

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

CHARLES AIRTON BOLZAN

**CARACTERIZAÇÃO DE DIELETRICOS DEPOSITADOS POR “ATOMIC LAYER
DEPOSITION” USANDO ESTRUTURA MOS**

Porto Alegre, 2016

CHARLES AIRTON BOLZAN

CARACTERIZAÇÃO DE DIELETRICOS DEPOSITADOS POR “ATOMIC LAYER DEPOSITION” USANDO ESTRUTURA MOS

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Henri Boudinov

Porto Alegre, 2016

RESUMO

Capacitores MOS com camadas dielétricas de Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , fabricadas usando a técnica de deposição por camada atômica (ALD) e de SiO_2 , fabricadas por oxidação térmica. Medidas de I - V e C - V foram utilizadas para obter a constante dielétrica, espessura efetiva do óxido (EOT), tensão e campo de ruptura dielétrica, corrente de fuga e qualidade de interface. Os resultados mostram a presença de filmes com constantes dielétricas de 4,69 e 6,46 para os dielétricos de Al_2O_3 e HfO_2 , nesta ordem. A constante dielétrica para TiO_2 não foi possível de ser calculada.

Adicionalmente, correntes de fuga de 5 pA e 50 pA em -5 V para Al_2O_3 e HfO_2 , respectivamente, foram medidas. Entre os dielétricos high-k fabricados, o Al_2O_3 apresentou as melhores propriedades elétricas, tais como menor densidade de cargas aprisionadas (Q_{ot}), maior valor de tensão de ruptura dielétrica (22,47 V) e campo elétrico de ruptura (10,40 MV/cm). O Al_2O_3 torna-se, então, um viável substituto para o problema da elevada corrente de tunelamento em filmes finos de SiO_2 , em transistores MOS, através da troca destes filmes por camadas mais espessas de Al_2O_3 de mesma capacitância, no entanto, resultando em diminuição na corrente de tunelamento.

PALAVRAS - CHAVE: Dielétricos high-k, deposição por camada atômica, capacitor MOS, Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , SiO_2 .

ABSTRACT

MOS capacitors with dielectric layers of Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , made using atomic layer deposition (ALD) and SiO_2 , made by thermal oxidation. I - V and C - V measurements were used to obtain the dielectric constant, effective oxide thickness (EOT), voltage and dielectric rupture field, leakage current and interface quality. The results show the presence of films with dielectric constants of 4,69 and 6,46 for the dielectric of Al_2O_3 and HfO_2 , in this order. The dielectric constant for TiO_2 could not be calculated.

In addition, leakage currents of 5 pA and 50 pA in -5 V for Al_2O_3 and HfO_2 , respectively, were measured. Among the high-k dielectrics manufactured, Al_2O_3 presented the best electrical properties, such as lower density of entrapped loads (Q_{ot}), higher dielectric rupture voltage (22,47 V) and electric field rupture (10,40 MV/cm). Al_2O_3 then becomes a viable substitute for the problem of the high tunneling current in SiO_2 thin films in MOS transistors, by changing these films by thicker Al_2O_3 layers of the same capacitance, however, resulting in a decrease in the tunneling stream.

KEYWORDS: Dielectric high-k, deposition by atomic layer, MOS capacitor, Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , SiO_2 .

Sumário

1. Introdução.....	9
1.1. Objetivos e Justificativa	11
2. Importância da técnica de deposição por camada atômica	12
2.1. Processo ALD para Al₂O₃	14
2.2. Processo ALD para HfO₂	15
2.3. Processo ALD para TiO₂.....	16
2.4. Comparação da técnica de ALD com outras de deposição	16
3. Física do capacitor MOS.....	17
3.1. Capacitor MOS ideal	17
3.2. Densidade de carga e espessura da região de depleção	22
3.2.1. A tensão crítica de inversão.....	28
3.3. Curvas C - V do Capacitor MOS ideal.....	29
3.3.1.Capacitância em alta frequência.....	30
3.3.2. Dependência da capacitância do óxido com a frequência de medida	33
4. Metodologia	35
4.1. Preparação das amostras	35
4.1.1. SiO ₂	35
4.1.2. Dielétricos de TiO ₂ , HfO ₂ , Al ₂ O ₃ depositados por ALD:	35
4.1.3. Contatos Metálicos	35
4.2. Medida das espessuras dos dielétricos.....	35
4.2.1. Reflectometria de RX.....	36
4.2.2. Elipsometria espectral.....	37
4.3. Medidas elétricas	40
4.3.1. Medidas I - V.....	40
4.3.2. Curvas C - V	41
4.3.2.1. Estados de superfície e cargas no óxido	41
4.3.2.2. Diferença de função trabalho.....	44
5. Resultados e discussões	48
5.1. Caracterização física dos capacitores MOS	48
5.1.1. Reflectometria de RX.....	48
5.1.2. Elipsometria espectral.....	51

5.2. Caracterização elétrica dos capacitores MOS	52
5.2.1. Técnica I - V.....	52
5.2.2. Técnica C - V	56
5.2.2.1 Dependência das curvas C - V com a frequência do campo aplicado	56
5.2.3. Modelo de Circuito de medida	58
5.2.4. Grandezas físicas obtidas das curvas C - V	60
5.2.5. Cálculo das Constantes dielétricas high-k dos óxidos	63
5.2.6. Efeito das cargas móveis e armadilhas na interface óxido- semicondutor sobre a capacitância MOS	65
5.3. Comparação entre os capacitores MOS fabricados	68
6. Conclusões	73
7. Referências	74

1. Introdução

Dispositivos de microeletrônica estão presentes em quase todos os produtos tecnológicos, constituindo um dos setores mais importantes da economia mundial. O mercado global nessa área movimenta em torno de 500 bilhões de dólares por ano, superando a da indústria automobilística.

A evolução ocorrida no entendimento da física da matéria condensada entre os anos de 1920 e 1945 proporcionou à eletrônica, em 1948, a ser fundamentada em semicondutores. Esse fato permitiu, neste mesmo ano, que John Bardeen, Walter H. Brattain e William B. Shockley inventassem o primeiro transistor, o qual revolucionou a minituriarização e baixou o custo de dispositivos eletrônicos, que eram baseados em válvulas até então. Por esse trabalho os autores ganharam o prêmio Nobel em física em 1956 [1] [2].

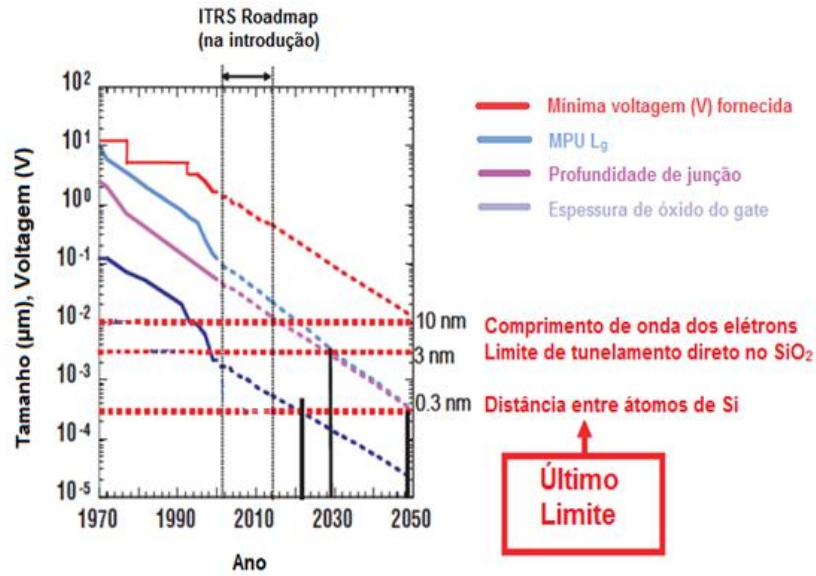
A contínua redução nas dimensões do transistor MOS (metal-oxide-semiconductor) se tornou essencial para o aumento de dispositivos eletrônicos colocados dentro de um mesmo chip. Devido a isso, camadas de dielétricos muito finas tornam-se imprescindíveis para obtermos dispositivos de boa performance e alta qualidade. Portanto, a tecnologia MOS passa a ser desenvolvida em dois extremos: tornar-se a menor possível (tamanho nanométrico) para dispositivos (veja figura 1) e tão grande quanto possível em termos de número de transistores em um chip (o qual segue a lei de Moore¹ (figura 2)) [3].

No entanto, reduzindo a espessura da camada do dielétrico, isto faz com que haja um aumento na corrente de fuga. Esse foi o fator primordial na troca do SiO₂, usado há 40 anos, quando a espessura do óxido era de 120 nm e agora é de 1,2 nm, ou seja, uma espessura menor do que o limite de tunelamento para SiO₂ (veja figura 1) [3]. Dessa forma, para contornar esse problema de alta corrente de fuga, óxidos metálicos de elevada constante dielétrica (high-k) são empregados atualmente para o desenvolvimento da

¹ A lei de Moore prevê que, a cada 18 meses, o número de transistores em um chip duplica, pelo mesmo custo.

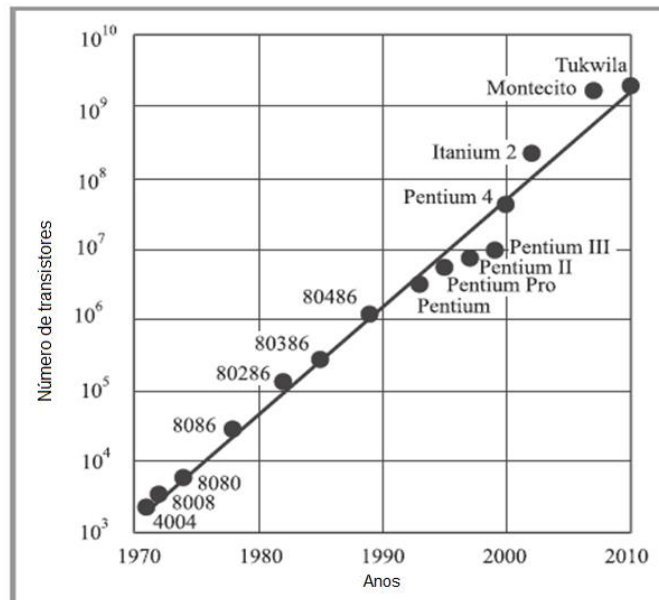
tecnologia CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor), com dimensões menores que 100 nm.

Figura 1 - Tendência para os parâmetros do transistor MOS em que a predição foi feita pela International Technology Roadmap for Semiconductor (ITRS).



Fonte: Referência [3].

Figura 2 - Lei de Moore



Fonte: Referência [2].

Dessa forma é primordial entender qual o dielétrico high-k com melhores propriedades (tal como estabilidade em temperatura e qualidade de interface com o substrato de silício) em relação ao dielétrico SiO₂.

O foco neste trabalho serão os dielétricos high-k TiO₂, HfO₂, Al₂O₃ e um capacitor MOS com SiO₂ para fins de comparação.

1.1. Objetivos e Justificativa

Devido à forte relação do dielétrico com o funcionamento do capacitor MOS (pois a corrente de fuga no óxido e a carga efetiva carregam, respectivamente, informação sobre a estabilidade dielétrica do óxido e a mudança na tensão de limiar do capacitor), a caracterização deste para cada dielétrico utilizado torna-se imprescindível para concluir qual capacitor MOS tem melhores propriedades de funcionamento com menor custo.

Com essas considerações, o objetivo deste trabalho é fabricar 4 tipos de capacitores MOS (três destes têm dielétricos high-k depositados pela técnica de ALD e um por oxidação térmica (SiO₂)), efetuar a caracterização destes óxidos através das curvas de capacitância-tensão (C - V) e corrente de fuga-tensão (I - V) e, posteriormente, realizar a comparação dos parâmetros obtidos, a fim de analisar qual capacitor otimiza melhor o desempenho do transistor MOS correspondente.

2. Importância da técnica de deposição por camada atômica

Atomic layer deposition (ALD) é considerada uma das técnicas mais promissoras em deposição de filmes finos em dispositivos em nanoescala [6]. ALD é uma técnica de fase de vapor que produz filmes finos dos mais diversos elementos (quadro 1) [4].

Quadro 1 – Lista de materiais crescidos por ALD.

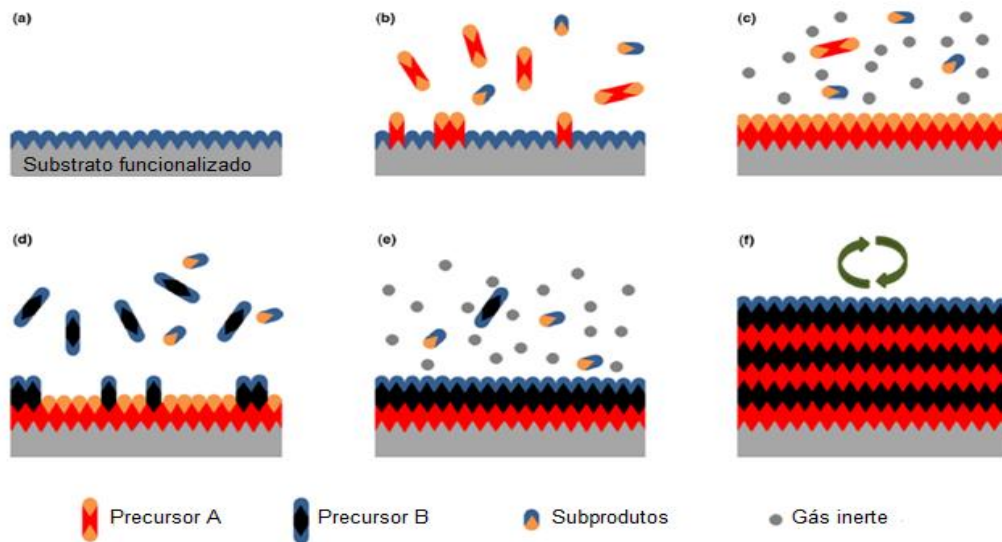
Elementar	Óxidos	Sulfetos	Outros compostos
C, Al, Si, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Os, Ir, Pt	Li, Be, B, Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pt, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Ir, Pt, Pb, Bi	B, Al, Si, Ti, Cu, Ga, Zr, Nb, Mo, In, Hf, Ta, W	Li, B, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Cd, In, Sb, Te, Ba, La, Pt, Nd, Lu, Hf, Ta, W, Bi

Fonte: Referência [4].

