

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Físico-química do hidrogênio em óxidos e silicatos de háfnio
para aplicação como dielétrico de porta

Carlos Eduardo Driemeier

Tese elaborada sob orientação do Prof.
Dr. Israel J. R. Baumvol, apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS como requisito
final à obtenção do título de Doutor em Física.

PORTO ALEGRE

2008

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a minha namorada Vivi por toda sua compreensão, particularmente durante o Estágio de Doutorado nos Estados Unidos e durante os esforços para a redação desta Tese.

Agradeço também aos meus colegas de longa data Gabriel, Miotti, Pee Wee, Karen e Elisa, aos Professores Claudião, Cristiano e Fernanda e aos colegas mais recentes Silma e Leonardinho. A convivência com vocês tornou o trabalho não apenas mais profícuo, mas também mais agradável e amigável. À Fernanda, em particular, agradeço pela revisão minuciosa desta Tese.

Agradeço aos técnicos que viabilizaram este trabalho: Miro, Borba, Peco, Agostinho e Manoel, do Laboratório de Implantação Iônica, Paulinho e Gervaldo da oficina mecânica, César da oficina de vidros e João da eletrônica. Agradeço aos colaboradores Evgeni Gusev (IBM), Jim Chambers (Texas Instruments), Luigi Colombo (Texas Instruments) e Leonardo Fonseca (Wernher von Braun), sem os quais este trabalho não seria o que é.

Agradeço ao Professor Robert Wallace da Universidade do Texas em Dallas, por ter me possibilitado um enriquecedor Estágio de Doutorado. Também agradeço a sua equipe, Professores Moon Kim, Jiyong Kim, Bruce Gnade e Alberto Herrera, Pós-doc Servando, alunos Prasanna, Miles, Bongki, Tao, Carlo e Cha e técnicos Billy, Tommy, Rebecca, Arnold e Keith, pela acolhida e ajuda.

Agradeço ao CNPq, pela bolsa de Doutorado no Brasil, e à CAPES, pela bolsa de Estágio de Doutorado nos Estados Unidos.

Por fim, agradeço ao meu Orientador, Prof. Israel, pela sensibilidade, franqueza, incentivo, amizade e, não menos importante, pelos livros emprestados.

“Quanta idiotice!”

Millôr Fernandes

Resumo

Após quatro décadas de sucesso do SiO_2 (e SiO_xN_y), as novas gerações de Transistores de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor utilizarão dielétricos de porta de materiais alternativos, dentre os quais se destacam o óxido (HfO_2) e os silicatos de háfnio (HfSi_xO_y). Para implementar esses novos dielétricos, é crucial controlar seus defeitos, em particular aqueles relacionados a hidrogênio, que é um elemento químico onipresente e que influencia as características elétricas dos transistores. Nesse contexto, esta Tese investiga a físico-química do hidrogênio em filmes de HfO_2 e HfSi_xO_y (2,5–73 nm) depositados sobre silício. Tratamentos térmicos, substituição isotópica, Análise por Reação Nuclear e Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X são algumas das técnicas que foram utilizadas. Observou-se que as superfícies dos filmes de HfO_2 são particularmente reativas, incorporando H com tratamentos em H_2 a 400–600 °C e formando hidroxilas de superfície por exposição a vapor de água à temperatura ambiente. Além disso, no volume dos filmes de HfO_2 e HfSi_xO_y foram detectados 10^{21} – 10^{22} H cm^{-3} (comparados a 10^{18} – 10^{19} H cm^{-3} no volume de SiO_2 crescido sobre Si) cujas origens são os precursores metalorgânicos das deposições por vapor químico, H residual da deposição por *sputtering* ou absorção de vapor de água. Pelo menos parte desse H no volume do HfO_2 e do HfSi_xO_y foi atribuída a hidroxilas, que são parcialmente removidas com tratamento em H_2 a 500–600 °C. No caso particular das interações com vapor de água, observou-se que espécies derivadas da água difundem através do HfO_2 a temperatura ambiente. Absorção de água no volume dos filmes só foi observada para HfO_2 com regiões amorfas ou para HfO_2 cristalizado do qual O fora previamente removido. Além disso, em filmes de HfSi_xO_y , foi estabelecida uma relação entre incorporação de H e pré-existência de deficiência de O. Essa relação também foi explorada por cálculos de primeiros princípios, os quais mostraram que vacâncias de O em HfSi_xO_y capturam átomos de H exotermicamente, embasando a relação entre incorporação de H e deficiência de O que fora observada experimentalmente.

Abstract

After four successful decades employing SiO_2 (and SiO_xN_y), new generations of Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors will employ gate dielectrics of alternative materials, among which hafnium oxide (HfO_2) and hafnium silicates (HfSi_xO_y) are prominent. In order to implement these novel gate dielectrics, it is crucial to control their defects, particularly those related to hydrogen, which is a ubiquitous chemical element and influences the transistors electrical characteristics. In this scenario, this Thesis investigates the physical chemistry of hydrogen in HfO_2 and HfSi_xO_y films (2.5–73 nm thick) deposited on silicon. Thermal treatments, isotopic substitution, Nuclear Reaction Analysis, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy are a few techniques that were employed. It was observed that HfO_2 film surfaces are particularly reactive, incorporating H by annealing in H_2 at 400–600 °C and forming surface hydroxyls by exposing to water vapor at room temperature. Moreover, 10^{21} – 10^{22} H cm^{-3} were detected in bulk regions of the HfO_2 and HfSi_xO_y films (compared with 10^{18} – 10^{19} H cm^{-3} in bulk regions of SiO_2 grown on Si). The origins of this H are the metalorganic precursors from the chemical vapor depositions, residual H from the sputtering deposition, or water vapor absorption. At least part of this H in bulk regions of HfO_2 and HfSi_xO_y was assigned to hydroxyls, which are partially removed by annealing in H_2 at 500–600 °C. Particularly in the case of water vapor interactions, it was observed that water-derived species diffuse through HfO_2 at room temperature. Water absorption in bulk regions of the films was only observed for HfO_2 with amorphous regions or for crystallized HfO_2 from where O had been previously removed. In addition, in HfSi_xO_y films a relation between H incorporation and pre-existent O deficiency was established. This relation was further explored by first-principles calculations, which showed that oxygen vacancies in HfSi_xO_y exothermically trap H atoms, supporting the relation between H incorporation and O deficiency that had been experimentally observed.

Lista de publicações do autor

- [1]* DRIEMEIER, C.; WALLACE, R. M.; BAUMVOL, I. J. R. Oxygen species in HfO₂ films: An in situ x-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 024112, 2007.
- [2]* DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R. Some mechanisms for the incorporation of hydrogen in Hf-based gate dielectric films on Si. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, v. 204, n. 4, p. 945, 2007.
- [3]* FONSECA, L. R. C.; XAVIER JR., A. L.; RIBEIRO JR., M.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R. Hydrogen trapping in oxygen-deficient hafnium silicates. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 044108, 2007.
- [4] FIGUEROA, C. A.; CZERWIEC, T.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; WEBER, S. Nitrogen diffusion enhancement in a ferrous alloy by deuterium isotopic effect. *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 116106, 2007.
- [5]* DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; RADTKE, C.; GUSEV, E. P.; KIM, M. J.; WALLACE, R. M. Interaction of HfO₂/SiO₂/Si structures with deuterium gas. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 4, p. 041918, 2006.
- [6]* DRIEMEIER, C.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L.; BAUMVOL, I. J. R. Thermo-chemical behavior of hydrogen in hafnium silicate films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 5, p. 051921, 2006.
- [7]* DRIEMEIER, C.; GUSEV, E. P.; BAUMVOL, I. J. R. Room temperature interactions of water vapor with HfO₂ films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 20, p. 201901, 2006.
- [8] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 249, p. 278, 2006.
- [9] MIOTTI, L.; TATSCH, F.; DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C. Composition, stability and oxygen transport in lanthanum and hafnium aluminates thin films on Si. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 249, p. 366, 2006.
- [10] MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R. Metal transport and loss in ultrathin hafnium aluminate films on silicon studied by low, medium, and high energy ion beam analyses. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 1, p. 012904, 2006.
- [11] MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; VOLDOIRE, O.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport in LaAlO₃ films on Si induced by thermal annealing. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 9, n. 6, p. F49, 2006.

* Artigos diretamente relacionados a esta Tese.

- [12] NGUYEN, N. V.; SAYAN, S.; LEVIN, I.; EHRSTEIN, J. R.; BAUMVOL, I. J. R.; DRIEMEIER, C.; KRUG, C.; WIELUNSKI, L.; HUNG, R. Y.; DIEBOLD, A. Optical band gaps and composition dependence of hafnium-aluminate thin films grown by atomic layer chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 23, n. 6, p. 1706, 2005.
- [13] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; DRIEMEIER, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Effects of post-deposition annealing in O₂ on the electrical characteristics of LaAlO₃ films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 2, p. 022901, 2005.
- [14] DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M. Atomic transport and chemical stability of nitrogen in ultrathin HfSiON gate dielectrics. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, v. 80, n. 5, p. 1045, 2005.
- [15] DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; NGUYEN, N. V.; SAYAN, S.; KRUG, C. Compositional stability of hafnium aluminates thin films deposited on Si by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 221911, 2005.
- [16]* PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; ROTONDARO, A.; VISOKAY, J. M.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L. Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 16, p. 3540, 2004.
- [17] DRIEMEIER, C.; NAGAMINE, L. C. C. M.; SCHMIDT, J. E.; GESHEV, J. Tuning the antiferromagnetic easy axis direction in exchange bias bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p. E811, 2004.
- [18] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; QUEVEDO-LOPEZ, M.; COLOMBO, L. Exchange-diffusion reactions in HfSiON during annealing studied by Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis and narrow resonant nuclear reaction profiling. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 19, p. 4460, 2004.
- [19] BASTOS, K. P.; DRIEMEIER, C.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; MIOTTI, L.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; WALLACE, R. M. Thermal stability of Hf-based high-k dielectric films on silicon for advanced CMOS devices. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 112, n. 2-3, p. 134, 2004.
- [20] SOARES, G. V.; BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C.; LUCOVSKY, G. Nitrogen bonding, stability, and transport in AlON films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 24, p. 4992, 2004.
- [21] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; DA ROSA, E. B.; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J. Thermal stability of nitrated high-k dielectrics. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, v. 201, n. 5, p. 870, 2004.
- [22] BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C.; LUCOVSKY, G. Thermal stability of plasma-nitrated aluminum oxide films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 1, p. 97, 2004.

Lista de abreviaturas e siglas

- AFM** — Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- ATR** — Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection*)
- CBM** — mínimo da banda de condução (*conduction band minimum*)
- CMOS** — Metal-Óxido-Semicondutor Complementar (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*)
- CVD** — Deposição por Vapor Químico (*Chemical Vapor Deposition*)
- DFT** — Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*)
- DOS** — densidade de estados (*density of states*)
- ESR** — Ressonância de Spin Eletrônico (*Electron Spin Resonance*)
- FG** — mistura H₂:N₂, 1:9, chamada *forming gas*
- FTIR** — Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)
- GIXRD** — Difração de Raios-X com Incidência Rasante (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*)
- HRTEM** — Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)
- IF-UFRGS** — Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- ITRS** — *International Technology Roadmap for Semiconductors*
- LMA** — Largura à Meia Altura
- LN₂** — Nitrogênio líquido
- MOCVD** — Deposição por Vapor Químico Metal-Orgânico (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*)
- MOS** — Metal-Óxido-Semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor*)
- MOSFET** — Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*)
- NBTI** — Instabilidade por Temperatura e Tensão Negativa (*Negative Bias Temperature Instability*)

NRA — Análise por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)

NRP — Perfilometria por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)

OL — óptico longitudinal

OT — óptico transversal

RBS — Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

SIMS — Espectrometria de Massa de Íons Secundários (*Secondary Ion Mass Spectrometry*)

UHV — ultra-alto vácuo (*ultra-high vacuum*)

UTD — Universidade do Texas em Dallas (*University of Texas at Dallas*)

UV — ultravioleta

VBM — máximo da banda de valência (*valence band maximum*)

XPS — Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

Lista de símbolos

E_f — Nível de Fermi

D_{it} — Densidade de estados de interface

k — Constante dielétrica

R — Razão entre intensidades dos sinais secundário (O_{sec}) e principal (O_{princ}) de fotoelétrons

O_{1s} em HfO_2

V_O — Vacância de O em HfO_2

V_{th} — Tensão de limiar de um MOSFET

λ_A — Comprimento de atenuação de fotoelétrons

θ — Ângulo de escape de fotoelétrons

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução..... | 1 |
| 2 | Detalhamento do problema | 4 |
| 2.1 | <i>O MOSFET.....</i> | 4 |
| 2.2 | <i>SiO₂/Si</i> | 7 |
| 2.2.1 | Propriedades intrínsecas | 7 |
| 2.2.2 | Interação com hidrogênio | 12 |
| 2.2.3 | Limites ultrafinos..... | 18 |
| 2.3 | <i>HfO₂/Si e HfSi_xO_y/Si.....</i> | 21 |
| 2.3.1 | Propriedades intrínsecas | 21 |
| 2.3.2 | Interação com hidrogênio | 24 |
| 3 | Métodos | 28 |
| 3.1 | <i>Preparação e tratamento das amostras.....</i> | 28 |
| 3.1.1 | Deposição por Vapor Químico | 28 |
| 3.1.2 | Tratamentos térmicos | 29 |
| 3.1.3 | Traçadores isotópicos | 30 |
| 3.1.4 | Estudos <i>in situ</i> | 31 |
| 3.1.5 | Oxidação de silício por Ultravioleta/Ozônio | 32 |
| 3.1.6 | Deposição de HfO ₂ por <i>sputtering</i> | 33 |
| 3.2 | <i>Caracterização.....</i> | 34 |
| 3.2.1 | Análises por Reações Nucleares..... | 34 |
| 3.2.2 | Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X..... | 41 |
| 3.2.3 | Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford..... | 45 |
| 3.2.4 | Difração de Raios-X com Incidência Rasante..... | 47 |
| 3.2.5 | Espectroscopia Vibracional no Infravermelho | 47 |
| 3.2.6 | Microscopia de Força Atômica | 48 |
| 3.2.7 | Microscopia Eletrônica de Transmissão..... | 49 |
| 4 | Resultados | 51 |
| 4.1 | <i>H em HfO₂ — traçagem isotópica</i> | 51 |
| 4.1.1 | Preparação e caracterização das amostras | 51 |
| 4.1.2 | Interação com ² H ₂ ¹⁸ O | 55 |
| 4.1.3 | Interação com ² H ₂ | 61 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2 | <i>H em HfO₂ — estudo in situ</i> | 65 |
| 4.2.1 | Preparação e caracterização das amostras | 65 |
| 4.2.2 | Análise dos fotoelétrons O1s | 71 |
| 4.2.3 | Discussão | 75 |
| 4.3 | <i>H em HfSi_xO_y</i> | 80 |
| 4.3.1 | Preparação e caracterização das amostras | 80 |
| 4.3.2 | Dessorção de H..... | 82 |
| 4.3.3 | Incorporação de ² H e deficiência de O | 84 |
| 4.3.4 | Cálculos de primeiros princípios | 86 |
| 5 | Conclusão | 93 |
| | Bibliografia | 95 |

1 Introdução

O sucesso da microeletrônica baseada em silício deve-se essencialmente à contínua e exponencial evolução da tecnologia. O princípio que vem regendo essa evolução é a miniaturização dos dispositivos, permitindo integrar um maior número de transistores por circuito integrado, com maiores frequências de operação e menores custos de produção por transistor [1,2]. Essa evolução exponencial, prevista em 1965 por Gordon Moore, é conhecida na indústria microeletrônica como *Lei de Moore* [3,4]. O ritmo da evolução, aproximadamente dobrando o número de transistores a cada dois anos, vem sendo mantido quatro décadas após a Lei de Moore ter sido enunciada, como pode ser observado na Figura 1.

No entanto, se a miniaturização por um lado vem permitindo incrementos exponenciais de desempenho, por outro lado, as dimensões cada vez menores dos dispositivos acabam por levar os materiais utilizados aos seus limites físicos. O *dielétrico de porta*

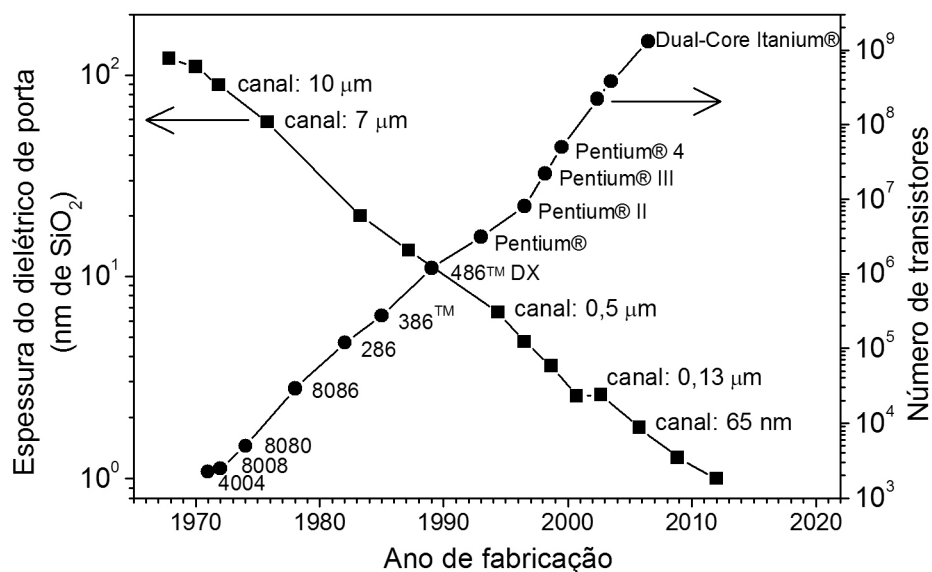


Figura 1: Evolução da tecnologia do Si ilustrada pelas características de sucessivas gerações de processadores Intel. Adaptado de [4,9].

tradicionalmente utilizado nesses transistores — Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (MOSFET) — é SiO_2 crescido termicamente sobre o substrato de Si [1,5,6]. Mas, como mostra a Figura 1, as espessuras do dielétrico de porta vem sendo reduzidas para espessuras próximas a 1 nm. Nessas espessuras, o SiO_2 deixa de cumprir adequadamente suas funções, impondo restrições ao prosseguimento da miniaturização [7,8,9,10]. Para superar essas restrições, novos materiais, dentre os quais se destacam os óxidos e silicatos de háfnio que dão título a esta Tese, substituirão o SiO_2 em aplicações de dielétrico de porta [10,11]. De fato, em 11 de Novembro de 2007, a Intel anunciou [12] o início da comercialização de sua nova geração de processadores com dielétricos de porta de material à base de háfnio, sem especificar que material seria esse.

Dielétricos de porta, seja SiO_2 ou um material alternativo à base de háfnio, devem ter baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. Enquanto um filme dielétrico de espessura de alguns nanômetros tem cerca de 10^{16} átomos/ cm^2 , a densidade de defeitos eletricamente ativos em um dielétrico de porta deve ser tipicamente menor do que $10^{11}/\text{cm}^2$ [7,10]. Ou seja, os dielétricos de porta devem ter menos de um defeito eletricamente ativo para cada 10^5 átomos, o que é um enorme desafio. Hidrogênio, além de ser um elemento químico onipresente nos processos de fabricação de MOSFETs, está intimamente relacionado à atividade elétrica de inúmeros defeitos. Compreender o papel do hidrogênio é, pois, fundamental para obter dielétricos de porta de qualidade satisfatória. Nas palavras de Revesz em artigo de revisão de 1979, referindo-se à aplicação das estruturas SiO_2/Si em MOSFETs [13]:

De fato, praticamente todas as propriedades das estruturas da interface SiO_2/Si dependem tão fortemente do hidrogênio que o seu apropriado controle e a compreensão de seu complicado papel são provavelmente os problemas mais importantes associados a essas estruturas.

Em resumo, por um lado a tecnologia microeletrônica migra para materiais à base de háfnio como novos dielétricos de porta e, por outro lado, sabe-se que o elemento químico hidrogênio tem papel crucial na qualidade dos dielétricos de porta e de suas interfaces. É nesse contexto que esta Tese investiga a físico-química do hidrogênio em filmes de óxido de háfnio (HfO_2) e silicato de háfnio (HfSi_xO_y) sobre Si.

Esta Tese está organizada da seguinte maneira. O Capítulo 2 detalha os tópicos apresentados nesta Introdução, fazendo uma abrangente revisão da literatura sobre as

propriedades e limitações do SiO_2 , HfO_2 e $\text{HfSi}_x\text{O}_y^*$, bem como do papel do H nesses materiais. No Capítulo 3, são apresentados os métodos de preparação, tratamento e análise dos filmes dielétricos de HfO_2 e HfSi_xO_y que foram estudados. Feita essa apresentação de métodos, é no Capítulo 4 que os resultados da pesquisa são apresentados. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões desta Tese.

* Esta Tese usa preferencialmente as fórmulas químicas para se referir aos diferentes materiais. Porém, é importante mencionar demais denominações usadas na literatura. SiO_2 é óxido de silício, dióxido de silício ou sílica. HfO_2 é óxido de háfnio, dióxido de háfnio ou háfnia. HfSi_xO_y é silicato de háfnio ou óxido misto de háfnio e silício.

2 Detalhamento do problema

Este Capítulo detalha a problemática do hidrogênio em dielétricos de porta. Primeiramente, na seção 2.1, o MOSFET é brevemente descrito. A seguir (seção 2.2), são detalhadas as propriedades das estruturas SiO_2/Si , suas interações com H e as limitações do SiO_2 para aplicação como dielétrico de porta. As propriedades de HfO_2/Si e de $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$, bem como suas respectivas interações com H, são apresentadas na seção 2.3. Ficará evidente neste Capítulo que o conhecimento existente com relação ao papel do H é significativamente menor para os novos dielétricos de porta à base de háfnio do que para o SiO_2 , que é estudado há décadas. A pesquisa para esta Tese supre, pelo menos parcialmente, essa carência de conhecimento.

2.1 O MOSFET

O MOSFET, cuja estrutura básica é mostrada na Figura 2.1-1, é o principal componente de circuitos integrados [1,5,6]. O funcionamento do MOSFET baseia-se na capacidade de alterar drasticamente a condutância entre fonte e dreno a partir da aplicação de tensão elétrica ao eletrodo de porta, também chamado simplesmente de porta. A corrente elétrica entre fonte e dreno é predominantemente composta por elétrons ou por lacunas. Para

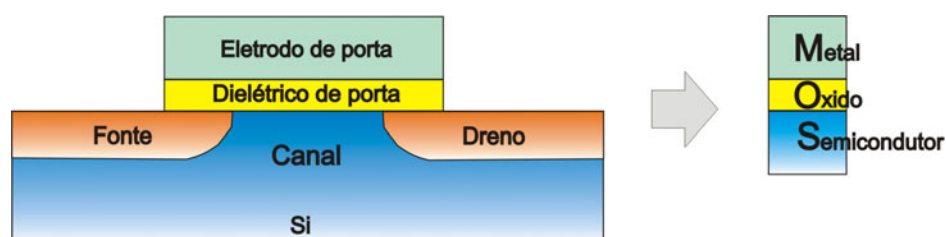


Figura 2.1-1: Estrutura de um MOSFET. No detalhe, a estrutura MOS.

esses dois casos, chamamos o transistor de nMOSFET ou pMOSFET, respectivamente. Em um circuito integrado, ambos os tipos de transistores operam conjuntamente, numa tecnologia conhecida como Metal-Óxido-Semicondutor Complementar (CMOS). A grande vantagem da tecnologia CMOS é o baixo consumo de energia do circuito [1].

Para explicar como funciona o efeito de chaveamento num transistor, tomemos como exemplo um nMOSFET, ou seja, o transporte de carga é feito por elétrons. Nesse caso, fonte e dreno são dopados tipo-n para que haja abundância de elétrons nessas regiões. Aplicando uma tensão suficientemente positiva à porta, elétrons são atraídos para a região do canal, transformando-a em tipo-n*. Assim, forma-se um caminho livre para o tráfego de elétrons entre fonte e dreno, pois fonte, canal e dreno são tipo-n. Se, ao contrário, uma tensão suficientemente negativa for aplicada à porta, elétrons são repelidos e lacunas são atraídas, transformando a região do canal em tipo-p. As junções p-n que surgem entre fonte, canal e dreno impedem a passagem de corrente pelo canal. Dessa maneira, a tensão no eletrodo de porta controla a condutância entre fonte e dreno, o que é o princípio de funcionamento do transistor.

O dielétrico de porta deve cumprir duas funções básicas no MOSFET:

- Isolar eletricamente fonte, canal e dreno do eletrodo de porta.
- Passivar eletricamente a superfície do Si.

A necessidade de se isolar o eletrodo de porta deve-se ao fato de que a falta desse isolamento faria com que as correntes elétricas fluíssem pelo eletrodo de porta, acabando com o efeito de chaveamento do transistor. Quanto à necessidade de se passivar a superfície do Si, o efeito de chaveamento depende da possibilidade de se inverter† a região do canal a partir de aplicação de tensão ao eletrodo de porta. No entanto, defeitos na interface dielétrico/Si geram estados eletrônicos energeticamente localizados na banda proibida do Si, nesta Tese chamados simplesmente de *estados de interface*‡. Esses estados “travam” a posição em energia do nível de Fermi da superfície do Si, alterando a tensão necessária para inverter o canal e, no caso extremo, impedindo o efeito de chaveamento no MOSFET [1,5,6].

De maneira geral, há nos dielétricos de porta e nas suas interfaces um conjunto de defeitos denominados *defeitos eletricamente ativos*, os quais são defeitos que podem alterar seu estado de carga. Tipicamente, a atividade elétrica de um defeito é tanto maior quanto mais

* Atração de elétrons/lacunas para tornar o canal tipo-n/tipo-p é uma forma simplificada de expressar o dobramento de bandas da superfície do Si e suas conseqüências na concentração de portadores no canal.

† *Inverter* significa transformar em tipo-n um canal inicialmente tipo-p ou vice-versa.

‡ Também há, na interface dielétrico/Si, estados eletrônicos energeticamente localizados fora da banda proibida do Si. Nesta Tese, esses estados não estão sob a denominação de “estados de interface”.

próximo o defeito estiver da porta ou do substrato semiconductor, os quais, em última análise, são as fontes de elétrons ou lacunas que alteram o estado de carga do defeito. Outro fator importante é a posição em energia dos estados eletrônicos criados pelo defeito, cuja atividade é tanto maior quanto mais próximo (energeticamente) o estado eletrônico do defeito estiver dos níveis de Fermi do eletrodo de porta e do Si. Os estados de interface são, portanto, um subconjunto de defeitos particularmente ativos, pois estão *na* interface dielétrico/Si e geram estados na banda proibida do Si. Um outro conjunto relevante de defeitos são as chamadas *cargas fixas* no dielétrico, que são defeitos que *retêm* um estado de carga não-neutro.

Cabe aqui a introdução qualitativa de dois parâmetros de caracterização de um MOSFET: tensão de limiar (V_{th}), que é a tensão necessária na porta para inverter o canal; e mobilidade no canal (μ_c), que é diretamente proporcional à corrente que flui entre fonte e dreno. Tanto V_{th} como μ_c são alterados por defeitos eletricamente ativos e cargas fixas. Cargas (fixas ou não) no dielétrico e nos estados de interface são altamente indesejáveis, pois degradam μ_c por induzir espalhamento Coulombiano nos portadores que fluem pelo canal [1,5,6]. A redução de μ_c está diretamente relacionada à redução da frequência máxima de operação dos MOSFETs.

Além das funções básicas de isolamento elétrico e passivação da superfície do Si, o *sucesso* de um dielétrico de porta depende de outras habilidades [1,5]:

- *Minimizar* correntes de porta (através do dielétrico);
- *Minimizar* estados de interface e demais defeitos eletricamente ativos;
- *Minimizar* cargas fixas no dielétrico;
- Ser produzido com espessuras *controladas*;
- Ser *estável* durante os processos de fabricação;
- Ser *estável* nas condições de operação.

Quanto à primeira habilidade, correntes de porta até certo nível são toleráveis sem inviabilizar o funcionamento de um transistor. Porém, corrente de porta implica dissipação de energia, um problema principalmente para equipamentos que funcionam à bateria, como os computadores portáteis. Para lembrar, a conveniência da tecnologia CMOS é justamente o baixo consumo de energia [1]. Quanto à segunda e à terceira habilidade, cabe lembrar que defeitos eletricamente ativos e cargas fixas degradam V_{th} e μ_c , conforme citado acima. As três últimas habilidades, por sua vez, podem ser entendidas do ponto de vista da aplicação tecnológica. O dielétrico de porta está presente em até alguns bilhões de MOSFETs por circuito integrado, que devem sair de fábrica funcionando e permanecer funcionando após

iniciada a operação do circuito. Para que os MOSFETs permaneçam funcionando, é essencial que seus parâmetros, tais como V_{th} e μ_c , permaneçam dentro de certas margens de tolerância.

A lista de habilidades acima traz palavras como *minimizar, controlada e estável*, sem expor de forma quantitativa como deve ser um material para que tenha sucesso como dielétrico de porta. A seguir, são apresentadas as propriedades de filmes de SiO_2 crescidos sobre Si. Nessa apresentação, as razões do sucesso do SiO_2 como dielétrico de porta serão evidenciadas.

2.2 SiO_2/Si

Esta seção detalha as propriedades de estruturas SiO_2/Si , suas interações com H e suas limitações nas aplicações como dielétrico de porta. Devido às décadas de estudo dessas estruturas, suas propriedades, em particular quanto às interações com H, são significativamente compreendidas. Por isso, as estruturas SiO_2/Si servem como ilustração da diversidade de papéis que o H pode ter também nos novos dielétricos de porta à base de háfnio que são estudados nesta Tese.

2.2.1 Propriedades intrínsecas

Pode-se argumentar que são as características do SiO_2 crescido termicamente sobre Si que permitiram a extraordinária evolução da tecnologia, tal como apresentado na Introdução [5,8]. Do ponto de vista dos processos de fabricação de dispositivos, SiO_2 é estável até altas temperaturas, é insolúvel em água e é crescido por oxidação térmica do Si, resultando em uma camada amorfa, homogênea e com espessura controlada. Do ponto de vista da operação dos transistores, SiO_2 é um excelente isolante elétrico e sua interface com Si tem poucos defeitos. De fato, o Si é o principal semicondutor para aplicações na eletrônica devido, principalmente, às qualidades do SiO_2 e da interface SiO_2/Si [5,8]. A Tabela 2.2–1 resume algumas propriedades do SiO_2 crescido termicamente sobre Si.

A pequena densidade de defeitos no SiO_2 e na interface SiO_2/Si tem origem na forma como os átomos se arranjam no SiO_2 . Idealmente, cada átomo de Si forma uma ligação covalente com cada um dos seus quatro O vizinhos e cada O liga-se a dois Si vizinhos (Figura 2.2-1). No entanto, enquanto o tetraedro SiO_4 é rígido, o ângulo ϕ das ligações Si-O-Si é flexível [14,15], pois há pequena variação das energias de ligação para $120^\circ < \phi < 180^\circ$ [16].

Tabela 2.2–1: Algumas propriedades do SiO₂ para dielétrico de porta. Adaptado de [8].

| |
|---|
| Óxido nativo do Si (única fase estável sobre Si) |
| Ponto de fusão = 1713 °C |
| Resistividade $\sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$ |
| Ruptura dielétrica $\sim 10^7 \text{ V/cm}$ |
| Constante dielétrica = 3,9 |
| Largura da banda proibida = 9 eV |
| Barreira entre bandas (<i>band offset</i>) do Si e SiO ₂ = 3,5 eV (condução) e 4,4 eV (valência) |
| Cargas no óxido (na região próxima à interface) $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ |
| Estados de interface $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (após passivação em H ₂) |

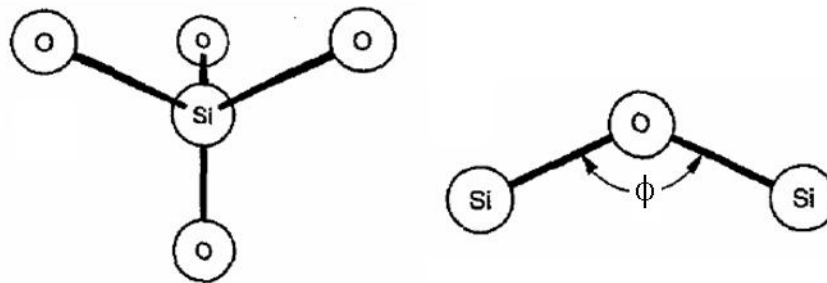


Figura 2.2-1: Coordenação tetraédrica da unidade estrutural SiO₄ e ligações Si-O-Si com ângulo ϕ entre 120° e 180°. Adaptado de [14].

Essa flexibilidade do ângulo ϕ juntamente com o baixo número de coordenação médio permite que se obtenham formas vítreas de SiO₂ [17], onde são satisfeitas as ligações químicas mostradas na Figura 2.2-1 e os ângulos das ligações Si-O-Si estão distribuídos entre 120° e 180° [14,15]. O SiO₂ amorfo obtido a partir da oxidação de Si é uma forma vítrea, tal como descrito acima. Outra consequência da flexibilidade das ligações Si-O-Si é a possibilidade de acomodar imperfeições estruturais com variações do ângulo ϕ , sem rompimento de ligações químicas. Uma acomodação estrutural importante ocorre na interface SiO₂/Si, pois o volume molar do SiO₂ é aproximadamente duas vezes maior que o do Si ($v_{\text{SiO}_2(\text{quartzo})} = 22,6 \text{ cm}^3 / \text{mol}$, $v_{\text{Si}} = 12,1 \text{ cm}^3 / \text{mol}$, Ref. 18). Esse descasamento no volume molar deve de alguma forma ser acomodado na interface SiO₂/Si.

A interface SiO₂/Si

O principal defeito pontual da interface SiO₂/Si é a ligação pendente num átomo de Si [14] (representada por Si₃≡Si•, onde “•” representa a ligação pendente), uma consequência da incapacidade do SiO₂, de maior volume molar, de passivar todas as ligações químicas da superfície do Si. Essas ligações pendentes têm sido sistematicamente estudadas por

Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)* [19], que detecta o paramagnetismo do elétron não pareado na ligação pendente. Esses defeitos receberam a denominação espectroscópica de *centros tipo P_b*.

Na interface SiO₂/Si(111) obtida por típica oxidação do Si(111), estão presentes aproximadamente $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ *centros P_b* [20], o que significa que *apenas* 1 em cada 160 átomos da superfície do Si(111) não teve as suas ligações químicas saturadas pela oxidação. Os centros P_b são essencialmente orbitais sp^3 na direção [111] (Ref. 21) e foram determinados como principal fonte de estados eletrônicos na interface SiO₂/Si. Cada centro P_b introduz dois níveis em energias $E_V + 0,3 \text{ eV}$ e $E_V + 0,8 \text{ eV}$ (E_V é a energia do topo da banda de valência do Si, cuja banda proibida tem 1,12 eV), correspondendo às transições +/0 e 0/-, respectivamente [22]. Os estados +, 0 e - correspondem respectivamente a 0, 1 e 2 elétrons no orbital da ligação pendente. Apenas o estado com 1 elétron é paramagnético e é detectado por ESR. Devido à presença de apenas esse defeito paramagnético com estrutura simples, a interface SiO₂/Si(111) usualmente serve de modelo para os estudar os centros tipo P_b.

Na interface SiO₂/Si(100), por outro lado, são identificadas duas variantes dos centros tipo P_b, chamados de *centros P_{b0}* e *P_{b1}* [23], cada centro ocorrendo em densidades de aproximadamente $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2\dagger}$ após oxidação típica do Si(100) [24]. Isso significa *apenas* 1 defeito (de cada tipo) para cada 680 átomos da superfície do Si(100). Os defeitos P_{b0} são considerados equivalentes aos defeitos P_b da interface SiO₂/Si(111) [25,26], com ligação pendente numa direção <111> e estados eletrônicos na banda proibida do Si. Os defeitos P_{b1} também introduzem estados eletrônicos na banda proibida do Si, porém têm estrutura distinta dos centros P_b e P_{b0}, pois um dos átomos de Si vizinhos ao defeito P_{b1} liga-se a O [25,26]. A Figura 2.2-2 ilustra a estrutura dos defeitos nas interfaces SiO₂/Si(111) e SiO₂/Si(100).

Além das ligações pendentes, há diversas transições nas interfaces SiO₂/Si. Primeiramente, há duas monocamadas (em Si(100), monocamada = $6,8 \times 10^{14} \text{ Si cm}^{-2}$) de Si suboxidado (ligado a 1, 2 ou 3 átomos de O) [27]. Isso é o dobro do esperado para uma interface SiO₂/Si atômica abrupta. Como consequência dessa transição composicional, também a constante dielétrica do SiO₂ tem 0,3–0,4 nm de transição, assumindo constantes dielétricas intermediárias entre as constantes do SiO₂ e do Si [28,29]. A estrutura eletrônica da interface também é afetada por estados eletrônicos evanescentes das bandas do Si, que penetram 0,3–0,4 nm na banda proibida do SiO₂ [28,29].

* Também chamada Ressonância Paramagnética de Elétron (EPR).

† A menor densidade de defeitos na interface SiO₂/Si(100) é a principal razão para usar Si(100) para fabricação de MOSFETs.

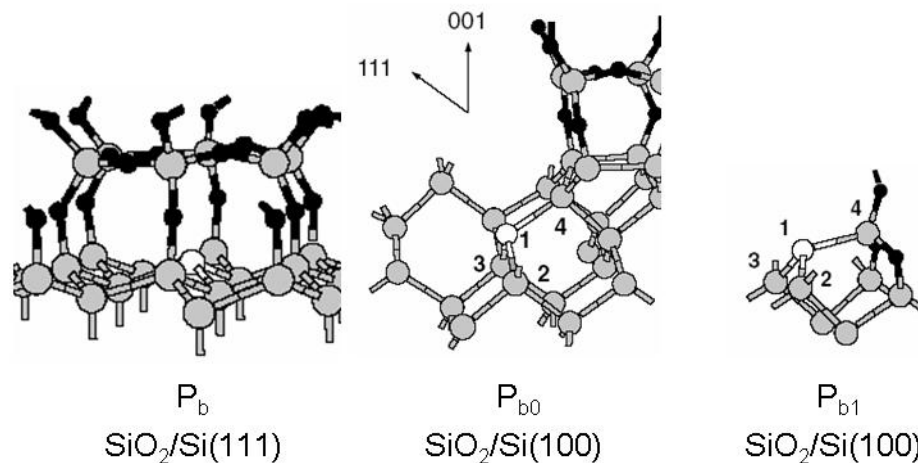


Figura 2.2-2: Estrutura das ligações pendentes de Si nas interfaces SiO₂/Si(111) e SiO₂/Si(100). Os átomos de Si com uma ligação pendente são mostrados na cor branca. Para os centros P_{b0} e P_{b1} o número 1 na figura designa o átomo de Si com ligação pendente e os números 2, 3 e 4 designam os três Si vizinhos. Adaptado de [26].

O SiO₂ próximo à interface

O SiO₂ próximo à interface estende-se por cerca de 1 a 10 nm a partir da interface, dependendo da história térmica das estruturas e de como essa região é definida. Há pelo menos duas características que podem definir essa região de transição do SiO₂: a tensão mecânica (compressiva) residual devido ao descasamento entre o SiO₂ e o Si [30] e a presença de vacâncias de O [31,32].

Em seu estado mais estável, as vacâncias de O formam dímeros Si-Si* eletricamente neutros, diamagnéticos e sem níveis eletrônicos energeticamente próximos à banda proibida do Si [33,34,35]. Sob excitação (radiação ionizante, por exemplo), pelo menos parte das vacâncias torna-se positivamente carregada e paramagnética [31,32]. Os centros paramagnéticos relacionados às vacâncias são conhecidos pela denominação espectroscópica de *centros E'*. A Figura 2.2-3 mostra as densidades de centros E' em SiO₂/Si irradiado, medidas após sucessivas remoções químicas de camadas do SiO₂. Só há remoção dos centros E' ao remover os últimos ~10 nm de SiO₂, mostrando que os 3×10^{12} E' cm⁻² estão nos ~10 nm de SiO₂ próximo à interface.

Essa densidade de centros E' corresponde a uma concentração média de 3×10^{18} E' cm⁻³, o que representa uma concentração relativa de aproximadamente um centro E' para cada $1,3 \times 10^4$ átomos de O do SiO₂ próximo à interface. Por outro lado, de um modelo supondo equilíbrio termodinâmico na interface SiO₂/Si e usando valores calculados

* Embora ambas sejam caracterizadas pela presença de ligações Si-Si, as vacâncias de O no SiO₂ próximo à interface não devem ser confundidas com as duas monocamadas de Si suboxidado na interface.

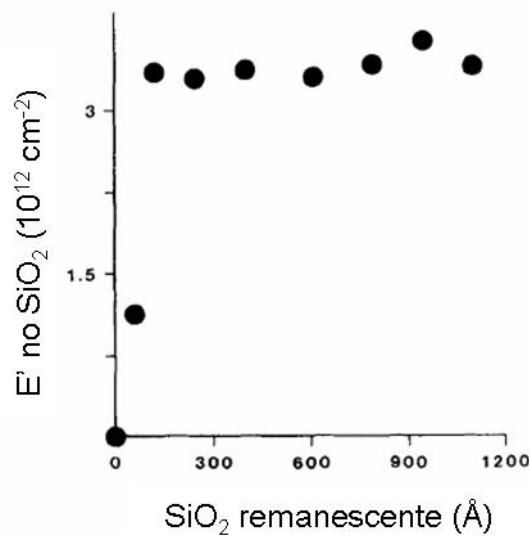


Figura 2.2-3: Densidade de centros E' como função da espessura remanescente de SiO₂ crescido sobre Si. Adaptado de [32].

para a energia de formação da vacância de O em α -quartzo [33], obtém-se uma concentração de vacâncias de $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, o que é uma ordem de grandeza maior que a concentração de centros E'. Isso não é contradição, pois apenas parte das vacâncias são ativadas como centros E'. Não obstante, esse modelo de equilíbrio termodinâmico ainda não capta que a formação de vacâncias de O é possivelmente favorecida pela cinética de oxidação, uma vez que as ligações Si-Si que caracterizam as vacâncias nada mais são do que oxidação incompleta do Si. Por isso, é possível que as densidades de vacâncias no SiO₂ próximo à interface sejam significativamente maiores do que as densidades de centros E' detectadas.

