seqüències de RVS i dels CVS (**Article K**). Aquest test consisteix en aplicar seqüències d'un gran nombre de rampes de tensió de curta durada (a fi d'assolir una bona resolució temporal i evitar els problemes associats a les derives tèrmiques) de manera que, utilitzant el número de RVS com a eix temporal (en unitats

arbitràries), es pot reconstruir la característica I-t per a cadascuna de les tensions registrades en les corbes I-V. Com a exemple, la Fig. 3.12.a mostra l'evolució temporal del corrent d'un spot en funció del nombre de rampes aplicades (d'un total de 200, des de 3.2 a 4V) per a dues tensions de porta diferents. Després d'una etapa inicial en la que només es registra el soroll del set-up (doncs el corrent és tan petit que es troba per sota dels  $\sim 600$ fA), apareixen una sèrie de fluctuacions de corrent d'amplituds similars a les registrades a la Fig. 3.9. Un avantatge molt important d'aquest test és que permet recuperar la característica I-V de l'spot quan es troba en la part alta/baixa de qualsevol d'aquestes fluctuacions gràcies a la curta durada de cadascuna de les rampes de tensió (idealment de l'ordre de  $\tau_{ON}$  i  $\tau_{OFF}$ ). La Fig. 3.12.b mostra la característica I-V corresponent al RVS número 74 (corba *pre-BD*). Es pot observar que, a diferència de la corba *verge* (que correspon a una característica típica d'un òxid verge del mateix gruix), l'spot estressat presenta una conductivitat més elevada. Tot i que pugui semblar que la corba I-V correspon a un fenomen de ruptura suau, un ajust a la llei potencial esperada per la dependència en tensió d'aquest mode de ruptura dóna lloc a paràmetres que són incompatibles amb els valors trobats en [Suñé 00]. Aquest resultat doncs, confirma (i) que les fluctuacions de la Fig. 3.12.a corresponen al soroll de pre-ruptura i (ii) que, utilitzant aquesta metodologia, és possible reproduir la corba I-V d'un spot de pre-ruptura (**Article K**).



**Fig. 3.12.** (a) Evolució del corrent a 3.2 i 4V obtinguda en aplicar 200 RVS en un òxid de 4.2nm mitjançant la metodologia proposada en [Degraeve 01b]. (b) Corba I-V número 74 del test mostrat en (a) (*pre-BD*). El nivell de conducció és més alt que no pas en un òxid verge (*verge*), suggerint que correspon a la característica I-V en una de les fluctuacions registrades en l'etapa de pre-ruptura.

Arribats a aquest punt, cal destacar la importància que el soroll de pre-ruptura pot tenir en el camp de les memòries flash. El continu escalat de les dimensions verticals de l'òxid ha donat lloc a l'aparició de seriosos problemes de fiabilitat en aquest tipus de dispositius. Els alts camps elèctrics que s'han d'aplicar per a borrar la informació emmagatzemada en aquestes memòries degraden l'òxid fins a tal punt que apareixen corrents de fuites que alteren la seva funcionalitat fins a provocar-ne la seva fallada. És en aquest sentit que, un estudi acurat d'aquests corrents de fuga (SILC i ALC, de l'anglès *anomalous leakage current*) i dels seus mecanismes de conducció, poden aportar informació rellevant per tal de millorar-ne la seva fiabilitat. Treballs recents han suggerit que l'ALC de les memòries flash té per origen el corrent túnel assistit per dues trampes generades durant l'estrés [Modelli 01, Okada 01]. D'altra banda, en [Degraeve 01b] s'ha proposat un model que unifica la SILC amb el soroll de pre-ruptura. Concretament, es suggereix que el corrent de fuites associat a ambdós fenòmens correspon, respectivament, a fenòmens túnel assistits per una o dues trampes, respectivament. Si això és així, aquests treballs estableixen una relació directa entre l'ALC de

les memòries flash i el soroll de pre-ruptura observat en els òxids de porta [Okada 01, Degraeve 01c]. En aquests treballs però, l'ALC s'ha analitzat a partir de característiques I-V obtingudes de manera indirecta en memòries flash [Modelli 01] i en transistors [Okada 01], mentre que, en els resultats presentats en aquesta tesi, les corbes I-V s'han obtingut experimentalment de manera directa amb C-AFM. Si es comparen les característiques I-V de pre-ruptura obtingudes a escala local (Fig. 3.10 i 3.12.b) amb les mesurades en [Modelli 01, Okada 01], s'observa que mostren un comportament similar (llevat dels valors absoluts del corrent, fàcilment justificables variant la distància que hi ha entre trampes [Degraeve 01b]), el que demostra que tant el soroll de pre-ruptura com l'ALC poden tenir, tal com s'ha suggerit, el mateix origen.

Per tant, i com a conclusió, en aquesta secció s'han utilitzat diferents tests elèctrics (RVS, CVS i la metodologia proposada en [Degraeve 01b]) a fi d'avaluar la fenomenologia de pre-ruptura. Els resultats demostren (i) la capacitat de la tècnica C-AFM d'analitzar RTS aïllats i, per tant, d'obtenir una informació més detallada de la dinàmica de degradació gràcies al seu caràcter extremadament local, (ii) que les fluctuacions de pre-ruptura registrades amb C-AFM corresponen a la manifestació microscòpica del soroll de pre-ruptura ja observat en estructures MOS convencionals [Crupi 00, Farmer 89, Ralls 84] i que s'ha atribuït a la captura/emissió de càrregues en trampes generades durant l'estrès i (iii), que la capacitat del C-AFM d'avaluar àrees d'escala nanomètrica ha permès obtenir de manera directa la característica I-V d'un spot de pre-ruptura. Això obre una via alternativa per a estudiar amb més detall l'ALC, responsable en última instància de la fallada de les memòries flash.

Finalment, afegir que, tot i els avantatges que la tècnica C-AFM ofereix a l'hora d'avaluar la conducció de pre-ruptura, també presenta un inconvenient important que cal tenir en compte: les derives tèrmiques dels piezoelèctrics i l'alt nivell de soroll del C-AFM fan que, sigui quin sigui el tipus de test utilitzat, calgui estressar i observar el soroll de pre-ruptura a camps alts (tensions altes), de manera que la durada de l'etapa de pre-ruptura és molt més curta que no pas quan s'avalua a camps baixos. A més, quan les fluctuacions de pre-ruptura són *visibles* amb C-AFM, la degradació es troba en una etapa força avançada. Això fa que ràpidament (en pocs segons) es desencadeni la ruptura dielèctrica, dificultant l'observació de la fenomenologia associada a la etapa de la degradació de l'òxid.