O processo geral da técnica ALD é ilustrado na figura 3. Ele consiste no fluxo alternado de pulsos de precursores químicos (para dentro da câmara em vácuo (<1Torr) na fase de vapor que reagem com o substrato. Como as reações somente depositam um número finito de espécies na superfície, devido ao número limitado de sítios dessa, a reação na superfície é chamada de auto limitante, resultando não mais do que uma monocamada nela [4]. Por isso, os filmes criados por ALD são suaves e em conformidade com o substrato original. Visto que todos os sítios na superfície estão ocupados, os filmes tendem a ser contínuos e sem pinholes, o qual é um fator relevante na deposição de excelentes filmes dielétricos [5]. A seguir, para remover os precursores que não reagirem com a superfície ou subprodutos da reação dos precursores com a superfície, injeta-se gás inerte na câmara (N₂ ou Ar). Na fase seguinte, há novamente o fluxo de alternados pulsos de precursores químicos, reiniciando o ciclo até a espessura de o filme desejado ser alcançada [4]. Dessa forma,

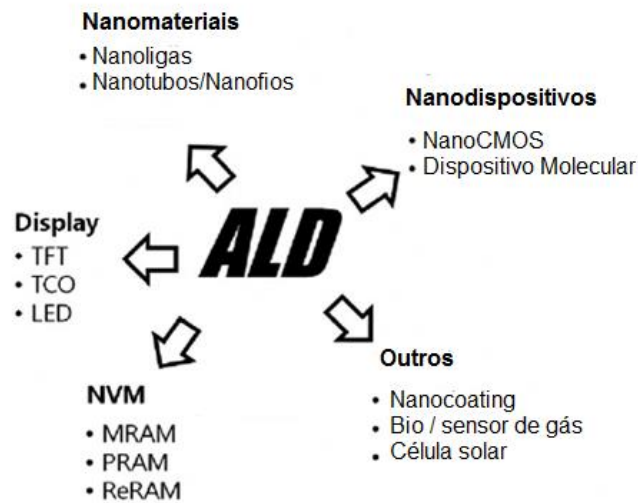
resumidamente, temos que os benefícios da técnica ALD incluem controle da espessura da camada, pois se deposita a cada ciclo somente uma camada monoatômica (tipicamente 0,5 - 1,5 Å/ciclo) [6] e produção de filmes altamente conformados [4]. Através dessas características a técnica ALD encontra várias aplicações mostradas na figura 4, em que uma análise mais rigorosa é considerada nas referências [4], [5] e [7].

Figura 3 - Esquemático do processo ALD. (a) Superfície do substrato. (b) Os precursores químicos são injetados dentro da câmara e começam a reagir com o substrato. (c) Injeção de gases nobres na câmara para remover os precursores que não reagiram e possíveis subprodutos da reação. (d) Entrada de precursores químicos novamente e formação da monocamada. (e) Injeção de gases nobres novamente. (f) Repetição do ciclo até a espessura do filme requerida.



Fonte: Referência [4].

Figura 4 - Possíveis aplicações do processo ALD.

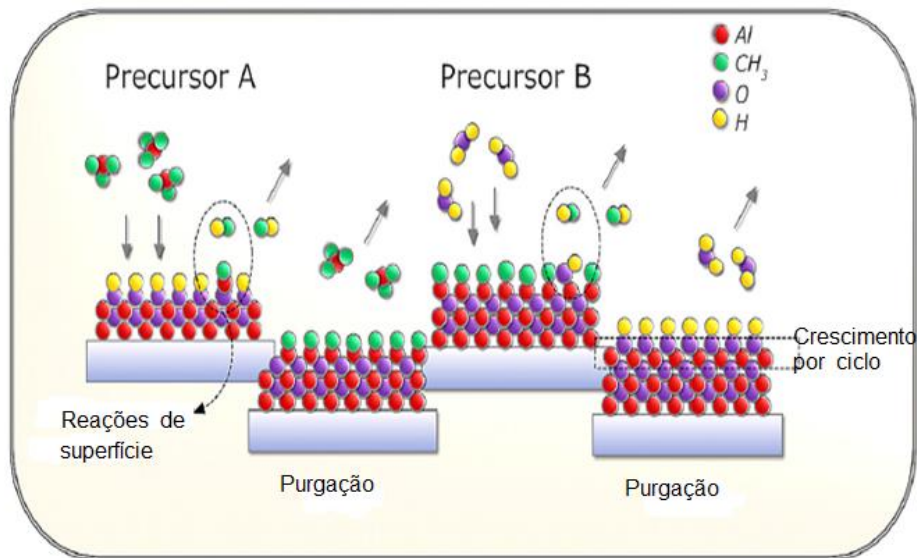


Fonte: Referência [7].

2.1. Processo ALD para Al_2O_3

Para a deposição de Al_2O_3 por ALD, neste trabalho, usou-se TMA (trimethyl aluminum) ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (97%) como fonte de Al. Nesse processo, o TMA é adsorvido no substrato nos sítios terminais $-\text{OH}$ liberando gás metano (CH_4). Desse modo, forma-se a primeira subcamada de precursores absorvidos no substrato. Após, realiza-se uma purgação para limpar o gás metano e a quantidade de TMA que não reagiu com o substrato. O passo seguinte é a introdução de vapor de água, o qual reage com os grupos metanos presentes no TMA, trocando esses pelo grupo $-\text{OH}$. Com isso, obtém-se a condição do substrato original e processo reiniciasse até a espessura do filme desejado ser alcançada (veja a figura 5) [6].

Figura 5 - Esquema do ciclo de ALD para Al_2O_3 mostrando os dois passos dos precursores e dois passos de purgação.

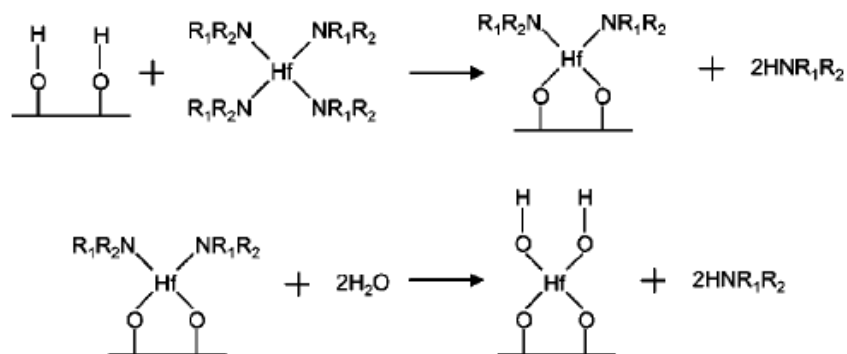


Fonte: Referência [6].

2.2. Processo ALD para HfO_2

Para deposição de HfO_2 por ALD utilizou-se Tetrakis (ethylmethylamino) Hafnium (TEMAH) em que a superfície tem de estar hidroxalada (com sítios terminais $-\text{OH}$) para que a reação possa iniciar. Nesse processo, uma molécula TEMAH reage com os sítios terminais $-\text{OH}$ da superfície e produz moléculas alcalaminas como subprodutos. Na segunda parte do ciclo, H_2O é usada para limpar a quantidade de TEMAH que não reagiu com o substrato e respectivos subprodutos (veja figura 6) [9]. Após esta etapa, o ciclo reinicia-se.

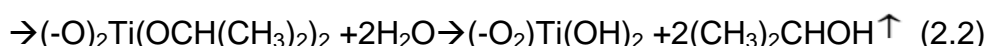
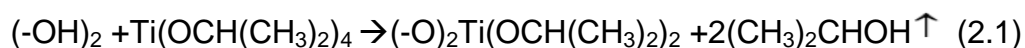
Figura 6 - Esquema do ciclo de ALD para HfO_2 .



Fonte: Referência [7].

2.3. Processo ALD para TiO₂

Na deposição de TiO₂ por ALD foi usado isopropóxido de titânio (titanium isopropoxide Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (TTIP)) (99,999 %) e H₂O como oxidante. As equações 2.1 e 2.2 resumem como TTIP reage com sítios terminais -OH presentes na superfície do substrato [9].



2.4. Comparação da técnica de ALD com outras de deposição

No ALD ocorre o crescimento do filme camada por camada. Dessa forma, filmes produzidos por ALD não apresentam descontinuidades causadas por nucleação. Por isso os filmes produzidos por ALD não apresentam pinholes e são praticamente livres de stress compressível. No entanto, todas as outras técnicas de deposição de filmes finos têm como princípio básico de formação de seus filmes a nucleação. Filmes iniciados por nucleação exibem stress compressível substancial e abundância de pinholes [10].

O quadro 2 compara as propriedades de filmes por ALD com propriedades de CVD (chemical vapor deposition) e PVD (physical vapor deposition).

Quadro 2 – comparação das propriedades dos filmes produzidos por ALD em relação aos produzidos por CVD e PVD.

Propriedade	ALD	CVD, PVD
Modo de crescimento	Camada por camada	Contínuo
Taxa de crescimento	Crescimento por ciclo é precisamente definido	Variável
Controle espessura do filme	controlado pela diferença de ciclos	Taxa versus tempo
Crescimento inicial	Contínuo ²	Nucleação, crescimento de grão
Propriedades do filme	Livre de pinhole, stress negligenciável	Presença de pinholes, stress compressivo

Fonte: Referência [10].

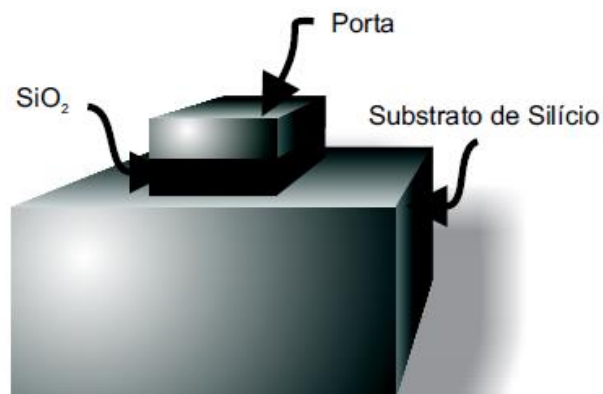
² Desde que haja sítios químicos adequados na superfície do substrato para que ocorra ligação química com o precursor.

3. Física do capacitor MOS

A sigla MOS³ é abreviatura de metal-oxide-semiconductor (metal-óxido-semicondutor), em que um dielétrico está entre um terminal metálico (gate, porta) e um semicondutor, formando um capacitor (veja figura 7). No entanto, esse capacitor apresenta propriedades diferentes de um capacitor normal, devido à dependência da capacitância com a tensão aplicada entre os eletrodos, em função da natureza de um destes [11].

Como metodologia para facilitar o entendimento desse dispositivo, apresentaremos antecipadamente a estrutura MOS ideal para um semicondutor tipo p. Apesar dos conceitos que serão estabelecidos serem para materiais com portadores majoritários lacunas, esses conceitos também podem ser estendidos a semicondutores tipo n (cujo portadores majoritários são elétrons) de forma análoga.

Figura 7 - Representação tridimensional do capacitor MOS em sua forma mais simples



Fonte: Referência [11].

3.1. Capacitor MOS ideal

O diagrama de banda de energia de sólidos em contato fornece a informação necessária para o estudo das propriedades do sistema. A partir

³ Sze define MOS como metal-oxide-silicon, mas a maioria dos autores subentende o silício como semicondutor

disso, nós apresentamos o diagrama de níveis de energia para o metal, óxido e semiconductor, em que estamos usando como referência comum para os três sólidos o nível de energia do vácuo (veja figura 8). Na figura 8, X e X_i são as afinidades eletrônicas para o semiconductor e dielétrico respectivamente; E_c e E_v são a energia da base da banda de condução e do topo da banda de valência, nesta ordem; ψ_B é a diferença de energia entre o nível de Fermi intrínseco (E_i) e o nível de Fermi (E_F) (que chamaremos de φ_F ao longo deste trabalho); d é a espessura do dielétrico; φ_p é a diferença de energia entre E_i e E_v ; E_g é o gap (ou energia de banda proibida) e φ_m é a função trabalho do metal [12] [13].

Previamente, seguem-se as hipóteses para que o sistema MOS seja considerado ideal:

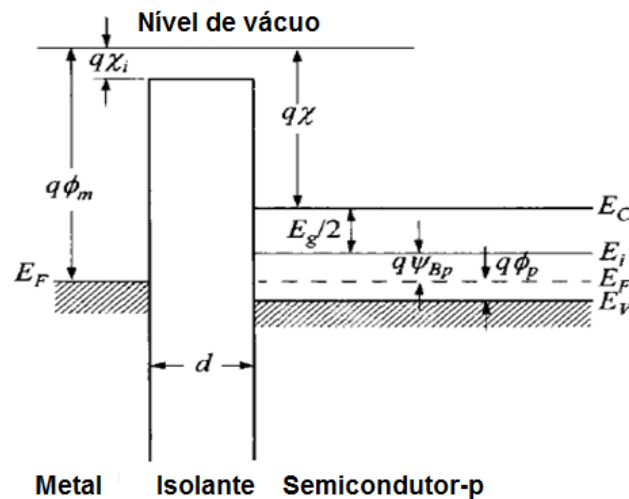
1- O dielétrico é ideal, ou seja, possui resistência infinita, o que significa que não existe transporte de carga através do óxido sob tensão dc. Para o dielétrico ideal não há carga no interior do sólido, nem na superfície do óxido. Dessa forma, as únicas cargas existentes na estrutura, para qualquer tensão aplicada, estão na superfície do semiconductor com a do óxido e na superfície do metal adjacente à superfície do óxido.

2- Não há diferença de função trabalho entre o metal e o semiconductor (no caso geral, $\varphi_m \neq \varphi_s$ pode ser facilmente incorporado, como veremos adiante):

$$\varphi_{ms} = \varphi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \varphi_F \right) = 0 \text{ para tipo-p.} \quad (3.1)$$

Usando a teoria do capacitor MOS, podemos classificar o seu princípio de funcionamento basicamente em duas situações (veja a figura 9) para tensão $V < 0$ e $V > 0$ aplicada entre os terminais do metal em relação ao semiconductor [12] [13].

Figura 8 - Diagrama de bandas de energia para capacitor MOS em equilíbrio ($V=0$) (conhecida como condição de flat-band) com silício tipo p, em que $\psi_B = \phi_F$ de acordo com a notação utilizada no restante do trabalho.



Fonte: Referência [12].