A superfície do SiO₂

A superfície do SiO₂ resultante da oxidação do Si em O₂ é terminada em grupos siloxano (Si-O-Si). Essa superfície é significativamente inerte, pois os átomos da superfície formam as mesmas (fortes) ligações químicas que os átomos do volume* do SiO₂ [36], isto é, cada átomo de Si liga-se a quatro O e cada O a dois Si. Essa possibilidade deve-se, mais uma vez, à flexibilidade estrutural do SiO₂, em particular do ângulo das ligações Si-O-Si. A reatividade da superfície é aumentada pela presença de hidroxilas em grupos silanol (Si-OH) [37]. Porém esse tipo de terminação da superfície só é obtido por métodos alternativos, tais como oxidação do Si em solução aquosa [10] ou, num caso mais agressivo, tratamento em plasma da superfície do SiO₂ terminada em grupos siloxano [37].

* Esta Tese usa a palavra "volume" para designar regiões cujas propriedades não são influenciadas pelas superfícies ou interfaces.

2.2.2 Interação com hidrogênio

Na descrição das propriedades do SiO₂ crescido sobre Si, evitou-se considerar a presença de qualquer impureza. No entanto, a presença de impurezas, em particular de hidrogênio, tem conseqüências extremamente importantes para as características das estruturas SiO₂/Si.

Passivação da interface SiO₂/Si

A propriedade mais importante do H é sua habilidade de ligar-se às ligações pendentes Si₃≡Si• (centros tipo P_b). A ligação com H remove da banda proibida do Si os níveis eletrônicos dos defeitos, tornando-os eletricamente inativos [38]. Diz-se que o H *passiva* o defeito. Por esse efeito benéfico de passivação, a reação dos centros P_b com H₂ molecular foi estudada em detalhe [39,40,41,42,43,44]. A passivação de centros P_b em estruturas SiO₂/Si aquecidas em H₂ é mostrada na Figura 2.2-4.

Durante o aquecimento em H₂, duas reações químicas ocorrem simultaneamente:



Nessas reações, P_bH representa o centro P_b passivado por H e considera-se que os produtos H são irrelevantes porque difundem para longe da interface SiO₂/Si. O suprimento de H₂ à interface não é considerado como um fator limitante* da reação porque H₂ é um difusor rápido

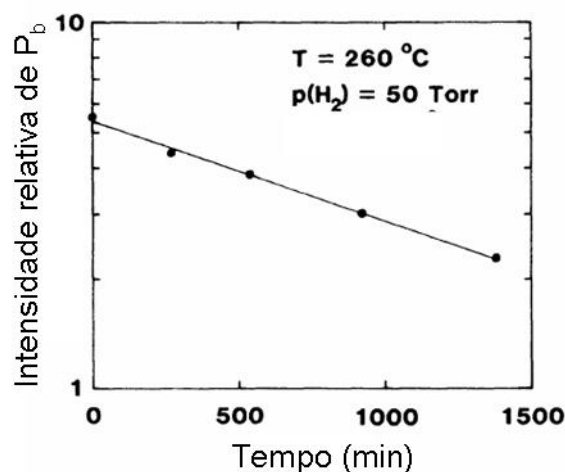


Figura 2.2-4: Cinética de passivação dos centros P_b ao aquecer as estruturas SiO₂/Si em atmosferas de H₂. Adaptado de [39].

* Em dispositivos, a difusão de hidrogênio por outras camadas (eletrodo de porta, por exemplo) pode, em princípio, ser a etapa limitante da reação de passivação. Aqui, discute-se apenas uma estrutura SiO₂/Si, não um MOSFET completo.

em SiO₂ mesmo à temperatura ambiente ($\sqrt{Dt} \approx 40 \text{ nm}$, 300 K, 1 s) [45]. As duas reações químicas acima têm energias de ativação de 1,5 eV e 2,8 eV, respectivamente [42,43]. Escolhendo apropriadamente os parâmetros de pressão, temperatura e tempo de aquecimento em H₂, é possível passivar a maioria dos centros P_b da interface. Teoricamente, densidades de até $\sim 10^6 \text{ P}_b \text{ cm}^{-2}$ podem ser atingidas após 30 min de aquecimento em H₂ [44] (comparado a $\sim 10^{12} \text{ P}_b \text{ cm}^{-2}$ antes do tratamento em H₂). No entanto, após passivação em H₂ a densidade de estados eletrônicos da interface SiO₂/Si é de aproximadamente 10^{10} cm^{-2} [5]. É provável que outros defeitos, eventualmente não conhecidos, sejam responsáveis pela maioria desses estados eletrônicos remanescentes na interface SiO₂/Si. Por causa desse efeito benéfico e necessário, aquecimento em atmosfera de H₂ é uma das etapas finais da fabricação de MOSFETs. Tipicamente, a etapa de passivação em H₂ é feita a 400–450 °C por 30 min em pressão atmosférica de uma mistura H₂:N₂ (1:9), conhecida na indústria microeletrônica como *forming gas* (FG) [1,5].

H monoatômico

Embora H₂ seja a espécie intersticial do hidrogênio energeticamente favorável no SiO₂ [33], H monoatômico também pode estar presente proveniente de reações em que H monoatômico é liberado ($P_bH \rightarrow P_b + H$, por exemplo). Tanto no SiO₂ como no Si, o estado de carga energeticamente favorável de H monoatômico é H⁺ ou H⁻ (nunca H⁰) [33,46,47,48], com transição H⁺/H⁻ ocorrendo para nível de Fermi 0,2 eV acima do meio da banda proibida do Si [33,49,50,51]. Atribui-se a H monoatômico papéis de estado de interface [49,50], de dopante no interior do Si [46,51,52] e de carga fixa no SiO₂ [47,53]. Além de seus efeitos eletrônicos, hidrogênio monoatômico despassiva os centros P_bH a partir da reação química $P_bH + H \rightarrow P_b + H_2$, que ocorre mesmo à temperatura ambiente [49]. Portanto, a presença de H monoatômico na interface SiO₂/Si gera estados de interface tanto pela despassivação de centros P_b como pelos estados eletrônicos do H propriamente dito. Esse efeito é mostrado na Figura 2.2-5.

Detecção direta do H em SiO₂/Si

Também é importante detectar diretamente o H presente nas estruturas SiO₂/Si. Por detecção direta entende-se a detecção do H propriamente dito e não a detecção de sinais que se associem indiretamente a H (centros P_b, estados de interface e cargas fixas são exemplos de detecção indireta). Ao detectar H diretamente, pode-se detectar *todo o H* presente nas estruturas, não somente aquele H que apresenta alguma atividade particular.

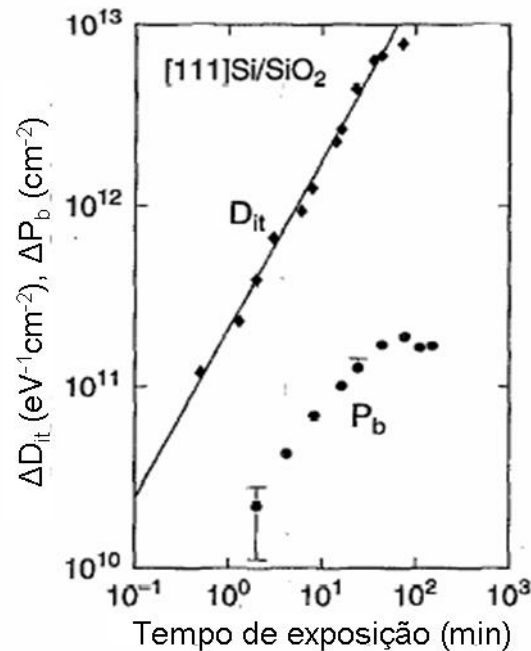


Figura 2.2-5: Variação da densidade de estados eletrônicos (D_{it}) e de centros P_b na interface SiO_2/Si como função do tempo de exposição a H monoatômico à temperatura ambiente. Adaptado de [50].

Nessa tarefa, observou-se primeiramente que as concentrações de H no SiO_2 são extremamente sensíveis às condições de oxidação do Si. Por exemplo, a presença de vapor de água residual em concentrações de algumas partes por milhão durante a oxidação do Si altera significativamente as concentrações de H [13]. Tipicamente, as concentrações de H no volume do SiO_2 são de 10^{18} – 10^{19} H cm^{-3} para SiO_2 crescido em O_2 com bom controle de H_2O residual [13,54].

Um estudo quantificou deutério ($^2\text{H}^*$) em estruturas SiO_2/Si após incorporação em atmosfera de $^2\text{H}_2$ e dessorção em vácuo, observando ^2H uniformemente distribuído em 500 nm de SiO_2 [54]. Portanto, esse ^2H não corresponde a nenhuma estrutura particular da região da interface. O comportamento observado foi atribuído a ligações $\text{O}-^2\text{H}$ e $\text{Si}-^2\text{H}$. As energias de ativação para formação e quebra dessas ligações foram determinadas respectivamente como 0 e 3,5 eV ($\text{O}-^2\text{H}$) e 1,2 e 2,8 eV ($\text{Si}-^2\text{H}$). Vale reparar a significativa semelhança das energias de ativação para essas ligações $\text{Si}-^2\text{H}$ no SiO_2 (1,2 e 2,8 eV) [54] e as energias de ativação determinadas para passivação e despassivação de centros P_b (1,5 e 2,8 eV respectivamente) [42,43]. Essas ligações $\text{Si}-^2\text{H}$ e $\text{O}-^2\text{H}$ no volume do SiO_2 são provavelmente ligações isoladas que não interagem umas com as outras. Esse isolamento dificultaria a dessorção do ^2H , de modo que apenas essas ligações isoladas aparecem nesse estudo que inclui uma etapa de dessorção antes da detecção de ^2H .

* Costuma-se usar o símbolo D em vez de ^2H . Porém, apenas ^2H é usado nesta Tese.

Outros estudos detectaram os perfis de concentração de ^1H ou ^2H em SiO_2/Si sem a etapa de dessorção, mostrando uma tendência ao acúmulo de 10^{14} – 10^{15} H cm^{-2} no SiO_2 próximo à interface (Figura 2.2-6). Esse acúmulo de H foi observado após aquecimento em H_2 [55,56], exposição a H atômico [57], oxidação em presença de H_2O [58,59], irradiação por íons [60] ou aplicação de *stress* elétrico em estruturas MOS [61,62]. Parece, portanto, haver um caráter universal na tendência ao acúmulo de H no SiO_2 próximo à interface.

No caso particular dos $\sim 10^{14}$ H cm^{-2} encontrados no SiO_2 próximo à interface após tratamento em H_2 a $\sim 400^\circ\text{C}$ [55,56], supõe-se que estejam relacionados às vacâncias de O dessa região, formando um par de ligações Si-H em cada vacância, o que é energeticamente favorável [33]. Além disso, a interação entre esses dois grupos Si-H adjacentes facilitaria a dessorção desse H via H_2 , explicando as menores energias de ativação para dessorção do ^2H da região da interface (1,2 eV, Ref. 55) quando comparada às energias de ativação para dessorção de H de ligações Si- ^2H (2,8 eV) ou O- ^2H (3,5 eV) isoladas no volume do SiO_2 [54].

Outras configurações são bastante limitadas para explicar o H próximo à interface. O H que passiva centros P_b corresponde a apenas $\sim 10^{12}$ H cm^{-2} na interface [20,24]. Configurações que gerem estados de interface ou cargas fixas (H monoatômico, por exemplo) devem estar em densidades menores do que as típicas densidades de defeitos eletricamente ativos ($< 10^{11}$ cm^{-2}) [5]. Além disso, considerando a solubilidade de H_2 em SiO_2 , não mais do que 10^{12} $\text{H}_2 \text{ cm}^{-2}$ poderiam estar na região próxima à interface [45]. Além disso, quebra de ligações Si-O para formação de Si-OH e Si-H são bastante desfavoráveis energeticamente [36]. Portanto, os pares de ligações Si-H nas vacâncias de O são, até o momento, a melhor explicação para o H no SiO_2 próximo à interface.

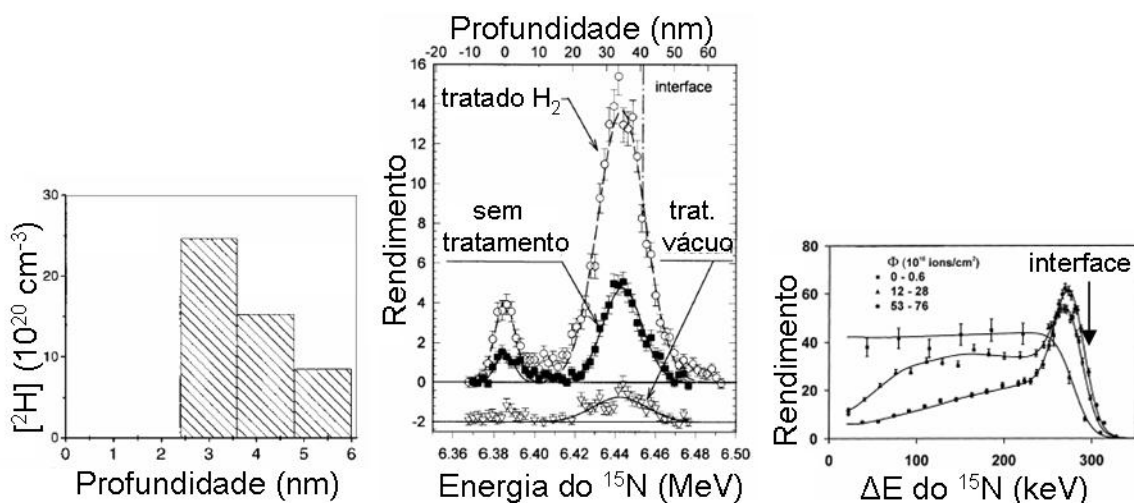


Figura 2.2-6: Distribuição de ^2H ou ^1H em SiO_2/Si . Da esquerda para direita, SiO_2 (6 nm) aquecido em $^2\text{H}_2$; SiO_2 crescido em mistura $\text{H}_2:\text{O}_2$ seguido de aquecimentos em H_2 e vácuo; SiO_2 crescido em H_2O seguido de irradiação por íons. Adaptado de [55,56,60].

Instabilidades relacionadas a H

Além do efeito benéfico e necessário do H que passiva defeitos, H também é uma potencial fonte de instabilidade aos MOSFETs. Há pelo menos duas razões fundamentais para a relação entre H e instabilidade. Primeiramente, H passiva, mas não elimina defeitos. Portanto, *a possível remoção de um H que está passivando um defeito é uma fonte de instabilidade*. Segundo, H é onipresente nos processos de fabricação. Etapa de passivação em H₂, vapor de água do ar atmosférico ou como resíduo em fornos, soluções aquosas e gases como SiH₄ e NH₃ usados em processos de deposição são algumas das potenciais fontes de H às estruturas. Essas *diversas espécies contendo H podem induzir reações químicas que modificam as propriedades elétricas dos MOSFETs*. A seguir, são descritas brevemente um conjunto de instabilidades típicas observadas em MOSFETs. É dada ênfase à participação do H nos mecanismos atômicos propostos para explicar as instabilidades.

Radiação ionizante — Os efeitos de radiação ionizante são de interesse tanto para aplicações específicas (militares e espaciais, por exemplo) como para compreender o papel das radiações presentes durante os processos de fabricação dos MOSFETs. Do ponto de vista elétrico, os principais efeitos da radiação ionizante são os surgimentos de estados de interface e de cargas positivas no SiO₂ próximo à interface [5,63]. O principal efeito primário da radiação é a geração de pares elétron-lacuna no SiO₂. As lacunas tendem a ser capturadas nas vacâncias de O no SiO₂ próximo à interface, gerando cargas positivas (e centros E') nessa região [32]. O segundo efeito da radiação é a liberação de H⁺ [64] a partir da quebra de ligações O-H e Si-H presentes no SiO₂, seguido de difusão [65,66] e reação do H⁺ com centros P_bH da interface [65,66,67], despassivando-os e gerando estados de interface.

Instabilidade por Temperatura e Tensão Negativa (NBTI) — Instabilidade típica em pMOSFETs em condições de operação: temperaturas de 100–250 °C e campos elétricos de ~6 MV/cm devido à tensão negativa na porta. Do ponto de vista elétrico, é caracterizada pelo surgimento de estados de interface e de cargas positivas no SiO₂ próximo à interface [5,68,69]. Os mecanismos atômicos responsáveis permanecem em discussão. O surgimento de estados de interface é atribuído à despassivação de centros P_bH, seja a despassivação de fato detectada [70], ou apenas supondo-a como necessária, dado que os centros P_b são a principal fonte de estados de interface. A despassivação de centros P_bH é atribuída à ação da temperatura e do campo elétrico somente [71,72,73] ou auxiliados por alguma espécie difusiva que reage ao encontrar um centro P_bH, despassivando-o. As espécies propostas para despassivar P_bH são H₂O vinda do SiO₂ [74] e H⁺ vindo do Si [75]. A carga positiva na região próxima a interface é atribuída à captura de lacunas em defeitos pré-existentes [71], a espécies

(H^+ ou H_3O^+) vindas das reações de despassivação da interface [72,73,74] e a H^+ vindo do Si e capturado na região da interface [75].

Ruptura do dielétrico — A ruptura do dielétrico após períodos de *stress* elétrico é precedida por um aumento da corrente através do SiO_2 . Essa corrente é mediada por níveis eletrônicos profundos na banda proibida do SiO_2 [76] e é influenciada pela presença de H [77]. Com base em cálculos de primeiros princípios, esses níveis eletrônicos na banda proibida do SiO_2 foram associados a uma ponte de H em uma vacância de O, representado pela estrutura Si-H-Si [33,78].

Degradação por elétrons quentes — Elétrons quentes são elétrons que fluem pelo canal com energias tipicamente de alguns eV, bem acima da energia térmica. Processos de espalhamento e a tensão positiva na porta podem levar esses elétrons a colidir com a interface SiO_2/Si , excitando os modos vibracionais das ligações Si-H (P_bH). Eventualmente, a excitação resulta em dissociação da ligação, com conseqüente surgimento de estados de interface devido aos centros P_b despassivados [79,80]. O H liberado também pode provocar dano adicional.

Várias das instabilidades acima podem ser minimizadas usando deutério (2H) em vez de hidrogênio natural (99,985% prótio, 1H) [79,80,81,82]. A maior massa do 2H reduz sua velocidade térmica, reduzindo a velocidade de processos de difusão. Além disso, as energias relevantes são alteradas devido às diferenças nas energias de ponto zero dos modos vibracionais [83]. Por exemplo, $Si-^1H$ e $Si-^2H$ na superfície do Si têm energias de ligação de 3,60 e 3,65 eV respectivamente* [84,85,86]. O efeito isotópico nas energias de ligação influencia comportamentos cinéticos e de equilíbrio.

Efeito isotópico ainda mais significativo ocorre na despassivação da interface por elétrons quentes. O acoplamento entre os modos vibracionais de deformação angular das ligações $Si-^2H$ ($\bar{\nu} = 460\text{ cm}^{-1}$) e os fônons ópticos transversais do substrato de Si ($\bar{\nu} = 463\text{ cm}^{-1}$) opera como um canal de relaxação das ligações $Si-^2H$ excitadas pelos elétrons quentes [87], aumentando o tempo de vida dos MOSFETs em 10–50 vezes quando esses são passivados por 2H em vez de 1H [79,80]. A Figura 2.2-7 mostra o efeito isotópico na degradação por elétrons quentes de nMOSFETs.

* A diferença de 0,05 eV é duas vezes $k_B T$ a temperatura ambiente (0,025 eV).

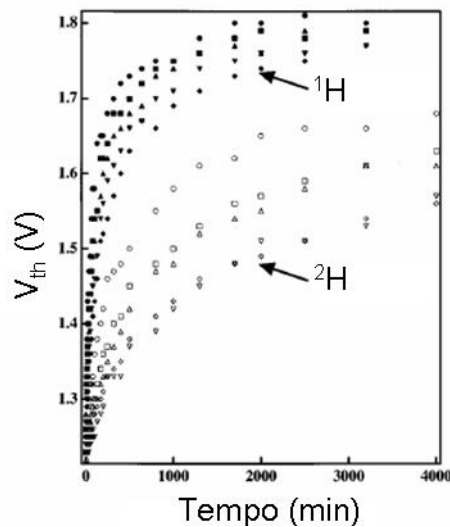


Figura 2.2-7: Efeito isotópico na degradação da tensão de limiar (V_{th}) por elétrons quentes. Adaptado de [79].

2.2.3 Limites ultrafinos

Conforme discutido na Introdução, a espessura do dielétrico de porta vem sendo continuamente reduzida, levando a espessura do SiO_2 aos seus limites. Aqui nos referimos genericamente a esses limites como *limites ultrafinos*, os quais podem ser classificados como limites intrínsecos ou tecnológicos. Um limite intrínseco é a espessura mínima necessária para formação de SiO_2 estequiométrico ($\sim 0,3$ nm) [27]. Outro é a espessura mínima necessária para evitar a sobreposição dos estados eletrônicos evanescentes das bandas do Si e da porta que penetram no interior do SiO_2 ($\sim 0,7$ nm) [28]. No entanto, são limites tecnológicos que de fato impõem espessuras mínimas ao dielétrico de porta [7,10].

Um limite tecnológico é a dissipação de energia por correntes de porta, as quais crescem exponencialmente com a redução da espessura do dielétrico (Figura 2.2-8) devido ao tunelamento direto de portadores através do dielétrico [88]. Portanto, um parâmetro tecnológico, tal como o limite tolerável de consumo de energia do circuito, pode estabelecer uma espessura mínima para o dielétrico.

Outro limite tecnológico, por vezes tido como o principal [10], refere-se à *confiabilidade* dos dispositivos [89]. Além de dissipação de energia, correntes através do SiO_2 criam defeitos no óxido, alterando parâmetros como V_{th} e μ_c e, eventualmente, levando à ruptura dielétrica do SiO_2 . Dadas as relações entre espessura, corrente de porta e geração de defeitos no óxido, critérios de confiabilidade, tal como tempo de vida mínimo dos MOSFETs, impõem espessuras mínimas para o dielétrico. É importante salientar que as previsões de confiabilidade são feitas a partir de testes acelerados dos processos de degradação, com

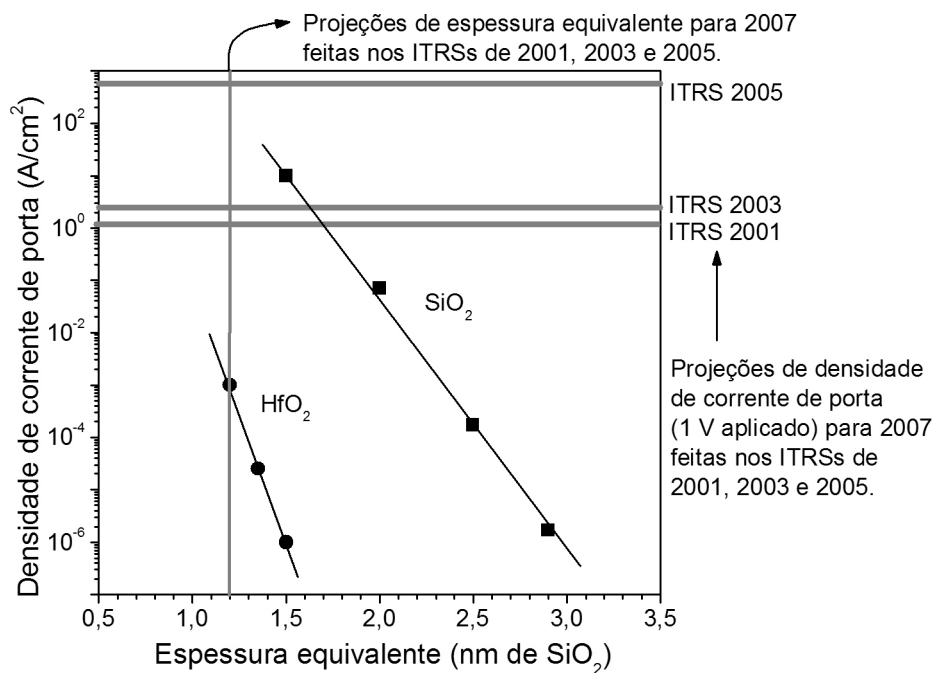


Figura 2.2-8: Densidades de corrente elétrica através de SiO₂ e HfO₂ (tensão de 1 V na porta) em função da espessura equivalente do óxido. Adaptado de [88]. As linhas cinza são projeções (para aplicações de baixa potência de operação) feitas nos ITRSs de 2001, 2003 e 2005 [11] para MOSFETs entrando em fabricação no ano de 2007.

extrapolação das condições dos testes para condições de operação dos circuitos integrados. A precisão das extrapolações depende da precisão dos modelos que caracterizam os processos de degradação dos MOSFETs. Vale lembrar que, conforme já discutido, H tem papel crucial nesses processos de degradação.

As sucessivas reduções da espessura do dielétrico de porta mostradas na Figura 1 seguem um conjunto de *regras de escala* [1,90], as quais exigem sucessivos aumentos da capacitância por unidade de área em sucessivas gerações de MOSFETs. Esses aumentos de capacitância podem ser obtidos através da *redução da espessura física* ou do *aumento da constante dielétrica* do dielétrico de porta. Essas duas possibilidades são unidas no conceito de espessura equivalente, definida como a espessura de um filme de SiO₂ que geraria a mesma capacitância gerada pelo filme dielétrico em questão. Para um filme dielétrico de espessura t_{alto-k} e constante dielétrica k_{alto-k} , a espessura equivalente t_{eq} é dada por

$$t_{eq} = \left(k_{SiO_2} / k_{alto-k} \right) t_{alto-k} \quad (2.2-1)$$

Devido aos limites ultrafinos, que restringem as possibilidades de redução da espessura física do dielétrico, a alternativa para reduzir a espessura equivalente é usar materiais de constante dielétrica mais elevada (material de alto-k) [7,8,10].

Atualmente, oxinitretos de Si (SiO_xN_y) são usados como dielétrico de porta [91] principalmente porque a adição de N ao SiO_2 aumenta sua constante dielétrica ($k_{\text{SiO}_2} = 3,9 < k_{\text{SiO}_x\text{N}_y} < k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7,4$) [92] e reduz a difusão de impurezas da porta para o canal [93,94]. Porém, oxinitretos de Si são apenas uma solução temporária e o prosseguimento da miniaturização dos MOSFETs depende de dielétricos de porta com constante dielétrica ainda mais elevada [7,8,10]. Os principais candidatos a dielétricos de alto-k são materiais à base de háfnio, que serão discutidos na próxima seção. A Figura 2.2-8 compara as densidades de corrente elétrica através de filmes de SiO_2 e HfO_2 em função da espessura equivalente dos óxidos, demonstrando a eficácia do HfO_2 na redução das correntes de porta. Porém, para implementar de fato dielétricos de porta à base de Hf, não basta minimizar correntes de porta, é preciso também obter características (por exemplo, densidade de defeitos e confiabilidade) satisfatórias.

A indústria microeletrônica publica bianualmente o *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) [11] onde são feitas projeções para a tecnologia microeletrônica. A postergação da implementação de dielétricos de porta à base de Hf é evidenciada ao compararmos as projeções dos ITRSs dos anos de 2001, 2003 e 2005 (Figura 2.2-9). Como consequência, também as projeções de correntes de porta tiveram de ser aumentadas (Figura 2.2-8) devido à indisponibilidade de dielétricos de porta de alto-k com qualidade satisfatória.

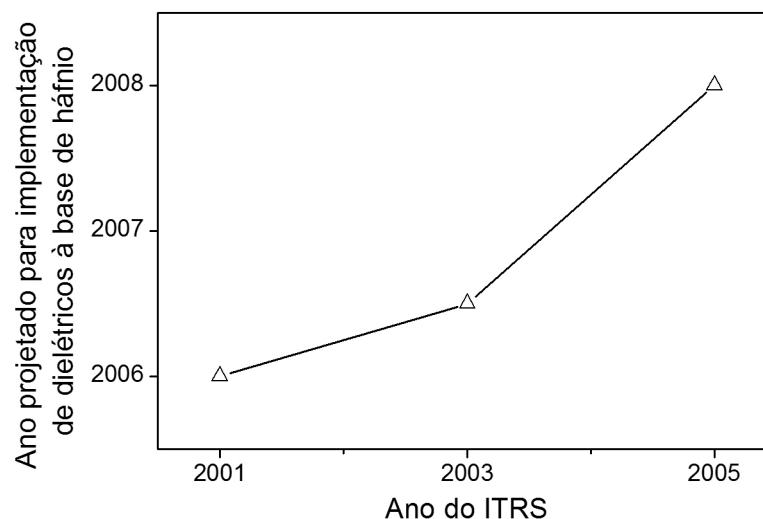


Figura 2.2-9: Ano projetado para implementação de dielétricos à base de Hf em função do ano do ITRS em que a projeção foi feita. Baseado em [11].

2.3 HfO₂/Si e HfSi_xO_y/Si

Esta seção apresenta as propriedades do HfO₂, em que se percebe o quão distintas são das propriedades do SiO₂. Na seqüência, são apresentadas propriedades de silicatos de háfnio (HfSi_xO_y), que são óxidos mistos de HfO₂ e SiO₂. Por fim, interações desses materiais com H são discutidas.

2.3.1 Propriedades intrínsecas

A primeira fase da escolha dos novos materiais para dielétrico de porta consistiu em selecionar, dentre uma vasta gama de possibilidades, aqueles materiais que satisfizessem alguns requisitos mínimos, tais como constante dielétrica suficientemente elevada ($k > 10$), estabilidade termodinâmica e barreiras entre bandas na interface Si/dielétrico de pelo menos 1 eV para elétrons e lacunas. HfO₂ satisfaz essas condições, pois tem $k \sim 20$ [10], é termodinamicamente estável em contato com Si [95,96] e forma barreiras entre bandas com o Si de 1,1–2,0 eV (condução) e 2,5–3,4 eV (valência) [97,98,99].

É importante mencionar que ZrO₂ (óxido de zircônio) é eletrônica, química e estruturalmente muito semelhante ao HfO₂, pois Zr e Hf têm a mesma configuração dos elétrons de valência e raios atômicos muito próximos. Por isso, na ausência de dados sobre HfO₂, é conveniente utilizar os dados correspondentes sobre ZrO₂. Essa semelhança de propriedades — que aparecerá implícita em alguns pontos desta Tese — não vale, no entanto, no que diz respeito à estabilidade termodinâmica desses óxidos. Neste caso, uma pequena diferença energética faz com que HfO₂ seja estável frente à decomposição por formação de siliceto, enquanto ZrO₂ é instável [96]. Por causa disso, materiais à base de HfO₂ — e não de ZrO₂ — são os principais candidatos a novos dielétricos de porta.

Nas pressões de interesse (~ 1 atm), HfO₂ existe em 3 fases cristalinas: monoclinico (*m*-HfO₂), tetragonal (*t*-HfO₂) e cúbico (*c*-HfO₂), sendo *m*-HfO₂ a fase de equilíbrio em temperaturas até $\sim 1700^\circ\text{C}$ [100]. Em *m*-HfO₂, cada átomo de Hf liga-se (ligações predominantemente iônicas) a sete O e cada O liga-se a três ou quatro Hf [101]. O alto número de coordenação médio no HfO₂ impede a formação de fases vítreas e gera grande tendência à cristalização [17]. Para aplicações como dielétrico de porta, filmes amorfs de HfO₂ são obtidos após deposição em baixas temperaturas ($< 500^\circ\text{C}$), mas esses se tornam policristalinos durante tratamentos térmicos pós-deposição em temperaturas a partir de $500\text{--}600^\circ\text{C}$ [102,103,104]. Essas temperaturas são bem menores do que os típicos 1000°C a que os filmes serão submetidos na etapa de ativação de dopantes do processo de fabricação de

MOSFETs. Adição de Si [102], Al [105] e/ou N [106,107,108] ao HfO_2 reduz sua tendência à cristalização. Porém, o maior número de componentes químicos aumenta a complexidade do material, dificultando a compreensão de suas propriedades. Outra abordagem eficaz para aumentar a resistência à cristalização é reduzir a espessura dos filmes [109]. É importante mencionar que a cristalização do dielétrico de porta é indesejável porque a variabilidade na orientação dos cristalitos pode gerar inhomogeneidade no campo elétrico do canal. Além disso, a cristalização gera defeitos associados a contornos de grão, os quais podem operar como canal de captura e transporte de cargas elétricas e impurezas.

A interface HfO_2/Si

Usualmente, uma camada interfacial de SiO_2 (ou SiO_xN_y) está presente entre o HfO_2 e o Si (Figura 2.3-1). Tal camada tende a crescer por oxidação do Si exposto a espécies oxidantes [110,111,112], pode ser necessária aos estágios iniciais da deposição do HfO_2 [113] e é essencial para obter uma interface com o Si de melhor qualidade [114,115]. Por outro lado, a camada interfacial deve ser fina o suficiente para não comprometer a espessura equivalente da dupla camada dielétrica ($\text{SiO}_2 + \text{HfO}_2$). Uma camada interfacial típica tem 0,5 nm de espessura.

Os principais defeitos pontuais observados por ESR nas interfaces HfO_2/Si são semelhantes [116] ou idênticos [114] aos centros tipo P_b das interfaces SiO_2/Si . Isso não é surpreendente se for considerada a presença das camadas interfaciais acima mencionadas. As densidades de centros tipo P_b nas interfaces HfO_2/Si são maiores (até oito vezes) do que nas interfaces SiO_2/Si . Porém, as densidades típicas das interfaces SiO_2/Si são restabelecidas quando há SiO_2 suficiente entre o HfO_2 e o Si [114].

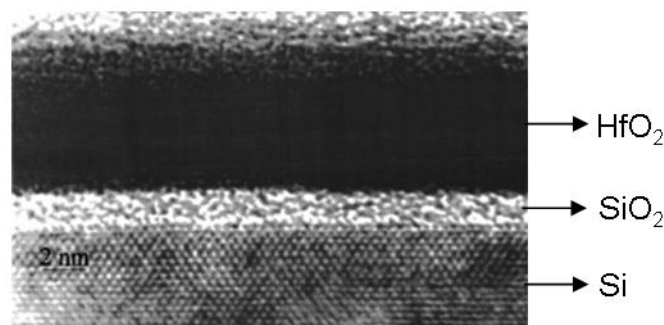


Figura 2.3-1: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma estrutura $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Adaptado de [110].

Defeitos intrínsecos do HfO₂

Primeiramente, é importante notar que, como HfO₂ foi escolhido com base em um critério de estabilidade termodinâmica, a energia de formação do HfO₂ é elevada (11,6 eV/fórmula a 300 K, Ref. 117). Isso indica que defeitos intrínsecos são formados com significativo custo energético.

De qualquer modo, vacâncias e intersticiais de O são os defeitos intrínsecos energeticamente mais favoráveis no HfO₂ [118,119] e sinais associados a esses defeitos foram detectados por ESR [120,121]. A presença de um tipo de defeito ou de outro depende do ambiente (oxidante ou redutor) de processamento dos filmes. As vacâncias de O no HfO₂ geram níveis eletrônicos energeticamente próximos à banda proibida do Si (Figura 2.3-2) [122,123] e a elas são atribuídos os papéis de armadilha de elétrons [122,124] e de fonte de estados eletrônicos que medeiam correntes de tunelamento através do HfO₂ [98,122,125]. Além disso, vacâncias de O são energeticamente mais favoráveis no SiO₂ do que no HfO₂ [126]. Por isso, havendo carência de O, O da camada de SiO₂ tende a migrar para o HfO₂ da camada superior [127], criando vacâncias de O no SiO₂ interfacial [128].

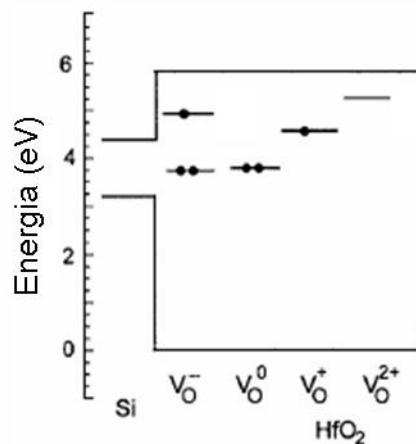


Figura 2.3-2: Níveis de energia calculados para vacâncias de O (V_O) em seus vários estados de carga. Adaptado de [122].

A superfície do HfO₂

Dado o caráter amorfo ou policristalino dos filmes de HfO₂, a superfície desses filmes apresenta uma diversidade de regiões com orientações distintas. Um abrangente estudo com cálculos de primeiros princípios [129] investigou as propriedades de diversas superfícies de ZrO₂, mostrando que, para todas as superfícies investigadas, a coordenação dos átomos da superfície é significativamente menor que a dos átomos no volume do óxido. Portanto,

embora a superfície de um filme de HfO_2 seja composta por regiões com orientações distintas, a reduzida coordenação de seus átomos é uma propriedade geral.

$\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$

Os silicatos de háfnio (HfSi_xO_y) são particularmente interessantes porque são óxidos mistos de HfO_2 e SiO_2 , isto é, têm composição $(\text{HfO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$. Isso permite ajustar a composição do silicato, visando otimizar suas propriedades. Em geral, quanto maior a fração de SiO_2 , menor a tendência à cristalização (desejável), porém, menor a constante dielétrica (indesejável) [102]. Outra vantagem dos HfSi_xO_y em relação ao HfO_2 é a possibilidade de se obter interfaces $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ de qualidade sem a presença de camada interfacial de SiO_2 [130,131]. Essa qualidade das interfaces $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ deve-se à componente de SiO_2 do silicato, permitindo interfaces semelhantes à SiO_2/Si . O principal problema dos HfSi_xO_y é sua tendência a separação em duas fases: uma fase rica em HfO_2 , que cristaliza, e uma fase rica em SiO_2 , que permanece amorfa [102,132]. A coexistência das duas fases é prejudicial, pois torna o dielétrico não homogêneo.

Dentre as inúmeros arranjos atômicos possíveis para HfSi_xO_y , é particularmente importante o arranjo de HfSiO_4 cristalino. Nesse material, cada átomo de Si liga-se a quatro O, cada Hf a oito O e cada O a um Si e a dois Hf [132,133]. Uma vacância de O em HfSiO_4 gera dois estados eletrônicos na banda proibida do dielétrico: um estado próximo ao mínimo da banda de condução, relacionado a níveis Hf d , e um estado próximo ao centro da banda proibida, relacionado à ligação pendente de Si [133].

2.3.2 Interação com hidrogênio

A passivação dos centros tipo P_b das interfaces HfO_2/Si , conforme observado por ESR, é qualitativamente idêntica à observada nas interfaces SiO_2/Si [115,116], com passivação completa após tratamento em H_2 a 400°C por 30 min [115]. No entanto, em *dispositivos* usando HfO_2 como dielétrico, temperaturas de passivação entre $520\text{--}600^\circ\text{C}$ (maiores que os convencionais $400\text{--}450^\circ\text{C}$) podem ser necessárias para minimizar os estados de interface [134,135,136]. Uma diferença importante entre estudos por ESR e por caracterização elétrica de dispositivos é que a passivação é geralmente feita *sem eletrodo* nos estudos por ESR e *com eletrodo* (cobrindo o filme de HfO_2) nos estudos em dispositivos. O efeito benéfico das maiores temperaturas de passivação foi observado em dispositivos com



Figura 2.3-3: Possíveis caminhos do hidrogênio na etapa de passivação em capacitores poli-Si/HfO₂/SiO₂/Si. Adaptado de [134].

eletrodos de poli-Si* [134,135] e TaN [136], mas não foi observado com eletrodos de TiN [137]. Nos estudos com eletrodos de poli-Si, as densidades de estados de interface reportadas após passivação convencional (400–450 °C) são de $5 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [134] e $3 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [135]. Com passivação em temperaturas mais altas essas densidades são reduzidas para $8 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Em um desses estudos [134], também foi observado que a redução da área do eletrodo favorece a passivação dos estados de interface em temperaturas convencionais (420°C). Os autores atribuíram esse efeito ao transporte de hidrogênio para o interior do HfO₂ através da superfície não coberta pelo eletrodo (Figura 2.3-3). Outro efeito observado em dispositivos com dielétricos à base de háfnio é a redução da densidade de estados de interface quando altas pressões (até 20 atm) de H₂ são usadas na etapa de passivação [138,139].

De acordo com cálculos [140,141], H monoatômico intersticial em HfO₂ comporta-se como doador de elétron, tornando-se H⁺ ligado a um íon O⁻². De fato, Houssa *et al.* observaram [142] cargas positivas que, devido à resposta a tratamentos em hidrogênio, foram atribuídas a H⁺ na configuração acima mencionada. Os cálculos também apontam que H⁺ pode ser energeticamente mais favorável do que H₂ intersticial [140]. Esse favorecimento energético, juntamente com o eventual uso de eletrodos metálicos que catalisem a dissociação de H₂, levanta questões sobre qual a espécie de hidrogênio que, vinda do eletrodo, adentra o HfO₂ durante a etapa de passivação. Se a espécie for H⁺, e não H₂, a eficiência da passivação pode estar comprometida devido ao potencial do H⁺ de também despassivar os centros P_bH [50].

Outro efeito calculado é a interação de um átomo de H com uma vacância de O (V_O) no HfO₂ [140]. Os complexos V_O+H são energeticamente estáveis, tendem a estar positivamente carregados e eliminam da banda proibida do HfO₂ os níveis eletrônicos criados

* *Poli-Si* se refere a Si policristalino altamente dopado usualmente utilizado como o “metal” da estrutura Metal-Óxido-Semicondutor.

por V_O . O átomo de H posiciona-se no centro de V_O e liga-se aos três ou quatro átomos de Hf vizinhos, formando o que foi chamado de ligação multicentro do H [143]. Esse tipo de ligação expande o paradigma dos tipos existentes de ligação química.

A participação do H em processos que geram instabilidades elétricas em dispositivos usando HfO_2 como dielétrico foi demonstrada substituindo H_2 por 2H_2 na etapa de passivação. Em dispositivos passivados por 2H_2 , ao submetê-los a *stress* elétrico, foi observada menor despassivação da interface, menor captura de elétrons pelo óxido e maior tempo para ruptura dielétrica [144,145,146]. A alteração da temperatura da etapa de passivação também altera a estabilidade de pMOSFETs submetidos a *stress* por temperatura e tensão negativa na porta [147]. Além disso, espécies relacionadas ao hidrogênio também podem influenciar interações nas interfaces HfO_2 /metal. Em um estudo usando eletrodos de Ru sobre o HfO_2 , foi demonstrado que atmosferas oxidantes (O_2) ou redutoras (H_2) alteram a função trabalho efetiva do eletrodo [148].

Em resumo, a habilidade do H de passivar os centros tipo P_b interfaciais, seu papel como carga fixa, passivador de vacância de oxigênio, bem como os efeitos isotópicos na degradação de dispositivos observados ao substituir 1H por 2H , deixam claro que o H também tem papel fundamental nos dielétricos de porta à base de HfO_2 .

Detecção direta de H

Apesar da importância do H, são poucos os trabalhos que fazem detecção direta do H nos filmes à base de háfnio. No primeiro estudo sobre H em dielétricos à base de háfnio realizado com participação de nossa equipe em Porto Alegre [149]*, filmes de $HfSi_xO_y$ (e

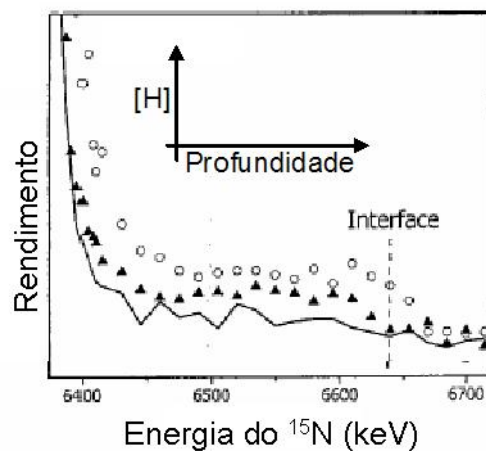


Figura 2.3-4: Detecção de H em filmes de 50 nm de $HfSi_xO_y/Si$ depositados por *sputtering*. A linha cheia corresponde à amostra sem tratamento, triângulos à amostra aquecida em H_2 após pré-tratamento em N_2 e círculos à amostra aquecida só em H_2 . Adaptado de [149].

* Esse estudo não é considerado parte deste Doutorado

HfSi_xO_yN_z) foram depositados por *sputtering* seguido de aquecimentos em H₂ ou ²H₂, com ou sem pré-tratamento térmico. Observou-se que, diferentemente do SiO₂/Si, onde o H acumula no SiO₂ próximo à interface com Si, nesses filmes à base de háfnio há incorporação uniforme de H no interior dos filmes (Figura 2.3-4). Também foi observado que pré-tratamentos térmicos reduzem as quantidades de H incorporadas. Essa redução é associada à eliminação, pelo pré-tratamento térmico, de defeitos que capturam H.

Além desse estudo, outros detectaram H por absorção de infravermelho por grupos O-H [150,151]. Foi observado que parte desses grupos O-H está no interior do HfO₂, porém sem esclarecer a origem desse O-H. Outros estudos [144,145] detectaram H por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS). No entanto, essa técnica tem rendimento dependente de efeitos de matriz [152], de modo que análises quantitativas são, no mínimo, não triviais, principalmente nas proximidades de superfícies e interfaces.

3 Métodos

Este Capítulo está distribuído em duas seções. A primeira (3.1) descreve os diversos métodos de preparação e tratamento das amostras, enquanto a segunda (3.2) descreve as técnicas de caracterização.

3.1 Preparação e tratamento das amostras

Nesta seção, primeiramente é apresentada a técnica de Deposição por Vapor Químico (3.1.1), a qual foi utilizada por colaboradores para depositar filmes de HfO_2 e HfSi_xO_y sobre Si. Na seqüência, são descritos os tratamentos térmicos (3.1.2) e as técnicas de traçagem isotópica (3.1.3) a que esses filmes foram submetidos na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). No restante da seção, são apresentados métodos empregados no Estágio de Doutorado na Universidade do Texas em Dallas (UTD): o sistema multicâmara para estudos *in situ* (3.1.4), método de crescimento de SiO_2/Si por Ultravioleta/Ozônio (3.1.5) e deposição de HfO_2 por *sputtering* (3.1.6).

3.1.1 Deposição por Vapor Químico

A técnica de Deposição por Vapor Químico (CVD) consiste em converter precursores moleculares gasosos em materiais sólidos, usualmente na forma de filmes depositados sobre um substrato [153]. As espécies gasosas inseridas na câmara de deposição, juntamente com possíveis espécies produzidas por reações químicas na fase gasosa, adsorvem na superfície do substrato aquecido, difundem ao longo de sua superfície e, eventualmente, reagem com outras

espécies, formando o depósito. Quando são utilizados precursores metalorgânicos*, a técnica de CVD é chamada de Deposição por Vapor Químico Metalorgânico (MOCVD). Idealmente, a parte orgânica dos precursores é desorvida do filme durante a deposição. Porém, na prática, resíduos dos precursores costumam permanecer nos filmes depositados.

Para esta Tese, filmes de HfO_2 e HfSi_xO_y foram depositados por MOCVD pelo Dr. Evgeni Gusev na IBM Research (HfO_2) e pelos Drs. Luigi Colombo e Jim Chambers na Texas Instruments (HfSi_xO_y), ambas nos Estados Unidos. Os filmes de HfO_2 foram depositados a 550°C sobre 1,5 nm de SiO_2 crescido termicamente sobre Si(100). Já os filmes de HfSi_xO_y foram depositados a 650°C diretamente sobre Si(100), usando $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ e O_2 como precursores.

Esses processos de deposição são processos otimizados pelos colaboradores visando aplicação na indústria microeletrônica. Se, por um lado, essa otimização sugere que os filmes são de considerável qualidade, por outro lado, as informações fornecidas pelos colaboradores sobre os processos de deposição são incompletas, pois há segredos industriais envolvidos.

3.1.2 Tratamentos térmicos

Tratamentos térmicos e exposições a atmosferas isotopicamente enriquecidas foram realizados no forno (Figura 3.1-1) do Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS, coordenado pela Profa. Fernanda C. Stedile. Primeiramente, as amostras são inseridas no tubo de quartzo, que é bombeado até pressões de 10^{-7} mbar. Essas pressões são atingidas usando uma bomba turbomolecular associada a uma armadilha criogênica

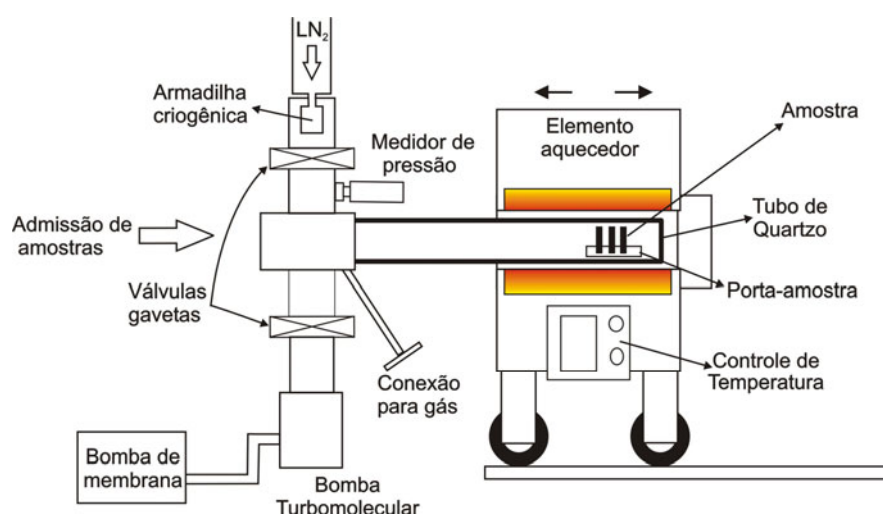


Figura 3.1-1: Ilustração do forno para tratamentos térmicos e exposições a atmosferas isotopicamente enriquecidas.

* Precursores metalorgânicos são aqueles que contêm carbono e metal sem que os átomos de carbono e metal estejam ligados entre si.

resfriada por nitrogênio líquido (LN_2 , 77 K). A armadilha criogênica reduz a pressão de gás no interior do tubo de quartzo ao condensar na sua superfície resfriada parte das espécies gasosas residuais, especialmente água e hidrocarbonetos.

Com o elemento aquecedor na temperatura desejada e o gás desejado no interior do tubo de quartzo, o elemento aquecedor é deslocado horizontalmente, inserindo a amostra na região aquecida e iniciando o tratamento térmico. As exposições aos gases são feitas em atmosferas estáticas, isto é, com a válvula para a bomba turbomolecular fechada e sem fluxo de gás sobre a amostra. Exposições a vapor de água são feitas com a armadilha criogênica isolada por uma válvula gaveta, assim evitando condensação do vapor na armadilha.

3.1.3 Traçadores isotópicos

O uso de gases isotopicamente enriquecidos em ^2H e/ou ^{18}O permite distinguir átomos incorporados das atmosferas enriquecidas (^2H e ^{18}O) de átomos anteriormente presentes nas amostras ou incorporados do ar (principalmente ^1H e ^{16}O). Essa distinção é possível porque a pequena abundância isotópica natural do ^2H (0,015%) e do ^{18}O (0,2%) permite atribuir às atmosferas enriquecidas praticamente todo ^2H e ^{18}O que venha a ser detectado nas amostras.

Para realizar exposições a vapor de água enriquecido isotopicamente em ^2H e ^{18}O ($^2\text{H}_2^{18}\text{O}$), foi construída uma garrafa de vidro compatível com alto-vácuo (Figura 3.1-2). Essa garrafa tem dois volumes: um para $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ líquido e outro para vapor. A válvula V1 separa o reservatório de líquido do de vapor e a válvula V2 separa o reservatório de vapor do forno onde estão as amostras. Após sua construção, a garrafa foi limpa com enxágüe em acetona e isopropanol (para remover possíveis contaminantes orgânicos), bombeada até pressões de 10^{-6} mbar e, em uma câmara de luvas em ambiente de argônio, $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ líquido (2 mL) foi injetado no respectivo reservatório. Com a garrafa acoplada ao forno e V1 e V2 abertas, o argônio da atmosfera de preparo foi bombeado para fora da garrafa. Ao fechar V1 e V2,

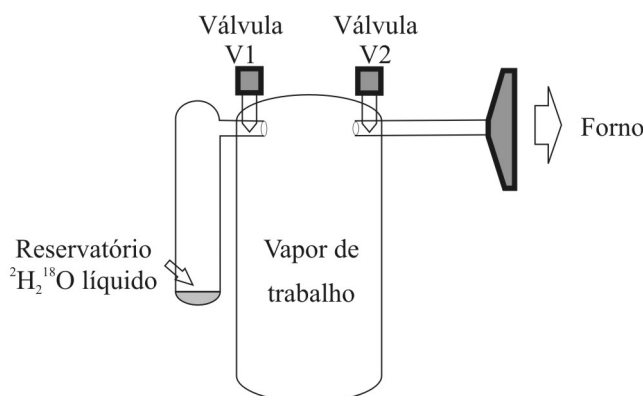


Figura 3.1-2: Ilustração da garrafa para vapor de água enriquecido em ^2H e ^{18}O .

restam, no volume menor, os 2 mL de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ líquido em equilíbrio com sua pressão de vapor, enquanto o volume maior permanece em vácuo. Abrindo a válvula V1 por alguns minutos, vapor de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ é admitido no volume maior. Após essa etapa, a garrafa está pronta para os experimentos.

Vapor de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ é admitido no forno abrindo V2. Ao finalizar cada exposição a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$, o reservatório de vapor da garrafa é imerso em LN_2 e V2 é aberta, condensando nas paredes resfriadas da garrafa o vapor que estava no forno. Dessa maneira, recupera-se o vapor de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$, o que permite a sua reutilização. A pressão de vapor de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ no forno é limitada a cerca de 15 mbar, pois acima dessa pressão há condensação de vapor nas paredes do forno que estão em temperatura ambiente. As exposições a vapor de água para esta Tese foram feitas com 10 mbar de vapor, abaixo, portanto, do limiar para condensação.

Garrafa semelhante, permitindo reaproveitamento por condensação, é utilizada para $^{18}\text{O}_2$. Nesse caso, no interior da garrafa há grãos de zeolita, em cuja superfície porosa o $^{18}\text{O}_2$ se condensa na temperatura do LN_2 [154]. Gás $^2\text{H}_2$ (H_2 enriquecido a 95% com o isótopo ^2H) também foi utilizado, porém, diretamente a partir de um cilindro, sem sistema de reaproveitamento.

A pureza e o enriquecimento isotópico dos gases reaproveitados são controlados com um espectrômetro de massa acoplado ao forno. Nominalmente, o $^{18}\text{O}_2$ tem 97% ^{18}O e a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ tem 90% ^{18}O e 95% ^2H . No entanto, para o caso da $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$, percebeu-se que o nível de enriquecimento de ^2H era cerca de uma ordem de grandeza abaixo do nominal. Esse fato foi atribuído à troca isotópica entre ^2H no frasco original de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ e ^1H do H_2 atmosférico que pode ter permeado o frasco de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$. Além dessa perda de enriquecimento isotópico anterior aos experimentos, perda de enriquecimento com o uso dos gases é remediada renovando o gás da garrafa. No caso de $^{18}\text{O}_2$, isso significa substituir todo o $^{18}\text{O}_2$ da garrafa, enquanto no caso de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$, bombeia-se para fora da garrafa o vapor de trabalho e insere-se novo vapor a partir do reservatório de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ líquido.

3.1.4 Estudos *in situ*

Lâminas de Si(100) dopadas com Boro (1–20 $\Omega\cdot\text{cm}$, 100 mm de diâmetro, Silicon Valley Microelectronics) foram limpas numa seqüência de soluções químicas conhecida como *Radio Corporation of America (RCA)* — $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1), $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1), $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ (6:1:1) — que remove contaminantes orgânicos e metálicos da superfície do Si [155]. Após, as lâminas foram imersas por um minuto em uma solução de 2% HF, que

remove da superfície do Si a camada de óxido nativo, seguido de enxágüe por um minuto em água deionizada (18,1 M Ω ·cm). Desses processos resulta uma superfície do Si terminada em ligações Si-H. As lâminas foram então imediatamente inseridas no sistema multicâmara (Figura 3.1-3) do Electronic Materials Laboratory da UTD, coordenado pelo Prof. Robert M. Wallace.

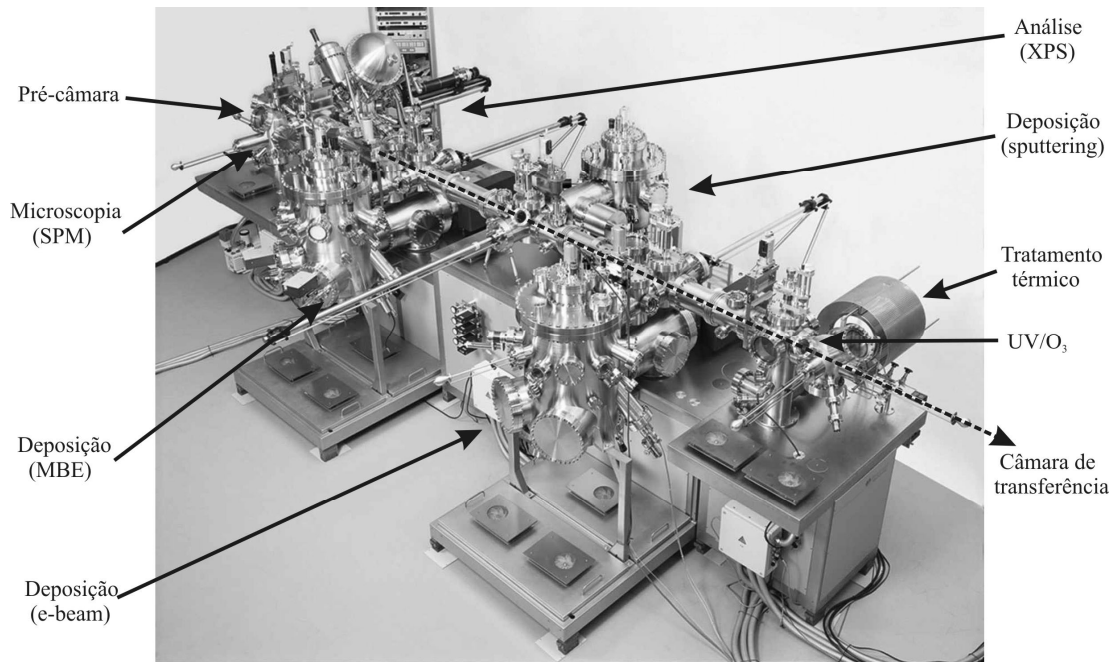


Figura 3.1-3: Foto do sistema multicâmara para estudos *in situ*.

Esse sistema é constituído por um conjunto de câmaras de ultra-alto vácuo (UHV) — num total de 4,9 m de comprimento na direção da câmara de transferência — permitindo produção e análise de filmes com extremo controle das atmosferas as quais os filmes são expostos. Fazem parte desse sistema a câmara para oxidação por Ultravioleta/Ozônio e a câmara para deposição por *sputtering*, técnicas descritas a seguir, bem como uma câmara para análises por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS), descrita na próxima seção. Além disso, há uma câmara para tratamentos térmicos, onde as lâminas são aquecidas por um conjunto de lâmpadas halógenas, e uma pré-câmara por onde as lâminas são inseridas e retiradas do sistema e que também serviu para realizar exposições a vapor de água.

3.1.5 Oxidação de silício por Ultravioleta/Ozônio

Uma vez inseridos no sistema multicâmara para estudos *in situ*, as lâminas de Si são submetidas à oxidação por Ultravioleta/Ozônio (UV/O₃). Nesse método [156,157], lâmpadas de vapor de mercúrio em ampolas de quartzo emitem radiação ultravioleta que interage com o O₂ inserido na câmara de oxidação. A linha UV a 184,9 nm causa a reação $O_2 + h\nu \rightarrow 2 O^*$.

Parte desses radicais oxigênio (O^*) reage com O_2 para formar O_3 . Além disso, a linha UV a 253,7 nm causa a reação $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^*$. Esses processos formam um equilíbrio dinâmico no qual estão presentes O_3 e O^* , que são altamente reativos e capazes de oxidar a superfície do Si mesmo à temperatura ambiente. A Figura 3.1-4 ilustra o sistema para oxidação do Si por UV/ O_3 .

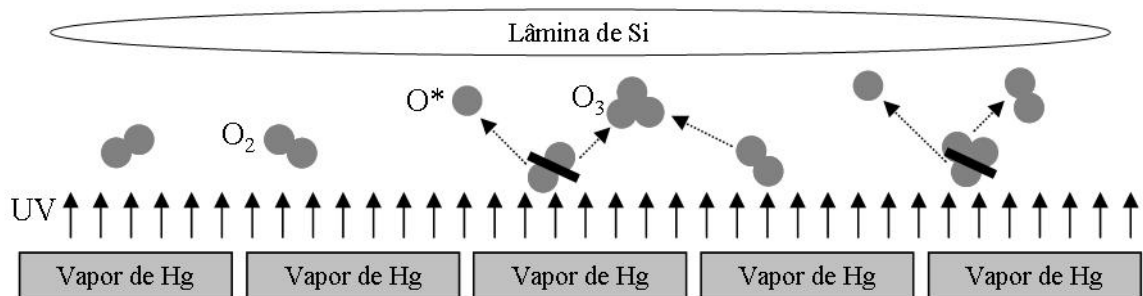


Figura 3.1-4: Ilustração da oxidação por Ultravioleta/Ozônio.

A oxidação do Si por UV/ O_3 à temperatura ambiente satura em menos de 30 min, formando camadas de 1,0 nm de SiO_2/Si . Esse caráter saturante da oxidação é vantajoso, pois assegura uniformidade na espessura da camada de SiO_2/Si . Além disso, caracterização elétrica indica que a qualidade da camada de SiO_2/Si produzida por UV/ O_3 é comparável à SiO_2/Si produzido por oxidação térmica convencional [157]. Nesta Tese, as oxidações por UV/ O_3 foram feitas por 60 min, à temperatura ambiente, com 600 mbar de O_2 na câmara de oxidação e com o conjunto de lâmpadas posicionadas a cerca de 1 cm da superfície polida da lâmina de Si. A pressão de base na câmara é menor que 10^{-8} mbar.

3.1.6 Deposição de HfO_2 por *sputtering*

Na deposição por *sputtering*, íons energéticos de um plasma bombardeiam a superfície de um alvo do qual são arrancados átomos que se depositam sobre um substrato. Na variante *magnetron sputtering* [158], um campo magnético confina o plasma à região próxima ao alvo, aumentando a concentração de íons nessa região e, por conseguinte, aumentando a taxa de desgaste do alvo e a taxa de deposição no substrato.

Nesta Tese, filmes de HfO_2 foram depositados por *magnetron sputtering* usando fonte TORUS UHV (Kurt J. Lesker Company), alvo de HfO_2 (99,9%, Kamis) e 0,016 mbar de argônio inserido na câmara com fluxo de 70 sccm através de um anel ao redor do alvo. A Figura 3.1-5 ilustra o processo. O plasma é alimentado com 40 W por uma fonte de radiofrequência (13,56 MHz). O uso de uma fonte alternada evita o acúmulo de cargas

elétricas no alvo de HfO_2 , que é isolante. Cada deposição de HfO_2 é feita por 30 min, sem aquecimento do substrato. A pressão de base na câmara de deposição é menor que 10^{-8} mbar.

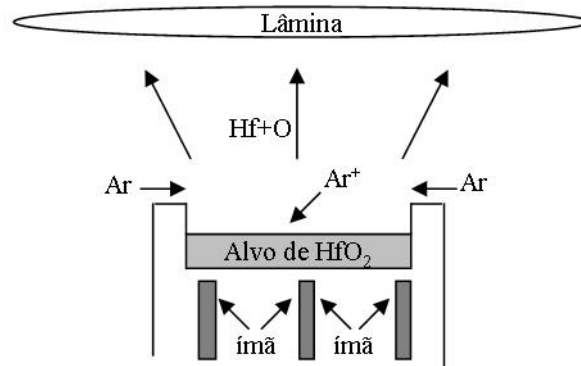


Figura 3.1-5: Ilustração da deposição por *magnetron sputtering*.

3.2 Caracterização

As diversas técnicas de caracterização empregadas nesta Tese são discutidas nesta seção. Análises por Reações Nucleares (3.2.1) e Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (3.2.2), as quais foram largamente utilizadas para análises quantitativas, são discutidas em maior detalhe. A seguir, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (3.2.3), Difração de Raios-X com Incidência Rasante (3.2.4), Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (3.2.5), Microscopia de Força Atômica (3.2.6) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (3.2.7) também são discutidas.

3.2.1 Análises por Reações Nucleares

Distinguem-se dois modos de Análise por Reação Nuclear (NRA) de um filme fino: modo ressonante e não-ressonante. No modo ressonante, são determinados perfis de concentração do nuclídeo de interesse, isto é, a concentração do nuclídeo (em átomos/ cm^3) em função da profundidade. Densidades do nuclídeo (em átomos/ cm^2) podem ser determinadas integrando os perfis de concentração. Já no modo não-ressonante, apenas densidades são determinadas, sem informação sobre distribuição em profundidade.

O emprego dos modos ressonante e não-ressonante depende, primeiramente, da forma da curva de seção de choque da reação nuclear utilizada. A Figura 3.2-1 mostra a seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}^*$ [159], ilustrando aspectos relevantes dos

* A reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ é lida da seguinte maneira: prótons (p) incidentes reagem com ^{18}O , gerando partículas α , que são detectadas, e ^{15}N .

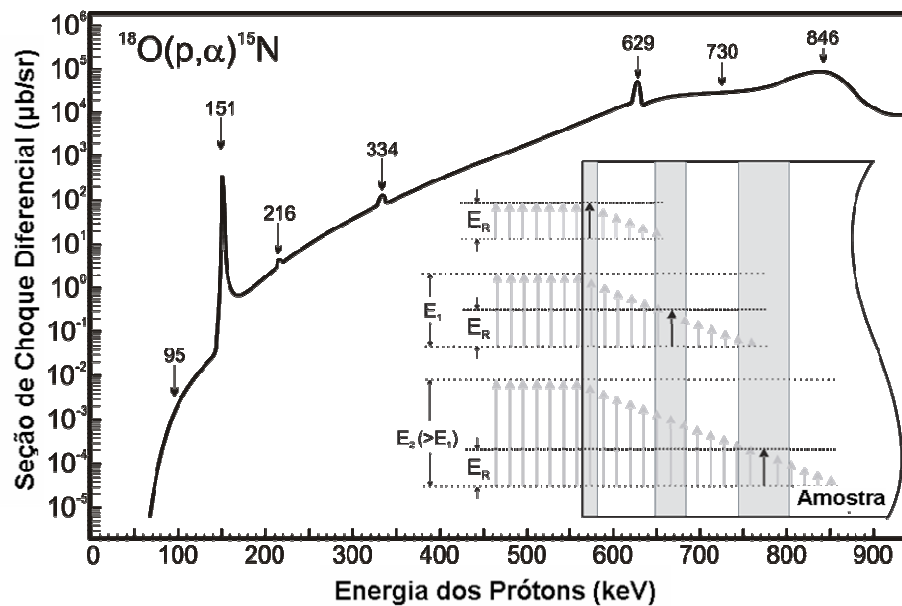


Figura 3.2-1: Seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Adaptado de [159]. No detalhe, ilustração do princípio da Perfilometria por Reação Nuclear Ressonante.

modos ressonante e não-ressonante. Em energias imediatamente menores que 730 keV há uma região na qual a seção de choque é constante, independente da energia dos prótons. Essa região, chamada de platô, é utilizada para quantificação de ^{18}O no modo não-ressonante, usando feixe de prótons a 730 keV [160]. Nesse modo, todo ^{18}O presente nos filmes deve ter a mesma probabilidade de reação. Isso ocorre quando a energia perdida pelos prótons ao atravessar toda a camada contendo ^{18}O for suficientemente pequena para que se permaneça no platô da seção de choque. Se assim for, o rendimento* da reação nuclear é proporcional à densidade de ^{18}O no filme analisado. A partir dessa proporção e de uma amostra padrão com densidade de ^{18}O conhecida, determinam-se as densidades de ^{18}O nas amostras.

Além do platô, há diversos picos (o mais saliente a 151 keV) nessa curva de seção de choque (Figura 3.2-1). Esses picos são conhecidos como ressonâncias, que são utilizadas no modo ressonante de NRA [161,162,163]. A probabilidade de reação pode ser até ordens de grandeza maior quando a energia dos íons incidentes for igual à energia da ressonância (E_R). Por isso, como aproximação, pode-se considerar que somente íons com energia igual à E_R geram produtos da reação. O detalhe da Figura 3.2-1 ajuda a entender como a ressonância permite que perfis de concentração sejam obtidos. Incidindo sobre a amostra prótons com energia igual à E_R , somente reagem átomos de ^{18}O próximos à superfície. Aumentando a energia dos prótons, esses devem perder parte de sua energia ao penetrar na amostra para atingir a energia da ressonância e gerar produtos da reação em camadas mais profundas da

* *Rendimento* é o número de produtos detectados normalizado pelo número de íons incidentes.

amostra. Dessa forma, aumentando passo-a-passo a energia dos prótons incidentes, a presença de ^{18}O é sondada em camadas cada vez mais profundas, permitindo que o perfil de concentração de ^{18}O seja determinado. A curva rendimento da reação *versus* energia dos íons incidente é chamada de *curva de excitação* e contém a informação sobre a distribuição em profundidade do nuclide de interesse, neste exemplo, ^{18}O . Essa técnica é usualmente denominada Perfilometria por Reação Nuclear Ressonante (NRP).

As análises por reação nuclear foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (Figura 3.2-2), coordenado pelo Prof. Fernando Zawislak. O Laboratório possui dois aceleradores. O acelerador de 500 kV (High Voltage Engineering Europe) foi usado na determinação de perfis de ^{18}O e densidades de ^2H . Já o acelerador Tandatron de 3 MV (High Voltage Engineering Europe) foi usado para determinação de densidades de ^{18}O e perfis de ^1H .

Densidades de ^2H

Densidades de ^2H foram determinadas usando a reação nuclear $^2\text{H}(^3\text{He},p)^4\text{He}$ induzida por feixe de ^3He . O arranjo experimental e o espectro dos prótons detectados são mostrados na Figura 3.2-3 [164]. Um filme de Mylar de 13 μm de espessura é posicionado em frente ao detector de Si implantado, parando ^3He retroespalhados e partículas α e deixando passar ao detector apenas os prótons produzidos com 13 MeV na reação. Observa-se no espectro que o pico correspondente aos prótons da reação aparece isolado e essencialmente livre de fundo. Essa seletividade, juntamente com a considerável seção de choque da reação nuclear e a dose de ^3He tipicamente utilizada, permite limite de detecção de até $10^{12} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ com essa técnica.



Figura 3.2-2: Foto do Laboratório de Implantação Iônica.

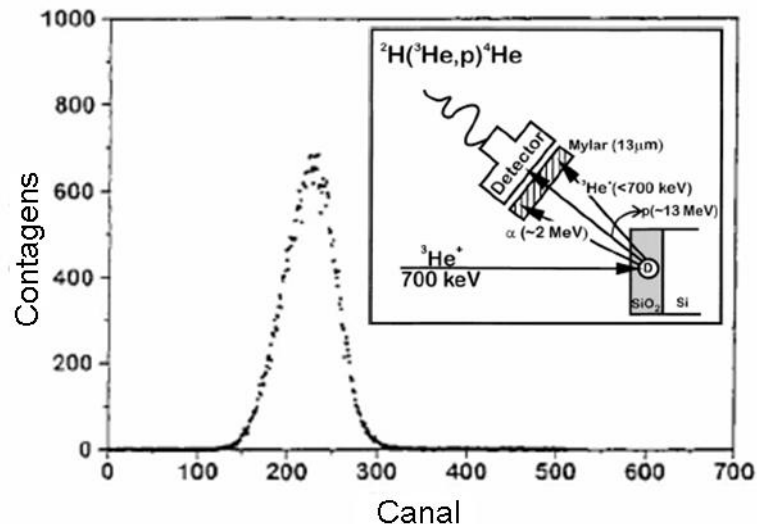


Figura 3.2-3: Espectro dos prótons da reação ${}^2\text{H}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$. No detalhe, o arranjo experimental. Adaptado de [164].

A seção de choque da reação nuclear ${}^2\text{H}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$ (Figura 3.2-4) apresenta, em torno de 700 keV, um pico largo cujo topo pode ser tratado como um platô. Por causa disso, densidades de ${}^2\text{H}$ são historicamente realizadas no modo não-ressonante com feixe de ${}^3\text{He}$ a 700 keV [54,55,164]. No entanto, o acelerador utilizado tem 500 kV de tensão máxima de aceleração e feixes de 700 keV só são possíveis acelerando íons ${}^3\text{He}^{+2}$, o que acarreta um consumo de gás ${}^3\text{He}$ na fonte de íons cem vezes maior do que usando ${}^3\text{He}^+$. Por isso, em alguns trabalhos foi usada uma variante da técnica, com feixe de ${}^3\text{He}^+$ a 400 keV. Embora a seção de choque não seja constante nessa energia, cálculos usando a seção de choque da reação [165] e a perda de energia [166] de ${}^3\text{He}$ nos filmes dielétricos de interesse mostram que a seção de choque é alterada em menos de 5% devido à perda de energia do ${}^3\text{He}$ ao

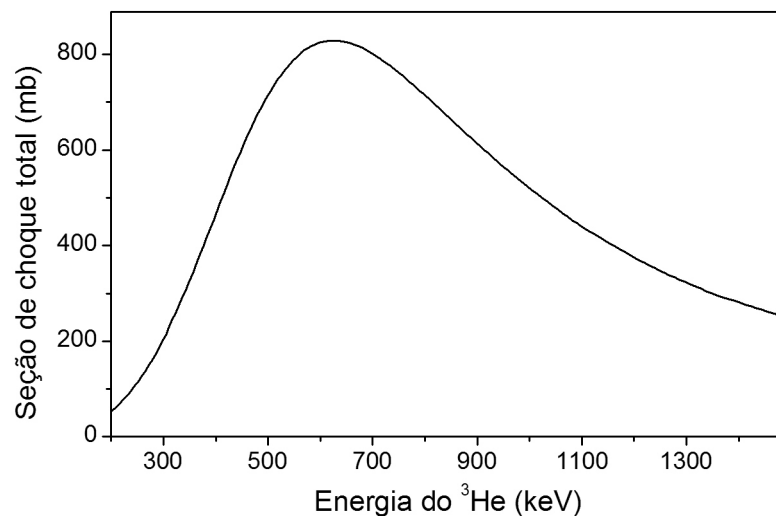


Figura 3.2-4: Seção de choque total da reação ${}^2\text{H}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$. Adaptado de [165].

percorrer um filme (de HfO_2 , por exemplo) de 10 nm de espessura. Essa variação na seção de choque é menor que os típicos 10% de incerteza estatística nas análises, de modo que, se os filmes analisados forem suficientemente finos, o uso de feixe de $^3\text{He}^+$ a 400 keV permite economizar ^3He sem prejuízo às análises.

Outro aspecto dessa técnica é que o feixe de ^3He penetra micrometros no substrato de Si. Havendo ^2H nessa região do substrato, esse ^2H contribui para o rendimento da reação nuclear. A partir da solubilidade de H em Si [167], um limite de $10^{12} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ é estabelecido para a contribuição potencial do ^2H do substrato. Essa densidade de ^2H é comparável ao limite de detecção da técnica, mas insignificante frente a $\sim 10^{14} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ tipicamente detectado. Além disso, os filmes dielétricos podem ser dissolvidos quimicamente e as densidades de ^2H determinadas após a remoção dos filmes, assim verificando eventual contribuição de ^2H do substrato. Isso foi feito e as densidades de ^2H no substrato são, de fato, menores que $10^{12} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$. Portanto, as densidades de ^2H medidas correspondem a ^2H nos filmes, superfícies e interfaces, sem contribuição significativa do substrato de Si.

Etapas de remoção dos filmes, por dissolução química ou desbaste iônico, também foram usadas para localizar os átomos de ^2H nos filmes, realizando as etapas de remoção intercaladamente à quantificação de ^2H . Redução na densidade de ^2H após remoção de uma camada do filme é associada à presença de ^2H na camada removida.

Para expressar as densidades de ^2H quantitativamente, é necessário comparar o rendimento da reação nuclear entre as amostras e um padrão com densidade conhecida de ^2H . Esse padrão foi fabricado implantando $1 \times 10^{15} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ a 15 keV em um substrato de Si. Além disso, um filme de $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$ foi aquecido em 60 mbar de $^2\text{H}_2$ a 600 °C seguido de aquecimento em vácuo a 500 °C, ambos por 30 min. O aquecimento em vácuo visa dessorver eventuais átomos de ^2H que estejam fracamente ligados ao filme de $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$. Conforme estudos anteriores [149], esse filme de $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ incorpora ^2H nessas condições e esse ^2H é resistente à dessorção, o que faz desse filme um padrão estável de ^2H . Após essa etapa, a densidade de ^2H no filme de $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ é calibrada em relação ao padrão de ^2H implantado em Si. As densidades de ^2H nas amostras são determinadas por comparação com esse filme padrão de $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$.

A dessorção de ^2H durante as análises é outro fator a ser controlado. Para isso, todas as quantificações de ^2H foram feitas várias vezes, mantendo o feixe no mesmo ponto da amostra. As várias medidas feitas em seqüência são comparadas para verificar eventual perda de sinal de ^2H no decorrer das análises. Caso alguma perda seja detectada, a dose de ^3He é reduzida abaixo do limiar crítico para dessorção de ^2H .

Perfis de concentração de ^1H

Perfis de concentração de ^1H foram obtidos usando a reação $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, que possui uma ressonância a 6385 keV [168,169]. O feixe de $^{15}\text{N}^{+3}$ é produzido no acelerador Tandetron de 3 MV a partir de um composto de KC^{15}N . Os produtos da reação, fótons γ de 4,4 MeV, são detectados por um monocristal de germanato de bismuto (BGO) $3' \times 3'$ posicionado atrás da amostra (fora da câmara de vácuo). O arranjo experimental é mostrado na Figura 3.2-5.

Uma curva de excitação típica (Figura 3.2-5) apresenta um pico na energia da ressonância, correspondendo a ^1H na superfície da amostra. Esse pico de superfície é onipresente para amostras expostas ao ar e corresponde principalmente a espécies CH_x e H_2O adsorvidas do ar atmosférico [170]. Análises subsequentes, mantendo o feixe de ^{15}N na mesma posição da amostra, aumentam continuamente a intensidade do pico de superfície devido à adsorção adicional, durante a análise, de espécies contendo ^1H , principalmente hidrocarbonetos residuais na câmara de análise em alto-vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar). Por essas razões, a intensidade do pico de superfície não é considerada como informação útil. Essa é uma diferença significativa às análises de ^2H , em que espécies espúrias não contribuem devido à pequena abundância isotópica natural do ^2H (0,015%).

Além do pico de superfície, camadas cada vez mais profundas das amostras são sondadas à medida que se aumenta a energia do ^{15}N incidente. Devido principalmente à dispersão em energia do feixe de $^{15}\text{N}^{+3}$, a resolução em profundidade nessa técnica de perfilometria é de aproximadamente 10 nm. Por isso, filmes mais espessos (50 nm, por exemplo) são necessários para separar o sinal de ^1H do interior dos filmes do sinal espúrio da superfície. Quanto à estabilidade do sinal de ^1H durante as análises, cada amostra foi medida

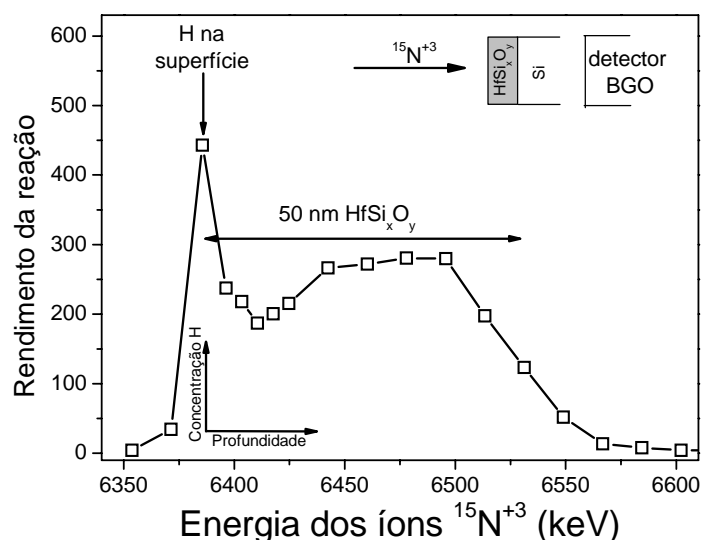


Figura 3.2-5: Curva de excitação da reação $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em um filme de 50 nm de $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$. No detalhe, o arranjo experimental.

mais de uma vez no mesmo ponto de incidência do feixe para verificar eventuais modificações na distribuição de ^1H no interior dos filmes devido à análise.

Para análises quantitativas, precisa-se de um padrão de ^1H . Como a área sob uma curva de excitação é proporcional à densidade do nuclídeo analisado [163], comparam-se as áreas sob as curvas de excitação de amostra e padrão para, a partir da proporção entre áreas, estabelecer a proporção entre densidades de ^1H . Precisa-se, portanto, de um padrão no qual seja conhecida a razão entre área da curva de excitação e densidade de ^1H . Para tal, foram utilizados grãos de poliestireno (Innova) prensados em forma de pastilha. A curva de excitação dessa pastilha é essencialmente um platô para energias acima da energia da ressonância, pois a concentração de ^1H no poliestireno é constante. A partir da fórmula química do poliestireno, $(\text{CH})_x$, e do cálculo da perda de energia de íons na matéria [166], pode-se determinar a taxa de perda de energia do ^{15}N ao penetrar no poliestireno. Essa taxa, expressa em unidades de energia perdida por densidade de ^1H atravessada pelo feixe, permite converter perda de energia ΔE em densidade de ^1H . Medindo o rendimento da reação no platô da curva de excitação do padrão de poliestireno, determina-se uma área sob a curva para um dado ΔE , o que, por fim, estabelece uma proporção entre área da curva de excitação e densidade de ^1H . Essa relação é, então, usada para determinar as densidades de ^1H nas amostras. A idéia é ilustrada na Figura 3.2-6.

O fator limitante na precisão dessa análise é o cálculo da taxa de perda de energia do ^{15}N no poliestireno. Baseado em estudo [171] onde as taxas de perda de energia de ^{15}N em C foram determinadas experimentalmente e comparadas com as taxas calculadas, estima-se em 20% em termos absolutos as incertezas nas densidades de ^1H assim determinadas. Além disso, para determinar as densidades de ^1H no interior dos filmes é preciso subtrair o sinal espúrio de

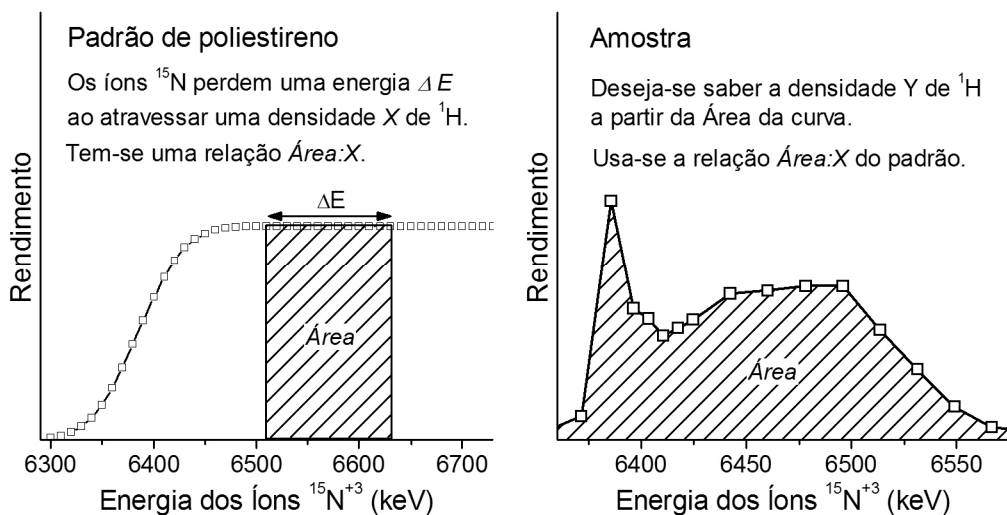


Figura 3.2-6: Determinação de densidades de ^1H a partir de um padrão de poliestireno.

superfície. Isso é feito a partir da simulação das curvas de excitação, em que se supõe um perfil de concentração e, a partir desse perfil, calcula-se a curva de excitação correspondente [163]. O perfil é alterado até que haja boa concordância entre simulação e resultado experimental. Uma vez estabelecido o perfil, o seu componente de superfície pode ser subtraído.