1- Para tensão $V < 0$ aplicada entre os terminais do metal em relação ao semicondutor: Nessa situação, a tensão negativa sobre o metal faz este adquirir cargas negativas na superfície com o óxido e por efeito capacitivo cargas positivas aparecem na superfície do semicondutor com o óxido. Essas cargas criam um campo elétrico no sentido do semicondutor para o metal, o qual faz com que os portadores positivos majoritários (que são lacunas) no semicondutor tipo p se acumulem na interface óxido-semicondutor. Nesse estado, o nível de Fermi intrínseco se afasta do nível de Fermi e uma camada de acumulação é formada, que é consistente com o comportamento das energias como veremos a seguir. Quando uma tensão $V < 0$ é aplicada entre o metal e o semicondutor, a energia dos elétrons varia de $e|V|$ (com “e” sendo a carga do elétron) em relação aos seus valores de equilíbrio, pois a energia dos elétrons é $-eV$, resultando que a banda de condução do óxido fica inclinada e o nível de Fermi no metal E_F fica maior que o nível Fermi E_{Fs} do semicondutor, cuja diferença é $E_F - E_{Fs} = e|V|$. O resultado disto é também a curvatura próxima à interface das bandas de condução, valência e intrínseca (E_C , E_V e E_i , respectivamente) para cima (veja figura 9-b). No entanto, conforme a hipótese 1 apresentada anteriormente, o óxido é um isolante perfeito, o que significa que não há passagem de corrente através do semicondutor, em outras palavras, o

nível de Fermi E_F não varia no semiconductor. Desta forma, a energia E_i se afasta de E_F e como a concentração de buracos é dada por:

$$p = n_i e^{\frac{E_i - E_{FS}}{kT}}. \quad (3.2)$$

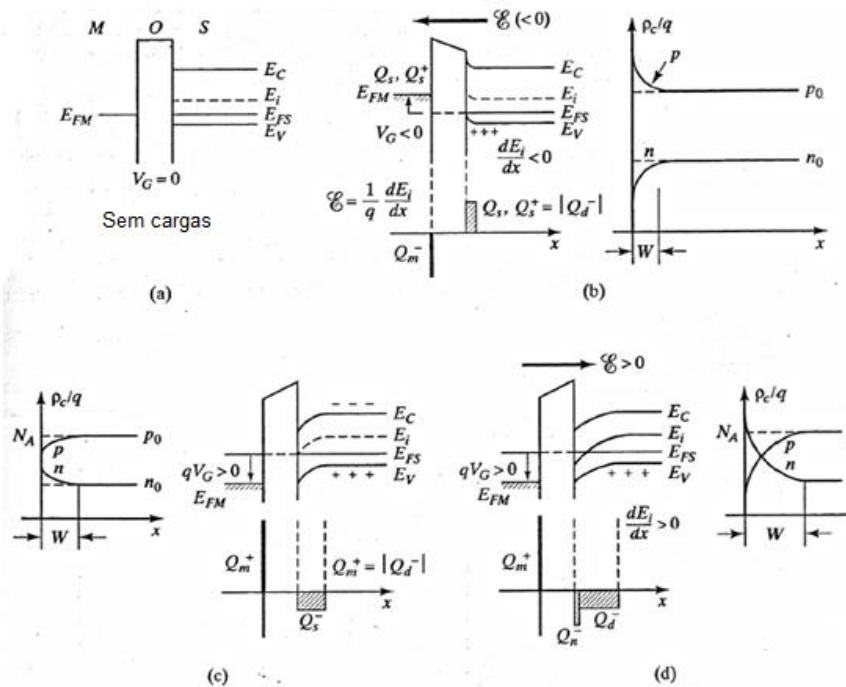
Através da equação (3.2), concluímos que a densidade de buracos cresce exponencialmente com a diferença $E_i - E_{FS}$. Dessa forma, compreende-se que as curvaturas das energias mostradas na figura 9-b são coerentes com a acumulação de buracos na interface óxido-semiconductor [12-14].

2- Para tensão $V > 0$ aplicada entre os terminais do metal em relação ao semiconductor: Como $-eV < 0$ para $V > 0$, as energias dos elétrons diminuem em relação aos seus valores de equilíbrio, resultando que E_F , E_V , e E_i curvam-se para baixo em uma configuração inversa à da figura 9-b (veja a figura 9-c). Nessa situação, a energia de Fermi intrínseca (E_i) se aproxima cada vez mais de E_{FS} na interface, quanto maior for a tensão aplicada no gate do metal, o que significa que a concentração de lacunas nas proximidades do óxido diminuem exponencialmente conforme a equação (3.2). Esse estado de redução da densidade de portadores majoritários próximo à superfície do óxido é conhecido como condição de depleção [12-14].

Se o valor $E_i - E_{FS}$ é menor em relação ao seu valor em equilíbrio ($V=0$ (flat-band)), porém é um valor positivo em todos os pontos, a concentração p na interface é menor que em equilíbrio, o que proporciona um número de impurezas aceitadoras não compensadas. Dessa forma, o semiconductor fica carregado negativamente e o metal positivamente (veja a figura 9-c). A ausência de buracos nessa situação é um fenômeno análogo ao que ocorre na região de carga espacial, ou depleção, de uma junção p-n. Se a tensão aplicada no gate do metal continuar crescendo chegamos à situação em que o nível de Fermi intrínseco se encurva para baixo o suficiente para que se iguale ao valor do nível de Fermi da superfície do semiconductor (essa é a existência de uma condição intrínseca na superfície) (veja figura 9-c novamente). Com uma tensão adicional, o nível de Fermi intrínseco fica abaixo do nível de Fermi do semiconductor e a densidade de cargas de elétrons na interface óxido-semiconductor supera a de lacunas. Nessa situação, temos uma condição de inversão. Embora a densidade de elétrons seja maior que a de lacunas, essa

se apresenta muito menor que a concentração de lacunas do bulk no semiconductor e há o começo da formação de uma região tipo n na interface semiconductor-óxido (veja figura 9-d) [12-14].

Figura 9 - Diagrama de banda de energia e distribuição de cargas, (a) Flat-band, (b) acumulação, (c) depleção, (d) inversão.



Fonte: Referência [13].

A condição de inversão forte ocorre quando a tensão é alta o suficiente, a fim de que o nível de Fermi intrínseco se torne menor que o nível de Fermi do semiconductor (E_{FS}) na interface (veja figura 9-d) na mesma quantidade que o nível de Fermi intrínseco está acima do nível de Fermi no bulk do semiconductor. Neste caso, conforme a equação (3.2), $p < n_i$ e como $pn = n_i^2$, isso resulta que $n > n_i$, ou seja, os elétrons passam a ser os portadores majoritários, isto é: quando E_i está abaixo de E_{FS} , os portadores majoritários são elétrons e quando E_i está acima de E_{FS} , os portadores majoritários são buracos. Esse caso é interessante, porque o semiconductor tipo p se transforma em tipo-n apenas pela aplicação de uma tensão e não por uma dopagem. Esse fenômeno é conhecido como inversão e é a base para o aparecimento do canal n no semiconductor tipo p do transistor MOSFET. Em resumo, concluímos que

na condição de inversão forte temos uma região tipo n na interface semiconductor-óxido (de largura aproximadamente décimos de micrometro) e longe da superfície, o bulk é tipo p separado do semiconductor tipo n por uma camada de depleção de aceitadores ionizados com largura da ordem de 100 Å, (justificaremos as ordens de grandeza mais tarde) [12-14].

A densidade de elétrons e de cargas de depleção na figura 9 é nomeado como Q_n e Q_d respectivamente (ambas são quantidades negativas), cuja soma é igual à densidade de carga do semiconductor que é igual, pela conservação da carga elétrica total do sistema, à densidade de carga Q_m positiva do metal (veja figura 9) [12-14].

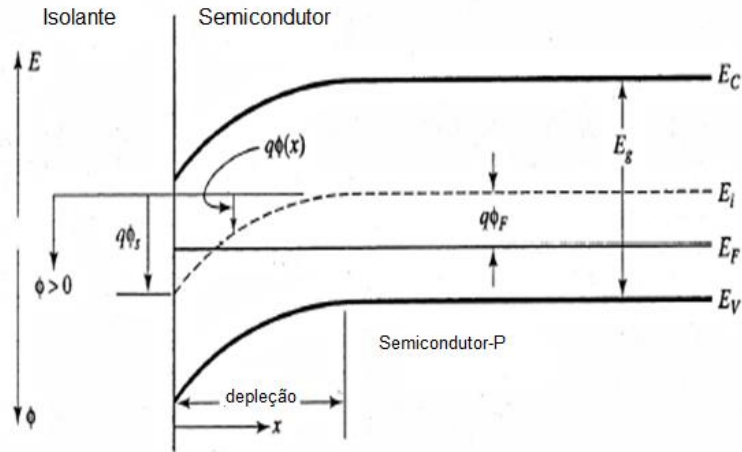
3.2. Densidade de carga e espessura da região de depleção

Para calcular a tensão no transistor MOSFET, acima do qual há a camada de inversão no semiconductor, é necessário entender como ocorre a queda de potencial no óxido e no semiconductor.

Primeiramente, precisamos determinar como o potencial, ou voltagem, se relaciona com a densidade de cargas elétricas (Q_n) em qualquer posição no semiconductor. Para isso, definimos o potencial $\varphi(x)$ como o potencial no semiconductor e $q\varphi(x)$, como a quantidade de curvatura das bandas, ambas definidas a partir da posição de equilíbrio E_i no bulk do semiconductor. Em $x=0$, $\varphi(x)$ torna-se φ_s , denominado como potencial de superfície, que é positivo quando no sentido de curvatura do nível de Fermi intrínseco para baixo (veja figura 10) e $q\varphi_s$ é a energia de superfície [13].

Conforme vimos anteriormente, se uma tensão negativa é aplicada no gate do metal, as bandas de energia curvam-se para cima, resultando $\varphi_s < 0$ (condição de acumulação no semiconductor) e para uma tensão positiva, as bandas de energia curvam-se para baixo, ou seja, $\varphi_s > 0$ e o semiconductor está na condição de depleção [13].

Figura 10 - Diagrama de banda de energia de um semiconductor tipo p quando uma tensão positiva é aplicada no gate (porta) do metal.



Fonte: Referência [13].

A inversão ocorre para $\varphi_s > \varphi_F$ e a inversão forte começa quando $\varphi_s = 2\varphi_F$, em que φ_F é definido como a energia de separação entre E_i e E_{Fs} . A partir dessas definições, temos que a densidade de carga majoritária no bulk do semiconductor tipo p está relacionada com φ_F pela equação (3.2), em que $p \approx N_A$ (N_A é a densidade de átomos doadores no bulk) [12-14], resultando na equação (3.3):

$$p_i = n_i e^{\frac{(E_i - E_{Fs})}{kT}} = n_i e^{\frac{q\varphi_F}{kT}}. \quad (3.3)$$

Isolando $q\varphi_F$ resulta para o substrato tipo p:

$$q\varphi_F = kT \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right). \quad (3.4)$$

A densidade de carga de portadores minoritários (elétrons para semiconductor tipo p representado por n_{op}) é encontrado de uma relação análoga a equação (3.2):

$$n_{op} = n_i e^{\frac{(E_F - E_i)}{kT}} = n_i e^{\frac{-q\varphi_F}{kT}}. \quad (3.5)$$

Já para a superfície, $x=0$, do semiconductor com o óxido, a densidade de elétrons se torna:

$$\begin{aligned}
n_s = n(x=0) &= n_i e^{\frac{(E_F - E_i(0))}{kT}} = n_i e^{\frac{(E_F - E_i + E_i - E_i(0))}{kT}} \\
&= n_{0p} e^{\frac{(E_i - E_i(0))}{kT}} = n_{0p} e^{\frac{q\phi(0)}{kT}} \\
n_s &= n_{0p} e^{\frac{q\phi_s}{kT}}. \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Como indicado anteriormente, nós estamos interessados na região de inversão forte no capacitor MOS. Logo, considerando o capacitor MOS ideal (posteriormente generalizamos para um capacitor real), se uma tensão é aplicada no gate do metal, parte da queda de potencial ocorre no isolante (V_i) e parte no semiconductor ($V_s = 2\phi_F$ em inversão forte), de forma que:

$$V = V_{ox} + 2\phi_F. \tag{3.7}$$

Esta tensão gera cargas na superfície do metal (Q_m) e do semiconductor (Q_s), tal que $|Q_m|=|Q_s|$, como em um capacitor comum. Assim, a queda de potencial no óxido pode ser obtida pela relação de tensão e capacitância de um capacitor de placas paralelas:

$$V_{ox} = \frac{Q}{C_{ox}}, \tag{3.8}$$

em que $C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}}$; ϵ_{ox} é a permissividade elétrica do óxido em F/cm e t_{ox} é a espessura do óxido em cm.

O quadro 3 resume as condições de um capacitor MOS sob aplicação de uma tensão V entre os terminais do metal em relação ao semiconductor: o valor de n_s é a divisão Q_n (C/cm²) pelo produto da carga eletrônica q e a espessura de carga da superfície que ocorre a inversão [12-14].

Quadro 3 - Efeito de V_G em um capacitor MOS de substrato tipo p.

V_G	φ_s	Condição de superfície	Densidade de portadores de superfície
Negativo	$\varphi_s < 0$	Acumulação	$p_s > N_A$
Positivo	$\varphi_s < \varphi_F$	Depleção	$N_s < p_s < N_A$
Positivo maior	$\varphi_s = \varphi_F$	Intrínseco	$n_s = p_s = n_i$
Positivo maior	$\varphi_s = 2\varphi_F$ $\varphi_s > 2\varphi_F$	Inversão Inversão forte	$n_s = N_A$ $n_s > N_A$

Fonte: Referência [13].