3.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X

Na técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS), raios-x incidentes arrancam elétrons da amostra por efeito fotoelétrico [172]. Esses elétrons são detectados e têm sua energia cinética (E_c) determinada por um analisador de elétrons. O arranjo experimental é mostrado na Figura 3.2-7.

As análises por XPS foram feitas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS, sob coordenação da Profa. Fernanda C. Stedile, e no sistema para estudos *in situ* da UTD, anteriormente descrito (ver Figura 3.1-3). Os dois sistemas operam com analisador de elétrons hemisférico eletrostático EA125 (Omicron Nanotechnology). No sistema da UFRGS, mostrado na Figura 3.2-8, foi usada fonte de raios-x de Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV) não monocromatizados e detecção dos fotoelétrons com apenas um *channeltron*, enquanto na UTD foi usada fonte de raios-x Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) com monocromador e detecção em sete *channeltrons* paralelos. Comparativamente, o sistema da UTD permite melhor resolução em energia, devido aos raios-x monocromatizados, e menor tempo de aquisição de dados, devido à detecção com sete *channeltrons* paralelos.

O espectro dos elétrons detectados é usualmente apresentado como função da energia de ligação (E_b) dada por

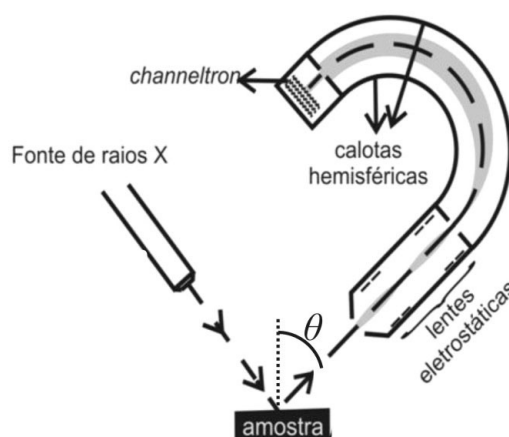


Figura 3.2-7: Arranjo experimental para Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X.



Figura 3.2-8: Foto do sistema para análise de superfícies do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS

$$E_b = h\nu - E_c - \phi, \quad (3.2-1)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, E_c é a energia cinética dos elétrons detectados e ϕ é a função trabalho do analisador. As análises são feitas com o substrato de Si em contato elétrico com o analisador, de modo que o nível de Fermi do Si corresponde a $E_b = 0$. Elétrons secundários e fotoelétrons que perderam parte de sua energia entre a fotoemissão e a saída da amostra contribuem para o fundo do espectro. A esse fundo sobrepõem-se picos, correspondendo a fotoelétrons que não perderam energia após o processo de fotoemissão. A análise dos espectros concentra-se nos picos, em particular nos correspondentes a fotoelétrons de níveis eletrônicos internos.

A energia dos picos informa, primeiramente, o nível eletrônico e o elemento químico do qual o fotoelétron é proveniente. Deslocamentos na energia dos picos, tipicamente menores que 5 eV, são conhecidos como deslocamentos químicos e informam sobre o ambiente químico do átomo emissor. Por exemplo, no sinal de fotoelétrons Si2p de substratos de Si cobertos por uma camada de SiO₂, dois sinais são facilmente separáveis: um a ~100 eV e outro a ~104 eV (Figura 3.2-9), correspondendo, respectivamente, a Si não oxidado do substrato e a Si oxidado da camada de SiO₂. Tipicamente, a energia de ligação de um fotoelétron é tanto maior quanto maior o estado de oxidação (isto é, quanto menor a densidade eletrônica em torno do núcleo) do átomo emissor, assim como nesse exemplo de SiO₂/Si.

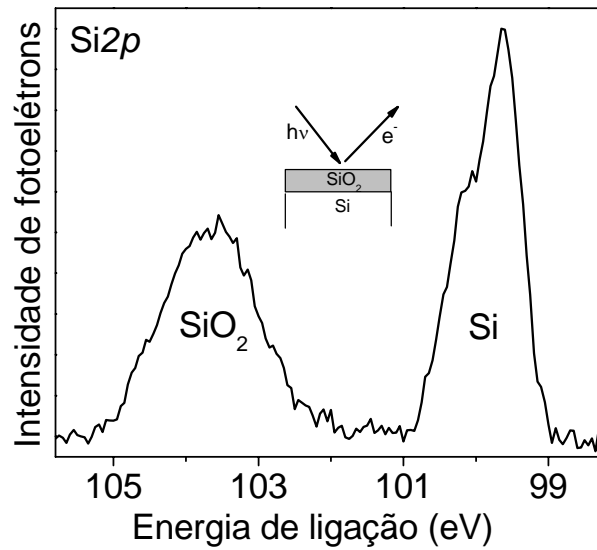


Figura 3.2-9: Espectro de XPS do nível Si2p em SiO₂/Si.

A intensidade (área) de um pico (I_X), por sua vez, é dada por [173]

$$I_X(\theta) = F \cdot T_X \cdot A_X \cdot \sigma_X \cdot L_X \cdot \int_0^{\infty} C_X(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_A \cdot \cos(\theta)}\right) dz, \quad (3.2-2)$$

onde F é o fluxo de fótons, T_X é a transmissão do analisador de elétrons, A_X é a área analisada, σ_X é a seção de choque do processo de fotoemissão, L_X é o fator de assimetria, $C_X(z)$ é a concentração de átomos do estado químico X como função da profundidade z ($z = 0$ na superfície), θ é o ângulo de escape dos fotoelétrons medido em relação à normal da amostra e λ_A é o comprimento de atenuação, que depende da energia cinética dos fotoelétrons e do material analisado.

A perda exponencial de sinal com a profundidade na amostra, expressa quantitativamente pelo parâmetro λ_A , reflete principalmente a ocorrência de eventos inelásticos no caminho entre a fotoemissão e a saída do elétron da amostra. Isso porque, ao perder parte de sua energia, o fotoelétron deixa de contribuir com o pico sob análise. Valores para λ_A foram determinados caso-a-caso (incerteza de cerca de 20%) usando um software desenvolvido pelo National Institute of Standards and Technology [174]. Como λ_A está tipicamente entre 1 e 3 nm [175], a técnica de XPS é sensível apenas aos primeiros nanômetros da superfície de uma amostra, até uma profundidade de cerca de $3\lambda_A$. Além disso, variando o ângulo θ , varia-se a profundidade efetiva de análise. Quanto maior θ , maior a sensibilidade à superfície da amostra e menor a profundidade analisada.

Análises quantitativas necessitam que a integral da equação 3.2-2 seja avaliada. Uma maneira de fazê-lo é propor uma forma funcional para $C_X(z)$, de modo que a integral possa ser expressa em termos de um número finito de parâmetros a serem determinados. Além disso, os fatores à esquerda da integral podem ser evitados usando modelos que consideram apenas *razões* entre intensidades de fotoelétrons de um mesmo nível eletrônico interno, pois assim esses fatores são cancelados. Dois desses modelos para análises quantitativas são apresentados a seguir.

Modelo SiO₂/Si

A espessura de uma camada homogênea de SiO₂ (d_{SiO_2}) sobre Si pode ser determinada a partir da equação [176]

$$d_{SiO_2} = \lambda_A^{SiO_2} \cdot \cos \theta \cdot \ln[(I_{SiO_2} / \beta \cdot I_{Si}) + 1] \quad (3.2-3)$$

onde I_{SiO_2} e I_{Si} são, respectivamente, as intensidades dos picos de fotoelétrons Si2p do SiO₂ e do Si, tal como mostrado na Figura 3.2-9. Os parâmetros β e $\lambda_A^{SiO_2}$ foram determinados [177] para o caso específico de raios-x Al K α ($\beta = 0,75$ e $\lambda_A^{SiO_2} = 2,96 \pm 0,19$ nm). O parâmetro β foi determinado a partir de medidas de XPS em SiO₂ e Si espessos, enquanto $\lambda_A^{SiO_2}$ foi determinado a partir da equação 3.2-3 aplicada a um conjunto de filmes de SiO₂/Si com espessuras determinadas independentemente por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Elipsometria Espectroscópica e características Capacitância-Voltagem. Embora esse modelo tenha sido desenvolvido para SiO₂/Si, ele permanece válido para determinar a espessura do SiO₂ em estruturas HfO₂/SiO₂/Si, pois a camada adicional de HfO₂ atenua o sinal do Si e do SiO₂ por um mesmo fator, não alterando a razão I_{SiO_2} / I_{Si} que consta na equação 3.2-3.

Modelo superfície-volume

O modelo superfície-volume supõe que um dado elemento químico está presente em dois estados químicos, X e Y, em um material infinitamente espesso, o que vale como aproximação para filmes de espessura maior que $3\lambda_A$. O estado Y está uniformemente distribuído no volume do material, com concentração C_Y , enquanto o estado X tem concentração C_X no volume do material e densidade D_X (em átomos/cm²) na superfície. Com essas suposições, a razão R entre as intensidades dos sinais dos estados X e Y pode ser expressa como [178]

$$R(\theta) = \frac{C_X}{C_Y} + \frac{D_X}{C_Y \cdot \lambda_A \cdot \cos(\theta)}. \quad (3.2-4)$$

O lado direito da equação 3.2.4 pode ser visto como a razão entre a densidade efetiva de átomos que contribuem com os sinais dos estados X e Y. Átomos da superfície contribuem integralmente, com uma densidade D , enquanto átomos no volume contribuem até uma profundidade efetiva $\lambda_A \cdot \cos(\theta)$, com uma densidade $C \cdot \lambda_A \cdot \cos(\theta)$. A equação 3.2-4 também é conveniente porque, em um gráfico de R versus $1/\cos(\theta)$ ajustado com uma reta, o coeficiente linear é C_X/C_Y e o coeficiente angular é $D_X/C_Y \cdot \lambda_A$.

3.2.3 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

As análises por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram realizadas no acelerador Tandem de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Nessa técnica, um feixe iônico, tipicamente He^{+2} com energia entre 1 e 2 MeV, incide sobre a amostra e parte das partículas incidentes é retroespalhada, detectada e analisada quanto à sua energia [179]. A técnica de RBS é muito útil para análises quantitativas, pois a seção de choque de espalhamento é bem descrita pela fórmula de Rutherford

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \varphi} \left\{ \frac{[1 - ((M_1/M_2) \sin \varphi)^2]^{1/2} + \cos \varphi}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \varphi)^2]^{1/2}} \right\}^2, \quad (3.2-5)$$

onde E é a energia da partícula incidente imediatamente antes do espalhamento, Z_1/M_1 e Z_2/M_2 são os números/massas atômicos do íon incidente e do átomo-alvo, respectivamente, e φ é o ângulo de espalhamento.

A energia das partículas que chegam ao detector corresponde à energia das partículas incidentes subtraída da energia perdida pelas partículas devido a suas interações com a amostra. Essa energia perdida tem duas componentes: uma referente à perda de energia no processo de retroespalhamento e outra referente à perda de energia ao longo das trajetórias (entrada e saída) das partículas na amostra. A primeira componente é derivada da conservação de energia e momento no processo (elástico) de retroespalhamento, em que parte da energia da partícula incidente é transferida para o átomo-alvo. Essa perda de energia é tanto maior quanto menor a massa do átomo-alvo. A segunda componente da perda de energia é tanto maior quanto maior a profundidade do átomo-alvo, pois quanto maior a profundidade, maior a

trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra. Descrição quantitativa desses processos pode ser encontrada na Referência 179.

A Figura 3.2-10 mostra um espectro de RBS de um filme de HfO_2 de 73 nm de espessura depositado sobre Si. A escala horizontal (canal) é proporcional à energia das partículas detectadas. As linhas verticais mostram a posição em energia correspondendo a átomos de Hf, Si ou O na superfície da amostra. As setas horizontais apontam para maiores profundidades. As áreas sob os picos de Hf e O são proporcionais às densidades (em átomos/cm²) desses átomos nos filmes. O correspondente fator de proporcionalidade é obtido a partir do espectro de uma amostra padrão de Bi implantado em Si e da seção de choque dada em 3.2-5. A partir das densidades de átomos de Hf determinadas por RBS, as *espessuras* dos filmes de HfO_2 são calculadas supondo HfO_2 estequiométrico de 9,8 g/cm³ [18].

No caso de filmes de HfO_2 mais finos (< 10 nm), a largura em energia dos picos fica aquém da resolução do detector (15 keV) e informação em profundidade (nos filmes) não pode ser extraída dos espectros. Além disso, a detecção de elementos leves é limitada em RBS, pois a seção de choque de espalhamento tem dependência com Z^2 e o já pouco intenso sinal dos elementos leves fica sobreposto ao sinal de Si do substrato. Isso limita fortemente a detecção por RBS de pequenas concentrações de C nos filmes.

Porém, desenvolvemos uma técnica que usa feixes de He^{+2} com energias nas proximidades da ressonância a 4,26 MeV da reação nuclear *elástica* $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha)^{12}\text{C}$ [180]. Nessas energias, a seção de choque da reação é cerca de 100 vezes maior do que a seção de choque de Rutherford para os mesmos átomos de ^{12}C . Assim, é possível aumentar a sensibilidade a C, mantendo a informação em profundidade nos espectro de perda de energia das partículas α , tal como em RBS. Usando incidência e detecção em ângulo rasante (70° e 71,2° com relação à normal da amostra, respectivamente), obtêm-se uma resolução em profundidade de cerca de

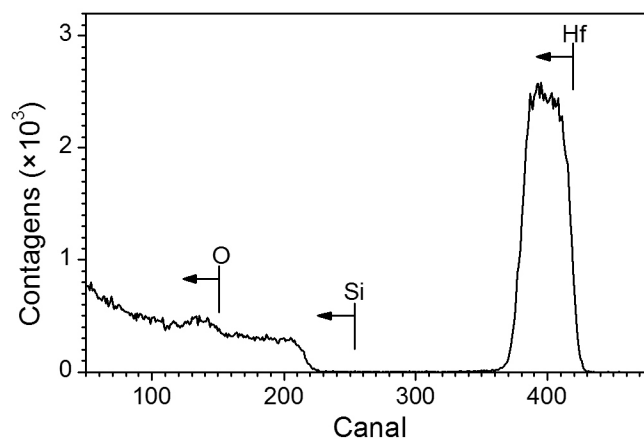


Figura 3.2-10: Espectro de RBS de um filme de HfO_2 (73 nm) sobre Si.

10 nm nessa técnica. Além disso, essa análise torna-se quantitativa por comparação com um monocristal de SiC com concentração conhecida de C. Essa técnica para detecção de ^{12}C está detalhada em um artigo submetido a *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* e não é discutida mais profundamente nesta Tese porque tem papel secundário nos resultados apresentados no Capítulo 4.

3.2.4 Difração de Raios-X com Incidência Rasante

Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD) [181] foi realizada em um difratômetro Ultima III (Rigaku) da UTD. O difratômetro foi operado com fonte de raios-x de $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), ângulo de incidência fixo em $\omega = 0,5^\circ$ e ângulo de difração 2Θ variável (Figura 3.2-11). Na geometria utilizada, as direções de incidência, de detecção e normal à amostra estão todas no mesmo plano.

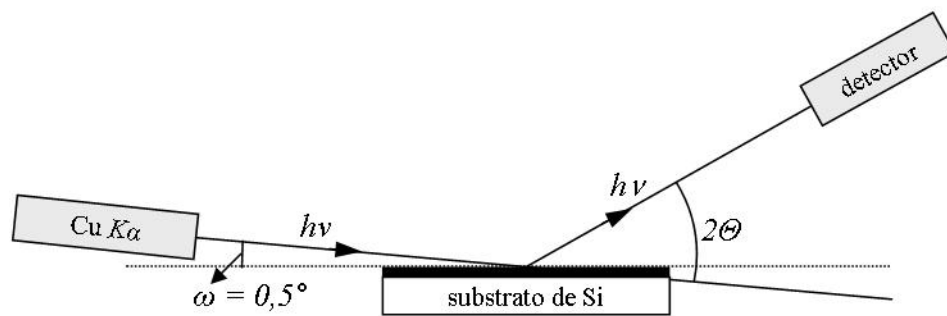


Figura 3.2-11: Arranjo experimental para Difração de Raios-X com Incidência Rasante.

Os picos de difração ocorrem para Θ satisfazendo a condição de Bragg [182]

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\Theta), \quad (3.2-6)$$

onde n é um número inteiro e d é a distância entre planos atômicos paralelos nos cristalitos do filme. A incidência rasante, por sua vez, aumenta a interação dos raios-x com o filme nanométrico, amplificando o sinal de difração proveniente dos cristalitos do filme. Para evitar a detecção de picos de difração provenientes do substrato de Si monocristalino, este é posicionado de modo que a projeção da direção de incidência/detecção dos raios-x não coincida com uma direção preferencial do cristal de Si.

3.2.5 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com espectrômetro Nicolet 6700 usando elemento GATR (Harrick) para análise por Reflexão Total Atenuada (ATR) [183,184]. Esse equipamento está localizado na sala limpa da UTD.

No modo utilizado, radiação infravermelha não-polarizada incide perpendicularmente sobre a superfície curva de um cristal hemisférico de Ge (2,5 cm de diâmetro). A amostra é posicionada com o filme em contato com a superfície plana desse mesmo cristal (Figura 3.2-12). Nesse contato, a radiação infravermelha sofre reflexão interna total, com radiação evanescente penetrando na amostra e excitando seus modos vibracionais, dando origem ao espectro de absorção no infravermelho. Antes da análise de cada amostra, um espectro apenas com o cristal de Ge, sem amostra alguma, é adquirido como espectro de referência.

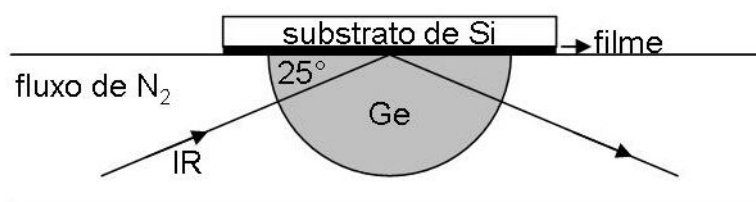


Figura 3.2-12: Arranjo experimental para Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo Reflexão Total Atenuada.

Esse método, porém, não analisa números de onda menores que 650 cm^{-1} , pois abaixo desse limiar há absorção da radiação infravermelha pelo cristal de Ge. Outra limitação da técnica é que, embora o canal por onde se propaga a radiação seja limpo com permanente fluxo de N_2 , a superfície da amostra e a superfície plana do cristal de Ge estão em contato com o ar do laboratório antes de ambos serem postos em contato. Portanto, espécies adsorvidas do ar, especialmente H_2O e CH_x , inevitavelmente contribuem para o espectro. Além de H_2O e CH_x , FTIR foi utilizado para caracterizar os modos vibracionais de ligações Si-O e Hf-O em estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

3.2.6 Microscopia de Força Atômica

A topografia dos filmes foi determinada por Microscopia de Força Atômica (AFM) no modo contato [185], usando o microscópio Nanoscope III (Digital Instruments) do laboratório de caracterização anexo à sala limpa da UTD. Nessa técnica, a amostra é posicionada sobre um sistema piezoelétrico que permite deslocamentos horizontais (eixos x e y) e verticais (eixo z). Para iniciar uma análise, a amostra é deslocada para cima, aproximando-a de uma ponta piramidal de Si_3N_4 fixa a uma haste. Amostra e ponta são aproximadas até que a força repulsiva entre elas deflexione suficientemente a haste. Essa deflexão é detectada pela posição, em um conjunto de fotodiodos, do feixe de laser refletido pela ponta da haste. O arranjo experimental é ilustrado na Figura 3.2-13.

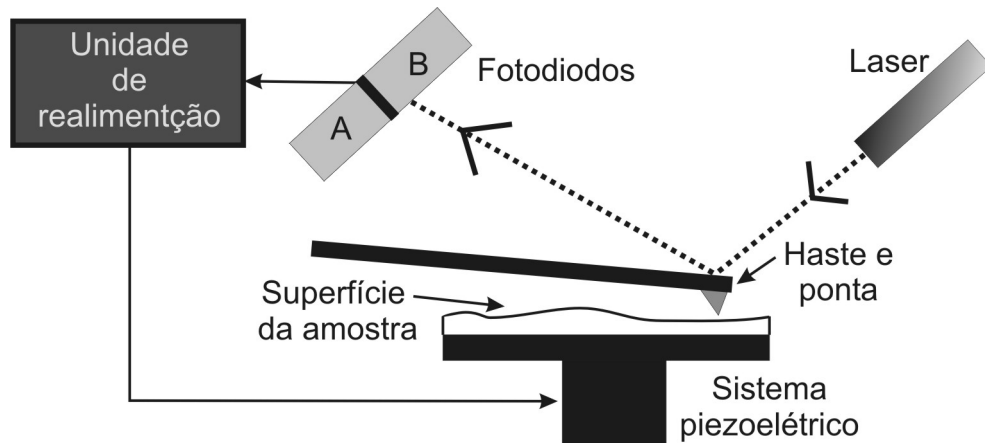


Figura 3.2-13: Arranjo experimental para Microscopia de Força Atômica.

Usando o sistema piezoelétrico para variar a posição da amostra em x e y, a ponta varre uma dada região da superfície da amostra. Durante essa varredura, z é variado de modo a manter constante a deflexão da haste. Como deflexão constante significa que ponta e amostra permanecem a uma distância constante, as variações de z correspondem às variações da topografia da amostra. Nesta Tese, AFM foi utilizada para verificar a presença de buracos nos filmes sobre Si.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) [186] foi realizada com um microscópio JEOL JEM-2100F do Nano Integration Research Laboratory da UTD, coordenado pelo Prof. Moon Kim. As imagens foram adquiridas em seção transversal, isto é, com feixe de elétrons paralelo à interface entre filme e substrato de Si. Como uma amostra para HRTEM deve ser fina o suficiente para ser transparente ao feixe de elétrons (tipicamente < 100 nm), a preparação da amostra é crítica. A Figura 3.2-14 ilustra as várias etapas de preparação.

Parte-se de uma amostra quadrada de aproximadamente 1 cm^2 . Cortam-se quatro tiras de 0,8 mm de largura (etapa 1), as quais são coladas umas nas outras, sendo que as duas tiras centrais têm os filmes colados face-a-face (etapa 2). Então, corta-se um disco de modo que os filmes colados face-a-face atravessem-no diametralmente (etapa 3). Esse disco é colado a um anel de cobre que serve de sustentação mecânica (etapa 4), polido até uma espessura de aproximadamente 0,1 mm (etapa 5) e desbastado mecanicamente até que o centro da cratera formada tenha espessura de algumas centenas de nanômetros (etapa 6). O desbaste final é feito com íons Ar^+ com incidência rasante, até surgir um orifício no centro da amostra

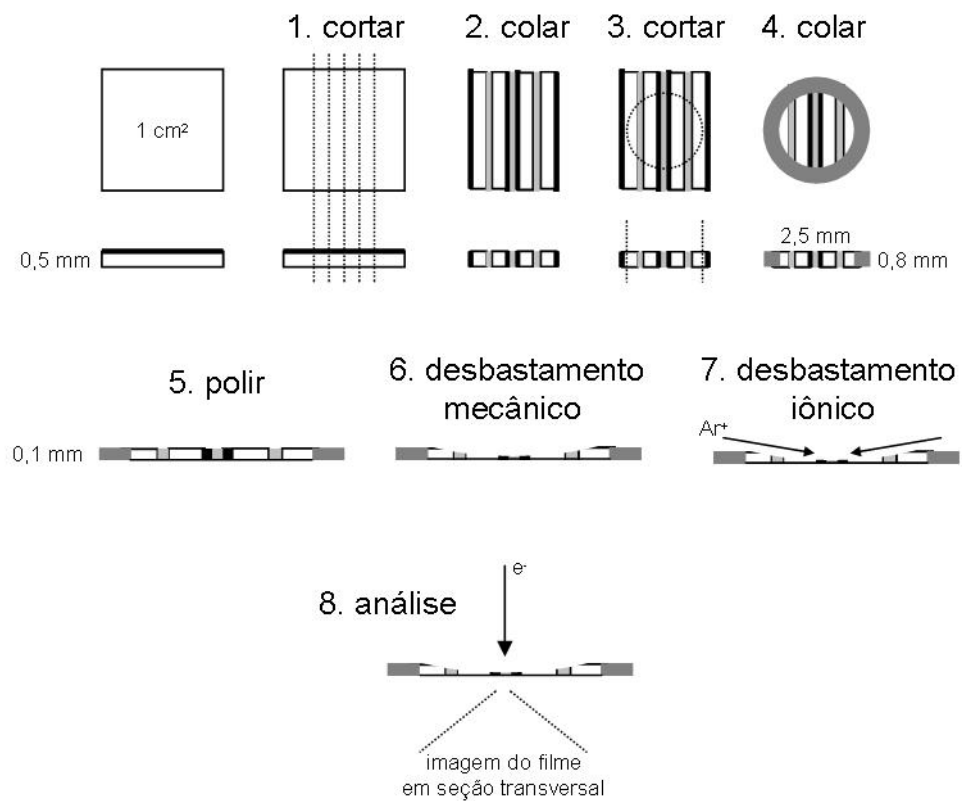


Figura 3.2-14: Ilustração da preparação de amostra para HRTEM. O substrato de Si é mostrado em branco, o filme em preto, cola em cinza claro e anel de cobre em cinza escuro. As imagens das etapas de 5 a 8 são mostradas maiores para melhor visualização.

(etapa 7). A análise é feita com o feixe de elétrons incidindo nas proximidades do orifício, onde a amostra é fina o suficiente para ser transparente ao feixe de elétrons (etapa 8).

Uma vez posicionada no microscópio, a amostra é alinhada de modo que a direção do feixe de elétrons coincida com a direção [100] do substrato de Si, que é aproximadamente normal ao plano da amostra, possibilitando a visualização da ordem cristalina do Si. Nesta Tese, HRTEM foi usada para verificar espessura, homogeneidade e morfologia das camadas de SiO₂ e HfO₂ sobre Si.

4 Resultados

Este Capítulo apresenta os resultados da pesquisa para esta Tese. A seção 4.1 apresenta estudos usando técnicas de traçagem isotópica para investigar aspectos do H em filmes de HfO_2 . Esses estudos são complementados na seção 4.2, usando técnicas *in situ* em ultra-alto vácuo que permitem investigar os filmes de HfO_2 sem expô-los à atmosfera. Por fim, na seção 4.3, aspectos do H em HfSi_xO_y são investigados experimentalmente e, complementarmente, por cálculos de primeiros princípios.

4.1 H em HfO_2 — traçagem isotópica

Dois estudos de traçagem isotópica realizados na UFRGS são apresentados nesta seção. Primeiramente, são descritas a preparação e a caracterização dos filmes de $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ utilizados. A seguir, é apresentado o estudo que trata da interação desses filmes com vapor de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (publicado em *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 201901, 2006) seguido do estudo sobre a interação desses filmes com $^2\text{H}_2$ (publicado em *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 041918, 2006).

4.1.1 Preparação e caracterização das amostras

Lâminas de p-Si(100) foram submetidas a oxidação em O_2 a 600°C , resultando em uma camada de 1,5 nm de SiO_2/Si . Embora tal camada “espessa” de SiO_2 não seja adequada a aplicações tecnológicas, aqui ela foi utilizada para barrar eventual oxidação não controlada do substrato de Si. Após o crescimento do SiO_2 , filmes de HfO_2 foram depositados por MOCVD a 550°C . Deposições por diferentes tempos produziram filmes de HfO_2 de 2,5; 5; 9; 12 e 73 nm de espessura, conforme determinado por RBS. Imagens de HRTEM em seção

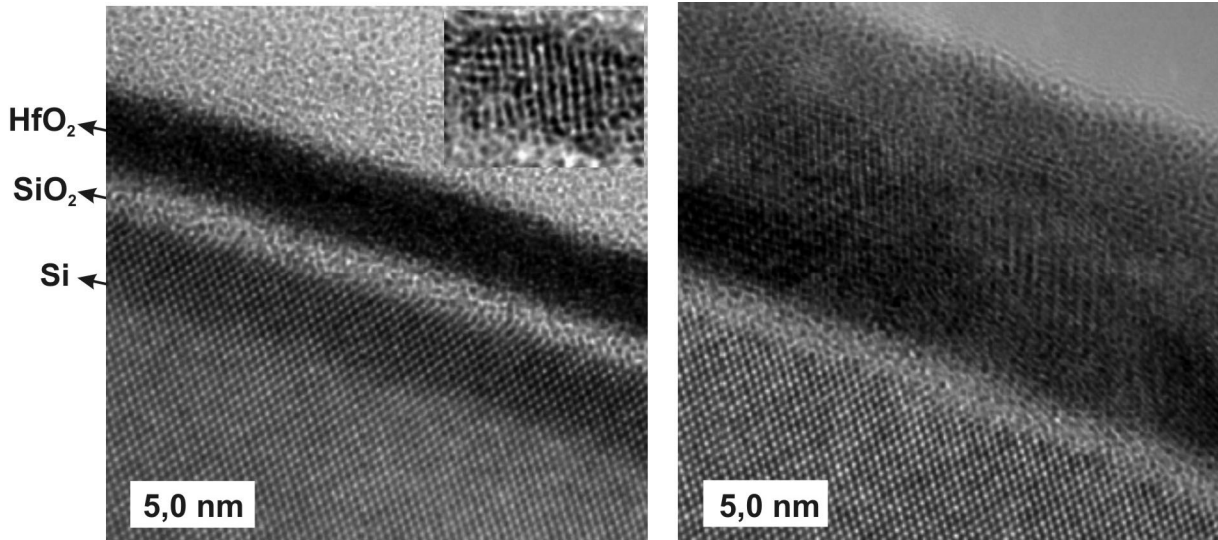


Figura 4.1-1: Imagens de HRTEM das estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com filmes de HfO_2 de 2,5 nm (esquerda) e 12 nm (direita) de espessura. O detalhe na esquerda mostra uma seção mais fina da amostra de 2,5 nm, evidenciando a natureza cristalina do filme de HfO_2 .

transversal (Figura 4.1-1) mostram os substratos de Si, as camadas de SiO_2 e de HfO_2 (2,5 e 12 nm). Essas imagens foram obtidas pelo Prof. Moon Kim da UTD.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos e exposições a atmosferas isotopicamente enriquecidas, realizadas no forno descrito na seção 3.1. A primeira etapa é um tratamento por 30 min a 800°C em vácuo (10^{-7} mbar), aqui chamada de *ativação*. Essa etapa de ativação é um artifício para dessorver resíduos da deposição e impurezas adsorvidas do ar, de modo a minimizar seus efeitos nas exposições posteriores às atmosferas enriquecidas. Além disso, a ativação é a etapa térmica mais agressiva utilizada nesses estudos, o que minimiza eventuais efeitos das diferentes temperaturas das etapas pós-ativação.

A morfologia dos filmes de HfO_2 (amorfos ou policristalino), que pode ser alterada pela ativação, também foi investigada. A Figura 4.1-2 mostra o difratograma da amostra $\text{HfO}_2(9 \text{ nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ antes da ativação. Os picos em posições características de *m*- HfO_2

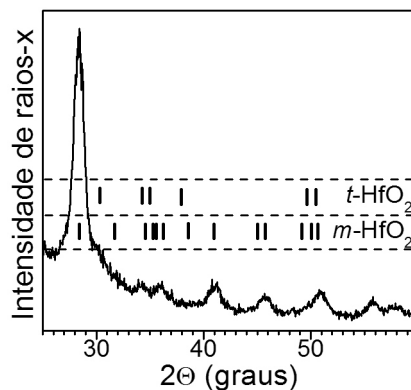


Figura 4.1-2: Difratograma da amostra $\text{HfO}_2(9 \text{ nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ sem tratamento.

indicam presença significativa desses cristalitos, embora presença minoritária de *t*-HfO₂ não possa ser descartada. O fato de o HfO₂ ser policristalino na amostra sem tratamento deve-se principalmente à temperatura de deposição do HfO₂ (550°C), que é suficientemente alta para que os filmes cristalizem durante a deposição. De fato, o caráter policristalino do HfO₂ sem tratamento também pode ser percebido nas imagens de HRTEM (Figura 4.1-1). O difratograma *após* a ativação é idêntico ao da amostra sem tratamento, indicando que a ativação não induz alterações estruturais detectáveis.

Outro possível efeito colateral da ativação é a formação de buracos nos filmes, fato que ocorre em SiO₂/Si aquecido em vácuo a altas temperaturas [187,188]. Para investigar essa possibilidade, a topografia da amostra HfO₂(9 nm)/SiO₂/Si *após* ativação foi determinada por AFM. Foram analisadas cerca de 20 áreas quadradas (100 nm, 500 nm, 1 μm ou 3 μm de lado) em diversos pontos da superfície, sem que nenhuma apresentasse evidência de buracos nos filmes. Ao contrário, as topografias indicam superfícies planas com rugosidade RMS de menos de 0,3 nm. Como exemplo, um par de imagens topográficas é mostrado na Figura 4.1-3.

As presenças de ¹²C e ¹H nos filmes de HfO₂ foram investigadas por reação nuclear. Esses nuclídeos são os isótopos do C e H com maior abundância natural (98,90% e 99,985%, respectivamente), de modo que são os principais candidatos a contaminantes oriundos dos precursores metalorgânicos da deposição, do vapor de água e dos hidrocarbonetos atmosféricos. ¹²C foi detectado usando a reação nuclear elástica ¹²C(α,α)¹²C, incidindo partículas α de ~4260 keV e analisando o espectro das partículas α produtos da reação. ¹H foi detectado usando a ressonância a 6385 keV da reação nuclear ¹H(¹⁵N,αγ)¹²C. Ambas as técnicas, detalhadas na seção 3.2, fornecem perfis de concentração dos respectivos nuclídeos. No entanto, como nessas técnicas as resoluções em profundidade são de cerca de 10 nm,

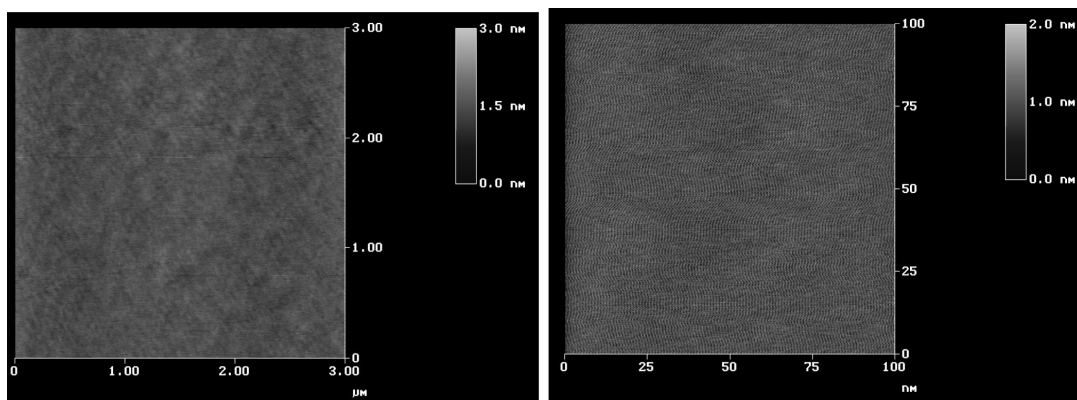


Figura 4.1-3: Imagens topográficas da amostra HfO₂(9 nm)/SiO₂/Si após ativação.

somente para o filme de HfO_2 de 73 nm é possível separar os sinais do interior do filme dos sinais espúrios da superfície.

A Figura 4.1-4 mostra os sinais de C para o filme de HfO_2 sem tratamento e de uma amostra com C apenas na superfície. A comparação evidencia a presença de C residual no interior do HfO_2 , em densidade de $3 \times 10^{15} \text{ C cm}^{-2}$. A Figura 4.1-5, por sua vez, mostra curvas de excitação da reação nuclear $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ próximo à ressonância a 6385 keV para o filme de HfO_2 de 73 nm de espessura. Observa-se, além do ^1H de superfície, ^1H no interior do HfO_2 em densidades de $7 \times 10^{15} \text{ }^1\text{H cm}^{-2}$ para a amostra sem tratamento e $4 \times 10^{15} \text{ }^1\text{H cm}^{-2}$ após a ativação. Não é possível avaliar se esse ^1H após a ativação corresponde a ^1H não desorvido pela ativação ou a ^1H reabsorvido durante a exposição ao ar (ocorrida entre a ativação e a

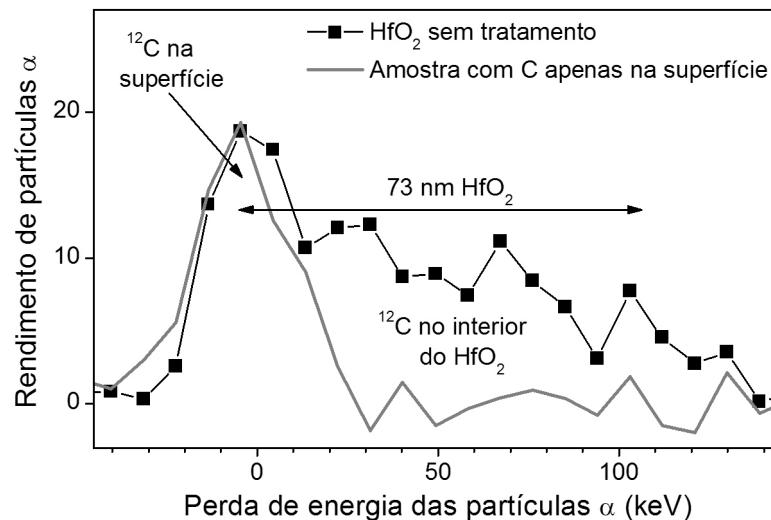


Figura 4.1-4: Sinal de ^{12}C do filme de HfO_2 de 73 nm sem tratamento comparado com uma amostra com C apenas na superfície.

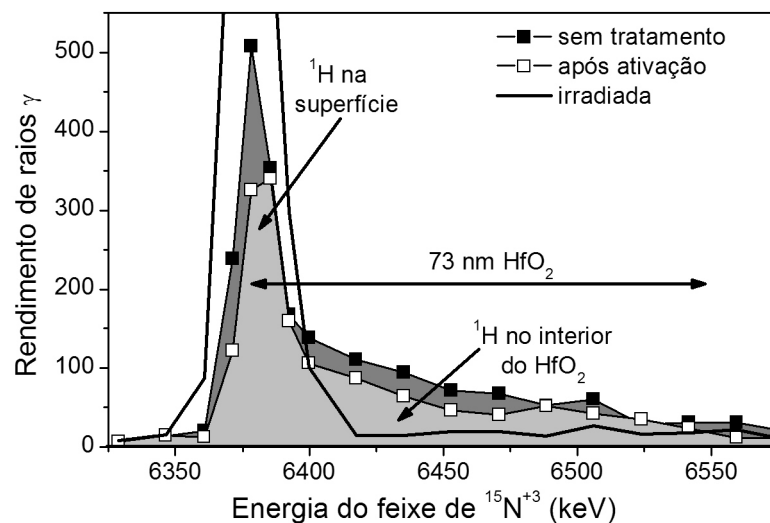


Figura 4.1-5: Curvas de excitação da reação $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ para filmes de HfO_2 de 73 nm.

análise). Além disso, a curva de excitação de uma amostra irradiada por sucessivas análises não mais apresenta ^1H no interior dos filmes devido à dessorção provocada pelo feixe de $^{15}\text{N}^{+3}$. Essa curva (irradiada) serve de referência às demais, indicando o sinal de fundo para ^1H no interior do HfO_2 .

Embora as curvas de excitação acima sejam de filmes de HfO_2 muito espessos para aplicação na tecnologia e haja segredos industriais nos detalhes do processo de deposição, esses resultados têm importância por si só, pois são *as primeiras análises quantitativas (publicadas) de todo o H presente em filmes dielétricos de alto-k*. Tomando as densidades de H aqui determinadas para o volume de HfO_2 sem tratamento ($7 \times 10^{15} \text{ H cm}^{-2}$) e considerando a espessura de 73 nm, tem-se uma concentração média de $1 \times 10^{21} \text{ H cm}^{-3}$, que pode ser comparada a típicos 10^{18} – $10^{19} \text{ H cm}^{-3}$ no volume de SiO_2 crescido sobre Si. Considerando um filme de HfO_2 de, por exemplo, 1 nm com a concentração média de H acima mencionada, tem-se uma densidade de $1 \times 10^{14} \text{ H cm}^{-2}$. Lembrando que, para a tecnologia, a densidade de defeitos eletricamente ativos deve ser menor que 10^{11} cm^{-2} , essa densidade de $10^{14} \text{ H cm}^{-2}$ dá uma idéia do efeito potencial do H nesses dielétricos de porta.

4.1.2 Interação com $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$

Em condições típicas, tanto de laboratório como da indústria microeletrônica, as lâminas de silício são manuseadas, processadas e transportadas no interior de salas limpas com umidade controlada, porém existente. Portanto, nos atuais processos de fabricação de dispositivos semicondutores, os dielétricos de porta são inevitavelmente expostos à umidade. Não obstante, salvo raras exceções, possíveis efeitos da umidade têm sido sistematicamente desprezados na literatura sobre dielétricos de porta de alto-k. Visando preencher essa lacuna, este estudo investiga a interação de vapor da água com os filmes de $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

Após a ativação, as amostras de $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ foram resfriadas em vácuo e então expostas, a temperatura ambiente, a 10 mbar de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$. Essa pressão equivale, por um lado, a cerca de 30% de umidade relativa a 25°C e, por outro lado, a uma fluxo de cerca de 10^7 monocamadas de água por segundo incidindo sobre a superfície dos filmes. Ou seja, a atmosfera empregada é seca do ponto de vista das condições típicas do ar atmosférico, porém suficientemente úmida para incorporar aos filmes quantidades significativas de espécies derivadas da água. O tempo de exposição a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ foi de 30 min, com exceção de um grupo de amostras de controle para as quais a exposição durou 15 horas. Entre a exposição a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ e as análises por reação nuclear, as amostras foram armazenadas à temperatura ambiente em

contato com o ar. Para verificar eventuais instabilidades devido à armazenagem, amostras de controle foram armazenadas em ar à temperatura ambiente por diferentes períodos ou, alternativamente, congeladas em LN₂ imediatamente após a exposição a ²H₂¹⁸O. Todos os casos produziram resultados idênticos.

Após ativação e exposição a ²H₂¹⁸O, as densidades de ¹⁸O e ²H foram determinadas usando, respectivamente, as reações nucleares ¹⁸O(p,α)¹⁵N induzida por prótons a 730 keV e ²H(³He,p)⁴He induzida por ³He⁺² a 700 keV. As barras de erro nas densidades correspondem às incertezas (1σ) derivadas da estatística de contagem dos produtos das reações. Observou-se que as densidades de ²H e ¹⁸O são independentes do tempo de exposição (30 min ou 15 h) e da espessura do filme de HfO₂ (Figura 4.1-6). Esses fatos apontam, respectivamente, para incorporação de espécies derivadas do ²H₂¹⁸O saturando em escalas de tempo menores que 30 min e incorporação desprezível de ²H e ¹⁸O no volume dos filmes de HfO₂, isto é, incorporação no volume menor que cerca de um décimo do total de ²H e ¹⁸O incorporado.

Perfis de concentração de ²H na amostra de 9 nm de HfO₂ após ativação e exposição a ²H₂¹⁸O foram determinados com remoção passo-a-passo de camadas de HfO₂ (por dissolução em H₂SO₄) seguido de quantificação de ²H (e Hf) para cada etapa de remoção. Observa-se (Figura 4.1-6) uma perda principal no sinal de ²H após remoção da camada mais externa do HfO₂, indicando que a maior parte do ²H está ligada à região da superfície do HfO₂. Remoções adicionais de HfO₂ não induzem nova perda de ²H, indicando incorporação não

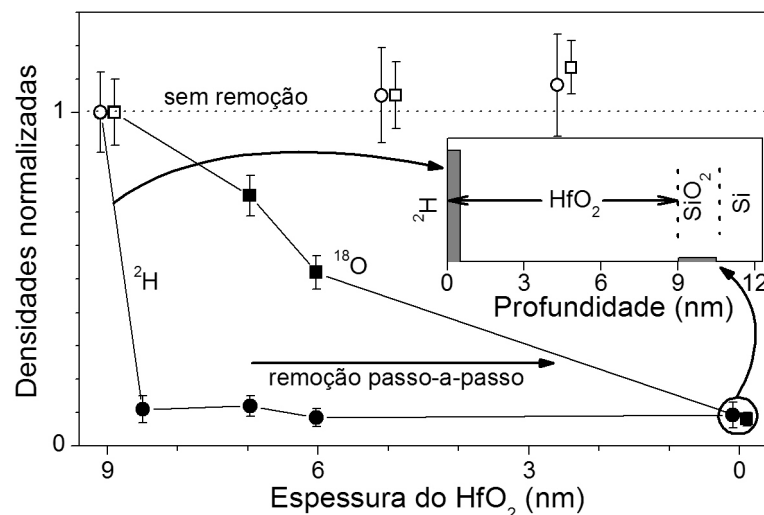


Figura 4.1-6: Densidades normalizadas de ²H (círculos) e ¹⁸O (quadrados) após ativação e exposição a ²H₂¹⁸O para HfO₂ de diferentes espessuras sem passar por remoção química (símbolos vazados) e para HfO₂ de 9 nm com remoção passo-a-passo por dissolução química (símbolos sólidos). As espessuras dos filmes de HfO₂ foram determinadas por RBS. As densidades normalizadoras são $1,0 \times 10^{15}$ ¹⁸O cm⁻² e $1,0 \times 10^{14}$ ²H cm⁻², refletindo principalmente as diferenças no enriquecimento isotópico em ¹⁸O e ²H. O detalhe ilustra a distribuição em profundidade do ²H.

mensurável de ^2H no volume dos filmes de HfO_2 , isto é, incorporação no volume abaixo de um décimo do total de ^2H incorporado. Além disso, como cerca de um décimo do ^2H e do ^{18}O inicial permanece nas amostras após remoção completa do filme de HfO_2 e considerando que o H_2SO_4 dissolve o HfO_2 seletivamente, sem remover a camada de SiO_2 , atribui-se esse ^2H e ^{18}O remanescente à camada interfacial de SiO_2 . O fato de parte do ^2H e do ^{18}O estarem na camada de SiO_2 implica que espécies contendo ^2H e ^{18}O difundiram através do HfO_2 à temperatura ambiente. A localização do ^2H é resumida no detalhe da Figura 4.1-6.

Análise da região da superfície do HfO_2 por XPS (com 30° de ângulo de escape dos fotoelétrons) mostra duas componentes no sinal do $\text{O}1s$ (Figura 4.1-7). A ativação reduz a intensidade da componente secundária (em cinza), enquanto exposição subsequente *in situ* a vapor de água restabelece essa componente, cujo sinal é mais intenso para ângulo de escape rasante (60°) que torna a análise mais sensível à superfície. Essa exposição *in situ* a vapor de água foi feita na pré-câmara do sistema de análise de superfícies (Figura 3.2-8). Após introduzir a amostra na pré-câmara, abre-se uma válvula conectada a um recipiente contendo H_2O líquido em equilíbrio com seu vapor. Esse vapor entra na pré-câmara e interage com a amostra.

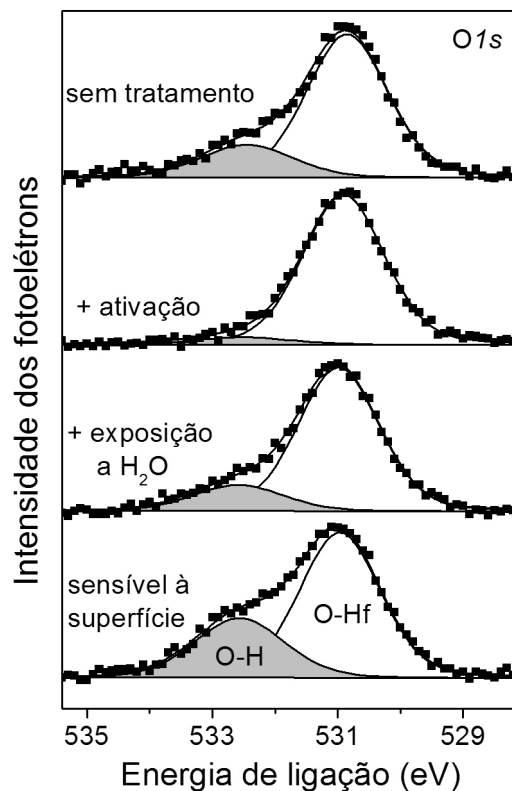


Figura 4.1-7: Espectro de fotoelétrons $\text{O}1s$ obtidos (de cima para baixo) *i*) da amostra com filme de HfO_2 (9 nm) sem tratamento térmico; *ii*) dessa amostra após ativação *in situ*; *iii*) dessa amostra após exposição *in situ* a vapor de água; e *iv*) da mesma amostra que em *iii*), porém coletando os fotoelétrons em ângulo rasante, mais sensível a superfície.

Cálculos de primeiros princípios [189,190] mostram que a adsorção de H₂O no HfO₂ pode ser dissociativa ou não-dissociativa. Porém, de acordo com experimentos de adsorção de água em diversos óxidos (inclusive ZrO₂), os sinais do OIs para as moléculas de H₂O (adsorção não-dissociativa) são esperados em energias de ligação 1,0–1,5 eV acima do que foi observado [191], indicando que a adsorção aqui observada é dissociativa. Para esse tipo de adsorção, os cálculos de primeiros princípios mostram que, na decomposição de uma molécula de H₂O, um grupo O-H liga-se a dois ou três átomos de Hf da superfície, enquanto o H restante liga-se a um O da superfície, formando duas hidroxilas para cada H₂O adsorvido. Essa reação foi calculada como sendo exotérmica por 90–180 kJ mol⁻¹ na superfície *m*-HfO₂(001) [189,190] e por 60–86 kJ mol⁻¹ na superfície *m*-HfO₂(111) [190]. Esse processo de adsorção dissociativa é reversível, o que está de acordo com os ciclos de adsorção e dessorção observados na Figura 4.1-7. De fato, hidroxilação de superfície devido à exposição à água é comum em óxidos de metais de transição [191] e é bem estabelecida em técnicas que usam água como precursor para deposição de HfO₂ [192]. Portanto, a componente secundária no sinal do OIs (Figura 4.1-7) é atribuída a hidroxilas de superfície. Essa atribuição, além de concordar com as diferenças nas energias de ligação no sinal do OIs observada entre O-H de superfície e Zr-O em ZrO₂ [193], também indica que o ²H de superfície observado por reação nuclear (Figura 4.1-6) corresponde às hidroxilas adsorvidas.

A Figura 4.1-6 também evidencia que a distribuição em profundidade do ¹⁸O é significativamente diferente da de ²H. Para observar isso em detalhe, perfis de ¹⁸O com resolução em profundidade nanométrica foram obtidos usando a ressonância a 151 keV na seção de choque da reação nuclear ¹⁸O(p,α)¹⁵N. A Figura 4.1-8 mostra as curvas de excitação e perfis de ¹⁸O simulados para a amostra com HfO₂ de 9 nm de espessura após ativação e exposição à temperatura ambiente a ²H₂¹⁸O ou, para comparação, a ¹⁸O₂.

Após exposição tanto a ²H₂¹⁸O como a ¹⁸O₂, os perfis de concentração de ¹⁸O apresentam *i*) picos próximos à superfície, *ii*) concentrações constantes, menores, no volume do HfO₂ e *iii*) picos próximos à interface*. Primeiramente, a presença de ¹⁸O no interior dos filmes indica difusão à temperatura ambiente de espécies contendo ¹⁸O. Embora a fácil difusão de oxigênio em HfO₂ em temperaturas mais elevadas seja bem conhecida [9], não havia, até este trabalho, relatos de migração de oxigênio à temperatura ambiente. Essa migração de ¹⁸O ocorre principalmente através de troca isotópica ¹⁶O-¹⁸O induzida pelo

* Devido à incerteza no cálculo da taxa de perda de energia dos íons ao penetrar na amostra, as escalas de profundidade dos perfis de concentração têm uma incerteza de 10%, a qual deve ser considerada na localização das interfaces HfO₂/SiO₂ e SiO₂/Si.

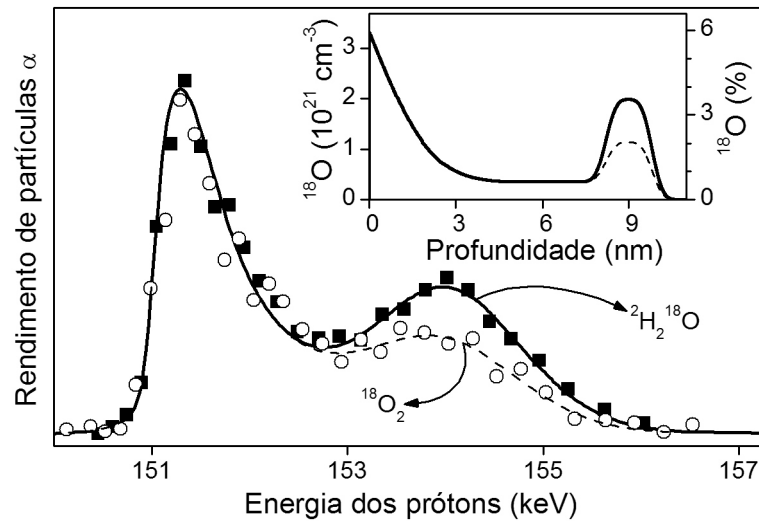


Figura 4.1-8: Curvas de excitação da reação nuclear ${}^{18}\text{O}(p,\alpha){}^{15}\text{N}$ próximo à ressonância a 151 keV e perfis de ${}^{18}\text{O}$ simulados (detalhe) para a amostra com HfO_2 de 9 nm após ativação e exposição ou a ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ (quadrados sólidos, linha contínua) ou ${}^{18}\text{O}_2$ (círculos vazados, linha tracejada).

correspondente aumento da entropia do sistema. Porém, se todo ${}^{16}\text{O}$ do HfO_2 tivesse igual probabilidade de participar desse processo de mistura isotópica, então se esperaria concentração constante de ${}^{18}\text{O}$ no HfO_2 . Isso não foi observado, indicando que apenas uma fração do ${}^{16}\text{O}$ — provavelmente o ${}^{16}\text{O}$ fracamente ligado, próximo a defeitos — participa desse processo de troca isotópica. A maior concentração de ${}^{18}\text{O}$ nas proximidades da superfície indicaria, portanto, maior concentração de defeitos nessa região. Essa anisotropia no filme pode ser resultado do processo de deposição, no qual as camadas mais profundas do HfO_2 são tratadas termicamente enquanto as camadas de superfície são depositadas (a 550°C). Desse modo, a história térmica dos filmes é função da profundidade. Quanto ao mecanismo de troca isotópica, na exposição a ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ a troca isotópica ocorre entre ${}^{16}\text{O}$ inicialmente nos filmes de HfO_2 e ${}^{18}\text{O}$ incorporado via adsorção auto-saturante de ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$. Já na exposição a ${}^{18}\text{O}_2$, observou-se que a incorporação de ${}^{18}\text{O}$ aumenta com o tempo de exposição (sem alterar a forma do perfil de concentração), indicando que ${}^{16}\text{O}$ do HfO_2 é continuamente trocado por ${}^{18}\text{O}$ da fase gasosa.

Em contraste com o ${}^{18}\text{O}$ de regiões próximas à superfície e do volume do HfO_2 , em que a forma do perfil de concentração é idêntica para ${}^{18}\text{O}_2$ ou ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$, a concentração de ${}^{18}\text{O}$ próximo à interface é relativamente menor após exposição a ${}^{18}\text{O}_2$ do que após exposição a ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$, indicando que o ${}^{18}\text{O}$ próximo à interface tem uma fonte adicional no caso de ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$. Esse ${}^{18}\text{O}$ adicional na região da interface foi atribuído a espécies contendo ${}^{18}\text{O}$ e ${}^2\text{H}$, possivelmente hidroxilas, que migraram através dos 9 nm de HfO_2 e se ligaram à camada de SiO_2 , conforme discutido anteriormente baseado nos resultados da Figura 4.1-6. Os sítios

onde essas espécies se ligam podem estar relacionados a descasamento intrínseco nas interfaces SiO_2/Si e $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ou podem ter sido criados durante a ativação, por exemplo, criando vacâncias de O no SiO_2 [126,127,128]. Além disso, a migração dessas espécies derivadas da água provavelmente ocorre através dos contornos de grão do HfO_2 policristalino.

A dessorção das espécies derivadas da $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ foi investigada aplicando tratamentos térmicos em vácuo após a ativação e exposição a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$. Dessorção de ^2H , refletindo principalmente a dessorção das hidroxilas de superfície, inicia em temperaturas acima de 200°C e é completa após tratamento por 30 min a 800°C (Figura 4.1-9). A necessidade de temperaturas consideráveis para a dessorção de ^2H indica que as hidroxilas estão fortemente ligadas. Tipicamente, hidroxilas de superfície passivam e produzem dipolos na superfície [191], o que pode influenciar, respectivamente, a adesão e o alinhamento de bandas dos eletrodos que, na tecnologia, serão depositados sobre o HfO_2 .

Dessorção de ^{18}O não foi observada, ao contrário de ^2H . Isso se deve à difusão de ^{18}O , através de troca com ^{16}O , para o interior dos filmes, tornando ^{16}O o isótopo mais abundante na composição das hidroxilas de superfície que são dessorvidas. Além disso, variando a temperatura da ativação além da usual a 800°C , observou-se que as densidades incorporadas de ^{18}O acompanham as densidades de ^2H dessorvidas pelos tratamentos em vácuo. Esse elo entre incorporação e dessorção deve-se, muito provavelmente, à incorporação de espécies derivadas de $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ em sítios onde a ativação previamente dessorvera espécies derivadas de $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ oriundas do ar atmosférico.

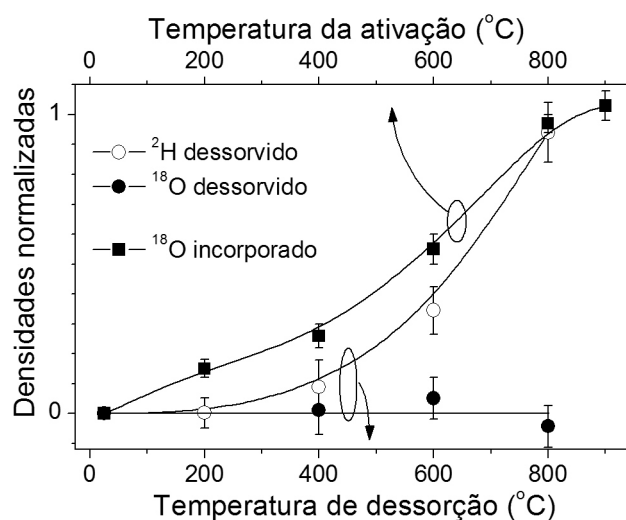


Figura 4.1-9: Densidades de ^2H e ^{18}O dessorvidas como função da temperatura de dessorção em vácuo por 30 min feita após ativação e exposição a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (círculos). Densidades incorporadas de ^{18}O como função da temperatura da ativação feita antes da exposição a $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (quadrados). As densidades normalizadoras são $1,0 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O cm}^{-2}$ e $1,0 \times 10^{14} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$.

Em resumo, ao expor filmes de HfO_2 sobre SiO_2/Si a vapor de água à temperatura ambiente, formam-se hidroxilas fortemente ligadas na superfície do HfO_2 e espécies oxidantes derivadas da água difundem através do filme policristalino de HfO_2 , ligando espécies contendo H na região da camada interfacial de SiO_2 . Absorção no volume do HfO_2 de espécies derivadas da água (contendo ^2H) não foi observada.

4.1.3 Interação com $^2\text{H}_2$

Conforme detalhado no Capítulo 2, tratamentos em H_2 a aproximadamente 400°C são empregados na fabricação de dispositivos para passivar as ligações pendentes de Si (centros tipo P_b) nas interfaces SiO_2/Si . Para HfO_2/Si , embora temperaturas mais altas ($500\text{--}600^\circ\text{C}$) tenham mostrado melhores resultados em alguns casos [134,135,136], de maneira geral, os tratamentos em H_2 também se mostraram eficazes [115,116]. Portanto, é muito provável que etapas de passivação em H_2 também sejam utilizadas na fabricação de dispositivos com dielétrico de porta à base de HfO_2 . Este estudo visa compreender quais outras interações, além da passivação da interface, ocorrem ao aquecer estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em H_2 .

Após a ativação (800°C , 30 min, 10^{-7} mbar), as amostras foram mantidas em vácuo por 20 min (resfriando as amostras, com o forno devidamente afastado) e então aquecidas a 400 , 500 ou 600°C em 60 mbar de $^2\text{H}_2$. A incorporação de ^2H foi determinada usando a reação nuclear $^2\text{H}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ induzida por íons $^3\text{He}^{+2}$ a 700 keV. As barras de erro nas densidades de ^2H correspondem às incertezas (1σ) derivadas da estatística de contagem dos produtos da reação.

A Figura 4.1-10 mostra as densidades de ^2H incorporadas pelo tratamento em $^2\text{H}_2$ a 600°C por 30 min como função da espessura do filme de HfO_2 , evidenciando que as densidades de ^2H são essencialmente independentes da espessura. Isso indica que ^2H foi

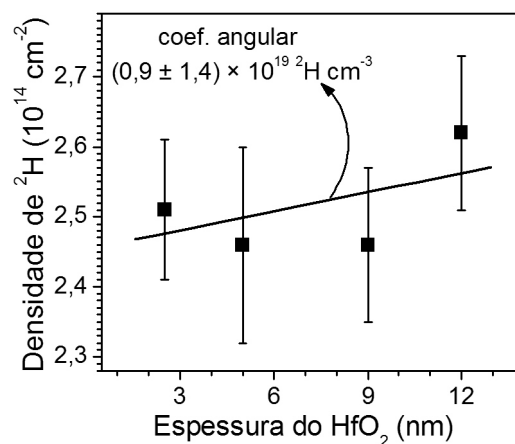


Figura 4.1-10: Densidades de ^2H em função da espessura do HfO_2 após tratamento em $^2\text{H}_2$ (600°C , 30 min). A linha contínua é o respectivo ajuste linear.

incorporado principalmente nas regiões da superfície e interface, que são comuns a todas as amostras, independentemente da espessura do HfO_2 . Ajuste linear desses dados gera um coeficiente angular de $0,9 \pm 1,4 \times 10^{19} \text{ } ^2\text{H cm}^{-3}$, que pode ser tomado como a concentração de ^2H possivelmente incorporado no volume do HfO_2 .

Para determinar quanto ^2H está na região da superfície do HfO_2 , camadas de HfO_2 foram removidas, por desbastamento iônico (feixe de Ar^+ a 5 keV, incidência a 45°) ou por dissolução em H_2SO_4 , seguido de quantificação de ^2H . Nesses experimentos, foram usadas amostras com HfO_2 de 5 nm de espessura expostas a $^2\text{H}_2$ a 600°C por 30 min. A remoção de 0,5–1 nm de HfO_2 , por desbastamento iônico (Figura 4.1-11) ou por dissolução química (não mostrado), provoca perda de sinal de ^2H equivalente a $2,2 \times 10^{14} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$, que é atribuído a ^2H que estava ligado na região da superfície do HfO_2 . Dos $2\text{--}3 \times 10^{13} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ restantes, menos de $1 \times 10^{13} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ são esperados no volume do HfO_2 de 5 nm, conforme coeficiente angular obtido dos dados da Figura 4.1-10. Seguindo esse raciocínio, os restantes $1\text{--}3 \times 10^{13} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ são atribuídos à região da interface, aí incluída a camada de SiO_2 . O perfil de concentração proposto para ^2H é ilustrado no detalhe da Figura 4.1-11. Perdas de ^2H para os tempos de desbaste mais longos (> 60 min) são atribuídas à dessorção de ^2H da camada interfacial de SiO_2 induzida pelo feixe de Ar^+ .

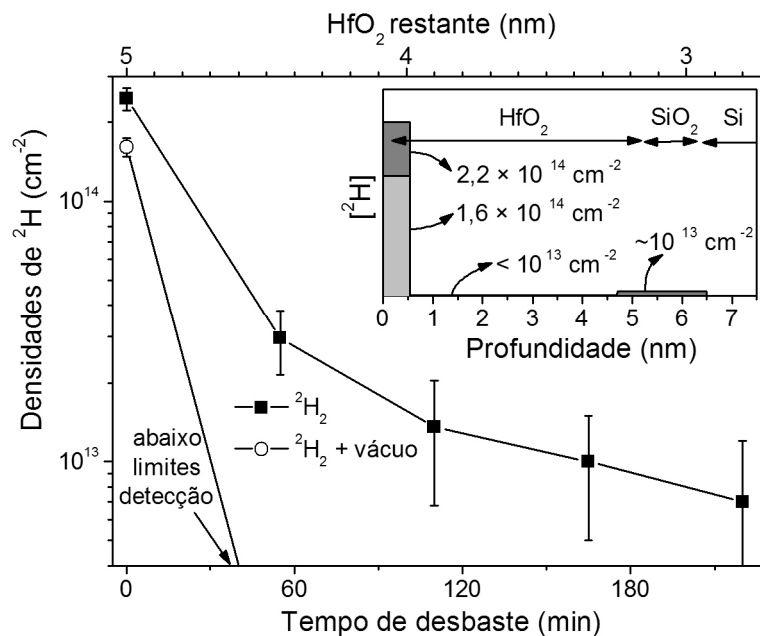


Figura 4.1-11: Densidades de ^2H como função do tempo de desbaste com Ar^+ para amostra tratada em $^2\text{H}_2$ (600°C , 30 min) seguido ou não de dessorção em vácuo (600°C , 30 min). O detalhe mostra o perfil de concentração de ^2H proposto para a amostra tratada somente em $^2\text{H}_2$ (cinza escuro) e $^2\text{H}_2$ seguido de vácuo (cinza claro)

A especificidade da monocamada mais externa sugere que os $2,2 \times 10^{14} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ da região da superfície estão, na verdade, na superfície do HfO_2 , embora essa localização precisa não possa ser derivada do experimento. De fato, cálculos de primeiros princípios [194] mostram que a adsorção dissociativa de H_2 na superfície $t\text{-ZrO}_2(101)$ é exotérmica por 18 kJ mol^{-1} , formando ligações O-H e Zr-H. Além disso, estudo anterior [195] com pó de $m\text{-ZrO}_2$ e $t\text{-ZrO}_2$ mostrou aumento no sinal de grupos O-H após tratamentos térmicos em H_2 na mesma faixa de temperatura, o que foi atribuído a formação de grupos O-H de superfície. Vale mencionar que esses estudos anteriores [194,195] visavam à alteração das propriedades catalíticas da superfície do ZrO_2 , sem relação com aplicações para dielétrico de porta.

Com relação aos $1\text{--}3 \times 10^{13} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ da região da interface, pode-se dizer que são densidades de ^2H dentro do esperado para camadas de 1,5 nm de SiO_2/Si , pois em SiO_2/Si (sem HfO_2) $\sim 10^{14} \text{ H cm}^{-2}$ incorporam na região de 3–10 nm próximos à interface SiO_2/Si [55,56], sem que se saiba exatamente quais as condições que influenciam essa incorporação. Na Figura 4.1-11, também se observa que, após remoção do HfO_2 próximo à superfície, não há ^2H remanescente detectável na estrutura $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ tratada em vácuo (600°C , 30 min) após exposição a $^2\text{H}_2$, indicando dessorção do ^2H do volume do HfO_2 e do ^2H da camada interfacial de SiO_2 durante o tratamento em vácuo. Isso não surpreende, pois dessorção completa de ^2H da região da interface SiO_2/Si (sem HfO_2) foi observada anteriormente nessas condições (600°C , 30 min, em vácuo) [55].

A cinética de incorporação de ^2H a 400 , 500 e 600°C é mostrada na Figura 4.1-12, refletindo principalmente a incorporação de ^2H próximo à superfície do HfO_2 , pois, como mostrado acima, a incorporação de ^2H ocorre principalmente nessa região. A 600°C , observa-

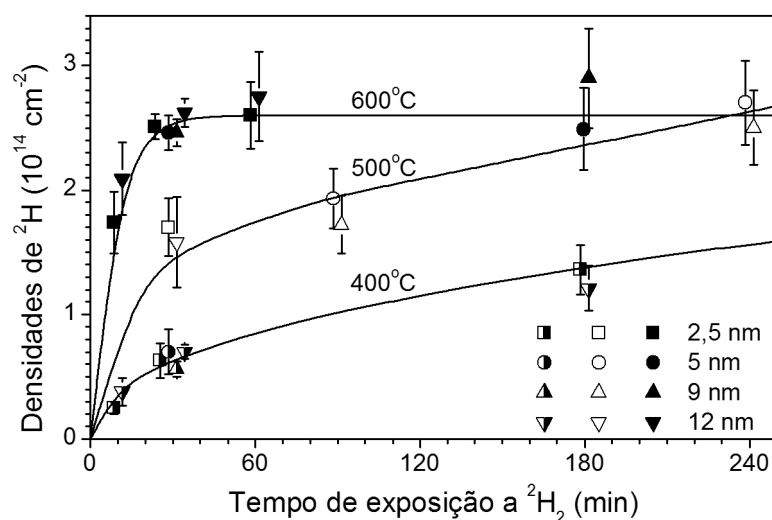


Figura 4.1-12: Cinética de incorporação de ^2H nas estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com filmes de HfO_2 de diferentes espessuras. As linhas são apenas guias para os olhos.

se a saturação nas densidades de ^2H incorporadas para tempos maiores que 30 min. A 400 e 500 °C, tal saturação não é observada dentro dos tempos investigados, porém é esperada para tempos suficientemente longos, pois é finito o número de sítios para a incorporação de ^2H na superfície do HfO_2 . A julgar pela tendência apresentada na Figura 4.1-12, a densidade de ^2H na saturação (isto é, em equilíbrio termodinâmico) seria maior a 500°C do que a 600°C. Da termodinâmica, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, isso significa que a incorporação de ^2H na superfície do HfO_2 é exotérmica.

A dessorção de ^2H com tratamento térmico em vácuo também foi investigada (Figura 4.1-13). Nas densidades de ^2H dessorvidas, observou-se uma inesperada *independência* com a temperatura (400–600 °C) do tratamento em vácuo. Esse comportamento sugere que a *etapa limitante* da dessorção é não-ativada, isto é, sem transposição de uma barreira energética, pois reações ativadas dependeriam fortemente da temperatura através de um termo $\exp(-E_A/k_B T)$ onde E_A é a energia de ativação e T é a temperatura em Kelvin. Para reações não ativadas, por outro lado, a velocidade da reação é tipicamente proporcional a uma potência fracional da temperatura. Por exemplo, se a velocidade da reação for proporcional à velocidade de movimento dos átomos, espera-se velocidade de reação proporcional a $T^{1/2}$. A linha contínua na Figura 4.1-13 corresponde à perda de ^2H proporcional a $T^{1/2}$. Considerando os dados para 30 min de tratamento em vácuo, há acordo moderado entre os dados experimentais e a linha contínua. Possivelmente, a etapa limitante da dessorção seja a difusão de ^2H na superfície do HfO_2 , etapa necessária para que dois átomos de ^2H se encontrem e formem $^2\text{H}_2$, que dessorve.

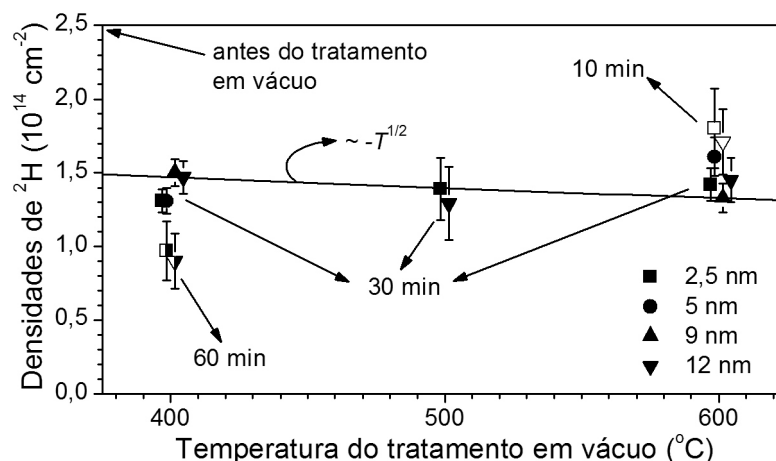


Figura 4.1-13: Densidades de ^2H como função da temperatura do tratamento em vácuo aplicado por 10, 30 ou 60 min após a exposição a $^2\text{H}_2$. As amostras têm HfO_2 de 2,5; 5; 9 ou 12 nm de espessura.

Em resumo, estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ foram tratadas termicamente em $^2\text{H}_2$ a temperaturas entre 400 e 600 °C. Observou-se ^2H preferencialmente na superfície do HfO_2 , incorporando em densidades de $2,2 \times 10^{14} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ com tratamento a 600°C, 30 min. No volume dos filmes de HfO_2 , onde ^1H espúrio foi detectado em concentrações médias de $1 \times 10^{21} \text{ H cm}^{-3}$, ^2H incorpora em concentrações menores que $2 \times 10^{19} \text{ } ^2\text{H cm}^{-3}$. Além disso, $\sim 10^{13} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ foi atribuído à região da camada interfacial de SiO_2 .

4.2 H em HfO_2 — estudo *in situ*

O trabalho desta seção (publicado em *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 024112, 2007) foi realizado durante o Estágio de Doutorado na UTD e complementa o da seção anterior, pois ambos tratam de estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e suas interações com H_2 e H_2O . Porém, o estudo *in situ* desta seção não depende da ativação (vácuo, 800°C, 30 min) como artifício para dessorção de impurezas. Portanto, foi possível a aplicação de tratamentos térmicos menos agressivos, investigando seus efeitos na estrutura do HfO_2 e na correspondente interação com vapor de água. É importante mencionar que nesse estudo a detecção de H deu-se integralmente por via indireta, atribuindo a grupos O-H um sinal secundário no espectro de fotoelétrons *O1s*.

4.2.1 Preparação e caracterização das amostras

Após limpeza das lâminas de Si(100), essas foram inseridas no sistema multicâmara, onde foi crescida uma camada de 1,0 nm de SiO_2/Si por UV/ O_3 seguido de deposição de 4,7 nm de HfO_2 por *sputtering*. Esses processos estão detalhados na seção 3.1. As estruturas $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ resultantes receberam diferentes seqüências de tratamentos térmicos. Uma lâmina permaneceu sem tratamento, enquanto outras quatro foram aquecidas a 600°C por 5 min em 3×10^{-3} mbar de O_2 ($P_{\text{base}} < 10^{-8}$ mbar). Após esse primeiro tratamento, três dessas lâminas foram aquecidas por 30 min a *i)* 600°C em 600 mbar de N_2 , *ii)* 600°C em 370 mbar* de FG, ou *iii)* 800°C em UHV (10^{-10} mbar). As amostras tratadas termicamente apresentaram contaminação por hidrocarbonetos que, conforme determinado por XPS, foi parcialmente removida por um tratamento térmico final a 300°C por 5 min em UHV (10^{-10} mbar). Os

* A pressão do tratamento térmico em FG (370 mbar) foi calculada baseada em leitura de 600 mbar (idêntico à leitura para N_2) em um sensor de pressão do tipo Pirani. Esse sensor, a rigor, mede a condutividade térmica do gás. Como a condutividade térmica também influencia a leitura de temperatura, pois o lâmina está afastado por alguns milímetros do sensor (termopar) de temperatura, ao igualar a *leitura* de pressão se está, na prática, garantindo que os tratamentos em N_2 e FG foram feitos na mesma temperatura.

Tabela 4.2–1: Processos aplicados às amostras deste estudo.

| Processo | UV/O ₃ | Sputtering | O ₂ 600°C | N ₂ 600°C | FG 600°C | UHV 800°C | UHV 300°C |
|--------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|----------|-----------|-----------|
| | SiO ₂ | HfO ₂ | 5 min | 30 min | 30 min | 30 min | 5 min |
| sem trat. | ✓ | ✓ | | | | | |
| só O ₂ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | ✓ |
| O ₂ +N ₂ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| O ₂ +FG | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ |
| O ₂ +vac | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ |

processos aplicados às cinco amostras deste estudo (sem tratamento, só O₂, O₂+N₂, O₂+FG e O₂+vácuo) são resumidos na Tabela 4.2–1.

Após as etapas de tratamento térmico, as amostras foram expostas a vapor de água a temperatura ambiente na pré-câmara do sistema para estudos *in situ*. Com a pré-câmara inicialmente em vácuo estático (<10⁻⁸ mbar), uma válvula para uma ampola de vidro contendo água líquida em equilíbrio com seu vapor foi aberta por alguns segundos, permitindo que o vapor entrasse na câmara e interagisse com as amostras. O vapor foi bombeado para fora da pré-câmara após 15 min de exposição a vapor de água. A água usada é 99,9% enriquecida no isótopo ²H (²H₂O).

Nesse estudo, a principal análise deu-se por via dos fotoelétrons *O1s*, antes e depois da exposição ao vapor de água. Contudo, antes dos resultados do *O1s*, análises complementares por XPS, GIXRD, HRTEM e FTIR são apresentadas.

Controle de impurezas

Considerando os típicos limites de detecção de XPS (~1 % atômico), além do O, Si e Hf, C é o único elemento químico detectado nas amostras. A maior intensidade do sinal do *C1s* (Figura 4.2-1a) corresponde a 2% atômico. Análise resolvida em ângulo indica que esse C está na superfície. Esses sinais de *C1s* observados a ~286 eV correspondem a ligações C-H [172]. Sinais a ~290 eV, correspondendo a ligações C-O, não foram observadas, indicando concentrações de C-O abaixo de 0,5 % atômico. A mesma conclusão é obtida do espectro do *C1s* após as exposições a vapor de água (não mostrados).

Além das ligações C-O, outra possível contribuição espúria ao espectro do *O1s* é a presença de ligações Si-O no HfO₂. Modelou-se o que seria a contribuição ao espectro do *Si2p* se 1% dos átomos de O do HfO₂ fosse ligado a Si espúrio (Figura 4.2-1b). Para essa modelagem, foi usada a equação 3.2-2, valores calculados para λ_A^* e um pico *Si2p* em energias 1,7 eV menores que do pico de SiO₂, correspondendo a Si-O diluído em HfO₂ [196].

* Foi calculado, para fotoelétrons *Si2p*, $\lambda_A = 1,75$ nm em HfO₂ e $\lambda_A = 3,59$ nm em SiO₂.

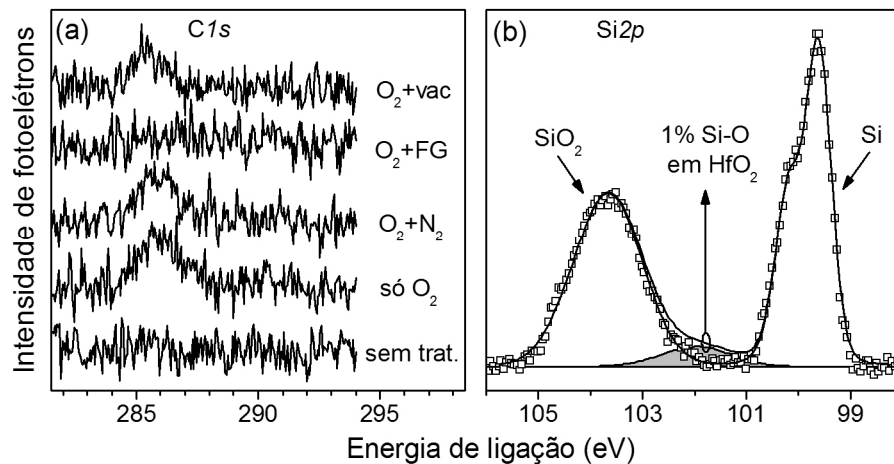


Figura 4.2-1: (a) Espectros do C1s antes da exposição à água. (b) Espectro do Si2p (símbolos) e respectivo ajuste dos picos (linhas) para a amostra O₂+N₂. O pico cinza é a contribuição modelada de 1% do O formando ligações Si-O no HfO₂. Os espectros para (a) e (b) foram tomados com 20° de ângulo de escape.

A comparação entre modelo e experimento indica que a concentração relativa de Si-O em HfO₂ deve ser abaixo do 1% modelado, impondo um limite à contribuição potencial das ligações Si-O ao espectro do O1s. A Figura 4.2-1b mostra apenas o espectro do Si2p para a amostra O₂+N₂, mas a mesma conclusão também vale para as demais amostras.

Assumindo o modelo SiO₂/Si discutido em 3.2.2, determinou-se a espessura da camada interfacial de SiO₂ a partir da razão da intensidade do sinal do SiO₂ e do Si no espectro do Si2p. A espessura do SiO₂ é 1,0 nm para a amostra como depositada, cresce para 1,6 nm com tratamento em O₂ (amostra só O₂) e permanece em 1,6 nm com tratamento subsequente a 800°C em UHV (amostra O₂+vac). Porém, com tratamento adicional em N₂ ou FG (amostras O₂+N₂ e O₂+FG), a espessura do SiO₂ cresce para 2,1 nm, indicando presença de resíduos oxidantes nessas atmosferas de tratamento. Exposição ao vapor de água não promoveu, em nenhuma amostra, crescimento mensurável (>0,2 nm) do SiO₂.

Análise estrutural

A Figura 4.2-2a mostra padrões de difração obtidos por GIXRD para todas as amostras deste estudo. Enquanto para a amostra sem tratamento o padrão de difração não possui picos, indicando HfO₂ completamente amorfo, para as amostras tratadas termicamente há picos de difração, identificados com *m*-HfO₂ e, possivelmente, *t*-HfO₂. Dentre as amostras tratadas termicamente, aquelas submetidas a um segundo tratamento em alta temperatura (O₂+N₂, O₂+FG e O₂+vac) apresentam padrões de difração indistinguíveis uns dos outros, mas que diferem, especialmente para 28° < 2θ < 32°, dos padrões da amostra tratada somente em O₂. Essa diferença é atribuída à cristalização *incompleta* do HfO₂, indicando presença de

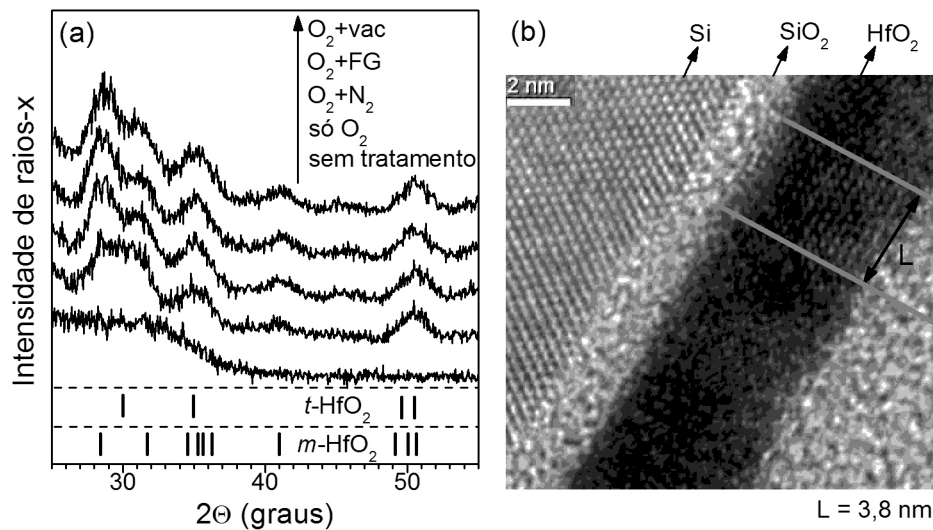


Figura 4.2-2: (a) Padrões de GIXRD para as diferentes amostras. (b) Imagens de HRTEM em seção transversal para a amostra só O₂. A dimensão característica do cristalito de HfO₂ (L = 3,8 nm) é marcada.