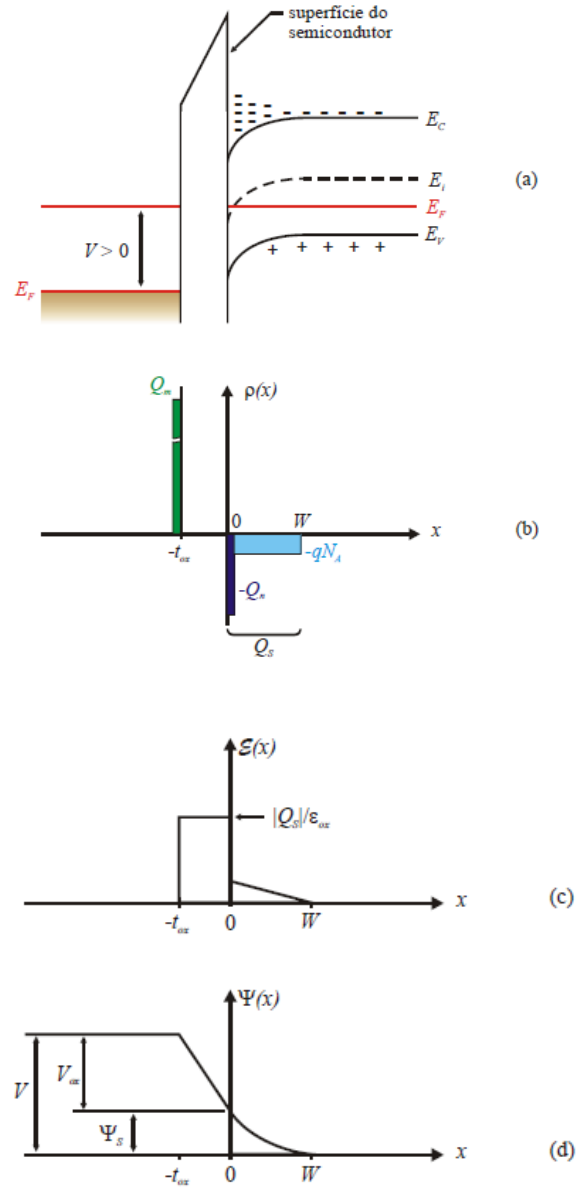
Para relacionar a queda de potencial no semiconductor, precisamos resolver o problema de cargas distribuídas, cuja resolução completa é muito difícil. Dessa forma, usaremos uma aproximação para a distribuição de cargas, a qual define que a região de $x=0$ a $x=w$ (espessura da camada de depleção) consiste somente de átomos aceitadores ionizados negativamente (Q_d no caso do semiconductor tipo p). Com isso, podemos escrever a equação de Poisson na camada de depleção como:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\rho_c(x)/\epsilon, \quad (3.9)$$

onde ϵ é a permissividade do semiconductor e $\rho_c(x)$ é a densidade de carga espacial total dada por $\rho_c(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p_{0p} - n_{0p}) = -q N_A^-$.

O diagrama de banda de energia, distribuição de densidade de carga, distribuição de campo elétrico e distribuição de potencial é mostrado na figura 11.

Figura 11 - (a) Diagrama de banda, (b) distribuição de densidade de carga, (c) distribuição de campo elétrico, (d) distribuição de potencial para o dispositivo em regime de inversão em que $\psi_s = \varphi_s$ (potencial de superfície do semiconductor).



Fonte: Referência [15].

Integrando a equação (3.9) com a condição de que não há campo elétrico no bulk ($\epsilon_x=0$) ($x \geq W$), obtemos:

$$\epsilon_x = -\frac{d\varphi}{dx} = \frac{q}{\epsilon} N_A (W - L). \quad (3.10)$$

Conforme a figura 10, temos como nível de referência para φ o nível de Fermi intrínseco (E_i) do bulk do semiconductor. Com isso, usando $\varphi(x=w)=0$ e resolvendo a equação (3.10), resulta:

$$\varphi(x) = \frac{q}{2\epsilon} N_A W^2 \left(\frac{x}{W} - 1 \right)^2. \quad (3.11)$$

Desde que $\varphi = \varphi_s$ em $x=0$, temos da equação (3.11) que a largura da região de depleção é:

$$W = \sqrt{\left(\frac{2\varphi_s \epsilon}{q N_A} \right)}. \quad (3.12)$$

Relembrando, nossa hipótese inicial, para conseguirmos resolver a equação de Poisson, a qual estabelece que toda a carga contida no semiconductor está numa camada de espessura W , com densidade uniforme, contendo somente átomos aceitadores ionizados negativamente. Neste caso, temos Q_d dado por $Q_d = q N_A W$ e n_s , W e Q_d em um substrato tipo p em inversão forte ($\varphi_s = 2\varphi_F$ ⁽⁴⁾) dado pelas respectivas equações (3.13-a, 3.13-b e 3.13-c):

$$n_s = n_{0p} e^{\frac{q}{kT}(2\varphi_F)}, \quad (3.13-a)$$

$$W_m = \sqrt{\frac{2\epsilon 2\varphi_F}{q N_A}} e \quad (3.13-b)$$

$$Q_{dm} = -q N_A W_m = -(4\epsilon \varphi_F q N_A)^{0.5}, \quad (3.13-c)$$

em que $Q_{dm}^{(5)}$ e W_m são os valores máximos de Q_d e W , respectivamente.

Portanto, das equações 3.13-a a 3.13-b, nota-se que quando a φ_s é um pouco maior que $2\varphi_F$, tem como consequência que n_s aumentará muito rapidamente devido à sua dependência exponencial com φ_F , ao passo que os valores de W_m e Q_{dm} quase não se alteram, pois essas duas grandezas são proporcionais a $(\varphi_F)^{0.5}$. Um exemplo disso: suponha que φ_s aumente de 60 mV acima da tensão do potencial de inversão forte, isso proporciona $n_s=10N_A$. Em contrapartida, o aumento em W e Q_d seriam desprezíveis. Por isso, define-se

⁴ No substrato p, φ_F é positivo, mas, no substrato n, o seu valor é negativo.

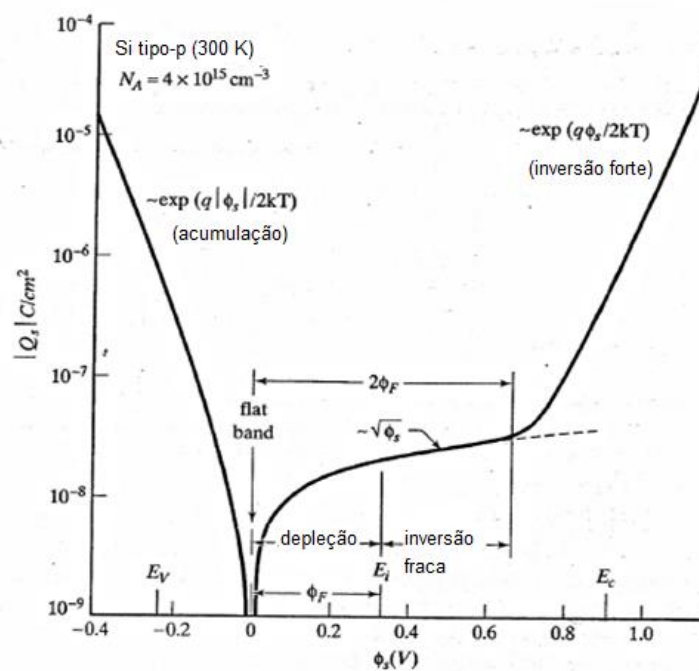
⁵ No substrato p, Q_{dm} é negativo, mas, no substrato n, o seu valor é positivo.

que em inversão forte, W e Q_d alcançaram seus valores máximos, explicando a sua denominação anteriormente de W_m e Q_{dm} [13].

A física que explica esse fenômeno é simples, basicamente em inversão forte as cargas na interface óxido-semicondutor blindam o bulk de promover qualquer carga adicional. Isso explica porque a largura da camada de depleção W_m é da ordem de 100 \AA e a largura da camada de inversão ser da ordem de alguns diâmetros atômicos [13].

Uma análise mais rigorosa é considerada na referência [10], que leva em conta a densidade de cargas volumétricas no semicondutor ρ que confirmam os resultados demonstrados. A figura 12 apresenta Q_s em função da $\phi_s(V)$ com os estados de funcionamento do capacitor MOS (acumulação, depleção e inversão).

Figura 12 - Comportamento Q_s em função da $\phi_s(V)$ para Si tipo p em 300k.



Fonte: Referência [13].

3.2.1. A tensão crítica de inversão

Essa voltagem é definida como a tensão que deve ser aplicada no gate para que haja a condição de inversão e isso é extremamente importante na compreensão das propriedades do dispositivo MOS. Dessa forma, substituindo

a equação (3.13-c) em (3.8) temos a tensão crítica de inversão (V_T) para um capacitor MOS ideal:

$$V_T = V_{ox} + 2\varphi_F = -\frac{Q_s}{C_{ox}} + 2\varphi_F = -\frac{Q_{dm}}{C_{ox}} + 2\varphi_F. \quad (3.14)$$

Substituindo a equação 12-c em (3.14) para o valor de Q_{dm} [13], temos:

$$V_T = 2\varphi_F + \frac{1}{C_{ox}} \sqrt{4\epsilon q N_A |\varphi_F|} \quad (3.15)$$

Mais adiante nós demonstraremos essa mesma equação para um capacitor MOS real e veremos que V_T , ao contrário da equação (3.15), depende das propriedades do óxido, semiconductor e metal, e não só das propriedades do óxido e semiconductor conforme a equação (3.15).

3.3. Curvas C - V do Capacitor MOS ideal

As curvas de capacitância-tensão (C - V) nos fornecem informações úteis que podem ser usadas para identificar os desvios de um capacitor real para de um ideal.

As medidas C - V são feitas pela aplicação de uma tensão levemente crescente DC, superposta a uma voltagem AC que é aproximadamente 10 mV com frequência de 1MHz.

As características mostradas na figura 14 são obtidas variando lentamente a tensão DC no gate (V_G) do metal. Como para cada valor de tensão DC há também uma tensão AC, esta causa uma variação nas cargas do semiconductor, de modo que podemos associar uma capacitância a ele dado por:

$$C = \frac{dQ_m}{dV_G}. \quad (3.16)$$

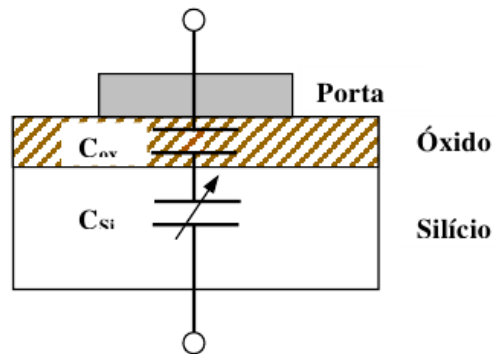
E como $V_G = V_{ox} + 2\varphi_F$ (equação 3.7) e $Q_m = -Q_s = -(Q_n + Q_d)$, logo, substituindo essas duas expressões em (3.16), resulta:

$$C = \frac{dQ_m}{dV_{ox} + d\varphi_s} = \left\{ \frac{1}{\frac{dQ_m}{dV_{ox}}} + \frac{1}{\frac{dQ_m}{d\varphi_s}} \right\}^{-1} = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \right\}}. \quad (3.17)$$

Então, através da equação (3.17), concluímos que a capacitância do sistema é uma combinação em série da capacitância devido ao óxido, mais a

capacitância devido ao semiconductor (que consiste da capacitância da camada de inversão mais de depleção) (veja figura 13) [12] [13].

Figura 13 - Apresentação do circuito equivalente de um capacitor MOS, em que a capacitância do Si (aqui usado como semiconductor) é variável.



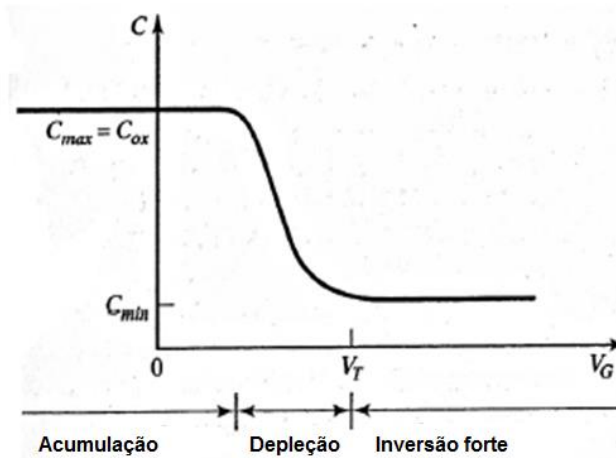
Fonte: Referência [16].

Neste trabalho, nos restringiremos somente ao funcionamento do capacitor em alta frequência. Para o seu funcionamento em baixa frequência veja referência [12] e [13].

3.3.1. Capacitância em alta frequência

Os portadores majoritários (lacunas, pois o substrato tratado neste trabalho é tipo p) respondem às alterações do campo elétrico em um tempo chamado tempo de relaxação (dado pela razão entre a constante dielétrica e a condutividade ($\frac{\epsilon}{\sigma}$)). Esse tempo é da ordem de picosegundos, o que significa que para um período de $1\mu s$ (ou seja uma frequência alta de 1MHz), os portadores majoritários responderiam ao sinal AC aplicado. No entanto, os portadores minoritários levam em torno de milisegundos para formar a camada de inversão, de modo que não respondem à tensão AC de alta frequência. Uma curva típica de C - V, em alta frequência, é mostrada na figura 14 [12] [13].

Figura 14 - Curva C - V característica, em alta frequência, para um capacitor MOS de substrato tipo p.

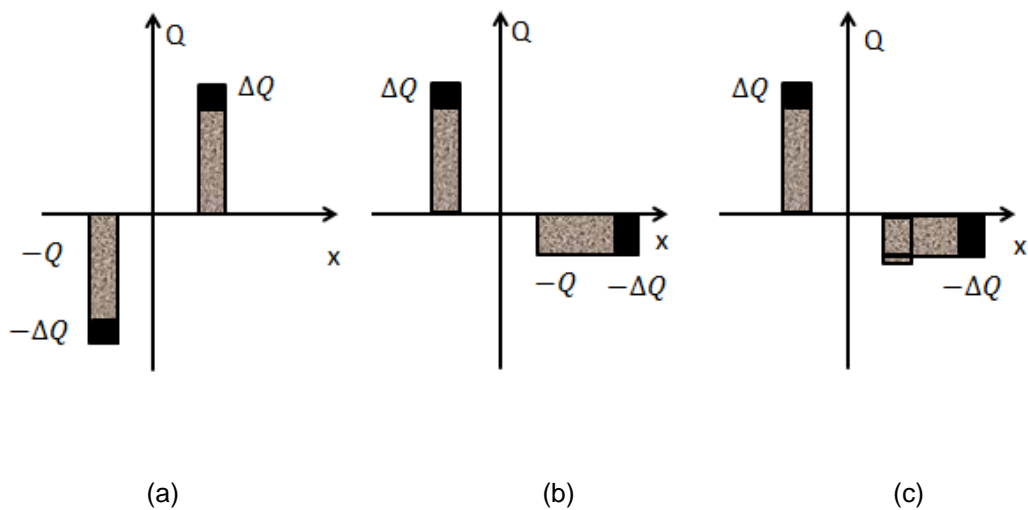


Fonte: Referência [13].

Através da equação (3.16) podemos descrever completamente a curva C - V de um capacitor MOS ideal apresentado na figura 14. Para tensões negativas, o capacitor MOS encontra-se no estágio de acumulação, logo, para um tensão AC de frequência alta de 1MHz, por exemplo, os portadores majoritários respondem a esse sinal resultando em uma variação ΔQ de carga nos dois lados do capacitor (figura 15-a). A partir disso, usando a equação (3.13-a), notamos que a densidade de buracos na superfície é proporcional a e^{φ_s} , e um pequeno aumento de φ_s , causado pelo sinal AC, resulta em uma grande densidade de portadores majoritários na superfície, o que faz com que efetivamente C_s (capacitância devido ao semicondutor) seja muito alta. Logo, da equação (3.17), temos que nessa condição do capacitor MOS, a capacitância equivalente é basicamente a do óxido, que depende do tipo de óxido e de sua espessura $C_{\text{sistema}} = C_{\text{ox}} = \frac{\epsilon_{\text{ox}}}{t_{\text{ox}}}$. Fazendo a tensão positiva e aumentando, o capacitor entra no regime de depleção, o qual se caracteriza por apresentar uma região de depleção de largura W que depende da φ_s (equação 3.13-b), e também de V_G . Portanto, quanto maior a tensão, maior o valor de W e, por conseguinte, menor a capacitância do semicondutor. Essa largura W aumenta e diminui em torno do seu valor correspondente à tensão DC devido à presença do sinal AC, que promove uma variação de carga ΔQ na região de depleção (veja figura 15-b). Novamente, usando a equação (3.17), vemos que a capacitância total do sistema decresce com o aumento da tensão

positiva aplicada no gate, conforme mostrado na figura 14. Adicionando mais a voltagem no gate, isto leva o capacitor à inversão e a largura da camada de depleção alcança o seu valor máximo W_m . Como a densidade de elétrons não responde à tensão AC aplicada e nem à tensão DC, devido ao seu tempo de resposta ser muito menor que o período correspondente à tensão aplicada AC, conforme discutimos anteriormente, a densidade de elétrons é fixada aproximadamente em seu valor DC (veja figura 15-c). Por conseguinte, a capacitância associada a essa densidade de portadores é zero. Dessa forma, a capacitância total, que é a combinação da capacitância do óxido com a capacitância do semiconductor (correspondendo aqui somente à capacitância da camada de depleção, o qual é mínima, pois W_m é máximo), é mínima e representado por C_{min} [12] [13].

Figura 15 - Variação das cargas em um capacitor MOS tipo p em resposta a um sinal AC e uma tensão DC (a) acumulação, (b) depleção, (c) inversão, com sinal em alta frequência.



Fonte: Adaptada da referência [13].

3.3.2. Dependência da capacitância do óxido com a frequência de medida

A capacitância do óxido é diretamente proporcional à constante dielétrica ϵ , que é uma grandeza física complexa [14], conforme a equação (3.18):

$$C = \frac{\epsilon A}{t_{ox}} \quad (3.18)$$

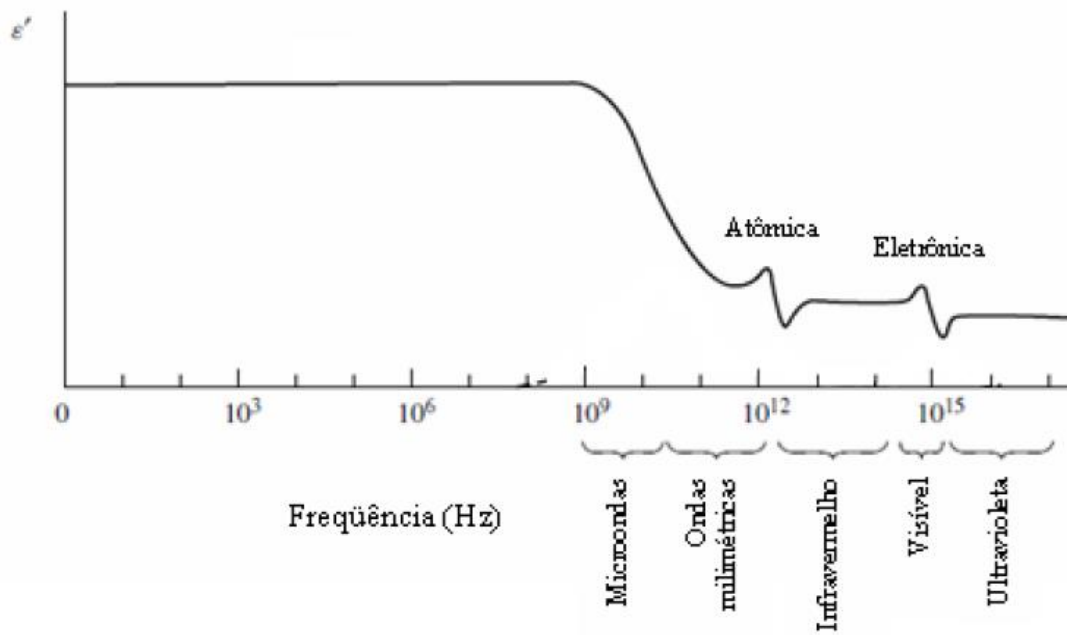
No entanto, a constante dielétrica é uma propriedade intrínseca do óxido que está relacionada à sua resposta quando submetido a um campo elétrico, portanto, é dependente da frequência desse campo aplicado. Esta interação é manifestada pela polarização, em que há três mecanismos [17], como segue:

- Polarização eletrônica: Ocorre em todos os átomos.
- Polarização iônica: Presente somente em materiais iônicos.
- Polarização dipolar: Ocorre em substâncias com momentos de dipolo permanentes

Quando um campo elétrico variável interage com um meio dielétrico, os seus dipolos, em um tempo finito, tentam se reorientar com o campo em uma chamada frequência de relaxação. Quando a frequência do campo é superior à frequência de relaxação, o dipolo não consegue alcançar a sua direção de orientação, portanto, não contribui para a constante dielétrica. Para uma prova matemática da dependência ϵ do dielétrico com a frequência veja a referência [14].

A figura 16 mostra somente a dependência da parte real da constante dielétrica em função da frequência do campo aplicado.

Figura 16 - Dependência da constante dielétrica com a frequência (em escala logarítmica) do campo aplicado para um certo dielétrico.



Fonte: Referência [18].

4. Metodologia

4.1. Preparação das amostras

As camadas dielétricas foram depositadas sobre silício tipo p (dopado com boro), com orientação cristalográfica <100> e resistividade de 4 - 8 Ωcm , com diferentes dielétricos como segue:

4.1.1. SiO_2

O processo de crescimento deste tipo de óxido ocorreu por oxidação térmica em um forno de tubo de quartzo horizontal localizado na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS a uma temperatura de 1000°C e em oxigênio seco, por 15 min, resultando em uma espessura nominal de óxido de 20 nm. O oxigênio difunde até a superfície do silício formando dióxido de silício [19].

Após, a amostra foi submetida a um recozimento em atmosfera de Ar a 1000°C, por 15 min, a fim de diminuir a carga fixa no óxido (veja a seção 4.3.2 para definição de carga fixa).

4.1.2. Dielétricos de TiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 depositados por ALD:

Os processos de crescimento destes tipos de óxido sobre a lâmina de Si-p foram realizados pela técnica de ALD, cujas reações químicas para cada dielétrico foram descritas no capítulo 2 deste trabalho.

4.1.3. Contatos Metálicos

Para se conseguir efetuar a caracterização elétrica dos capacitores, contatos de Al circulares, com diâmetro 200 μm e espessura de 0,45 μm (em que essa espessura foi medida através de um perfilômetro mecânico), foram depositados por evaporação térmica, através de uma máscara mecânica. A parte oposta da lâmina de Si tipo p foi raspada cuidadosamente com uma ponta de diamante para tirar o óxido nativo e, assim, gerar defeitos para uma melhor aderência da camada fina de liga eutética InGa depositada em sequência com a finalidade de melhorar o contato ôhmico.

4.2. Medida das espessuras dos dielétricos

Antes de depositar os contatos de Al, foram medidas as espessuras das camadas dielétricas.

A espessura de SiO_2 foi medida por reflectometria de luz visível com comprimento de onda variável. No entanto, a espessura dos dielétricos construídos por ALD foram medidos por reflectometria de raios x e elipsometria espectral.

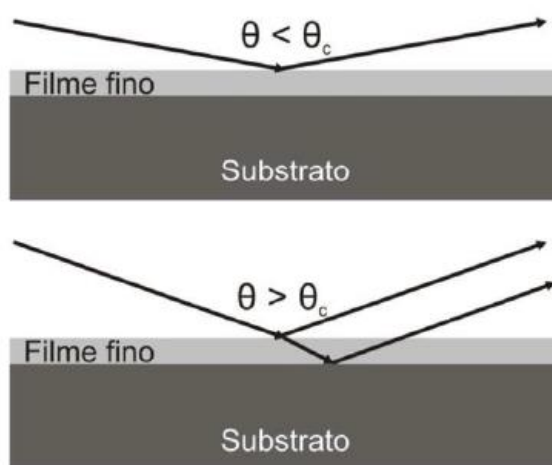
4.2.1. Reflectometria de RX

A reflectometria de raios X (XRR) é uma técnica não destrutiva em que obtemos informações sobre a espessura, homogeneidade, densidade e rugosidade de filmes finos sobre substratos planos.

Neste trabalho, a análise XRR é utilizada para obtenção das espessuras dos dielétricos TiO_2 , HfO_2 e Al_2O_3 depositados sobre um substrato de Si.

A curva de refletividade resultante desta técnica consiste num gráfico que relaciona a intensidade dos raios X refletidos com o ângulo de incidência (θ). Para ângulos entre zero e um certo ângulo crítico (θ_c) (que depende da densidade eletrônica do material e da radiação do feixe incidente), ocorre a reflexão total. Acima de θ_c , parte da onda incidente na amostra penetra no material. A relação entre θ_c e θ é demonstrada na figura 17. Dessa forma, para ângulos específicos ($\theta > \theta_c$) ocorrerá interferência dos raios x refletidos por diferentes interfaces, resultando em oscilações (franjas de Kiessig) na intensidade dos raios X refletidos em função do ângulo de incidência (θ) [20].

Figura 17 - Relação entre θ_c e θ em XRR.



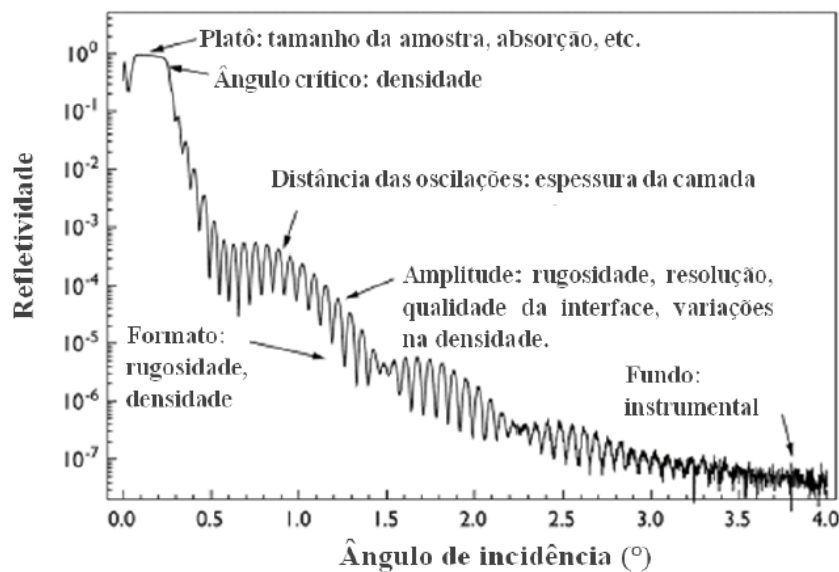
Fonte: Referência [21].

Para determinarmos a espessura física (X_{XRR}) através da análise de XRR, é essencial que a incidência do feixe seja pequena para um filme fino apresentando uma única camada. Com isso, obtém-se a espessura do filme através de ajuste matemático dos máximos de interferência em função do ângulo. A equação (4.1) quantifica isso, em que α_{im} é a descrição da posição angular e m é a ordem dos máximos de interferência [22].

$$\alpha_{im}^2 - \alpha_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2X_{XRR}} \right)^2 \quad (4.1)$$

A figura 18 mostra uma curva de refletividade típica para uma amostra que consiste de um filme sobre um substrato. A figura exhibe todas as informações que podem ser obtidas de cada região do gráfico. Para mais informações sobre esta técnica veja a referência [20].

Figura 18 - Apresentação de um gráfico típico obtido pela técnica XRR, mostrando todas as informações que podem ser retiradas desta.



Fonte: Referência [21].

4.2.2. Elipsometria espectral

A elipsometria é uma técnica de medida utilizada para se obter propriedades ópticas de um material por meio da mudança relativa da polarização das ondas de luz refletidas pela amostra quando um feixe de luz

incide sobre esta. A principal característica dessa técnica é sua versatilidade, permitindo medidas de materiais na forma de bulk ou filmes finos.

Na elipsometria, temos uma luz polarizada linearmente, o qual quando incide de forma oblíqua na superfície de uma amostra muda seu estado de polarização após ser refletida, usualmente passando a ter polarização elíptica.

Quando uma onda plana de luz monocromática incide obliquamente na superfície da amostra, um vetor E é escolhido para definir a sua polarização. Este vetor é decomposto em duas componentes, uma paralela ao plano de incidência (nomeado pela letra grega π) e uma componente perpendicular ao plano de incidência (nomeado pela letra grega σ). As componentes do campo elétrico E podem ser vistas como oscilações com certa amplitude e fase mútua, que faz com que o vetor E se mova em uma trajetória linear no plano formado por suas componentes. Quando a onda é refletida pela superfície, a sua polarização se torna elíptica, ou seja, as componentes π e σ de E têm suas amplitudes e fases mútuas alteradas fazendo com que o campo elétrico resultante se mova em uma trajetória que descreve uma elipse no plano formado por suas componentes.

Essa forma elíptica pode ser parametrizada pela razão das componentes de amplitude ψ dos campos e diferença de fase Δ entre eles, os quais podem ser relacionados ao coeficiente de reflexão perpendicular e paralelo ao plano de incidência da luz. A equação básica de elipsometria é dada pela razão entres esses dois coeficientes de reflexão (representado por ρ), em que ψ e Δ são dados obtidos por medidas com o elipsômetro. Os coeficientes de reflexão são funções dependentes do comprimento de onda da luz λ , do ângulo de incidência θ , dos índices de refração real e imaginário do filme, substrato e meio incidente, e da espessura física do filme [23].

$$\rho = \frac{\rho_{\pi}}{\rho_{\sigma}} = \tan(\psi) e^{j\Delta} \quad (4.2)$$

A figura 19 mostra o Elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E, o qual foi utilizado neste trabalho. Este equipamento é basicamente uma plataforma óptica que realiza medidas de Elipsometria e de intensidades de luz refletidas (medidas fotométricas).