HfO₂ amorfo remanescente na amostra só O₂. Tratamento térmico adicional em alta temperatura completa a cristalização. Esse comportamento concorda com o limiar para cristalização do HfO₂ a 500–600 °C [102,103,104].

A Figura 4.2-2b mostra uma imagem de HRTEM em seção transversal da amostra só O₂, indicando as camadas de HfO₂ e SiO₂ e o substrato de Si monocristalino. O feixe de elétrons, que foi alinhado com a direção [100] do Si, também pode alinhar incidentalmente com um plano ou eixo de um cristalito de HfO₂ de maneira que se pode observar o cristalito e determinar sua dimensão aproximada paralela às interfaces, L, como mostrado na Figura 4.2-2b. L médio de 6,0 nm com desvio padrão de 2,5 nm foi determinado a partir de imagens de HRTEM obtidas em diferentes pontos da amostra.

Fotoelétrons Hf4f

O detalhe da Figura 4.2-3 mostra o espectro de Hf4f para a amostra O₂+N₂, ilustrando as características observadas para todas as amostras. Apenas uma componente química é observada, correspondendo a ligações Hf-O, com a separação spin-órbita de 1,65 eV entre os fotoelétrons Hf4f_{7/2} e Hf4f_{5/2}. O mesmo espectro com intensidade multiplicada por 20 evidencia ausência de picos de Hf4f além dos triviais já mencionados. A Figura 4.2-3 também mostra a largura à meia altura (LMA) do sinal Hf4f_{7/2} obtida por ajuste dos picos para os diferentes processos aplicados. As maiores LMAs observadas para as amostras sem tratamento e só O₂ são atribuídas ao HfO₂ amorfo presente nessas amostras, como observado por GIXRD.

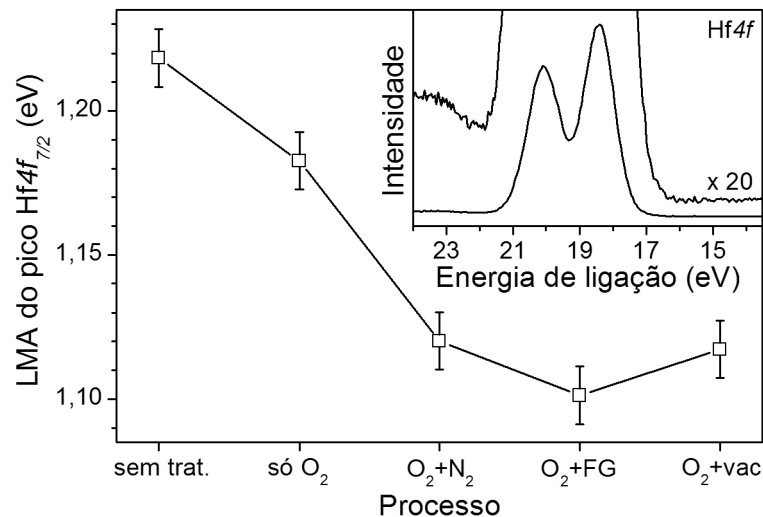


Figura 4.2-3: Largura à meia altura (LMA) do pico Hf4f_{7/2} para os diferentes processos aplicados e, no detalhe, um espectro na região do Hf4f para a amostra O₂+N₂. Os espectros foram tomados antes da exposição a vapor de água, com 20° de ângulo de escape.

Espectroscopia no infravermelho

A Figura 4.2-4a mostra parte do espectro de absorção no infravermelho para as amostras deste estudo. Comparado a um substrato de Si limpo com superfície terminada em ligações Si-H, as amostras apresentam absorção em números de onda típicos de SiO₂ e HfO₂. Enquanto as amostras tratadas termicamente apresentam dois picos a 670 e 780 cm⁻¹, correspondendo a modos vibracionais dos cristalinicos de HfO₂ [184], a amostra sem tratamento apresenta, nessa região, absorção sem definição de picos, o que é atribuído a HfO₂ amorfo. Dentre as amostras tratadas termicamente, a amostra tratada apenas em O₂ (só O₂) tem absorção um pouco menor que as demais no pico a 780 cm⁻¹. Essa diferença é atribuída à

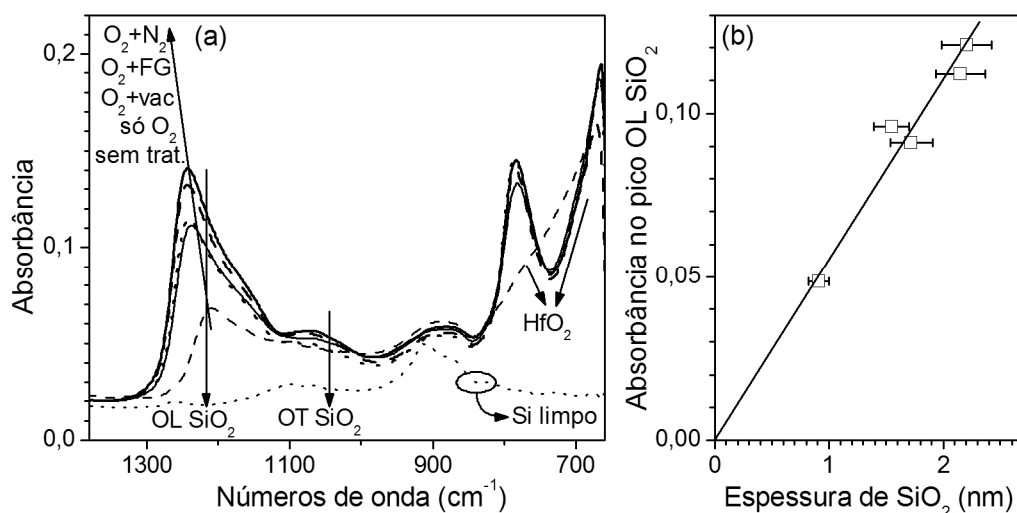


Figura 4.2-4: (a) Espectros no infravermelho na região de modos vibracionais do SiO₂ e do HfO₂ para as diferentes amostras. (b) Absorbância no pico OL SiO₂ em função da espessura do SiO₂ determinada por XPS.

crystalização incompleta do HfO_2 dessa amostra, conforme já discutido com base nos resultados de GIXRD e de XPS (fotoelétrons $\text{Hf}4f$).

Quanto aos modos vibracionais do SiO_2 , os modos óptico transversal (OT) e óptico longitudinal (OL) são observados em números de onda 1050 e 1250 cm^{-1} , respectivamente (Figura 4.2-4a). O pico de absorção do modo OL apresenta variação de intensidade e de posição para as diferentes amostras. O deslocamento do pico OL para maiores números de onda devido aos tratamentos térmicos deve-se principalmente à diminuição da proporção de sub-óxidos interfaciais nos SiO_2 mais espessos [197]. A absorbância máxima dos picos OL (subtraída do sinal de Si limpo) é proporcional a espessura do SiO_2 determinada por XPS, como pode ser observado na Figura 4.2-4b.

Na região do espectro onde aparecem os modos estiramento das ligações O-H, C-H e Si-H (Figura 4.2-5), nota-se a presença de ligações Si-H de superfície no Si limpo e de ligações O-H e C-H em todas as amostras. Conforme discutido em 3.2.5, as análises de FTIR foram realizadas *ex situ* de maneira que H_2O e CH_x adsorvidos do ar são inevitáveis nas superfícies das amostras, dando origem à absorção nos modos O-H e C-H tal como observados na Figura 4.2-5. Além disso, enquanto as ligações Si-H e C-H são caracterizadas por *linhas* de absorção, as ligações O-H são caracterizadas por uma *banda* de absorção entre 2600 e 3600 cm^{-1} , aproximadamente. Isso porque pontes de H se formam entre as moléculas de H_2O adsorvidas. Devido a esses vínculos intermoleculares, há uma variabilidade dos parâmetros (ângulo, comprimento) das ligações O-H, levando à banda de absorção. Embora esses espectros mostrem espécies espúrias adsorvidas do ar, portanto relacionados a condições experimentais não controladas, vale notar que a intensidade do sinal de O-H é maior para a

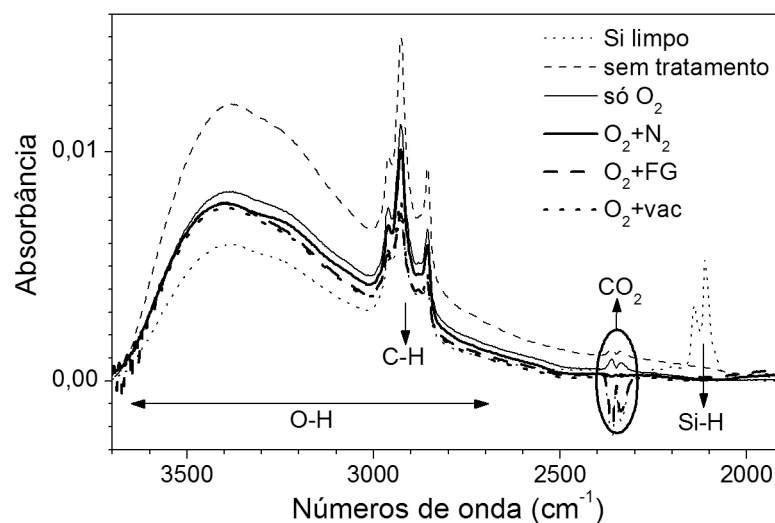


Figura 4.2-5: Espectros no infravermelho na região dos modos estiramento das ligações O-H, C-H e Si-H para as diferentes amostras deste estudo.

amostra sem tratamento seguida da amostra tratada apenas em O₂, que são as amostras que, segundo discutido anteriormente, têm HfO₂ totalmente (sem tratamento) ou parcialmente (só O₂) amorfo. Para constar, o sinal em ~2350 cm⁻¹ corresponde à contaminação de CO₂ no caminho óptico do infravermelho e não é relacionado às amostras.

É importante lembrar que essas amostras foram expostas a vapor de ²H₂O antes de serem retiradas do sistema de UHV e analisadas por FTIR. Modos O-²H seriam esperados em números de onda $\sqrt{2}$ vezes menores do que modos O-¹H*, ou seja, modos O-²H estariam entre 1800 e 2600 cm⁻¹, aproximadamente. Porém, sinais nesses números de onda não são observados na Figura 4.2-5. Essa ausência pode ser devido às pequenas densidades de O-²H quando comparadas às camadas de H₂O adsorvidas do ar, de modo que o O-²H não é detectável. Outra possibilidade é a troca isotópica ²H-¹H devido à exposição ao ar. Essa possibilidade é reforçada pelas densidades de ²H (< 3 × 10¹² ²H cm⁻²) detectadas *ex situ* por reação nuclear, que são significativamente menores do que as densidades atribuídas a O-²H a partir dos fotoelétrons OIs observados *in situ* por XPS, conforme apresentado a seguir. Por fim, a ausência de densidades significativas de ²H inviabilizou os experimentos de traçagem isotópica (com detecção de ²H por reação nuclear) que estavam previstos para essas amostras.

4.2.2 Análise dos fotoelétrons OIs

A região do OIs no espectro de fotoelétrons da amostra O₂+N₂ é mostrada na Figura 4.2-6, ilustrando os aspectos gerais observados em todas as amostras. As componentes do espectro do OIs foram deconvoluídas por ajuste de picos usando o programa XPSPEAK 4.1 [198] com subtração de fundo tipo Shirley [199] e assumindo que cada espectro é composto por dois componentes: um pico principal a ~531,8 eV[†] e um pico secundário em energias de ligação 1,4–1,6 eV maiores que do pico principal. Daqui em diante, refere-se ao O contribuindo a esses picos como O_{princ} e O_{sec}, respectivamente. Enquanto O_{princ} pode ser diretamente atribuído a O trivial formando apenas ligações O-Hf no HfO₂, [104,200,201], as origens químicas do O_{sec} são desconhecidas e serão discutidas a seguir.

Supor que todo O não-trivial contribui aos picos O_{sec} não significa necessariamente que os picos O_{sec} correspondem a apenas uma espécie química. Possível diversidade de contribuições é considerada deixando os parâmetros dos picos O_{sec} livres de vínculos

* Para um sistema massa-mola simples, a frequência de vibração (proporcional ao número de onda) é proporcional a $\sqrt{k/m}$, onde a constante da mola k depende da ligação química. No caso de isótopos tais como ¹H e ²H, os números de onda são influenciados somente pela diferença das massas m .

† Comparação com espectros publicados (ver Refs. 104,200,201) sugere que essas energias de ligação estejam deslocadas por ~0,5 eV devido a cargas positivas induzidas pelos raios-x na camada de SiO₂.

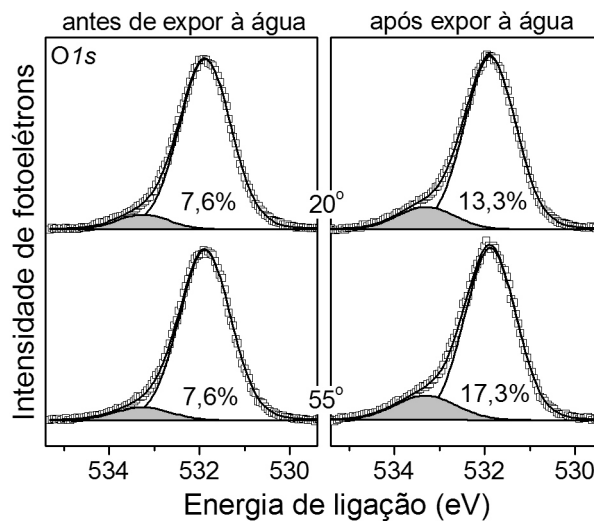


Figura 4.2-6: Espectros do O1s (símbolos) e ajuste dos picos (linhas) para a amostra N_2+O_2 medidos com 20° e 55° de ângulo de escape, antes ou depois de expor ao vapor de água. Os picos cinza correspondem a O_{sec} e as porcentagens são as intensidades relativas de O_{sec} .

restritivos, permitindo que a diversidade de contribuições apareça, por exemplo, como picos mais largos. Os picos O_{princ} , por outro lado, correspondem apenas a ligações O-Hf, e, portanto, vínculos restritivos foram aplicados a esses picos. Dos quatro parâmetros de ajuste que caracterizam um pico: energia de ligação, intensidade (área do pico), largura à meia altura (LMA) e fração Lorentziana (os picos são uma mistura Lorentziana-Gaussiana), os dois últimos parâmetros foram vinculados nos picos O_{princ} de modo a serem independentes do ângulo de escape dos fotoelétrons, mas podendo variar entre amostras diferentes.

As intensidades dos picos O_{princ} antes das exposições à água são idênticas (dentro de 5% de incerteza) para as diferentes amostras. Essas intensidades são reduzidas por 5–10% após as exposições à água, o que é atribuído à atenuação devido à água adsorvida na superfície. Não obstante, nas análises de XPS resolvido em ângulo apresentadas a seguir, são utilizadas apenas as *intensidades relativas* de O_{sec} , R , definido como a razão entre as intensidades de O_{sec}/O_{princ} . As incertezas em R são estimadas variando os processos de subtração do fundo e ajuste dos picos e verificando a correspondente variação em R . As barras de erro mostradas para R correspondem a estimativas de $\pm 2\sigma$, contabilizando cerca de 95% de probabilidade que o valor real de R esteja dentro das barras de erro.

A distribuição em profundidade do O_{sec} foi investigada analisando R como função do ângulo de escape dos fotoelétrons, θ . Supondo que *i)* HfO_2 é espesso o suficiente para ser considerado semi-infinito com relação ao sinal do O1s, *ii)* O_{sec} e O_{princ} estão uniformemente distribuídos no volume do HfO_2 com concentrações $[O_{sec}^{vol}]$ e $[O_{princ}^{vol}]$ (em átomos/cm³),

respectivamente, e *iii*) O_{sec} também está em uma camada delta de superfície com densidade $[O_{\text{sec}}^{\text{sup}}]$ (em átomos/cm²), obtém-se

$$R = \frac{[O_{\text{sec}}^{\text{vol}}]}{[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}]} + \frac{[O_{\text{sec}}^{\text{sup}}]}{[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}] \cdot \lambda_A \cdot \cos(\theta)}, \quad (4.2-1)$$

onde λ_A é o comprimento de atenuação dos fotoelétrons *OIs* no HfO₂. A equação 4.2-1 nada mais é do que a equação 3.2-4 do modelo superfície-volume* discutido na seção 3.2.

A equação 4.2-1 é particularmente conveniente porque, em um gráfico R versus $1/\cos(\theta)$, a equação corresponde a uma reta em que $[O_{\text{sec}}^{\text{vol}}]/[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}]$ é o coeficiente linear e $[O_{\text{sec}}^{\text{sup}}]/[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}] \cdot \lambda_A$ é o coeficiente angular. Supondo $[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}]$ como a concentração de O em HfO₂ estequiométrico com densidade 9,8 g/cm³ [18], obtém-se $[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}] = 5,6 \times 10^{22}$ cm⁻³. Além disso, seguindo os procedimentos da Ref. 174, $\lambda_A = 1,3$ nm é calculado para os fotoelétrons *OIs* em HfO₂. Com esses valores para $[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}]$ e λ_A , os coeficientes lineares e angulares podem ser proporcionalmente convertidos em concentrações de O_{sec} no volume, $[O_{\text{sec}}^{\text{vol}}]$, e densidades de O_{sec} na superfície, $[O_{\text{sec}}^{\text{sup}}]$, respectivamente. A Tabela 4.2–2 mostra os fatores para essas conversões. Estima-se que a exatidão desses fatores esteja dentro de 20% para os coeficientes lineares e 30% para os angulares.

A Figura 4.2-7 a mostra as intensidades relativas de O_{sec} antes das exposições a vapor de água (R_{antes}) como função de $1/\cos(\theta)$ para todos os processos aplicados. Os dados experimentais são ajustados com retas cujos coeficientes lineares e angulares são mostrados nas Figura 4.2-7 b e c, respectivamente. As barras de erro para os coeficientes são propagações lineares das barras de erro para R . Além disso, as intensidades relativas *adicionais* de O_{sec} após exposição à água ($R_{\text{após}} - R_{\text{antes}}$) como função de $1/\cos(\theta)$ são mostrados na Figura 4.2-8 juntamente com os coeficientes lineares e angulares obtidos dos ajustes lineares desses dados. Com relação às análises dos fotoelétrons *OIs*, faz-se o seguinte resumo.

Tabela 4.2–2: Fatores de conversão entre coeficientes dos ajustes e quantidades de O_{sec} .

| Coeficiente de ajuste | Localização do O_{sec} | Coeficiente → quantidade de O_{sec} |
|-----------------------|---------------------------------|---|
| Linear | Volume | 1% → $5,6 \times 10^{20}$ O_{sec} cm ⁻³ |
| Angular | Superfície | 1% → $7,2 \times 10^{13}$ O_{sec} cm ⁻² |

* No contexto do modelo superfície-volume, a palavra “volume” significa uniformemente distribuído ao longo do filme, isto é, independente da profundidade.

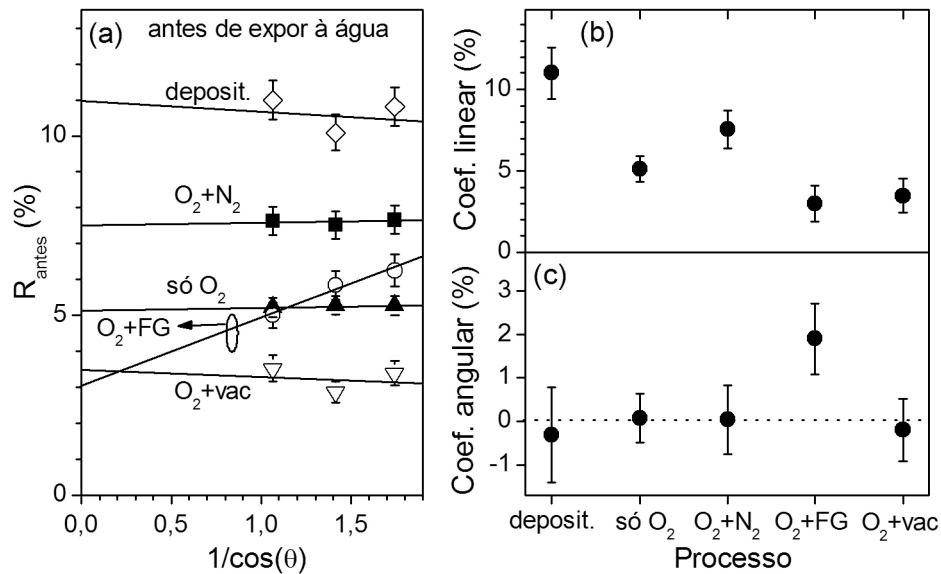


Figura 4.2-7: (a) Ajustes lineares (linhas) para as intensidades relativas de O_{sec} (símbolos) antes da exposição ao vapor de água (R_{antes}) como função de $1/\cos(\theta)$ para os diferentes processos aplicados. (b) Coeficientes lineares e (c) angulares derivados dos ajustes lineares em (a).

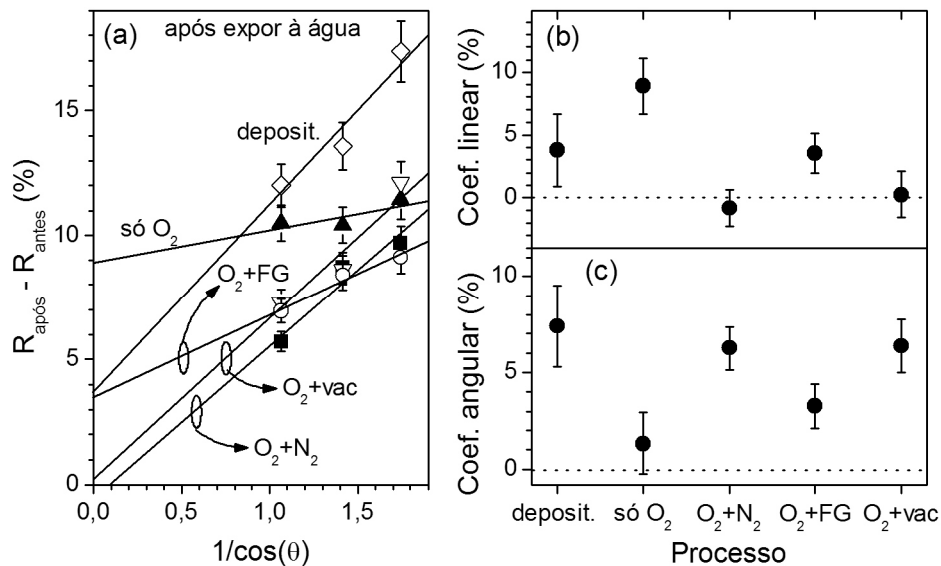


Figura 4.2-8: (a) Ajustes lineares (linhas) das diferenças (símbolos) entre intensidades relativas de O_{sec} após e antes exposição a vapor de água ($R_{\text{após}}-R_{\text{antes}}$) como função de $1/\cos(\theta)$ para os diferentes processos aplicados. (b) Coeficientes lineares e (c) angulares obtidos dos ajustes lineares em (a).

Há um sinal de O secundário, chamado O_{sec} . A partir do modelo superfície-volume para XPS resolvido em ângulo, esse sinal foi decomposto quantitativamente em concentrações de O_{sec} de volume e densidades de O_{sec} de superfície do HfO_2 . Essa decomposição foi feita para todas as amostras desse estudo, tanto antes da exposição à água, como também para o O_{sec} adicional após a exposição à água. Feitas essas análises, discute-se a seguir o significado dos resultados obtidos para os diferentes processos aplicados às amostras.

4.2.3 Discussão

Primeiramente, é importante discutir a validade do modelo superfície-volume empregado na análise dos sinais do O_{sec} . Esse modelo é baseado em três premissas, as quais são embasadas a seguir.

i) Os filmes de HfO_2 são infinitamente espessos com relação aos sinais do OIs — A espessura do HfO_2 medida por HRTEM é de $t = 4,7$ nm, portanto, cerca de 3,5 vezes maior do que o comprimento de atenuação para fotoelétrons OIs no HfO_2 , $\lambda_A = 1,3$ nm. Por si só, essa razão t/λ_A indica que o HfO_2 é suficientemente espesso para que se desconsiderem contribuições vindas de baixo da camada de HfO_2 . Porém, essa razão depende do λ_A calculado. Embasamento experimental para essa premissa é obtido da ausência de sinais de OIs vindos da camada interfacial de SiO_2 , que levariam a picos no OIs em energias de ligação próximas àquelas observadas para O_{sec} [104,196,200], porém com uma componente R proporcional a atenuação devido à camada de HfO_2 , $R \sim \exp(-t/\lambda_A \cdot \cos(\theta))$ com $t/\lambda_A \sim 3,5$. Julgando a partir dos dados da Figura 4.2-7a, qualquer contribuição para R com tal comportamento em $1/\cos(\theta)$ é desprezivelmente pequena.

ii) As concentrações de O_{sec} e O_{princ} no volume são independentes da profundidade — As condições de deposição e de tratamento térmicos são independentes da profundidade nos filmes de HfO_2 examinados, o que é uma condição necessária para supor que a química dos filmes não depende da profundidade. Além disso, observou-se R_{antes} independente do ângulo de escape Figura 4.2-7a) o que não seria observado se as químicas do O dependessem da profundidade. Vale mencionar que essa premissa não seria válida, por exemplo, para os filmes depositados por MOCVD descritos na seção anterior, pois durante deposição por MOCVD o HfO_2 de camadas mais profundas é tratado termicamente enquanto o HfO_2 da superfície é depositado, introduzindo uma dependência com a profundidade do filme. Conforme discutido acima, esse não é o caso dos filmes de HfO_2 depositados por *sputtering* estudados nesta seção.

iii) As densidades de O_{sec} de superfície podem ser aproximadas por uma camada delta de superfície — Uma camada delta de superfície significa que *a)* O_{sec} esta na superfície e *b)* a camada de O_{sec} da superfície não atenua sinais de O vindos de camadas abaixo da superfície. Embasamento para *a)* vem integralmente da especificidade da química da superfície, pois XPS resolvido em ângulo isoladamente não distinguiria possível contribuição de O_{sec} próximo à superfície (até alguns angstroms de profundidade) devido à limites intrínsecos de resolução em profundidade [173]. Com relação a *b)*, a atenuação de superfície desprezada super-estima as densidades de O_{sec} de superfície em 5–10% (típica atenuação devido à água, conforme

observado nas intensidades de O_{princ}). Concentrações de O_{sec} de volume, por outro lado, são corretamente estimadas pelo modelo empregado, pois a atenuação de superfície desprezada é idêntica para fotoelétrons vindos do O_{sec} de volume e do O_{main} de volume tomado como referência.

Em resumo, o emprego do modelo superfície-volume para separar as contribuições de O_{sec} é amplamente sustentado pelos dados experimentais assim como pelo conhecimento *a priori* das características das amostras. Isso feito, a origem das componentes de O_{sec} de superfície e de volume é discutida a seguir.

Natureza química do O_{sec}

Primeiramente, há que se distinguir o O_{sec} adicional devido à água do O_{sec} presente antes da exposição à água. Dada sua origem, o O_{sec} adicional devido à água é atribuído a ligações O-H. Além disso, como argumentado na seção anterior, os sinais do $O1s$ para moléculas de H_2O são esperados em energias de ligação 1,0–1,5 eV acima do que foi observado para O_{sec} [191], indicando que o O_{sec} adicional corresponde a *hidroxilas* resultantes da decomposição das moléculas de H_2O . Essas hidroxilas induzidas pela água estão presentes na superfície de todas as amostras e no volume de algumas delas (ver Figura 4.2-8).

Com relação ao O_{sec} antes de ser exposto à água, apenas a amostra tratada em FG (600°C, 30 min) apresenta O_{sec} de superfície (Figura 4.2-7c). Esse O_{sec} também é atribuído a grupos O-H, desta vez criados por reação da superfície do HfO_2 com H_2 do tratamento em FG. As densidades de O_{sec} de superfície nesse caso são de $1,4 \pm 0,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (da Figura 4.2-7c e Tabela 4.2-2), em razoável acordo com $2,2 \times 10^{14} \text{ } ^2\text{H cm}^{-2}$ incorporado na superfície do HfO_2 após tratamento em $^2\text{H}_2$ (600°C, 30 min), conforme estudo da seção anterior.

Quanto ao O_{sec} no volume do HfO_2 antes de expor à água, a análise sistemática das impurezas presentes nas amostras (Figura 4.2-1) elimina a possibilidade de ligações químicas do O com quaisquer outros elementos químicos além de Hf, O e H, esse último indetectável por XPS. Essas três possibilidades restantes são discutidas abaixo.

i) Ligações O-Hf contribuem para os picos O_{princ} . Possível contribuição de ligações O-Hf para os picos O_{sec} dependeria de um ambiente químico bastante modificado. Julgando pelo ambiente modificado nas superfícies do HfO_2 , que não levam a O_{sec} na superfície (Figura 4.2-7c), e pelo espectro do $Hf4f$, onde regiões amorfas levam a picos mais largos, não a picos separados (Figura 4.2-3), é *bastante improvável* que o O_{sec} de volume corresponda a tais ligações O-Hf com ambiente químico modificado.

ii) Ligações O-O levam a cargas menos negativas nos átomos de O, o que tipicamente implica energias de ligação maiores para os fotoelétrons $O1s$ correspondentes. Essa diferença qualitativa na energia de ligação foi observada entre os picos O_{sec} e O_{princ} , indicando que é possível que o O_{sec} no volume corresponda a ligações O-O.

iii) Anteriormente, já atribuímos a ligações O-H o O_{sec} que surge devido a H_2O e a H_2 . Também atribuir a ligações O-H o O_{sec} do volume do HfO_2 antes de expor à água seria bastante conveniente e convincente. Porém, nominalmente, não há fonte de H que justifique essa atribuição. Isso pode ser resolvido se notarmos que a concentração de H_2 residual na atmosfera de deposição é suficiente para explicar as concentrações relativas de O_{sec} *. Esse H_2 residual poderia reagir com ligações pendentes de O (altamente reativas), formando grupos O-H. De fato, tais reações foram observadas em SiO_2 a temperatura ambiente [202]. Julgando a partir desses fatos, é provável que o O_{sec} no volume observado antes da exposição à água também corresponda a ligações O-H.

Em resumo, em todos os casos O_{sec} é primariamente atribuído a grupos O-H, embora haja possível contribuição de ligações O-O no caso do O_{sec} de volume antes de expor à água.

Localização do O_{sec} de volume

É possível descrever os filmes de HfO_2 como sendo constituídos de regiões ordenadas, correspondendo ao HfO_2 do interior dos cristalitos com ou sem defeitos pontuais, e regiões desordenadas, correspondendo ao HfO_2 de regiões amorfas, contornos de grão, superfícies e interfaces. Primeiramente, o O_{sec} de volume não pode ser atribuído a cristalitos sem defeito porque nesse caso todo O contribui com o pico principal, O_{princ} .

Considerando a presença de vacâncias e intersticiais de O nos cristalitos de HfO_2 , a concentração de equilíbrio desses defeitos pontuais pode ser aproximada por $\exp[(-E \pm \mu_O) / k_B T]$, onde E é a energia de formação do defeito (com referência à metade da energia de uma molécula de O_2 isolada), μ_O é o potencial químico para os átomos de O, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. O “+” vale para intersticiais e o “-” para vacâncias. Esse modelo termodinâmico simples supõe que a presença dos defeitos intrínsecos não é controlada por cinética de reação, o que é sustentado pela difusão rápida de O em HfO_2 , lembrando que na seção anterior foi observada difusão de O inclusive à temperatura ambiente.

*Um fluxo integrado no tempo de $\sim 10^{16} H_2 cm^{-2}$, o que é comparável a $\sim 2,5 \times 10^{16} O cm^{-2}$ presente nos filmes de HfO_2 , foi calculado usando teoria cinética dos gases e considerando H_2 como um importante componente da pressão de base de 10^{-8} mbar do processo de deposição de HfO_2 .

Cálculos de primeiros princípios determinaram $E = 1,6$ eV para intersticiais de O [119] e $E = 6,4$ eV para vacâncias de O [119,126]. Considerando μ_O sendo de um gás ideal de O_2 [203],

$$\mu_O = \frac{1}{2} k_B T \ln \left[\frac{P}{k_B T} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_{O_2} k_B T} \right)^{3/2} \right] \quad (4.2-1)$$

e calculando μ_O para uma pressão (P) de 10^{-3} mbar de O_2 e $T = 873$ K (600°C), o que é uma condição experimental típica empregada aqui, obtém-se $\mu_O = -2.1$ eV. Aplicando μ_O e E ao fator exponencial, calculam-se concentrações relativas de defeitos de $\sim 10^{-22}$ para intersticiais de O e $\sim 10^{-25}$ para vacâncias de O. Com cálculos similares para intersticial de H em HfO_2 (usando $E = 2,0$ eV [140] e $P_{H_2} = 10^{-8}$ mbar), obtém-se concentrações relativas de H de $\sim 10^{-25}$. Portanto, como todos os defeitos considerados são esperados em concentrações relativas muito menores do que as observadas para O_{sec} de volume (Figura 4.2-7b), é muito provável que o O_{sec} de volume não esteja no interior dos cristalitos. Em vez disso, o O_{sec} de volume provavelmente está em HfO_2 desordenado, isto é, em regiões amorfas e contornos de grão.

Para investigar essa possibilidade, vale notar que a razão entre a concentração de O em contornos de grão e no interior dos cristalitos de um óxido policristalino pode ser aproximada por

$$\frac{[O_{\text{contorno}}]}{[O_{\text{interior}}]} \sim \frac{\sigma A}{\rho V}, \quad (3.2-2)$$

onde σ é a densidade de átomos de O em uma superfície do HfO_2 , ρ é a concentração de átomos de O no HfO_2 , A é uma típica área de grão e V é um típico volume de grão. Supondo $\sigma \sim \rho^{2/3}$ e $A/V \sim 1/L$, onde L é uma típica dimensão do grão paralela às interfaces, e usando $\rho = 5,6 \times 10^{22}$ O cm^{-2} (como anteriormente usado para $[O_{\text{princ}}^{\text{vol}}]$) e $L = 6,0$ nm (L médio das imagens de HRTEM), obtém-se $[O_{\text{contorno}}]/[O_{\text{interior}}] \sim 4\%$. Essa porcentagem está em bom acordo com as razões $O_{\text{sec}}/O_{\text{princ}}$ de volume antes da exposição à água (Figura 4.2-7b), sustentando, adicionalmente, que O_{sec} está localizado em regiões desordenadas tais como contornos de grão. No caso do HfO_2 sem tratamento, que é amorfo (totalmente desordenado),

a maioria do O ainda contribui para o pico O_{princ} , implicando que, em regiões desordenadas, nem todo O corresponde a O_{sec} , mas sim que O_{sec} e O_{princ} coexistem.

Por fim, lembrando que o O_{sec} foi primariamente atribuído a ligações O-H, pode-se pensar o O_{sec} de volume como terminações O-H existentes em contornos de grão e em HfO_2 amorfo. Essas terminações O-H seriam uma forma de completar as ligações químicas que, devido à desordem no arranjo atômico, ficariam incompletas na ausência do O-H.

Remoção do O_{sec} de volume por tratamento em FG

É interessante comparar as amostras O_2+N_2 e O_2+FG , pois ambas têm HfO_2 totalmente cristalizado e foram tratadas em temperaturas e tempos idênticos. Portanto, essas amostras têm distribuição semelhante de cristalitos e contornos de grão. Apesar disso, concentrações de O_{sec} menores são observadas para a amostra O_2+FG (Figura 4.2-7b), sugerindo que O_{sec} de volume foi parcialmente removido (dos contornos de grão) pela atmosfera redutora do tratamento em FG. Essa remoção de O_{sec} pode gerar defeitos semelhantes a vacâncias de O nos contornos de grão do HfO_2 .

Absorção de água

Como discutido anteriormente, o O_{sec} adicional devido à água é atribuído à formação de hidroxilas. Chama a atenção que hidroxilas no *volume* do HfO_2 são observadas para as amostras com HfO_2 amorfo (sem tratamento e só O_2), porém não são observadas para as amostras O_2+N_2 e O_2+vac com HfO_2 totalmente cristalizado (Figura 4.2-8b). Um trabalho anterior [204] também observou grupos O-H induzidos por água em filme de HfO_2 depositado em baixa temperatura (presumidamente amorfo), não detectando tais grupos O-H em HfO_2 depositado em temperatura mais elevada (presumidamente cristalizado). Além disso, no estudo de traçagem isotópica da seção anterior, não foi possível detectar absorção de água no volume dos filmes de HfO_2 totalmente cristalizados. Esses resultados anteriores, assim como os resultados apresentados aqui, sugerem que HfO_2 amorfo absorve água, enquanto HfO_2 policristalino não.

Porém, a amostra O_2+FG é uma exceção a essa regra. Nesse caso, o filme de HfO_2 é totalmente cristalizado e O_{sec} de volume devido à água (Figura 4.2-8b) é atribuído a hidroxilação dos contornos de grão de onde O_{sec} fora removido pelo tratamento em FG. Em geral, propõe-se que a hidroxilação no volume do HfO_2 dependa da existência de vazios em escala atômica. Esses vazios possibilitariam a incorporação dos átomos derivados da água sem acarretar deslocamentos (energeticamente desfavoráveis) do HfO_2 vizinho ao sítio de incorporação. Tais espaços vazios seriam encontrados em regiões amorfas e, no caso

particular da amostra O₂+FG, nos contornos de grão de onde O fora removido pelo tratamento em FG.

Resumo

Neste estudo, a interação de filmes de HfO₂ com H₂ e H₂O foi investigada *in situ* principalmente através do sinal de fotoelétrons O1s. Foi observado um sinal de oxigênio secundário, O_{sec}, primariamente atribuído a grupos O-H. O_{sec} de superfície foi observado após exposição a vapor de água a temperatura ambiente ou após tratamento térmico em H₂ a 600°C, corroborando as interações de H₂O e H₂ com a superfície do HfO₂ observadas nos estudos de traçagem isotópica da seção anterior. Além disso, O_{sec} de volume observado antes de expor à água foi atribuído primariamente a terminações O-H em contornos de grão e regiões amorfas do HfO₂. Esses grupos O-H provavelmente foram formados por interação de ligações pendentes de O com H₂ residual da atmosfera de deposição do HfO₂. Além disso, esse O_{sec} de volume pôde ser parcialmente removido com tratamento térmico em atmosfera redutora contendo H₂ (FG), possivelmente criando defeitos semelhantes a vacâncias de O. Por fim, hidroxilação no volume do HfO₂ devido à exposição à água foi observada em HfO₂ com regiões amorfas ou com contornos de grão de onde O fora previamente removido.

4.3 H em HfSi_xO_y

Nesta seção, um estudo com filmes de silicato de háfnio com diferentes frações de SiO₂ é apresentado. Foram determinadas as concentrações de H nesses filmes, bem como a dessorção e incorporação de H para diferentes tratamentos térmicos. Em um caso particular, observou-se uma relação entre deficiência de O e incorporação de H. Esses resultados foram publicados em *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 051921, 2006. A relação entre H e deficiência de O também foi investigada por cálculos de primeiros princípios (publicados em *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 044108, 2007), os quais são apresentados no fim desta seção.

4.3.1 Preparação e caracterização das amostras

Filmes de silicato de háfnio foram depositados sobre Si(100) por MOCVD a 650°C, usando precursores de Hf[N(C₂H₅)₂]₄, Si[N(CH₃)₂]₄ e O₂. Foram produzidos filmes de 4, 6, 8, 10 e 50 nm de espessura com frações de SiO₂ de 30, 60 e 80 %. As amostras foram tratadas

termicamente no forno descrito na seção 3.1. Cada tratamento foi feito por 30 min em vácuo (10^{-7} mbar), 1 mbar O_2 , 60 mbar 2H_2 ou 600 mbar FG ($H_2:N_2$, 1:9, de maneira que a pressão parcial de 1H_2 é 60 mbar, idêntica aos tratamentos em 2H_2). Os tratamentos em vácuo e O_2 foram feitos a $800^\circ C$ e os em 2H_2 e FG a $500^\circ C$.

Perfis de 1H nos filmes de 50 nm foram obtidos usando a reação nuclear $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$ próxima à ressonância a 6385 keV. As curvas de excitação mostram o pico de superfície na energia da ressonância, correspondendo a 1H na superfície devido à exposição ao ar, enquanto os sinais em energias maiores correspondem a 1H no interior dos filmes de 50 nm (Figura 4.3-1). Integrando os sinais correspondendo a 1H no interior dos filmes e comparando com o padrão de poliestireno, obtêm-se $30, 28$ e $44 \times 10^{15} \text{ } ^1H \text{ cm}^{-2}$ para os filmes com 30, 60 e 80% SiO_2 , respectivamente. Essas densidades de 1H correspondem a concentrações médias de $6,0; 5,8$ e $8,8 \times 10^{21} \text{ } ^1H \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

Para verificar se parte significativa desse H no interior dos filmes estaria na forma de ligações C-H remanescentes dos precursores da deposição, empregou-se a reação nuclear elástica $^{12}C(\alpha, \alpha)^{12}C$ com análise do espectro de perda de energia das partículas α , permitindo separar o sinal de ^{12}C da superfície (devido à exposição ao ar) do ^{12}C no interior dos filmes de 50 nm (Figura 4.3-2). As densidades de ^{12}C no interior dos filmes são menores que $10^{15} \text{ } ^{12}C \text{ cm}^{-2}$, pelo menos vinte vezes menos do que as densidades de 1H mesmo quando as incertezas nas densidades de 1H e ^{12}C são consideradas. Isso significa que as ligações C-H dos precursores foram quebradas durante a deposição e novas ligações entre H e os demais elementos químicos dos filmes foram formadas.

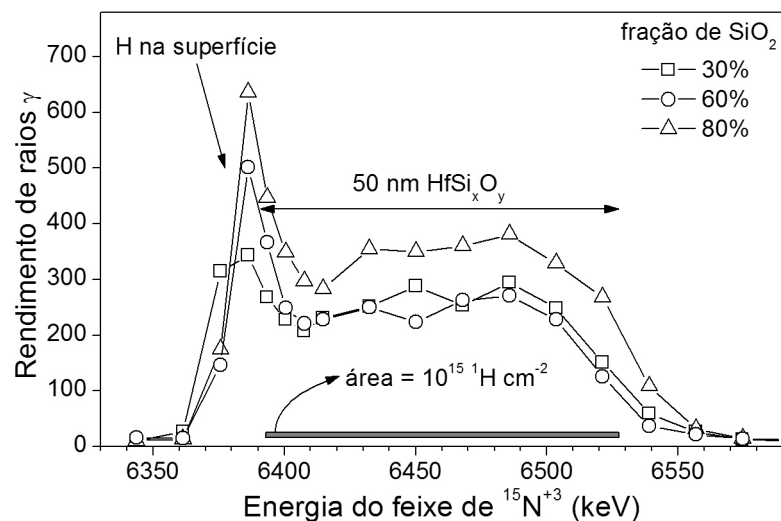


Figura 4.3-1: Curvas de excitação da reação nuclear $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$ para os filmes de 50 nm de $HfSi_xO_y$ com 30, 60 e 80 % SiO_2 . A área cinza corresponde a $10^{15} \text{ } ^1H \text{ cm}^{-2}$.

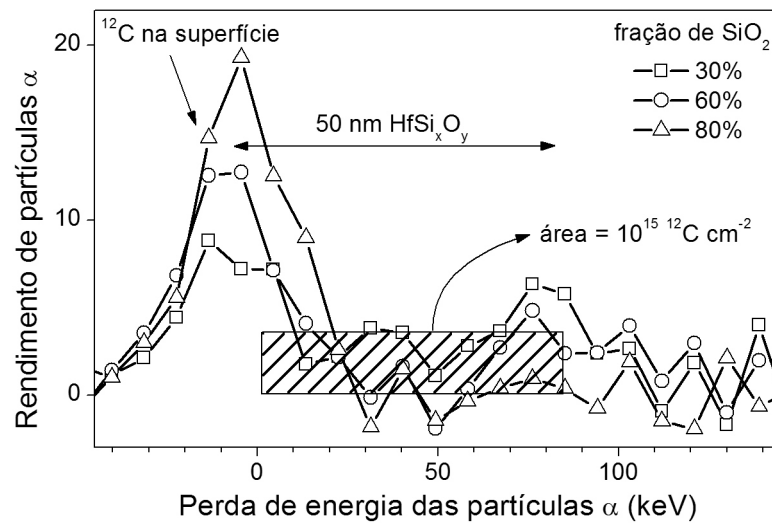


Figura 4.3-2: Espectro de partículas α da reação nuclear $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha)^{12}\text{C}$ para os filmes de 50 nm de HfSi_xO_y com 30, 60 e 80 % SiO_2 . A área hachurada corresponde a $10^{15} \text{ }^{12}\text{C cm}^{-2}$.

Uma vez eliminada a possibilidade de contribuição significativa de ligações C-H, o H encontrado no interior dos filmes pode ser atribuído a ligações Hf-H, Si-H ou O-H. É interessante notar que ligações Hf-H e Si-H estariam relacionadas à deficiência de oxigênio, pois substituem ligações Hf-O e Si-O de HfSi_xO_y estequiométrico. As ligações O-H, ao contrário, estariam relacionadas a excesso de O. Além disso, ligações O-H são tipicamente mais fortes do que ligações Hf-H e Si-H. Por exemplo, as energias para remover um átomo de H de uma molécula de H_2O e de SiH_4 são, respectivamente, 5,1 e 3,9 eV [18]. Em outro exemplo quanto à dessorção de H do volume do SiO_2 , tratamento em vácuo a 800°C por 30 min dessorve completamente H de ligações Si-H, promovendo, porém, pouca dessorção de H de ligações O-H [54].

4.3.2 Dessorção de H

Investigando a dessorção de H dos filmes de HfSi_xO_y , observou-se que, ao aquecer os filmes a 800°C por 30 min (em vácuo ou O_2), as quantidades de ^1H dessorvidas dependem fortemente da fração de SiO_2 (Figura 4.3-3). Praticamente todo ^1H dessorve do filme com 30% de SiO_2 , cerca de metade do ^1H do filme com 60% de SiO_2 e praticamente não há dessorção de ^1H do filme com 80% de SiO_2 . Isso sugere que há preferencialmente ligações Hf-H e Si-H mais fracas no filme com 30% de SiO_2 e preferencialmente ligações O-H mais fortes no filme com 80% de SiO_2 . No entanto, não é possível identificar se essa é uma tendência intrinsecamente relacionada à fração de SiO_2 ou se é apenas consequência específica do método de deposição aqui aplicado.

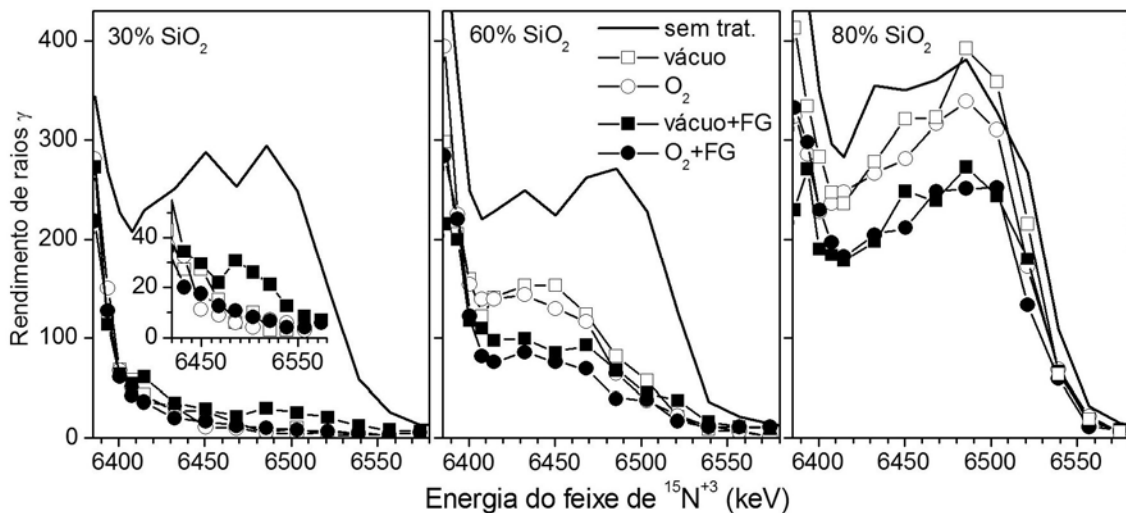


Figura 4.3-3: Curvas de excitação da reação nuclear $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ para os filmes de HfSi_xO_y com 30, 60 e 80 % de SiO_2 com e sem tratamento térmico. A escala horizontal foi escolhida de modo a mostrar somente o sinal de ^1H do interior dos filmes.

A Figura 4.3-3 também mostra que os filmes com 60 e 80 % de SiO_2 *perdem* ^1H devido ao tratamento em FG realizado após o tratamento em vácuo ou O_2 . É interessante notar que esse ^1H desorvido pelo tratamento em FG a 500°C não fora previamente desorvido pelos tratamentos em vácuo ou O_2 a 800°C , indicando que a atmosfera de H_2 (do FG) auxilia a desorção. Conforme discutido anteriormente, esse H resistente à desorção a 800°C é atribuído principalmente a ligações O-H. Especula-se que esses grupos O-H seriam desorvidos com auxílio do H_2 via reação



Os produtos H_2O desorveriam, não restando qualquer H onde havia grupos O-H. Vale lembrar que na seção anterior foi mostrado que tratamento em H_2 remove (do HfO_2) O_{sec} de volume, que também foi atribuído a grupos O-H. Portanto, essa remoção de O-H por H_2 aqui proposta para HfSi_xO_y pode ter seu equivalente também no HfO_2 .

A Figura 4.3-3 (ver detalhe) também mostra que o tratamento em FG *incorpora* ^1H ao filme com 30% de SiO_2 pré-tratado em vácuo, mas isso não ocorre para esse filme pré-tratado em O_2 . Conforme já discutido, a desorção quase total do H ao tratar esse filme em vácuo ou O_2 a 800°C sugeriria que nesse filme o H forma principalmente ligações fracas Hf-H e Si-H, que são relacionadas à deficiência em O. Assim sendo, a incorporação de H não seria observada após o tratamento em O_2 porque esse tratamento eliminaria essas deficiências de O. No decorrer desta seção, essa idéia é adicionalmente discutida com base na incorporação de ^2H , análise por XPS e cálculos de primeiros princípios.

4.3.3 Incorporação de ^2H e deficiência de O

Os filmes de 4, 6, 8 e 10 nm de HfSi_xO_y com 30% SiO_2 foram tratados em $^2\text{H}_2$ com ou sem pré-tratamento em vácuo ou O_2 . As densidades de ^2H nos filmes foram determinadas usando feixe de $^3\text{He}^+$ a 400 keV para induzir a reação $^2\text{H}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$. A Figura 4.3-4 mostra as densidades de ^2H como função da espessura dos filmes. Observa-se que as densidades de ^2H aumentam com a espessura, indicando incorporação significativa de ^2H no volume dos filmes. Isso contrasta com a incorporação de ^2H em HfO_2/Si , onde ^2H incorpora preferencialmente na superfície do HfO_2 , conforme mostrado nos estudos das duas seções anteriores. Isso também contrasta com a incorporação de ^2H em SiO_2/Si , onde ^2H incorpora principalmente no SiO_2 da região próxima à interface [55]. Os coeficientes angulares obtido dos ajustes lineares dos dados da Figura 4.3-4, expressando a concentração de ^2H no volume do HfSi_xO_y , mostram uma pronunciada diminuição na concentração de ^2H quando um pré-tratamento foi realizado antes da exposição a $^2\text{H}_2$. Essa diminuição é bem mais pronunciada para o pré-tratamento feito em O_2 .

O impacto do pré-tratamento na química dos filmes foi investigado por XPS com fonte de raios-x $\text{Mg } K\alpha$ e detecção dos fotoelétrons a 30° de ângulo de escape. A Figura 4.3-5 mostra o espectro de fotoelétrons para o filme de HfSi_xO_y de 10 nm de espessura com e sem tratamento térmico. O sinal do $\text{Hf}4f$ (detalhe) não apresenta deslocamento detectável

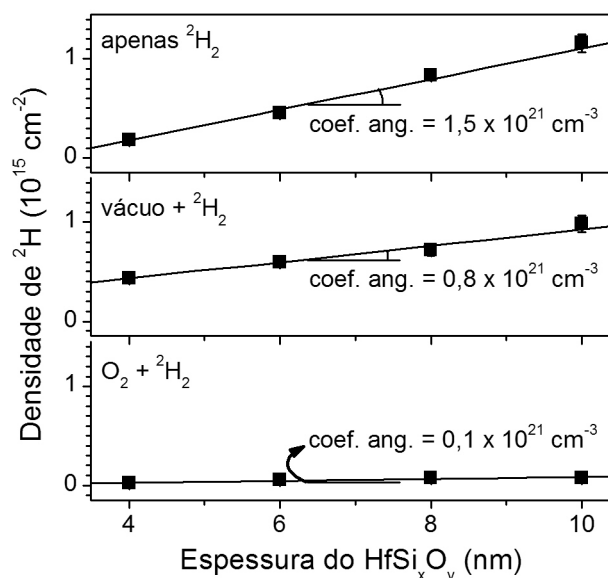


Figura 4.3-4: Densidades de ^2H versus espessura do HfSi_xO_y após tratamento em $^2\text{H}_2$, sem (em cima) ou com pré-tratamento em vácuo (no meio) ou O_2 (em baixo). Os coeficientes angulares foram obtidos dos ajustes lineares (linhas).

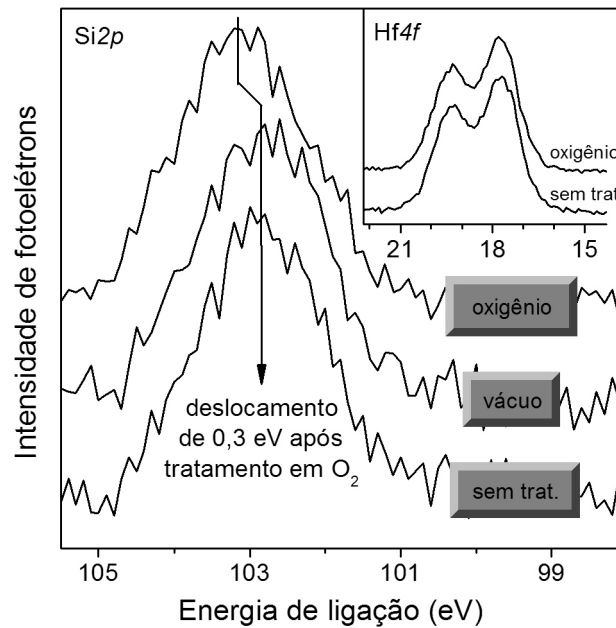


Figura 4.3-5: Espectros de fotoelétrons nas regiões do Si2p e Hf4f (detalhe) do filme de HfSi_xO_y com 30% de SiO₂ e 10 nm de espessura com e sem tratamento a 800°C.

(>0,1 eV)* após tratamento em O₂, indicando ausência de mudança detectável no estado de oxidação dos átomos de Hf.

Por outro lado, o sinal do Si2p é deslocado por 0,3 eV em direção a energias de ligação mais altas após o tratamento em O₂. Oxidação do Si do substrato não pode ser responsável por esse deslocamento no sinal do Si2p porque os filmes de 10 nm são espessos o suficiente para atenuar o sinal dos fotoelétrons vindos da interface HfSi_xO_y/Si, o que é evidenciado pela ausência de sinal de Si do substrato em energias de ligação de ~99,6 eV. Esse deslocamento no sinal do Si2p indica a presença de átomos de Si suboxidados que são convertidos a estados de oxidação mais elevados (provavelmente oxidação completa do Si) pelo tratamento em O₂. Isso equivale a dizer que os filmes de HfSi_xO_y sem tratamento e tratados em vácuo eram deficientes em O, o que se correlaciona com a pronunciada incorporação de ²H observada nesses filmes (Figura 4.3-4). Tratamento em O₂ presumivelmente elimina os sítios deficientes em O que são responsáveis pela captura de ²H, levando à redução na incorporação de ²H quando o pré-tratamento em O₂ é realizado. Esse comportamento observado para incorporação de ²H nos filmes mais finos (4–10 nm) está em acordo com a incorporação de ¹H no filme de 50 nm (ver detalhe da Figura 4.3-3).

Experimentos semelhantes (XPS e incorporação de ²H *versus* espessura) nos filmes com 60 e 80 % de SiO₂ não mostraram deslocamentos detectáveis (>0,1 eV) nos sinais de

* As energias de ligação relativas para os picos Hf4f e Si2p foram sempre referenciadas às energias de ligação dos correspondentes picos O1s. Essa abordagem assegura que os deslocamentos nas energias de ligação são de origem química e não são relacionados a possíveis cargas induzidas pelos raios-x.

XPS após tratamento em O_2 nem incorporações de 2H no volume dos filmes que fossem comparáveis às observadas nos filmes com 30% SiO_2 . Isso é atribuído à ausência (nos filmes com 60 e 80 % SiO_2) de significativa deficiência de O que geraria deslocamentos nos sinais de XPS e incorporação de 2H .

4.3.4 Cálculos de primeiros princípios

A relação entre deficiência de O e incorporação de H foi investigada por cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [205,206], usando a aproximação do gradiente generalizado [207], com elétrons internos substituídos por pseudo-potenciais (conservadores de norma, não-locais [208], do tipo Troullier e Martins [209]) e estados de valência descritos por um conjunto de bases constituído de combinações lineares de orbitais atômicos numéricos, tal qual implementado no código SIESTA [210]. Esses cálculos foram feitos em colaboração com a equipe do Dr. Leonardo Fonseca do Centro para Pesquisas Avançadas Wernher von Braun, em Campinas. Nesta Tese, são focados os resultados que ajudam na compreensão dos papéis do H, particularmente com relação ao que fora observado experimentalmente.

O modelo de $HfSi_xO_y$ utilizado é constituído de uma célula unitária com 96 átomos (duas vezes em cada direção a célula unitária do $m-HfO_2$ com 12 átomos) com um átomo de Si substituindo um átomo de Hf. Esse modelo corresponde a silicato de háfnio estequiométrico com cerca de 3% de SiO_2 . Após relaxação das estruturas, o átomo de Si liga-se* a cinco átomos de O (Figura 4.3-6). Os átomos O6 e O7 ligavam-se ao Hf, mas não se ligam ao Si que o substitui. Essas cinco ligações Si-O desse modelo são mais longas (1,80–1,98 Å) do que ligações Si-O em SiO_2 [14,35], $HfSi_xO_y$ amorfo [211] e $HfSiO_4$ cristalino [133] (~1.60 Å). Essa diferença indica que as ligações Si-O são afetadas pela estrutura de $m-HfO_2$ na qual o átomo de Si foi inserido. Enquanto isso é uma limitação do modelo para

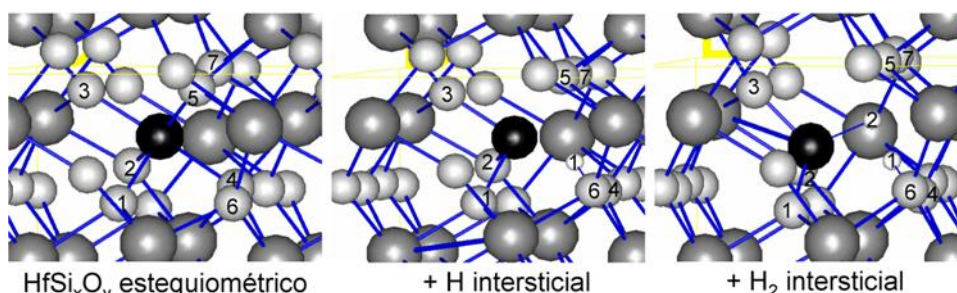


Figura 4.3-6: Estrutura modelo de $HfSi_xO_y$ estequiométrico e com H ou H_2 intersticial. São mostrados os átomos de O (cinza claro), Hf (cinza escuro), Si (preto) e H (branco).

* Ligações são contadas se os átomos estão mais próximos do que 1,1 vezes a soma de seus raios covalentes.

descrever HfSi_xO_y rico em SiO_2 , o modelo é realista em descrever HfSi_xO_y rico em HfO_2 , onde as ligações Si-O são de fato influenciadas por um ambiente semelhante a HfO_2 .

Nesse modelo de HfSi_xO_y , a banda proibida calculada é livre de estados eletrônicos (Figura 4.3-7), embora tenha largura de $\sim 3,7$ eV, menor que o valor experimental de $\sim 5,7$ eV [212] devido à limitação intrínseca da DFT para lidar com estados excitados. As energias das reações químicas consideradas foram determinadas subtraindo as energias totais calculadas para os reagentes das energias totais calculadas para os produtos.

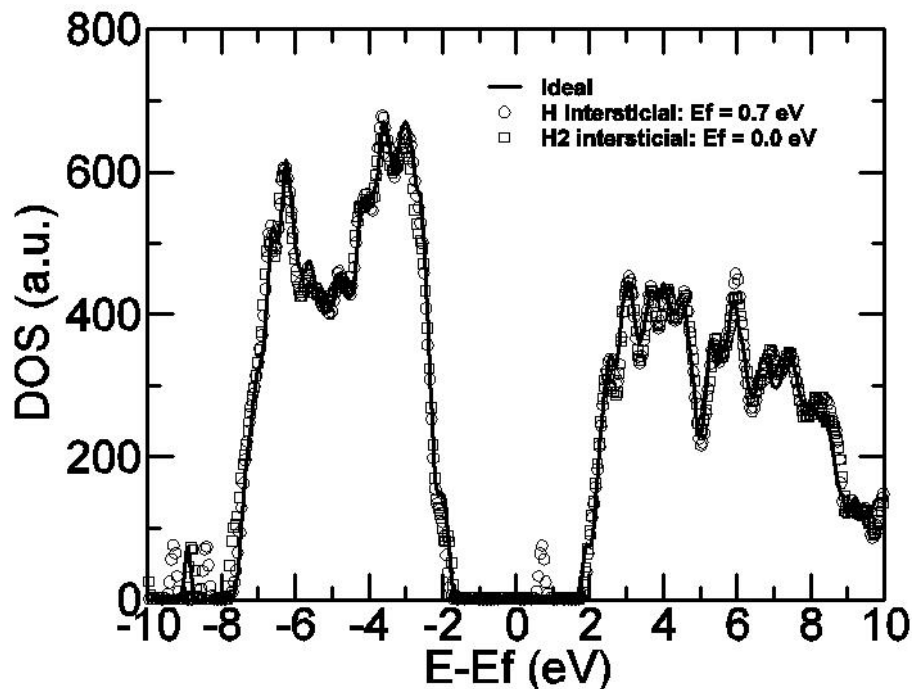


Figura 4.3-7: Densidade de estados para HfSi_xO_y estequiométrico (ideal) e com H ou H_2 intersticial.

Intersticial de H e H_2

Primeiramente, considera-se o caso de intersticiais H e H_2 em HfSi_xO_y . Um átomo de H num sítio próximo ao Si liga-se a O6 ($\text{O6-H} = 1,04$ Å, enquanto $\text{Si-H} = 1,90$ Å, ver Figura 4.3-6). A presença desse H aumenta a separação entre o Si e O4 e O5 para 2,35–2,52 Å, quebrando essas ligações, que eram as ligações Si-O mais longas. As restantes três ligações Si-O encurtam para 1,73–1,91 Å. A densidade de estados (DOS) dessa configuração (Figura 4.3-7) mostra em novo estado na banda proibida, $\sim 2,0$ eV acima do máximo da banda de valência (VBM), associado à ligação pendente no átomo de Si triplamente coordenado. O nível de Fermi (E_f) está nesse estado da banda proibida.

Uma molécula de H_2 dissocia quando posicionada próxima ao átomo de Si (Figura 4.3-6). Além do H que se liga a O6 ($\text{O6-H} = 1,01$ Å), o segundo H satura a ligação

pendente do Si (Si-H = 1,44 Å), removendo o correspondente estado da banda proibida (Figura 4.3-7). O ganho de energia para mover hidrogênio inicialmente longe do átomo de Si para as configurações acima descritas é 0,2 eV para H e 0,4 eV para H₂ (reações 1a e 1b da Tabela 4.3-1). Cálculo idêntico para o HfO₂ mostra que um H intersticial cria estados próximos ao mínimo da banda de condução (CBM), mantendo a banda proibida limpa e movendo o E_f para 1,7 eV. Isso indica que, no HfO₂, H intersticial atua como doador raso, em acordo com cálculos anteriores [140,141]. Além disso, diferentemente do HfSi_xO_y, onde H₂ dissocia próximo ao sítio do Si, dissociação de H₂ no HfO₂ é endotérmica por 0,8 eV.

Vacâncias de O

Com intuito de estudar vacâncias de O próximas ao sítio do Si, foram removidos átomos de O formando três (O6) e quatro (O4) ligações químicas. As vacâncias resultantes são rotuladas V3 e V4, respectivamente. O6 ligava-se a quatro átomos de Hf no HfO₂, mas não faz ligação com o Si no HfSi_xO_y. Portanto, V3 é, de certa forma, uma vacância de transição: não está nem tão próxima do Si para se comportar como V4, nem longe o suficiente

Tabela 4.3-1: Variações de energia calculadas para cada reação. A identificação por “longe” e “perto” indica a distância do átomo de Si. Os valores em parênteses indicam os valores correspondentes para o HfO₂ nos casos mais relevantes.

| # | Reação | ΔE (eV) |
|----|--|-------------|
| 1a | H(longe) → H(perto) | -0,2 |
| 1b | H ₂ (longe) → 2H(perto) | -0,4 |
| 2a | HfSi _x O _y → HfSiO(V3) + ½ O ₂ (gás) | +6,5 (+6,8) |
| 2b | HfSi _x O _y → HfSiO(V4) + ½ O ₂ (gás) | +6,3 (+6,7) |
| 2c | V4(longe) → V4(perto) | -0,2 |
| 3a | V3 + H(longe) → V3 + H(perto) | -1,6 (-2,0) |
| 3b | V3 + H(perto) + H(longe) → V3 + 2H(perto) | -2,1 (-0,8) |
| 3c | V3 + H ₂ (longe) → V3 + 2H(perto) | -2,8 (-2,6) |
| 3d | V4 + H(longe) → V4 + H(perto) | -2,3 (-2,3) |
| 3e | V4 + H(perto) + H(longe) → V4 + 2H(perto) | -2,1 (-0,8) |
| 3f | V4 + H ₂ (longe) → V4 + 2H(perto) | -3,0 (-1,3) |
| 4a | 2H(perto) + H(longe) → H(perto) + H ₂ (perto) | -0,7 |
| 4b | H(perto) + H ₂ (longe) → H(perto) + H ₂ (perto) | +0,2 |
| 4c | 2H(perto) + H ₂ (longe) → 2H(perto) + H ₂ (perto) | +0,0 |
| 5a | V4 + 2H(perto) + H(longe) → V4 + 3H(perto) | -0,9 |
| 5b | V4 + 3H(perto) + H(longe) → V4 + 2H(perto) + H ₂ (perto) | -0,5 |
| 5c | V4 + 2H(perto) + H ₂ (perto) + H(longe) → V4 + H(perto) + 2H ₂ (perto) | -0,9 |
| 5d | V4 + 2H(perto) + H ₂ (perto) → V4 + 2H(perto) + H ₂ (longe) | +0,0 |

para se comportar como uma vacância no HfO_2 . Considerando o impacto estrutural das vacâncias, V3 mantém as cinco ligações químicas do átomo de Si, enquanto V4 reduz para três ligações porque Si-O5 também é quebrada durante a relaxação.

A DOS para V4 em HfSi_xO_y (Figura 4.3-8) mostra dois estados na banda proibida: um próximo ao centro da banda, e outro próximo ao CBM. Cálculos feitos por Xiong *et al.* [133] também obtiveram esses dois estados associados à vacância de O em HfSiO_4 cristalino. O estado próximo ao centro da banda está localizado no orbital Si sp^3 , enquanto o estado próximo a CBM está localizado no orbital Hf d. Esse acordo entre a DOS para V4 e a vacância de O no HfSiO_4 [133] reflete suas origens comuns envolvendo quebra de ligações Hf-O e Si-O. Formação de V3, por outro lado, não quebra ligações Si-O, o que leva a um único estado induzido por V3 semelhante ao estado induzido pela vacância no HfO_2 .

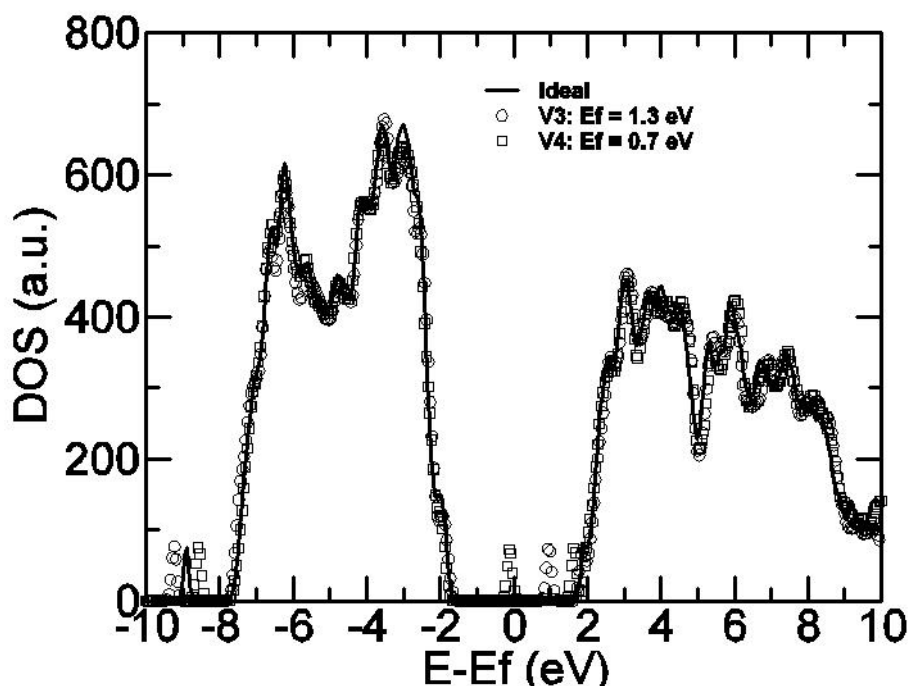


Figura 4.3-8: Densidade de estados para HfSi_xO_y com as vacâncias V3 ou V4.

Além disso, as vacâncias são 0,3–0,4 eV mais favoráveis no HfSi_xO_y do que no HfO_2 (reações 2a e 2b da Tabela 4.3–1), indicando que vacâncias de O tendem a migrar em direção a sítios próximos ao Si, o que também é apontado pelo ganho de 0,2 eV quando V4 é movido de uma posição distante do Si para uma posição próxima ao Si (reação 2c).

H e H_2 nas vacâncias de O

Um átomo de H e uma molécula de H_2 foram posicionados em V4 para compreender suas interações com esse defeito. Após relaxação dos íons, o átomo de H fica próximo ao centro da vacância (Figura 4.3-9), formando uma ligação multicentro [143] com os Hf

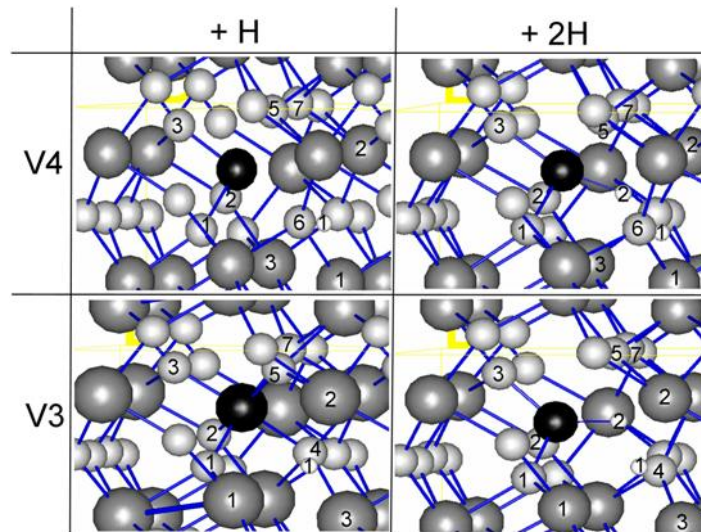


Figura 4.3-9: Estruturas para HfSi_xO_y com um ou dois átomos de H em V4 ou V3.

vizinhos ($\text{Hf1-H} = 2,12 \text{ \AA}$, $\text{Hf2-H} = 2,21 \text{ \AA}$, $\text{Hf3-H} = 2,23 \text{ \AA}$). O átomo de Si permanece ligado a três átomos de O. A distância Si-H é $2,65 \text{ \AA}$. Uma molécula de H_2 dissocia quando posicionada em V4. Além do átomo de H (H1 na Figura 4.3-9) próximo ao centro da vacância ($\text{Hf1-H} = 2,12 \text{ \AA}$, $\text{Hf2-H} = 2,19 \text{ \AA}$, $\text{Hf3-H} = 2,18 \text{ \AA}$), o segundo H satura a ligação pendente do Si ($\text{Si-H2} = 1,48 \text{ \AA}$), de tal modo que o Si agora forma quatro ligações.

Para V3, a interação com H e H_2 é bastante semelhante a V4. O primeiro átomo de H fica próximo ao centro da vacância (Figura 4.3-9), formando uma ligação multicentro com os átomos de Hf vizinhos ($\text{Hf1-H} = 2,04 \text{ \AA}$, $\text{Hf2-H} = 2,07 \text{ \AA}$, $\text{Hf3-H} = 2,15 \text{ \AA}$). A distância Si-H é $2,92 \text{ \AA}$. Uma molécula de H_2 também dissocia quando posicionada em V3. Além do H próximo ao centro da vacância ($\text{Hf1-H} = 2,10 \text{ \AA}$, $\text{Hf2-H} = 2,13 \text{ \AA}$, $\text{Hf3-H} = 2,28 \text{ \AA}$), o segundo H liga-se ao Si ($\text{Si-H2} = 1,44 \text{ \AA}$), que ainda mantém ligações com O1, O2 e O3. A ligação com H é, portanto, a quarta ligação do átomo de Si, assim como observado em V4+H_2 .

A Figura 4.3-10 mostra a DOS para HfSi_xO_y com H e H_2 em V3 ou V4. Para ambos os tipos de vacância, dois átomos de H são necessários para remover os estados da banda proibida. Em HfO_2 , por outro lado, um átomo de H é suficiente para limpar a banda proibida, o que também fora calculado anteriormente [140]. Quando posicionada em V3 ou V4 no HfO_2 , uma molécula de H_2 dissocia e cria novo estado na banda proibida devido ao H adicional. É interessante notar que, comparando os complexos V+H em HfO_2 e V+2H em HfSi_xO_y , os quais geram bandas proibidas limpas, V+H em HfO_2 tende a ser positivamente carregado [140,141], enquanto V+2H em HfSi_xO_y tende a ser neutro (E_f próximo ao centro da banda proibida).

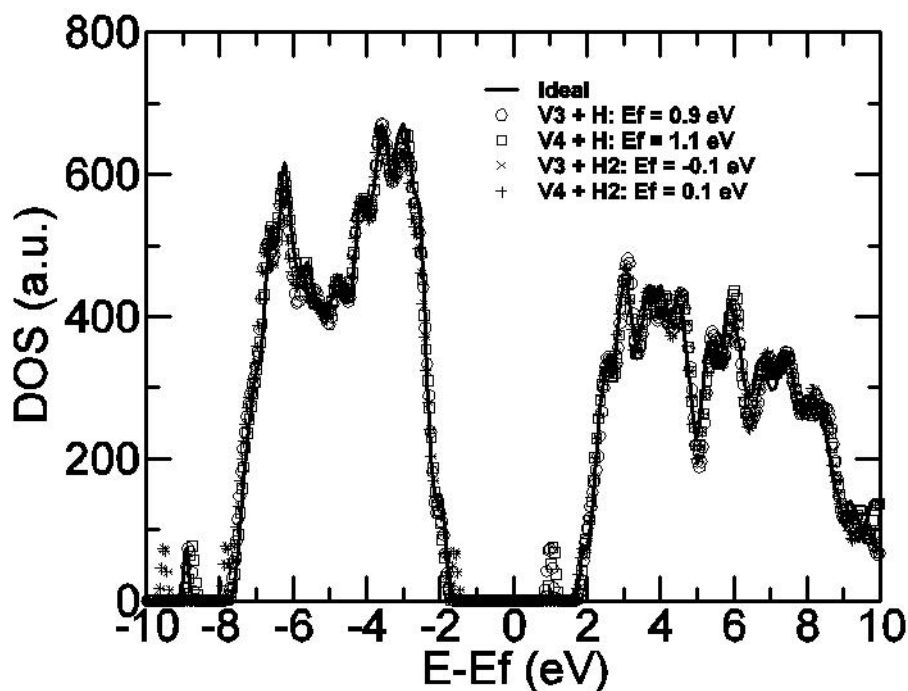


Figura 4.3-10: Densidade de estados para V3 e V4 com um ou dois átomos de H.

Em HfSi_xO_y , o ganho de energia ao trazer um átomo de H de uma posição intersticial distante de V3/V4 para sua posição próxima ao centro da vacância é 1,6/2,3 eV (reações 3a e 3d da Tabela 4.3–1). Um segundo H também é atraído para V3/V4, com um ganho de energia de 2,1/2,1 eV (reações 3b e 3e). Percebe-se que o ganho de energia para trazer um segundo átomo de H para V3/V4 em HfO_2 é consideravelmente menor (0,8/0,8 eV) do que em HfSi_xO_y . O ganho de energia para trazer uma molécula de H_2 para ocupar V3/V4, vindo de uma posição intersticial no HfSi_xO_y , é 2,8/3,0 eV (reações 3c e 3f).

Máxima captura de H próximo ao Si

A presença de mais de dois átomos de H próximos ao Si (na ausência de vacância) não é favorável. Uma vez que dois átomos de H encontram-se próximos ao Si, um terceiro H leva à formação de H_2 (reação 4a da Tabela 4.3–1, o ganho em energia reflete a formação de H_2), que é repelido do sítio do Si (reação 4b). Além disso, uma molécula de H_2 move-se livremente através das proximidades do Si já ocupada por dois átomos de H (reação 4c). Considerando a presença de mais de dois átomos de H em sítios V4 em HfSi_xO_y , a reação 5a indica que um terceiro átomo de H pode ser capturado nessa região, com um H ocupando o sítio V4, um H ligado ao Si e o terceiro H ligado a O_2 . Mais de três átomos de H em V4 levam a formação de H_2 , com os correspondentes ganhos de energia. (reações 5b e 5c). Por fim, H_2 intersticial move-se livremente através de $\text{V4}+2\text{H}$ (reação 5d).

Discussão

A tendência de migração de vacâncias de O em direção aos átomos de Si, como indicado pela menor energia de formação das vacâncias no HfSi_xO_y do que no HfO_2 (reações 2a–c da Tabela 4.3–1), indica que deficiência de oxigênio em HfSi_xO_y tende a se manifestar como átomos de Si sub-oxidados. Isso leva a picos $\text{Si}2p$ deslocados em direção a menores energias de ligação, como observado na Figura 4.3-5. Essa tendência também foi experimentalmente [127,128] e teoricamente [126] estabelecida para o caso extremo de SiO_2 e HfO_2 em fases separadas, onde vacâncias de O tendem a se mover em direção ao lado do SiO_2 de uma interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$.

No mais, a captura exotérmica de H em vacâncias de O (reações 3a–f) claramente sustenta a correlação entre incorporação de ^2H (Figura 4.3-4) e deficiência de O (Figura 4.3-5). Não obstante, com intuito de melhor compreender a ligação entre teoria e experimento, é importante referenciar as energias das reações da Tabela 4.3–1 a uma molécula de H_2 livre. A energia necessária para mover uma molécula de H_2 livre para um sítio intersticial no HfO_2 é 1,6 eV [140], onde a dissociação de H_2 custa adicionais 0,8 eV. Portanto, a energia de formação de um intersticial de H no HfO_2 é 1,2 eV. Percebendo que a palavra “longe” na Figura 4.3-5 refere-se a regiões semelhantes a HfO_2 e somando 1,6/1,2 eV para cada $\text{H}_2(\text{longe})/\text{H}(\text{longe})$ reagente, obtém-se energias de captura de H referenciadas a H_2 livre. Com essa referência, um segundo átomo de H na vacância em HfO_2 ($\Delta E = -0,8$ eV, reações 3b e 3e) assim como um terceiro átomo de H numa vacância no HfSi_xO_y ($\Delta E = -0,9$ eV, reação 5a) tornam-se endotérmicos quando somados aos 1,2 eV para contabilizar a formação do $\text{H}(\text{longe})$. Portanto, o número máximo de átomos de H capturados favoravelmente na vacância de O torna-se *um* em HfO_2 e *dois* em HfSi_xO_y .

É interessante notar que essas configurações energeticamente favoráveis ($\text{V}+\text{H}$ em HfO_2 e $\text{V}+2\text{H}$ em HfSi_xO_y) também são as configurações que geram bandas proibidas limpas. Essa relação exemplifica uma tendência geral em que os sítios contendo H tendem a ser eletricamente inativos, o que pode ser simplesmente inferido considerando que as densidades de H são ordens de grandeza maiores que as densidades de defeitos eletricamente ativos. No entanto, como largamente exemplificado no Capítulo 2, possível remoção do H (durante a operação dos dispositivos) reativa os defeitos, gerando instabilidade aos MOSFETs.

5 Conclusão

Esta Tese investigou a físico-química do hidrogênio em filmes de HfO_2 e HfSi_xO_y depositados sobre silício. Foi observado que a superfície dos filmes de HfO_2 é particularmente reativa, reagindo com H_2 a 400–600 °C e com vapor de água a temperatura ambiente. Em ambas as reações, há formação de grupos O-H de superfície, embora na reação com H_2 também haja possível formação de grupos Hf-H. Essa reatividade da superfície do HfO_2 opõe-se à inércia química da superfície do SiO_2 tradicionalmente usado como dielétrico de porta. Portanto, processos tecnológicos que implicitamente supõem a inércia química da superfície do dielétrico devem ser revistos, pois essa suposição não é válida para a superfície do HfO_2 . Como exemplo, um tratamento térmico em vácuo antes da deposição do eletrodo de porta pode ser necessário para dessorver hidroxilas da superfície do HfO_2 , assim alterando as propriedades da interface entre o HfO_2 e o eletrodo.

No volume dos filmes de HfSi_xO_y e HfO_2 , mesmo no caso do HfO_2 depositado por *sputtering* com atmosfera nominalmente sem H, foram detectadas concentrações de 10^{21} – 10^{22} H cm^{-3} , bastante acima dos 10^{18} – 10^{19} H cm^{-3} no volume de típico SiO_2 crescido sobre Si, porém comparáveis às concentrações de H encontradas no SiO_2 próximo à interface com Si. Como o H geralmente se liga a defeitos, é bastante provável que a presença de H ao longo de todo o HfO_2 (ou HfSi_xO_y) tenha relação com a rigidez estrutural desse material, o que invariavelmente produz defeitos, tais como contornos de grão, ao longo de todo o filme. Em SiO_2 crescido sobre Si, por outro lado, os defeitos (e o H) concentram-se apenas no SiO_2 próximo à interface, que é particularmente defeituoso devido à eventual oxidação incompleta de átomos de Si e à tensão mecânica compressiva advinda do descasamento de volume molar entre o SiO_2 e o Si.

Absorção de água a temperatura ambiente foi observada no volume de filmes de HfO_2 com regiões amorfas ou de HfO_2 do qual O fora previamente removido. Foi proposto que essa

absorção depende de vazios em escala atômica que permitem acomodar no interior do HfO_2 as hidroxilas derivadas das moléculas de água. Além disso, difusão de espécies derivadas da água através dos filmes de HfO_2 a temperatura ambiente também foi estabelecida, demonstrando que filmes de HfO_2 são fracas barreiras à difusão dessas espécies oxidantes. Outros sinais do interior do HfO_2 e HfSi_xO_y também foram atribuídos a hidroxilas, cuja dessorção é auxiliada por atmosferas de H_2 .