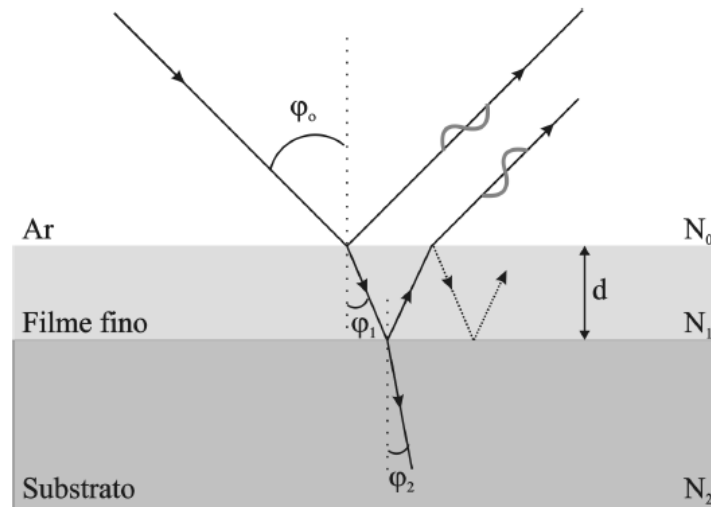
Figura 19 - Elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E (Laboratório de Lasere óptica - UFRGS).



Fonte: Referência [24].

A elipsometria é normalmente usada para descobrir a espessura do filme fino sobre um substrato e com essa finalidade que foi utilizada neste trabalho, em relação aos dielétricos TiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 depositados sobre um substrato de Si tipo p. Se o índice de refração do filme e do substrato são conhecidos é possível obter a espessura d do filme por elipsometria (veja figura 20).

Figura 20 - Representação de um filme fino em cima de um substrato, em que N é o índice de refração do respectivo material.



Fonte: Referência [25].

4.3. Medidas elétricas

Neste trabalho, com o objetivo de caracterizar eletricamente as estruturas dos capacitores MOS construídos e tendo como dielétricos óxido de Titânio (TiO_2), alumínio (Al_2O_3), háfnio (HfO_2) e silício (SiO_2), utilizamos como medidas elétricas as curvas $I - V$ e $C - V$. As técnicas descritas a seguir estão disponíveis no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.

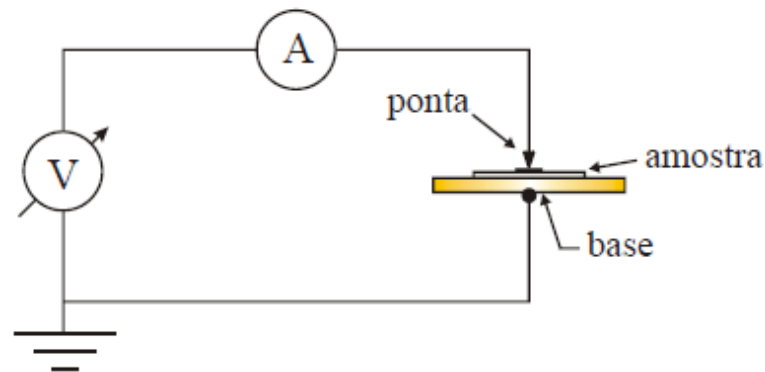
4.3.1. Medidas $I - V$

Através das medidas $I - V$ podemos estimar a corrente de fuga que cruza o óxido do capacitor MOS (seja esse TiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , SiO_2), por este não ser perfeito. A técnica serve para medir grandezas como, por exemplo, a rigidez dielétrica e o campo de ruptura que caracteriza diversos dispositivos em microeletrônica. O seu princípio básico consiste em aplicar uma rampa de diferença de potencial no dispositivo e, por consequência, analisar a resposta deste em corrente.

Neste trabalho, as curvas $I - V$ foram medidas para capacitores MOS com TiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 e SiO_2 . A figura 21 mostra um esquemático de como é o procedimento para obtenção das curvas $I - V$. Resumidamente, a amostra fica apoiada sobre um suporte metálico, em contato ôhmico com este. Após, aplica-

se uma tensão variável através dos contatos de Al da amostra do capacitor (no sentido da ponta para a base) e mede-se a corrente correspondente. Como forma de controle desse processo, utilizou-se um analisador de dispositivos semicondutores HP4155A.

Figura 21 - Esquemático do circuito utilizado para medida I - V.



Fonte: Referência [15].

4.3.2. Curvas C - V

Dois fatores distinguem as curvas C - V de um capacitor MOS real em comparação a um capacitor MOS ideal, são eles:

1 - Presença de estados de superfície (também chamados de interface traps - ou armadilhas de interface - ou estados de interface) e cargas no óxido.

2 - A diferença de função trabalho do metal utilizado como eletrodo no gate e a função trabalho do semicondutor, ou seja, $\phi_{ms} \neq 0$ [12][13].

4.3.2.1. Estados de superfície e cargas no óxido

As classificações básicas das armadilhas de interface (interface traps) e cargas no óxido são mostradas na figura 22: (1) a densidade de interface traps e cargas aprisionadas no óxido são representadas, respectivamente, por D_{it} ($eV^{-1} cm^{-2}$) e Q_{it} (cm^{-2}); (2) Q_f representa as cargas fixas no óxido; (3) Q_{ot} são as cargas aprisionadas no óxido; (4) Q_m são as cargas iônicas móveis no óxido [12] [13].

Estados de superfície: Referem-se a ambos os elétrons ou as lacunas na interface óxido-semicondutor. Esses estados de superfície são resultado do

que conhecemos como “dangling bonds” na superfície do semicondutor. Quando a rede cristalina do semicondutor, por exemplo, silício, é abruptamente terminada, uma das quatro ligações é rompida e deixada pendente. Esses “dangling bonds” são produzidos na presença de oxigênio excessivo e de impurezas que fornecem níveis de energia dentro da banda proibida do silício. Os estados de superfície acarretam efeitos significativos na forma das curvas C - V distorcendo-as. O efeito dos estados de superfície pode ser minimizado por annealing do wafer oxidado do semicondutor em um ambiente com hidrogênio [13].

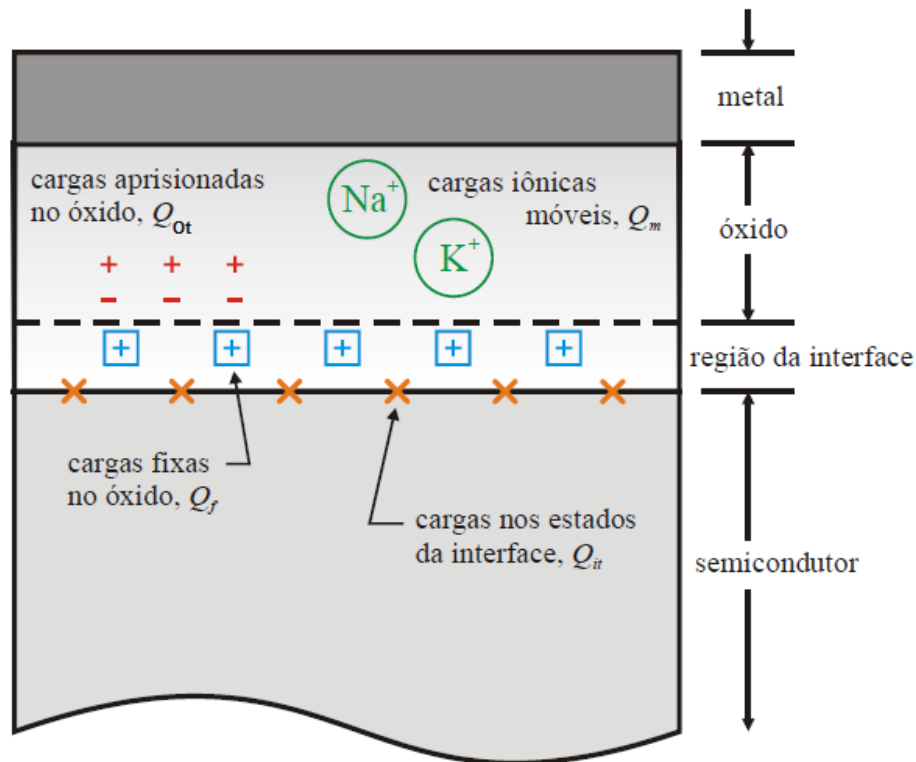
Íons móveis (Q_m): Esses íons são resultados do processo de fabricação do óxido, reagentes químicos e até das mãos das pessoas do laboratório, que contribuem para a inserção de metais alcalinos (como Na e K), os quais se movem através do dielétrico, cujo efeito se verifica no deslocamento das curvas C - V, sempre na direção contrária à voltagem aplicada no gate.

Uma das maneiras de eliminar essas contaminações é ter um ambiente estritamente limpo no processo de formação do óxido. Outro método é adicionar pequenas quantidades de ácido hidroclórico gasoso dentro da fornalha de oxidação durante o crescimento do óxido [13].

Cargas fixas no óxido (Q_f): São cargas positivas resultante dos defeitos na estrutura, localizados na interface óxido-semicondutor. Esta contaminação pode ser reduzida por annealing do wafer em uma atmosfera contendo nitrogênio ou argônio [13].

Cargas aprisionadas no óxido (Q_{ot}): São cargas negativas ou positivas localizadas no óxido e resultam de ligações químicas incompletas. Estas cargas podem ser eliminadas por processo de annealing do wafer em uma atmosfera com hidrogênio [13].

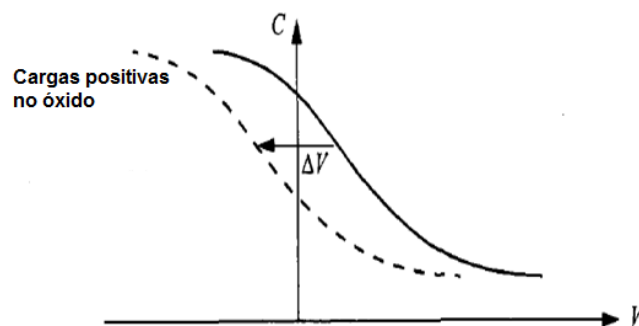
Figura 22 - Representação das cargas presentes na estrutura metal-óxido-semicondutor real.



Fonte: Referência [15].

Exceto para as cargas aprisionadas na superfície (interface traps), as cargas do óxido são independentes da tensão aplicada no gate, de forma que elas promovem um deslocamento na voltagem flat-band da curva C - V de um capacitor MOS ideal (figura 23) [12].

Figura 23 - Influência das cargas positivas no óxido na curva C - V em alta frequência (para um semicondutor tipo p), em que a curva inteira representa a curva C - V de um capacitor ideal e a pontilhada um capacitor real.



Fonte: Referência [12].

Matematicamente, temos que esse deslocamento na tensão de flat-band, devido à presença de cargas do óxido, é dado pela lei de Gauss:

$$\Delta V = -\frac{1}{C_i} \left[\frac{1}{d} \int_0^d x \rho(x) dx \right], \quad (4.3)$$

em que podemos concluir que o deslocamento na voltagem (flat-band) é ponderada pela localização das cargas, isto é, quanto mais próximas essas estiverem da interface óxido-semicondutor, maior o deslocamento ΔV , onde $\rho(x)$ é a densidade de carga por unidade de volume. Através da equação (3.18), temos que o ΔV total devido somente às cargas do óxido é:

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m + \Delta V_{ot} = -\frac{Q_f + Q_m + Q_{ot}}{C_i}, \quad (4.4)$$

onde $\Delta V_f, \Delta V_m, \Delta V_{ot}$ correspondem, respectivamente, ao deslocamento de tensão devido às cargas do óxido fixa, móveis e cargas aprisionadas no óxido, em que $C_i = C_{ox}$ [12].

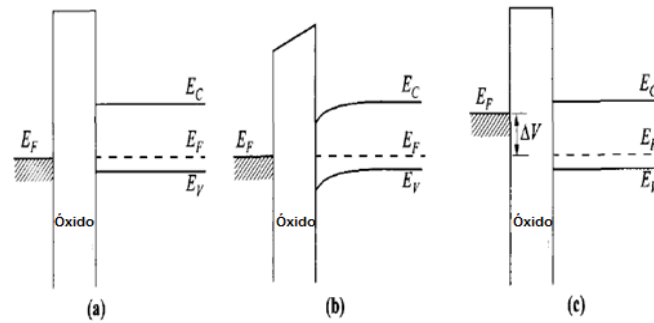
4.3.2.2. Diferença de função trabalho

A diferença de função trabalho é expressa pela equação (3.1), em que é considerado a não existência de estados de superfície e cargas no óxido, então temos:

$$\varphi_{ms} = \Delta V. \quad (4.5)$$

Da equação (4.5), concluímos que a curva experimental de C - V é deslocada da teórica pela quantidade φ_{ms} (figura 24) [12].

Figura 24 - (a) flat-band ($\phi_{ms}=0$), (b) com o gate do metal com função trabalho menor que do semiconductor, (c) Novo valor de flat-band com $\Delta V = \phi_{ms}$.



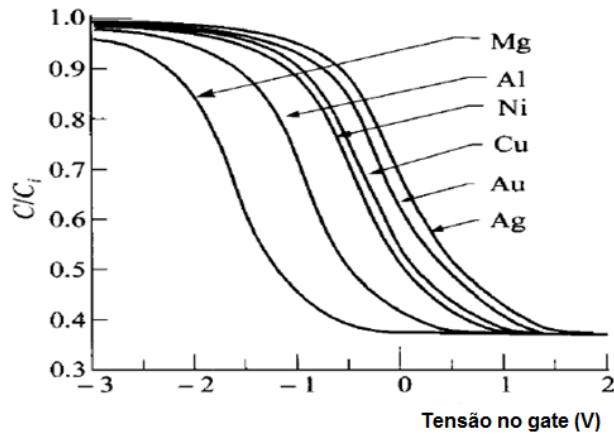
Fonte: Referência [12].