Por fim, em filmes de HfSi_xO_y foi estabelecida uma relação entre deficiência de O e incorporação de H. Essa relação também foi estudada por cálculos de primeiros princípios que mostraram que uma vacância de O próxima ao átomo de Si em HfSi_xO_y captura exotermicamente até dois átomos de H. Essa captura embasa a relação entre deficiência de O e incorporação de H que fora observada experimentalmente. Desses dois átomos de H capturados em uma vacância de O, um H forma uma ligação multicentro com os Hf vizinhos, enquanto o outro H liga-se ao átomo de Si.

Bibliografia

-
- [1] DIMITRIJEV, S. *Understanding Semiconductor Devices*. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [2] BROWN, G. A.; ZEITZOFF, P. M.; BERSUKER, G.; HUFF, H. R. Scaling CMOS: materials & devices. *Materials Today*, v. 7, n. 1, p. 20, 2004.
- [3] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 1, 1965.
- [4] INTEL CORP. *Moore's law, The Future - Technology and Research at Intel*. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>>.
- [5] NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Hoboken: John Wiley, 2003.
- [6] SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: John Wiley, 1981.
- [7] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 10, p. 5243, 2001.
- [8] GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E. L. Ultrathin (< 4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2057, 2001.
- [9] DE ALMEIDA, R. M. C.; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, v. 49, n. 1-3, p. 1, 2003.
- [10] HOUSSA, M. (Ed). *High-κ Gate Dielectrics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004.
- [11] INTERNATIONAL SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION. *International technology roadmap for semiconductors*. Disponível em: <<http://www.itrs.net/reports.html>>.
- [12] INTEL CORP. *Intel's fundamental advance in transistor design extends Moore's law*. Disponível em: <http://www.intel.com/pressroom/archive/releases/20071111comp.htm?iid=pr1_releasepri_20071111m>.
- [13] REVESZ, A. G. Role of hydrogen in SiO₂ films on silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 126, n. 1, p. 122, 1979.
- [14] HELMS, C. R.; POINDEXTER, E. H. The silicon silicon-dioxide system - Its microstructure and imperfections. *Reports on Progress in Physics*, v. 57, n. 8, p. 791, 1994.
- [15] MOZZI, R. L.; WARREN, B. E. Structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 164, 1969.
- [16] WHITTEN, J. L.; ZHANG, Y.; MENON, M.; LUCOVSKY, G. Electronic structure of SiO₂: Charge redistribution contributions to the dynamic dipoles/effective charges of the infrared active normal modes. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 20, n. 4, p. 1710, 2002.
- [17] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841, 1932.

-
- [18] WEAST, R. C. *et al.* (Eds). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 1985.
- [19] LENAHAN, P. M.; CONLEY, J. F. What can electron paramagnetic resonance tell us about the Si/SiO₂ system? *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 16, n. 4, p. 2134, 1998.
- [20] STESMANS, A. Structural Relaxation of P_b defects at the (111)Si/SiO₂ interface as a function of oxidation temperature - The P_b-generation-stress relationship. *Physical Review B*, v. 48, n. 4, p. 2418, 1993.
- [21] BROWER, K. L. ²⁹Si hyperfine structure of unpaired spins at the Si/SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, v. 43, n. 12, p. 1111, 1983.
- [22] POINDEXTER, E. H.; GERARDI, G. J.; RUECKEL, M. E.; CAPLAN, P. J.; JOHNSON, N. M.; BIEGELSEN, D. K. Electronic traps and P_b centers at the Si/SiO₂ interface - band-gap energy-distribution. *Journal of Applied Physics*, v. 56, n. 10, p. 2844, 1984.
- [23] POINDEXTER, E. H.; CAPLAN, P. J.; DEAL, B. E.; RAZOUK, R. R. Interface states and electron-spin resonance centers in thermally oxidized (111) and (100) silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 2, p. 879, 1981.
- [24] STESMANS, A.; AFANAS'EV, V. V. Thermally induced interface degradation in (100) and (111) Si/SiO₂ analyzed by electron spin resonance. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 16, n. 6, p. 3108, 1998.
- [25] GERARDI, G. J.; POINDEXTER, E. H.; CAPLAN, P. J.; JOHNSON, N. M. Interface traps and P_b centers in oxidized (100) silicon wafers. *Applied Physics Letters*, v. 49, n. 6, p. 348, 1986.
- [26] STIRLING, A.; PASQUARELLO, A.; CHARLIER, J. C.; CAR, R. Dangling bond defects at Si-SiO₂ interfaces: Atomic structure of the P_{b1} center. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 13, p. 2773, 2000.
- [27] HIMPEL, F. J.; MCFEELY, F. R.; TALEBIBRAHIMI, A.; YARMOFF, J. A.; HOLLINGER, G. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface. *Physical Review B*, v. 38, n. 9, p. 6084, 1988.
- [28] MULLER, D. A.; SORSCH, T.; MOCCIO, S.; BAUMANN, F. H.; EVANS-LUTTERODT, K.; TIMP, G. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, v. 399, n. 6738, p. 758, 1999.
- [29] GIUSTINO, F.; UMARI, P.; PASQUARELLO, A. Dielectric discontinuity at interfaces in the atomic-scale limit: Permittivity of ultrathin oxide films on silicon. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 26, p. 267601, 2003.
- [30] KOBEDA, E.; IRENE, E. A. Intrinsic SiO₂ film stress measurements on thermally oxidized Si. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 5, n. 1, p. 15, 1987.
- [31] MARQUARDT, C. L.; SIGEL, G. H. Radiation-induced defect centers in thermally grown oxide films. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 22, n. 6, p. 2234, 1975.
- [32] LENAHAN, P. M.; DRESSENDORFER, P. V. Hole traps and trivalent silicon centers in metal-oxide silicon devices. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 10, p. 3495, 1984.
- [33] BLOCHL, P. E. First-principles calculations of defects in oxygen-deficient silica exposed to hydrogen. *Physical Review B*, v. 62, n. 10, p. 6158, 2000.
- [34] LU, Z. Y.; NICKLAW, C. J.; FLEETWOOD, D. M.; SCHRIMPF, R. D.; PANTELIDES, S. T. Structure, properties, and dynamics of oxygen vacancies in amorphous SiO₂. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 28, p. 285505, 2002.
- [35] MUKHOPADHYAY, S.; SUSHKO, P. V.; STONEHAM, A. M.; SHLUGER, A. L. Modeling of the structure and properties of oxygen vacancies in amorphous silica. *Physical Review B*, v. 70, n. 19, p. 195203, 2004.

-
- [36] LOPEZ, N.; VITIELLO, M.; ILLAS, F.; PACCHIONI, G. Interaction of H₂ with strained rings at the silica surface from ab initio calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 271, n. 1-2, p. 56, 2000.
- [37] SNEH, O.; GEORGE, S. M. Thermal-stability of hydroxyl-groups on a well-defined silica surface. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 13, p. 4639, 1995.
- [38] EDWARDS, A. H. Interaction of H and H₂ with the silicon dangling orbital at the (111) Si/SiO₂ interface. *Physical Review B*, v. 44, n. 4, p. 1832, 1991.
- [39] BROWER, K. L. Kinetics of H₂ passivation of P_b centers at the (111)Si-SiO₂ interface. *Physical Review B*, v. 38, n. 14, p. 9657, 1988.
- [40] BROWER, K. L. Dissociation kinetics of hydrogen-passivated (111)Si-SiO₂ interface defects. *Physical Review B*, v. 42, n. 6, p. 3444, 1990.
- [41] STESMANS, A. Passivation of P_{b0} and P_{b1} interface defects in thermal (100)Si/SiO₂ with molecular hydrogen. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 15, p. 2076, 1996.
- [42] STESMANS, A. Revision of H₂ passivation of P_b interface defects in standard (111)Si/SiO₂. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 19, p. 2723, 1996.
- [43] STESMANS, A. Dissociation kinetics of hydrogen-passivated P_b defects at the (111)Si/SiO₂ interface. *Physical Review B*, v. 61, n. 12, p. 8393, 2000.
- [44] STESMANS, A. Interaction of P_b defects at the (111)Si/SiO₂ interface with molecular hydrogen: Simultaneous action of passivation and dissociation. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 1, p. 489, 2000.
- [45] SHELBY, J. E. Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica. *Journal of Applied Physics*, v. 48, n. 8, p. 3387, 1977.
- [46] VANDEWALLE, C. G.; DENTENEER, P. J. H.; BARYAM, Y.; PANTELIDES, S. T. Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon. *Physical Review B*, v. 39, n. 15, p. 10791, 1989.
- [47] YOKOZAWA, A.; MIYAMOTO, Y. First-principles calculations for charged states of hydrogen atoms in SiO₂. *Physical Review B*, v. 55, n. 20, p. 13783, 1997.
- [48] VAN DE WALLE, C. G.; NEUGEBAUER, J. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Nature*, v. 423, n. 6940, p. 626, 2003.
- [49] BUCHANAN, D. A.; DIMARIA, D. J. Interface and bulk trap generation in metal-oxide-semiconductor capacitors. *Journal of Applied Physics*, v. 67, n. 12, p. 7439, 1990.
- [50] CARTIER, E.; STATHIS, J. H.; BUCHANAN, D. A. Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO₂ interface by atomic-hydrogen. *Applied Physics Letters*, v. 63, n. 11, p. 1510, 1993.
- [51] HERRING, C.; JOHNSON, N. M.; VAN DE WALLE, C. G. Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon. *Physical Review B*, v. 64, n. 12, p. 6412, 2001.
- [52] PEARTON, S. J.; CORBETT, J. W.; SHI, T. S. Hydrogen in crystalline semiconductors. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, v. 43, n. 3, p. 153, 1987.
- [53] AFANAS'EV, V. V.; STESMANS, A. Hydrogen-induced valence alternation state at SiO₂ interfaces. *Physical Review Letters*, v. 80, n. 23, p. 5176, 1998.
- [54] MYERS, S. M. Interaction of deuterium gas with dry SiO₂ on Si - An ion-beam study. *Journal of Applied Physics*, v. 61, n. 12, p. 5428, 1987.
- [55] BAUMVOL, I. J. R.; GUSEV, E. P.; STEDILE, F. C.; FREIRE, F. L.; GREEN, M. L.; BRASEN, D. On the behavior of deuterium in ultrathin SiO₂ films upon thermal annealing. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 4, p. 450, 1998.

-
- [56] WILDE, M.; MATSUMOTO, M.; FUKUTANI, K.; LIU, Z. Y.; ANDO, K.; KAWASHIMA, Y.; FUJIEDA, S. Influence of H₂ annealing on the hydrogen distribution near SiO₂/Si(100) interfaces revealed by in situ nuclear reaction analysis. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 8, p. 4320, 2002.
- [57] JOHNSON, N. M.; BIEGELSEN, D. K.; MOYER, M. D.; DELINE, V. R.; EVANS, C. A. Deuterium at the Si-SiO₂ interface detected by secondary-ion mass-spectrometry. *Applied Physics Letters*, v. 38, n. 12, p. 995, 1981.
- [58] KRAUSER, J.; WEIDINGER, A.; BRÄUNIG, D. *Hydrogen distribution at the oxide/silicon interface reflecting the microscopic structure of the near-interface region* In: MASSOUD, H. Z.; POINDEXTER, E. H.; HELMS, C. R. (Ed.) *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface-3*. Pennington: The Electrochemical Society, 1996. v. 1 p. 184-195.
- [59] MURAOKA, K.; TAKAGI, S.; TORIUMI, A. Evidence for asymmetrical hydrogen profile in thin D₂O oxidized SiO₂ by SIMS and modified TDS. *Extended abstracts of the 1996 international conference on solid state devices and materials*, p. 500, 1996.
- [60] ECKER, K. H.; KRAUSER, J.; WEIDINGER, A.; WEISE, H. P.; MASER, K. Nuclear reaction analysis of hydrogen migration in silicon dioxide films on silicon under ¹⁵N ion irradiation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 161, p. 682, 2000.
- [61] BUCHANAN, D. A.; MARWICK, A. D.; DIMARIA, D. J.; DORI, L. Hot-electron-induced hydrogen redistribution and defect generation in metal-oxide-semiconductor capacitors. *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 6, p. 3595, 1994.
- [62] LIU, Z. Y.; FUJIEDA, S.; TERASHIMA, K.; WILDE, M.; FUKUTANI, K. Hydrogen redistribution induced by negative-bias-temperature stress in metal-oxide-silicon diodes. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 13, p. 2397, 2002.
- [63] FLEETWOOD, D. M. Effects of hydrogen transport and reactions on microelectronics radiation response and reliability. *Microelectronics Reliability*, v. 42, n. 4-5, p. 523, 2002.
- [64] RASHKEEV, S. N.; FLEETWOOD, D. M.; SCHRIMPF, R. D.; PANTELIDES, S. T. Proton-induced defect generation at the Si-SiO₂ interface. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 48, n. 6, p. 2086, 2001.
- [65] SAKS, N. S.; BROWN, D. B. Observation of H⁺ motion during interface trap formation. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 37, n. 6, p. 1624, 1990.
- [66] BROWN, D. B.; SAKS, N. S. Time-dependence of radiation-induced interface trap formation in metal-oxide-semiconductor devices as a function of oxide thickness and applied field. *Journal of Applied Physics*, v. 70, n. 7, p. 3734, 1991.
- [67] RASHKEEV, S. N.; FLEETWOOD, D. M.; SCHRIMPF, R. D.; PANTELIDES, S. T. Proton-induced defect generation at the Si-SiO₂ interface. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 48, n. 6, p. 2086, 2001.
- [68] SCHRODER, D. K.; BABCOCK, J. A. Negative bias temperature instability: Road to cross in deep submicron silicon semiconductor manufacturing. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 1, p. 1, 2003.
- [69] STATHIS, J. H.; ZAFAR, S. The negative bias temperature instability in MOS devices: A review. *Microelectronics Reliability*, v. 46, n. 2-4, p. 270, 2006.
- [70] GERARDI, G. J.; POINDEXTER, E. H.; HARMATZ, M.; WARREN, W. L.; NICOLLIAN, E. H.; EDWARDS, A. H. Depassivation of damp-oxide P_b centers by thermal and electric-field stress. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, n. 12, p. 3765, 1991.
- [71] ALAM, M. A.; MAHAPATRA, S. A comprehensive model of PMOS NBTI degradation. *Microelectronics Reliability*, v. 45, n. 1, p. 71, 2005.

-
- [72] HOUSSA, M.; AOULAICHE, M.; DE GENDT, S.; GROESENEKEN, G.; HEYNS, M. M.; STESMANS, A. Reaction-dispersive proton transport model for negative bias temperature instabilities. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 9, p. 093506, 2005.
- [73] ZAFAR, S. Statistical mechanics based model for negative bias temperature instability induced degradation. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10, p. 103709, 2005.
- [74] BLAT, C. E.; NICOLLIAN, E. H.; POINDEXTER, E. H. Mechanism of negative-bias-temperature instability. *Journal of Applied Physics*, v. 69, n. 3, p. 1712, 1991.
- [75] TSETSERIS, L.; ZHOU, X. J.; FLEETWOOD, D. M.; SCHRIMPF, R. D.; PANTELIDES, S. T. Physical mechanisms of negative-bias temperature instability. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 14, p. 142103, 2005.
- [76] RICCO, B.; AZBEL, M. Y.; BRODSKY, M. H. Novel mechanism for tunneling and breakdown of thin SiO₂ films. *Physical Review Letters*, v. 51, n. 19, p. 1795, 1983.
- [77] DIMARIA, D. J.; CARTIER, E. Mechanism for stress-induced leakage currents in thin silicon dioxide films. *Journal of Applied Physics*, v. 78, n. 6, p. 3883, 1995.
- [78] BLOCHL, P. E.; STATHIS, J. H. Hydrogen electrochemistry and stress-induced leakage current in silica. *Physical Review Letters*, v. 83, n. 2, p. 372, 1999.
- [79] LYDING, J. W.; HESS, K.; KIZILYALLI, I. C. Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 18, p. 2526, 1996.
- [80] HESS, K.; KIZILYALLI, I. C.; LYDING, J. W. Giant isotope effect in hot electron degradation of metal oxide silicon devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 45, n. 2, p. 406, 1998.
- [81] SAKS, N. S.; RENDELL, R. W. The time-dependence of postirradiation interface trap buildup in deuterium-annealed oxides. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 39, n. 6, p. 2220, 1992.
- [82] FUJIEDA, S.; MIURA, Y.; SAITOH, M.; HASEGAWA, E.; KOYAMA, S.; ANDO, K. Interface defects responsible for negative-bias temperature instability in plasma-nitrided SiON/Si(100) systems. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 21, p. 3677, 2003.
- [83] CHOPPIN, G. R.; RYDBERG, J. *Nuclear Chemistry - Theory and Applications*. v. 1, 1980.
- [84] WAMPLER, W. R.; MYERS, S. M.; FOLLSTAEDT, D. M. Surface silicon-deuterium bond-energy from gas-phase equilibration. *Physical Review B*, v. 48, n. 7, p. 4492, 1993.
- [85] HERRING, C.; VANDEWALLE, C. G. Surface silicon-deuterium bond energy from gas-phase equilibration - Comment. *Physical Review B*, v. 55, n. 19, p. 13314, 1997.
- [86] VANDEWALLE, C. G. Energies of various configurations of hydrogen in silicon. *Physical Review B*, v. 49, n. 7, p. 4579, 1994.
- [87] VANDEWALLE, C. G.; JACKSON, W. B. Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing - Comment. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 16, p. 2441, 1996.
- [88] YEO, Y. C.; KING, T. J.; HU, C. M. Direct tunneling leakage current and scalability of alternative gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 11, p. 2091, 2002.
- [89] STATHIS, J. H. Reliability limits for the gate insulator in CMOS technology. *IBM Journal of Research and Development*, v. 46, n. 2-3, p. 265, 2002.
- [90] FRANK, D. J.; DENNARD, R. H.; NOWAK, E.; SOLOMON, P. M.; TAUR, Y.; WONG, H. S. P. Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, v. 89, n. 3, p. 259, 2001.

-
- [91] GUSEV, E. P. *Ultrathin oxide films for advanced gate dielectrics applications* In: PACCHIONI, G. (Ed.) *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*. Dordrecht: Kluwer, 2000. v. 2 cap. 2 p. 557-579.
- [92] BROWN, D. M.; GRAY, P. V.; HEUMANN, F. K.; PHILIPP, H. R.; TAFT, E. A. Properties of Si_xO_yN_z films on Si. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 115, n. 3, p. 311, 1968.
- [93] ELLIS, K. A.; BUHRMAN, R. A. Boron diffusion in silicon oxides and oxynitrides. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, n. 6, p. 2068, 1998.
- [94] AOYAMA, T.; SUZUKI, K.; TASHIRO, H.; TADA, Y.; HORIUCHI, K. Nitrogen concentration dependence on boron diffusion in thin silicon oxynitrides used for metal-oxide-semiconductor devices. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, n. 2, p. 689, 1998.
- [95] HUBBARD, K. J.; SCHLOM, D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, v. 11, n. 11, p. 2757, 1996.
- [96] GUTOWSKI, M.; JAFFE, J. E.; LIU, C. L.; STOKER, M.; HEGDE, R. I.; RAI, R. S.; TOBIN, P. J. Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 11, p. 1897, 2002.
- [97] ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 18, n. 3, p. 1785, 2000.
- [98] ZHU, W. J.; MA, T. P.; TAMAGAWA, T.; KIM, J.; DI, Y. Current transport in metal/hafnium oxide/silicon structure. *IEEE Electron Device Letters*, v. 23, n. 2, p. 97, 2002.
- [99] AFANAS'EV, V. V.; STESMANS, A.; CHEN, F.; SHI, X.; CAMPBELL, S. A. Internal photoemission of electrons and holes from (100)Si into HfO₂. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 6, p. 1053, 2002.
- [100] WANG, J.; LI, H. P.; STEVENS, R. Hafnia and hafnia-toughened ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 20, p. 5397, 1992.
- [101] ZHAO, X. Y.; VANDERBILT, D. First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide. *Physical Review B*, v. 65, n. 23, p. 233106, 2002.
- [102] NEUMAYER, D. A.; CARTIER, E. Materials characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 4, p. 1801, 2001.
- [103] KIM, H.; MCINTYRE, P. C.; SARASWAT, K. C. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin HfO₂ dielectrics grown by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 1, p. 106, 2003.
- [104] DESHPANDE, A.; INMAN, R.; JURSIK, G.; TAKOUDIS, C. G. Annealing behavior of atomic layer deposited hafnium oxide on silicon: Changes at the interface. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 9, p. 094102, 2006.
- [105] HO, M. Y.; GONG, H.; WILK, G. D.; BUSCH, B. W.; GREEN, M. L.; LIN, W. H.; SEE, A.; LAHIRI, S. K.; LOOMANS, M. E.; RAISANEN, P. I.; GUSTAFSSON, T. Suppressed crystallization of Hf-based gate dielectrics by controlled addition of Al₂O₃ using atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 22, p. 4218, 2002.
- [106] VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; ROTONDARO, A. L. P.; SHANWARE, A.; COLOMBO, L. Application of HfSiON as a gate dielectric material. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 17, p. 3183, 2002.
- [107] KANG, C. S.; CHO, H. J.; CHOI, R.; KIM, Y. H.; KANG, C. Y.; RHEE, S. J.; CHOI, C. W.; AKBAR, M. S.; LEE, J. C. The electrical and material characterization of hafnium oxynitride gate dielectrics with TaN gate electrode. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 51, n. 2, p. 220, 2004.

-
- [108] CHOI, K. J.; KIM, J. H.; YOON, S. G. Characterization of HfO₂ and HfO_xN_y gate dielectrics grown by PE metallorganic CVD with a TaN gate electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, n. 4, p. G262, 2004.
- [109] PANT, G.; GNADE, A.; KIM, M. J.; WALLACE, R. M.; GNADE, B. E.; QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; KIRSCH, P. D. Effect of thickness on the crystallization of ultrathin HfSiON gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 032901, 2006.
- [110] SAYAN, S.; ARAVAMUDHAN, S.; BUSCH, B. W.; SCHULTE, W. H.; COSANDEY, F.; WILK, G. D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Chemical vapor deposition of HfO₂ films on Si(100). *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, v. 20, n. 2, p. 507, 2002.
- [111] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEGDE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 9, p. 1669, 2002.
- [112] MIYATA, N. Two-step behavior of initial oxidation at HfO₂/Si interface. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 10, p. 102903, 2006.
- [113] GREEN, M. L.; HO, M. Y.; BUSCH, B.; WILK, G. D.; SORSCH, T.; CONARD, T.; BRIJS, B.; VANDERVORST, W.; RAISANEN, P. I.; MULLER, D.; BUDE, M.; GRAZUL, J. Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO₂ gate dielectric layers on chemical oxide (Si-O-H) and thermal oxide (SiO₂ or Si-O-N) underlayers. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 12, p. 7168, 2002.
- [114] LUCOVSKY, G.; WU, Y.; NIIMI, H.; MISRA, V.; PHILLIPS, J. C. Bonding constraint-induced defect formation at Si-dielectric interfaces and internal interfaces in dual-layer gate dielectrics. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 17, n. 4, p. 1806, 1999.
- [115] STESMANS, A.; AFANAS'EV, V. V. Si dangling-bond-type defects at the interface of (100)Si with ultrathin HfO₂. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 23, p. 4074, 2003.
- [116] KANG, A. Y.; LENAHAN, P. M.; CONLEY, J. F.; SOLANKI, R. Electron spin resonance study of interface defects in atomic layer deposited hafnium oxide on Si. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 6, p. 1128, 2002.
- [117] GLUSHKO, V. P. (Ed.) *Thermodynamic Properties of Individual Substances, Reference Book*. Moscow: Nauka, 1978.
- [118] FOSTER, A. S.; SULIMOV, V. B.; GEJO, F. L.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. *Physical Review B*, v. 64, n. 22, p. 224108, 2001.
- [119] FOSTER, A. S.; GEJO, F. L.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M. Vacancy and interstitial defects in hafnia. *Physical Review B*, v. 65, n. 17, p. 174117, 2002.
- [120] KANG, A. Y.; LENAHAN, P. M.; CONLEY, J. F. Electron spin resonance observation of trapped electron centers in atomic-layer-deposited hafnium oxide on Si. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 16, p. 3407, 2003.
- [121] LENAHAN, P. M.; CONLEY, J. F. Magnetic resonance studies of trapping centers in high-k dielectric films on silicon. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, v. 5, n. 1, p. 90, 2005.
- [122] XIONG, K.; ROBERTSON, J.; GIBSON, M. C.; CLARK, S. J. Defect energy levels in HfO₂ high-dielectric-constant gate oxide. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 18, p. 183505, 2005.
- [123] GAVARTIN, J. L.; RAMO, D. M.; SHLUGER, A. L.; BERSUKER, G.; LEE, B. H. Negative oxygen vacancies in HfO₂ as charge traps in high-k stacks. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 8, p. 082908, 2006.

-
- [124] KERBER, A.; CARTIER, E.; PANTISANO, L.; DEGRAEVE, R.; KAUEAUF, T.; KIM, Y.; HOU, A.; GROESENEKEN, G.; MAES, H. E.; SCHWALKE, U. Origin of the threshold voltage instability in SiO₂/HfO₂ dual layer gate dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*, v. 24, n. 2, p. 87, 2003.
- [125] HOUSSA, M.; TUOMINEN, M.; NAILI, M.; AFANAS'EV, V.; STESMANS, A.; HAUKKA, S.; HEYNS, M. M. Trap-assisted tunneling in high permittivity gate dielectric stacks. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 12, p. 8615, 2000.
- [126] SCOPEL, W. L.; DA SILVA, A. J. R.; ORELLANA, W.; FAZZIO, A. Comparative study of defect energetics in HfO₂ and SiO₂. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 9, p. 1492, 2004.
- [127] COPEL, M.; REUTER, M. C. Decomposition of interfacial SiO₂ during HfO₂ deposition. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 16, p. 3398, 2003.
- [128] BERSUKER, G.; PARK, C. S.; BARNETT, J.; LYSAGHT, P. S.; KIRSCH, P. D.; YOUNG, C. D.; CHOI, R.; LEE, B. H.; FORAN, B.; VAN BENTHEM, K.; PENNYCOOK, S. J.; LENAHAN, P. M.; RYAN, J. T. The effect of interfacial layer properties on the performance of Hf-based gate stack devices. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 9, p. 094108, 2006.
- [129] CHRISTENSEN, A.; CARTER, E. A. First-principles study of the surfaces of zirconia. *Physical Review B*, v. 58, n. 12, p. 8050, 1998.
- [130] STEMMER, S.; LI, Y. L.; FORAN, B.; LYSAGHT, P. S.; STREIFFER, S. K.; FUOSS, P.; SEIFERT, S. Grazing-incidence small angle x-ray scattering studies of phase separation in hafnium silicate films. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 15, p. 3141, 2003.
- [131] WILK, G. D.; WALLACE, R. M. Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 19, p. 2854, 1999.
- [132] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 1, p. 484, 2000.
- [133] XIONG, K.; DU, Y.; TSE, K.; ROBERTSON, J. Defect states in the high-dielectric-constant gate oxide HfSiO₄. *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 024101, 2007.
- [134] CARTER, R. J.; CARTIER, E.; KERBER, A.; PANTISANO, L.; SCHRAM, T.; DE GENDT, S.; HEYNS, M. Passivation and interface state density of SiO₂/HfO₂-based/polycrystalline-Si gate stacks. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 3, p. 533, 2003.
- [135] ONISHI, K.; KANG, C. S.; CHOI, R.; CHO, H. J.; GOPALAN, S.; NIEH, R. E.; KRISHNAN, S. A.; LEE, J. C. Improvement of surface carrier mobility of HfO₂ MOSFETs by high-temperature forming gas annealing. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 50, n. 2, p. 384, 2003.
- [136] CHOI, R.; KANG, C. S.; CHO, H. J.; KIM, Y. H.; AKBAR, M. S.; LEE, J. C. Effects of high temperature forming gas anneal on the characteristics of metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with HfO₂ gate stack. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 24, p. 4839, 2004.
- [137] SCHMIDT, M.; LEMME, M. C.; KURZ, H.; WITTERS, T.; SCHRAM, T.; CHERKAOUI, K.; NEGARA, A.; HURLEY, P. K. Impact of H₂/N₂ annealing on interface defect densities in Si(100)/SiO₂/HfO₂/TiN gate stacks. *Microelectronic Engineering*, v. 80, p. 70, 2005.
- [138] CHOI, C. J.; JANG, M. G.; KIM, Y. Y.; JEON, M. S.; PARK, B. C.; LEE, S. J.; JUNG, R. J.; YANG, H. D.; CHANG, M.; HWANG, H. S. Effects of high-pressure hydrogen postannealing on the electrical and structural properties of the Pt-Er alloy metal gate on HfO₂ film. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 9, n. 7, p. G228, 2006.
- [139] PARK, H.; RAHMAN, M. S.; CHANG, M.; LEE, B. H.; CHOI, R.; YOUNG, C. D.; HWANG, H. Improved interface quality and charge-trapping characteristics of MOSFETs with high-k gate dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, v. 26, n. 10, p. 725, 2005.

-
- [140] KANG, J.; LEE, E. C.; CHANG, K. J.; JIN, Y. G. H-related defect complexes in HfO₂: A model for positive fixed charge defects. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 19, p. 3894, 2004.
- [141] PEACOCK, P. W.; ROBERTSON, J. Behavior of hydrogen in high dielectric constant oxide gate insulators. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 10, p. 2025, 2003.
- [142] HOUSSA, M.; AFANAS'EV, V. V.; STESMANS, A.; HEYNS, M. M. Variation in the fixed charge density of SiO_x/ZrO₂ gate dielectric stacks during postdeposition oxidation. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 12, p. 1885, 2000.
- [143] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials*, v. 6, n. 1, p. 44, 2007.
- [144] SIM, H.; HWANG, H. S. Effect of deuterium postmetal annealing on the reliability characteristics of an atomic-layer-deposited HfO₂/SiO₂ stack gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 21, p. 4038, 2002.
- [145] CHOI, R.; ONISHI, K.; KANG, C. S.; CHO, H. J.; KIM, Y. H.; KRISHNAN, S.; AKBAR, M. S.; LEE, J. C. Effects of deuterium anneal on MOSFETs with HfO₂ gate dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*, v. 24, n. 3, p. 144, 2003.
- [146] ONISHI, K.; CHOI, R. N.; KANG, C. S.; CHO, H. J.; KIM, Y. H.; NIEH, R. E.; HAN, J.; KRISHNAN, S. A.; AKBAR, M. S.; LEE, J. C. Bias-temperature instabilities of polysilicon gate HfO₂ MOSFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 50, n. 6, p. 1517, 2003.
- [147] HOUSSA, M.; GENDT, S. D.; AUTRAN, J. L.; GROESENEKEN, G.; HEYNS, M. M. Role of hydrogen on negative bias temperature instability in HfO₂-based hole channel field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 11, p. 2101, 2004.
- [148] PANTISANO, L.; SCHRAM, T.; LI, Z.; LISONI, J. G.; POURTOIS, G.; DE GENDT, S.; BRUNCO, D. P.; AKHEYAR, A.; AFANAS'EV, V. V.; SHAMUILIA, S.; STESMANS, A. Ruthenium gate electrodes on SiO₂ and HfO₂: Sensitivity to hydrogen and oxygen ambients. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 24, p. 243514, 2006.
- [149] PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; ROTONDARO, A.; VISOKAY, J. M.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L. Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 16, p. 3540, 2004.
- [150] COPEL, M.; PEZZI, R. P.; NEUMAYER, D.; JAMISON, P. Reduction of hafnium oxide and hafnium silicate by rhenium and platinum. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 7, p. 072914, 2006.
- [151] FRANK, M. A.; SAYAN, S.; DORMANN, S.; EMGE, T. J.; WIELUNSKI, L. S.; GARFUNKEL, E.; CHABAL, Y. J. Hafnium oxide gate dielectrics grown from an alkoxide precursor: structure and defects. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 109, n. 1-3, p. 6, 2004.
- [152] WILSON, R. G.; STEVIE, F. A.; MAGEE, C. W. *Secondary Ion Mass Spectrometry - A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [153] CAMPBELL, S. A.; SMITH, R. C. *Chemical vapour deposition* In: HOUSSA, M. (Ed.) *High-κ Gate Dielectrics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004.
- [154] AMSEL, G.; BATTISTIG, G.; SAMUEL, D.; ORTEGA, C.; GANEM, J. J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Handling, purification and recovery of isotopically enriched water or gases for isotopic tracing experiments with ion beam analysis in electrochemistry and physics. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 255, n. 2, p. 423, 2007.

-
- [155] KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, v. 31, n. 2, p. 187, 1970.
- [156] NAYAR, V.; PATEL, P.; BOYD, I. W. Atmospheric-pressure, low-temperature (less-than-500°C) UV/Ozone oxidation of silicon. *Electronics Letters*, v. 26, n. 3, p. 205, 1990.
- [157] WILK, G. D.; BRAR, B. Electrical characteristics of high-quality sub-25-angstrom oxides grown by ultraviolet ozone exposure at low temperature. *IEEE Electron Device Letters*, v. 20, n. 3, p. 132, 1999.
- [158] ANGSTROM SCIENCES *Sputtering Technology*. Disponível em: <<http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering-technology/index.html>>.
- [159] S LORENZWIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W. S. $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, v. 313, n. 3, p. 346, 1979.
- [160] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, v. 36, n. 1-8, p. 5, 1999.
- [161] AMSEL, G.; SAMUEL, D. Mechanism of anodic oxidation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, p. 1707, 1962.
- [162] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; DARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV - application to isotopic tracing .2. High-resolution depth profiling of ^{18}O . *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 66, n. 1-2, p. 1, 1992.
- [163] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 249, p. 278, 2006.
- [164] BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; RADTKE, C.; FREIRE, F. L.; GUSEV, E.; GREEN, M. L.; BRASEN, D. Nuclear reaction analysis of deuterium in ultrathin films of SiO_2 on Si. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 137, p. 204, 1998.
- [165] MOLLER, W.; BESENBACHER, F. Note on the $^3\text{He}+\text{D}$ nuclear-reaction cross-section. *Nuclear Instruments & Methods*, v. 168, n. 1-3, p. 111, 1980.
- [166] ZIEGLER, J. F. *Particles interactions with matter*. Disponível em: <<http://www.srim.org>>.
- [167] VANWIERINGEN, A.; WARMOLTZ, N. On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures. *Physica*, v. 22, n. 10, p. 849, 1956.
- [168] AMSEL, G.; COHEN, C.; MAUREL, B. A new measurement of the 429 keV $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ resonance - Applications of the very narrow width found to ^{15}N and ^1H depth location .2. Applications. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 14, n. 2, p. 226, 1986.
- [169] LANFORD, W. A. Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 66, n. 1-2, p. 65, 1992.
- [170] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, v. 218, n. 1-3, p. 183, 1983.

-
- [171] GOPPELT-LANGER, P.; YAMAMOTO, S.; AOKI, Y.; TAKESHITA, H.; NARAMOTO, H. Stopping-powers and straggling of ^{15}N ions for nuclear reaction analysis at 6.385 MeV. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 118, n. 1-4, p. 7, 1996.
- [172] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F.; MUILENBERG, G. E. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [173] CUMPSON, P. J. Angle-resolved XPS and AES - Depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 73, n. 1, p. 25, 1995.
- [174] POWELL, C. J.; JABLONSKI, A. *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database - Version 1.1*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2003.
- [175] TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths .2. Data for 27 elements over the 50-2000-eV range. *Surface and Interface Analysis*, v. 17, n. 13, p. 911, 1991.
- [176] HOHELLA, M. F.; CARIM, A. H. A reassessment of electron-escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin-films. *Surface Science*, v. 197, n. 3, p. L260, 1988.
- [177] LU, Z. H.; MCCAFFREY, J. P.; BRAR, B.; WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; FELDMAN, L. C.; TAY, S. P. SiO_2 film thickness metrology by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 71, n. 19, p. 2764, 1997.
- [178] DRIEMEIER, C.; WALLACE, R. M.; BAUMVOL, I. J. R. Oxygen species in HfO_2 films: An in situ x-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 024112, 2007.
- [179] CHU, W. K.; MAYER, J. M.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [180] OSTLING, M.; PETERSSON, C. S.; POSSNERT, G. The $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha)^{12}\text{C}$ nuclear resonance at 4.26 MeV and its application in RBS analysis of carbon content in thin-films. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, v. 218, n. 1-3, p. 439, 1983.
- [181] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Stamford: Thomson Learning, 1976.
- [182] TONEY, M. F. *X-Ray Diffraction* In: BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A. JR.; WILSON, S. (Ed.) *Encyclopedia of materials characterization*. Greenwich: Manning Publications, 1992. cap. 4.1 p. 198-213.
- [183] MILOSEVIC, M.; BERETS, S. L.; FADEEV, A. Y. Single-reflection attenuated total reflection of organic monolayers on silicon. *Applied Spectroscopy*, v. 57, n. 6, p. 724, 2003.
- [184] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; CHAMBERS, J. J.; VISOKAY, M. R.; SHANWARE, A.; COLOMBO, L. Thermal stability of hafnium-silicate and plasma-nitrided hafnium silicate films studied by Fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 012902, 2005.
- [185] HOWLAND, R. S.; KIRK, M. D. *Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Force Microscopy* In: BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A. JR.; WILSON, S. (Ed.) *Encyclopedia of materials characterization*. Greenwich: Manning Publications, 1992. cap. 2.3 p. 85-98.
- [186] SICKAFUS, K. E. *Transmission Electron Microscopy* In: BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A. JR.; WILSON, S. (Ed.) *Encyclopedia of materials characterization*. Greenwich: Manning Publications, 1992. cap. 2.4 p. 99-115.

-
- [187] TROMP, R.; RUBLOFF, G. W.; BALK, P.; LEGOUES, F. K.; VANLOENEN, E. J. High-temperature SiO₂ decomposition at the SiO₂/Si Interface. *Physical Review Letters*, v. 55, n. 21, p. 2332, 1985.
- [188] LIEHR, M.; LEWIS, J. E.; RUBLOFF, G. W. Kinetics of high-temperature thermal-decomposition of SiO₂ on Si(100). *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, v. 5, n. 4, p. 1559, 1987.
- [189] ISKANDAROVA, I. M.; KNIZHNIK, A. A.; RYKOVA, E. A.; BAGATUR'YANTS, A. A.; POTAPKIN, B. V.; KORKIN, A. A. First-principle investigation of the hydroxylation of zirconia and hafnia surfaces. *Microelectronic Engineering*, v. 69, n. 2-4, p. 587, 2003.
- [190] MUKHOPADHYAY, A. B.; SANZ, J. F.; MUSGRAVE, C. B. First-principles investigation of hydroxylated monoclinic HfO₂ surfaces. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 15, p. 3397, 2006.
- [191] HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, v. 46, n. 1-8, p. 5, 2002.
- [192] RITALA, M. *Atomic layer deposition* In: HOUSSA, M. (Ed.) *High-κ Gate Dielectrics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004.
- [193] BARRECA, D.; BATTISTON, G. A.; GERBASI, R.; TONIELLO, E.; Zirconium dioxide thin films characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, v. 7, p. 303, 2000.
- [194] HOFMANN, A.; CLARK, S. J.; OPPEL, M.; HAHNDORF, I. Hydrogen adsorption on the tetragonal ZrO₂(101) surface: a theoretical study of an important catalytic reactant. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 14, p. 3500, 2002.
- [195] TRUNSCHKE, A.; HOANG, D. L.; LIESKE, H. In situ FTIR studies of high-temperature adsorption of hydrogen on zirconia. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 91, n. 24, p. 4441, 1995.
- [196] RAYNER, G. B.; KANG, D.; ZHANG, Y.; LUCOVSKY, G. Nonlinear composition dependence of x-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy features in plasma-deposited zirconium silicate alloy thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 20, n. 4, p. 1748, 2002.
- [197] QUEENEY, K. T.; WELDON, M. K.; CHANG, J. P.; CHABAL, Y. J.; GUREVICH, A. B.; SAPJETA, J.; OPILA, R. L. Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 3, p. 1322, 2000.
- [198] Disponível para download em <<http://www.uksaf.org>>.
- [199] SHIRLEY, D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of valence bands of gold. *Physical Review B*, v. 5, n. 12, p. 4709, 1972.
- [200] KIRSCH, P. D.; KANG, C. S.; LOZANO, J.; LEE, J. C.; EKERDT, J. G. Electrical and spectroscopic comparison of HfO₂/Si interfaces on nitrated and un-nitrated Si(100). *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 7, p. 4353, 2002.
- [201] KOBAYASHI, K.; YABASHI, M.; TAKATA, Y.; TOKUSHIMA, T.; SHIN, S.; TAMASAKU, K.; MIWA, D.; ISHIKAWA, T.; NOHIRA, H.; HATTORI, T.; SUGITA, Y.; NAKATSUKA, O.; SAKAI, A.; ZAIMA, S. High resolution-high energy x-ray photoelectron spectroscopy using third-generation synchrotron radiation source, and its application to Si-high k insulator systems. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 5, p. 1005, 2003.
- [202] GRISCOM, D. L. Diffusion of radiolytic molecular hydrogen as a mechanism for the post-irradiation buildup of interface states in SiO₂-on-Si structures. *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 7, p. 2524, 1985.
- [203] HUANG, K. *Statistical Mechanics*. Cambridge: John Wiley & Sons, 1987.

-
- [204] COPEL, M.; PEZZI, R. P.; NEUMAYER, D.; JAMISON, P. Reduction of hafnium oxide and hafnium silicate by rhenium and platinum. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 7, p. 072914, 2006.
- [205] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 136, n. 3B, p. 864, 1964.
- [206] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133, 1965.
- [207] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, p. 13244, 1992.
- [208] TOPP, W. C.; HOPFIELD, J. J. Chemically motivated pseudopotentials for sodium. *Physical Review B*, v. 7, p. 1295, 1973.
- [209] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, p. 1993, 1991.
- [210] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJON, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 14, p. 2745, 2002.
- [211] BROQVIST, P.; PASQUARELLO, A. Band gaps and dielectric constants of amorphous hafnium silicates: A first-principles investigation. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 082907, 2007.
- [212] SAYAN, S.; GARFUNKEL, E.; SUZER, S. Soft x-ray photoemission studies of the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ system. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 12, p. 2135, 2002.