Quando consideramos todos os efeitos que afetam os deslocamento da curva C - V de um capacitor real para de um ideal (exceto os efeitos relacionados aos estados de superfície), adicionando à equação (4.5) a equação (4.4), conseguimos os parâmetros que a tensão de flat-band (V_{FB}) depende [12], como segue:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_m + Q_{ot}}{C_i} \quad (4.6)$$

A figura 25 mostra a correlação de V_{FB} com as diferenças de função trabalho do metal e semiconductor em adição com as cargas do óxido.

Figura 25 - Correlação da tensão de flat-band (V_{FB}) (setas mostram a posição do V_{FB} no gráfico) com a tensão aplicada no gate para diferentes metais, tais como: Ag (com a maior função trabalho $\varphi_{Ag} = 4,73$ eV) [26] e Mg (com menor função trabalho $\varphi_{Mg} = 3,68$ eV) [17]; em que o crescimento da função trabalho dos metais apresentados no gráfico cresce da esquerda para direita.



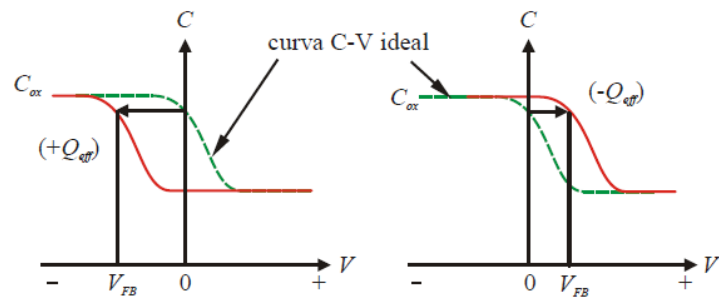
Fonte: Referência [12].

Para um capacitor MOS real, devemos considerar a presença de estados de superfície e cargas no óxido conforme discutidos anteriormente. Para fins de simplificação, nomearemos todas as cargas presentes no óxido de cargas efetivas ($Q_{eff} = Q_f + Q_m + Q_{ot}$) e substituiremos na equação (4.6):

$$V_{FB} = \varphi_{ms} - \frac{Q_{eff}}{C_i}. \quad (4.7)$$

Da equação (4.7), concluímos que cargas efetivas negativas deslocam as curvas C - V de um capacitor ideal para direita e cargas positivas para a esquerda (veja figura 26).

Figura 26 - Comparação das curvas C - V de um capacitor MOS real com um capacitor MOS ideal, considerando somente o efeito das cargas efetivas.



Fonte: Referência [15].

Finalmente, podemos redefinir a equação (3.15) para a tensão limiar V_T de capacitor real como segue:

$$V_T = V_{FB} + 2 \varphi_F + (4 \epsilon_{ox} q N_A |\varphi_F|)^{0.5} . \quad (4.8)$$

5. Resultados e discussões

Os filmes depositados por ALD (TiO_2 , HfO_2 e Al_2O_3) foram caracterizados fisicamente com o auxílio das técnicas de reflectometria de raios X e elipsometria espectral, descritas no capítulo 4, e o filme SiO_2 , crescido por oxidação térmica, somente por reflectometria de luz visível com comprimento de onda variável.

Já a caracterização elétrica das estruturas dos capacitores MOS construídos foram feitas através das curvas I - V e C - V, ambas descritas no capítulo 4.

A seguir, realiza-se a comparação dos parâmetros obtidos para cada capacitor MOS fabricado, a fim de analisar qual capacitor otimiza melhor o desempenho do transistor MOS correspondente.

5.1. Caracterização física dos capacitores MOS

5.1.1. Reflectometria de RX

As curvas de refletividades resultantes dessa técnica para os dielétricos depositados por ALD são apresentados nas figuras 27, 28 e 29. Todas as medidas foram realizadas na máquina Bruker AXS Gmb, cujos gráficos foram feitos pelo software DIFFRACplus LEPTOS 7, em que as curvas chamadas Sim Curve são as curvas simuladas e as Raw curve são as obtidas diretamente pela técnica de reflectometria de Raios X. Os parâmetros utilizados pelo software para análise de cada amostra são exibidos na tabela 1 e as grandezas físicas calculadas por esta técnica são apresentadas para cada amostra nas tabelas 2-4.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados pelo software DIFFRACplus LEPTOS 7 na análise dos dielétricos, cujo passo angular de $0,01^\circ$ e $\lambda = 0,154$ nm foram iguais para todas as amostras.

Amostra com respectivos dielétrico high-k	Varição do ângulo de incidência ($^\circ$)	Região de ajuste ($^\circ$)
TiO ₂	0,20 - 4,05	0,63 - 2,79
HfO ₂	0,20 - 5,00	0,96 - 4,56
Al ₂ O ₃	0,20 - 5,01	0,96 - 4,93

Tabela 2 - Amostra com dielétrico high-k TiO₂

Amostra 1	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade (g/cm ³)
TiO ₂	26,5 ± 0,26	2,40	4,25
SiO ₂	1,0	0,51	2,65
Si	-	0	2,33

Figura 27 - Curva de refletividade para amostra 1

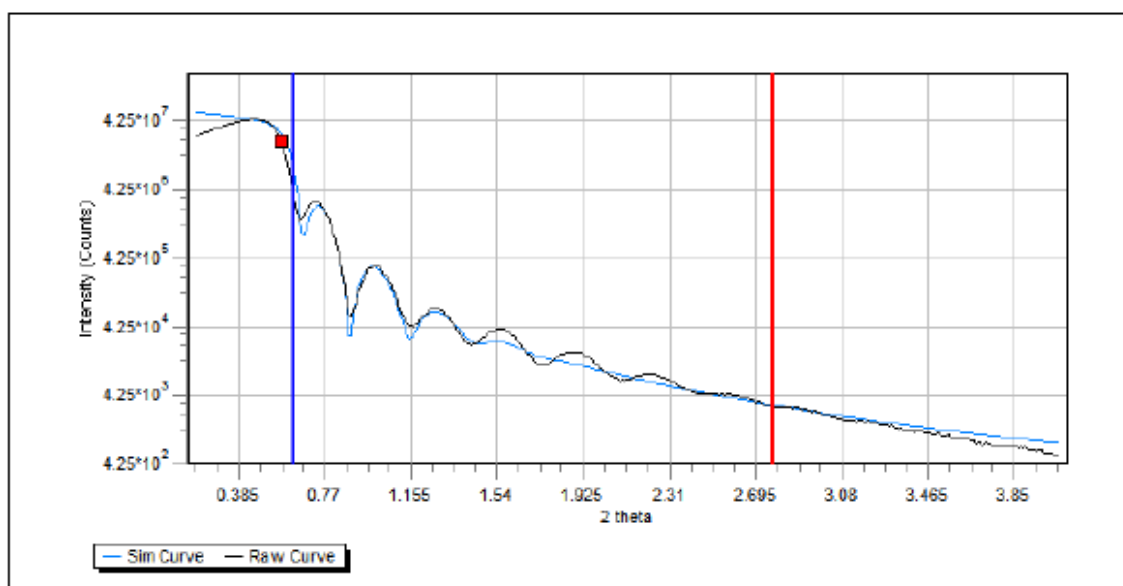


Tabela 3 - Amostra com dielétrico high-k HfO₂

Amostra 2	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade (g/cm ³)
HfO ₂	17,5 ± 0,18	0,53	9,70
SiO ₂	2,5	0,33	2,65
Si	-	0,47	2,33

Figura 28 - Curva de refletividade para amostra 2.

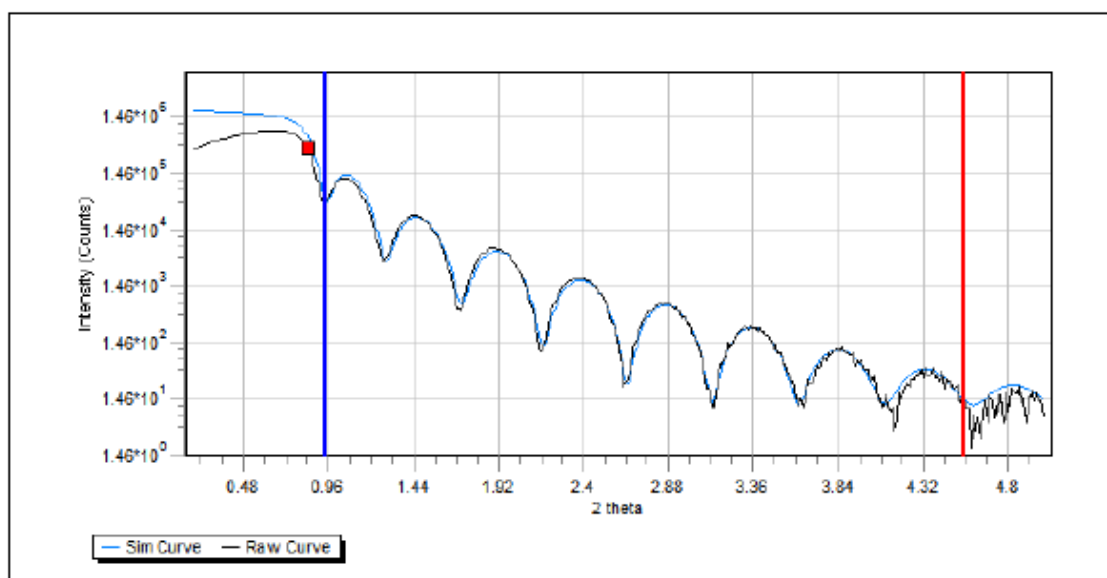
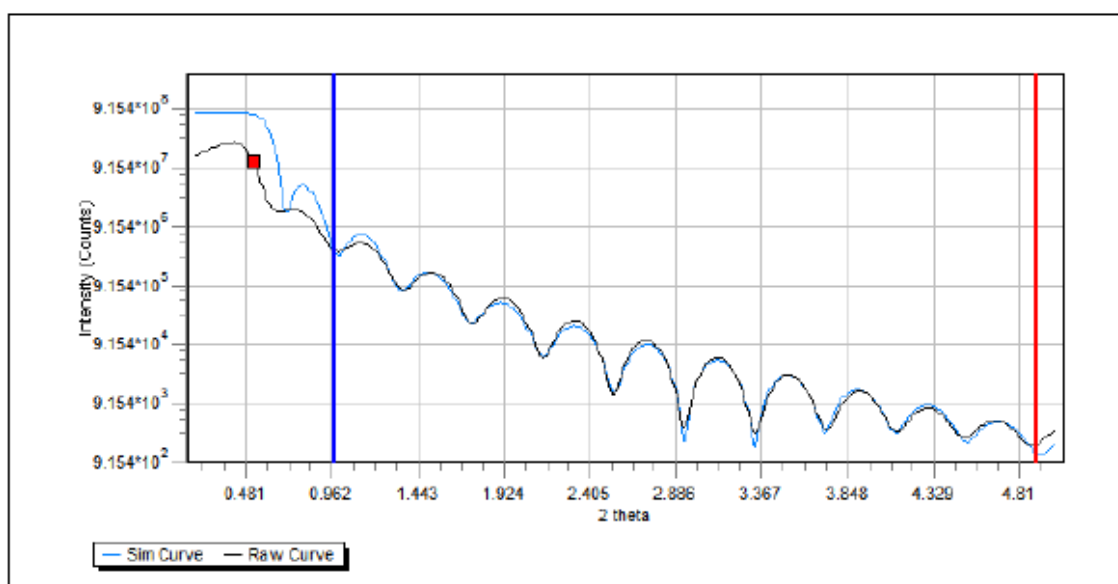


Tabela 4 - Amostra com dielétrico high-k Al_2O_3

Amostra 3	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade (g/cm^3)
Al_2O_3	$21,6 \pm 0,22$	0,70	3,98
SiO_2	2,5	0,32	2,65
Si	-	0,17	2,33

Figura 29 - Curva de refletividade para amostra 3.



5.1.2. Elipsometria espectral

As medidas de elipsometria foram realizadas em um ângulo de incidência de $75,11^\circ$ e na faixa de $0,35 - 0,70 \mu\text{m}$ de comprimento de onda. O equipamento para elipsometria foi o elipsômetro espectral SOPRA GES-5E, que é basicamente uma plataforma óptica em que se realizam medidas de elipsometria e de intensidade de luz refletida. Para obtenção $N(\lambda)$ (índice de reflexão) e espessura dos filmes finos, primeiramente, foi medido as grandezas físicas para o substrato de Si (bulk), e, posteriormente, para as amostras 1, 2 e 3, todas através do software de análise e modelagem do próprio elipsômetro chamado WinElli II.

A tabela 5 mostra as grandezas físicas medidas por elipsometria espectral e a tabela 6 faz a comparação entre os valores de espessura medida por elipsometria espectral e reflectometria de Raios X.

Tabela 5 - Valores dos dielétricos, depositados por ALD, medidos por elipsometria espectral.

Dielétrico depositado por ALD	Espessura (nm)	$N(\lambda=0,35 \mu\text{m})$	$N(\lambda=0,55 \mu\text{m})$	$N(\lambda=0,70 \mu\text{m})$
TiO ₂	$24,9 \pm 0,12$	3,199	2,500	2,526
HfO ₂	$17,2 \pm 0,05$	2,172	2,028	2,042
Al ₂ O ₃	$20,9 \pm 0,08$	1,646	1,610	1,612

Tabela 6 - Comparação valores de espessura medida por elipsometria espectral e reflectometria de Raios X.

Dielétrico depositado por ALD	Elipsometria	Refletividade de RX
TiO ₂	$(24,9 \pm 0,12)$ nm	$(26,5 \pm 0,26)$ nm
HfO ₂	$(17,2 \pm 0,05)$ nm	$(17,5 \pm 0,18)$ nm
Al ₂ O ₃	$(20,9 \pm 0,08)$ nm	$(21,6 \pm 0,22)$ nm

A pequena diferença medida entre os valores de espessura por elipsometria espectral e reflectometria de Raios X é devido ao fato que essas técnicas se basearem em princípios diferentes. As medidas de XRR são mais sensíveis à diferença de densidade eletrônica entre o substrato, camada de interface (veja figura 22 para definição) e filme. No entanto, as medidas de

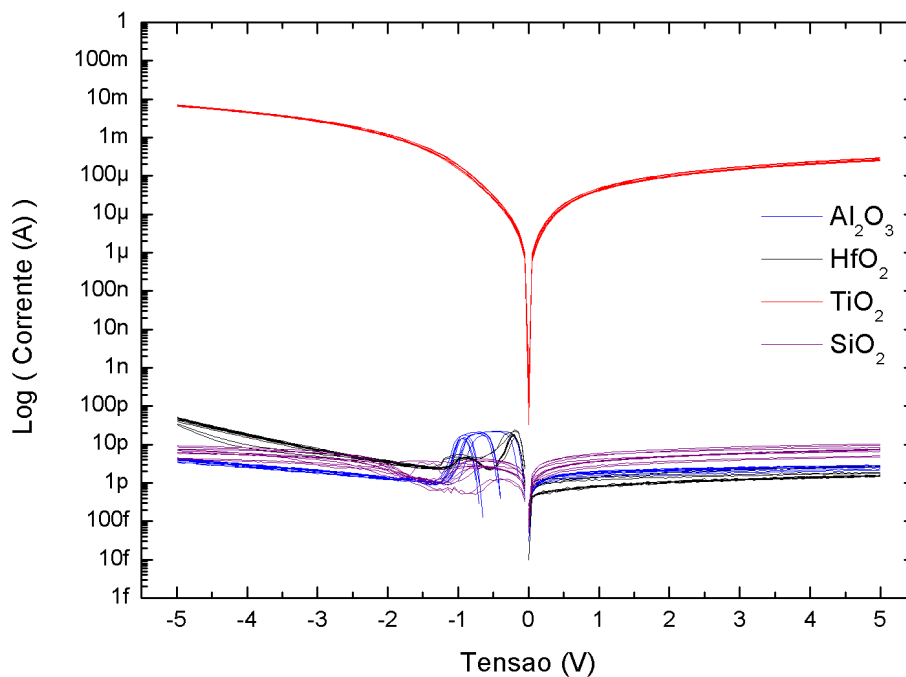
elipsometria espectral dependem da relação entre as constantes ópticas do filme, substrato e camada de interface [26].

5.2. Caracterização elétrica dos capacitores MOS

5.2.1. Técnica I - V

As curvas I - V resultantes dessa técnica, para os tipos de capacitores MOS construídos e estudados neste trabalho, são apresentadas na figura 30. Todas as análises foram feitas pela máquina HP4155A (com a configuração de medição apresentada na figura 21) e os gráficos controlados por software via interface GPIB. Foram realizadas 15 medidas, sendo selecionadas as 10 melhores curvas estatisticamente para cada tipo de capacitor, tendo como objetivo obtermos uma estatística suficiente de dados para que as grandezas físicas resultantes sejam confiáveis. Em todas as medidas, usou-se como passo de diferença de potencial 50 mV (dv) e variável de tempo de medida de 16,6 ms (dt).

Figura 30 - Curvas I - V dos capacitores MOS com dielétricos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e HfO_2 .



A partir da figura 30, podemos calcular grandezas físicas, tais como resistividade e corrente de fuga nos capacitores MOS (veja tabela 7). Foi verificado que no capacitor MOS com dielétrico de TiO_2 , a corrente de fuga é da ordem “mA”, o qual corresponde a 9 ordens de grandeza em comparação às dos capacitores com dielétricos de HfO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 , que apresentam ordem de corrente de fuga de “pA”. Além disso, realizamos adicionalmente 15 medidas de curvas I - V para obtermos a tensão e o campo elétrico de ruptura dielétrica dos capacitores MOS com dielétrico Al_2O_3 , HfO_2 e SiO_2 (figura 31).

As medidas de tensão de ruptura para os dielétricos de Al_2O_3 , HfO_2 e SiO_2 foram feitas usando passo de diferença de potencial de 100mV. Todas as medidas foram com limitação de corrente de 10 μA , em que, para fins de melhor visualização, é apresentado o correspondente histograma das tensões de ruptura dos capacitores high-k (figura 32 e 33), com os respectivos valores médios de tensão e campo elétrico de ruptura apresentados na tabela 7.

Para medir a rigidez dielétrica dos óxidos, polariza-se o capacitor MOS na região de acumulação através de uma tensão V_G variável até que se verifique um aumento abrupto na passagem de corrente elétrica pelo dispositivo. Quando isso ocorre, a tensão correspondente é a tensão de ruptura (V_p). A partir dessa tensão V_p , podemos calcular a tensão de ruptura do óxido (V_{pox}) pela seguinte equação:

$$V_{\text{pox}} = V_p + \varphi_{\text{ms}}. \quad [28] \quad (5.1)$$

Onde:

V_p = tensão de porta em que ocorre a ruptura;

φ_{ms} = é a diferença de função trabalho entre o metal do gate (Al) e o semicondutor (Si).

Pode-se demonstrar que $\varphi_{\text{ms}} \approx -0,59 \text{ V}$ para os óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 e HfO_2 por meio das equações (3.1) e (3.4) . Com isso, da equação (5.1), com uma boa aproximação, temos $V_{\text{pox}} = V_p$.

A tensão de ruptura para o TiO_2 não foi possível de ser medida, visto que resultaria em uma corrente superior a 100 mA, o qual é o limite de corrente utilizado no equipamento de medida sem que este seja danificado.

Os valores de resistividade de cada dielétrico foram obtidos através da equação de resistência elétrica:

$$R = \rho \frac{L}{A}, \quad (5.2)$$

em que ρ é a resistividade elétrica, A é a área do capacitor e L corresponde à espessura do dielétrico.

Já os valores de campo elétrico de ruptura dielétrica foram calculados por meio da tensão de ruptura e a equação (5.1):

$$E_{\text{ruptura}} = \frac{V_p}{t_{\text{ox}}}, \quad (5.3)$$

em que t_{ox} é a espessura dos dielétricos caracterizados (tabela 6).

Figura 31 - Curvas I - V, em que se verifica a tensão de ruptura do correspondente dielétrico.

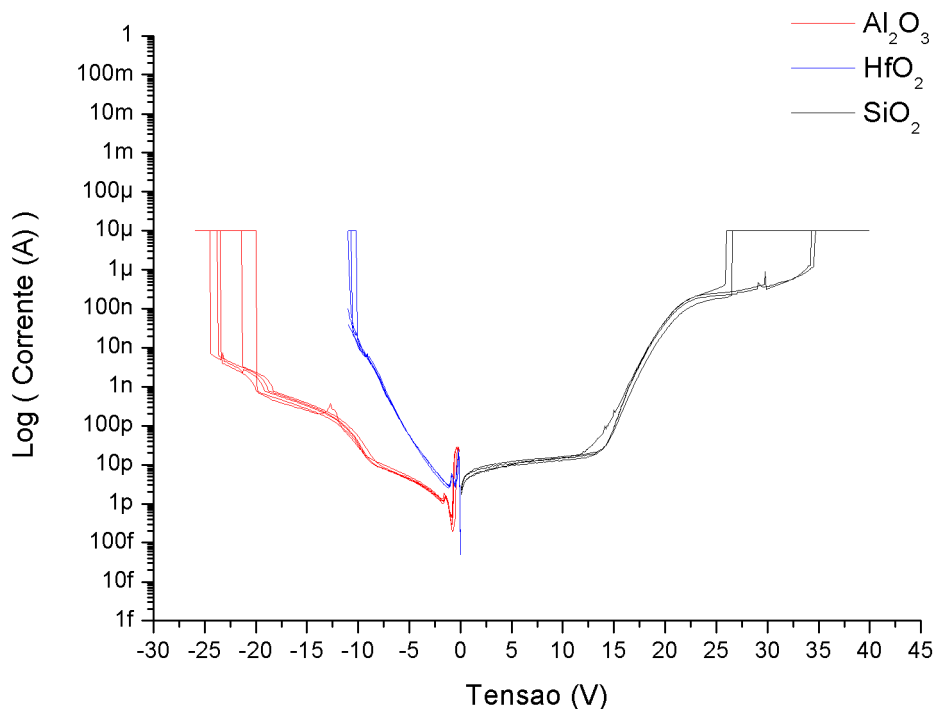


Figura 32 - Histograma das tensões de ruptura para Al_2O_3 .

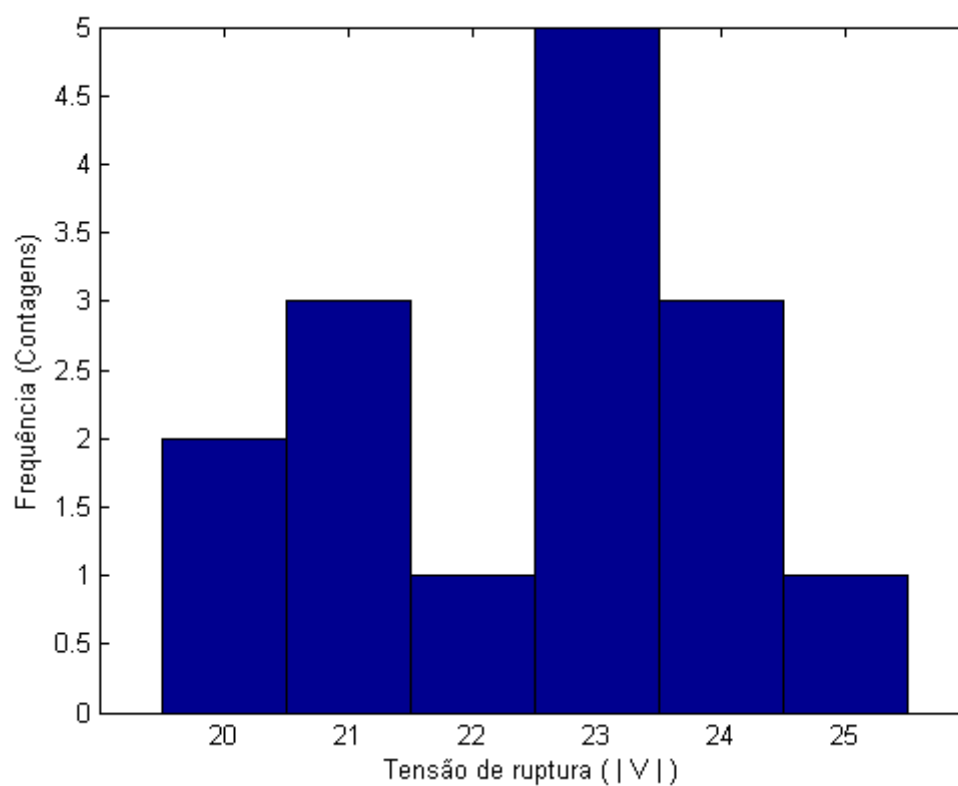


Figura 33 – Histograma das tensões de ruptura de HfO_2 .

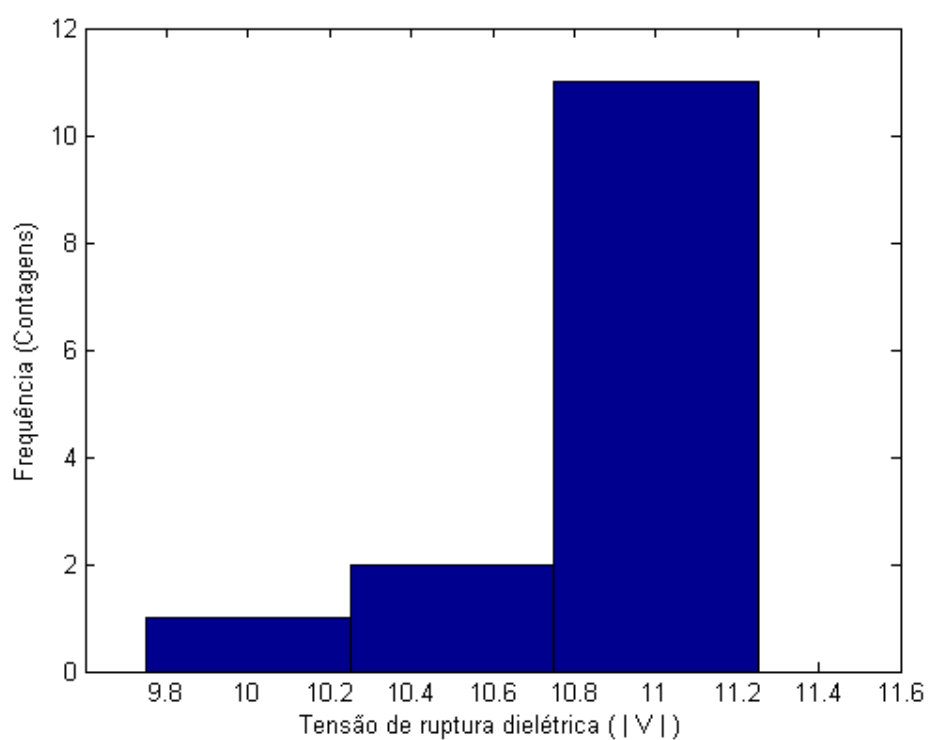


Tabela 7 – Grandezas físicas obtidas por meio das curvas I - V.

Dielétrico depositado	Área do capacitor (cm ²)	Corrente de fuga (A)	Resistividade (Ω cm)	Tensão de ruptura dielétrica (V)	Campo elétrico de ruptura (MV/cm)
HfO ₂	3,14*10 ⁻⁴	50 p	1,57*10 ¹³	10,86	6,21
Al ₂ O ₃	3,14*10 ⁻⁴	5 p	1,57*10 ¹⁴	22,47	10,40
TiO ₂	3,14*10 ⁻⁴	7 m	1,12*10 ⁵	-	-
SiO ₂	4,00*10 ⁻⁴	10 p	1,00*10 ¹⁴	31,33	15,67

5.2.2. Técnica C - V

As curvas C - V resultantes desta técnica estão ilustradas nas figuras 34 -36. Todas as análises foram feitas pela máquina HP4284A, em que foram realizadas 15 medidas C - V (selecionando as 10 melhores medidas) para frequências de 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para os capacitores high-k caracterizados neste trabalho. Posteriormente, curvas de histerese foram medidas, para cada tipo de capacitor MOS high-k e SiO₂. Em todas as medidas usou-se como rampa de diferença de potencial no dispositivo 100 mV, com tensão variando no gate de -5 V a -3 V e variável de tempo de medida de 16,6 ms (dt).

5.2.2.1 Dependência das curvas C - V com a frequência do campo aplicado

As figuras 34 e 35 ilustram que a capacitância do capacitor MOS é independente da frequência do campo aplicado. Isso pode ser explicado pelo fato de que na região de frequência trabalhada (10 kHz, 100 kHz e 1 MHz), a constante dielétrica é constante, portanto, a capacitância associada ao óxido é independente da frequência do campo aplicado. Dessa forma, o comportamento da capacitância do capacitor MOS é exatamente o demonstrado na figura 14 e explicado no capítulo 3.

Contudo, a explicação precedente não se ratifica para a figura 36, cujo comportamento é diferente pelo fato de a condição do modelo de circuito de medida utilizado não ser mais válido, conforme demonstrado a seguir.

Figura 34 - Curvas C - V para Al_2O_3 .

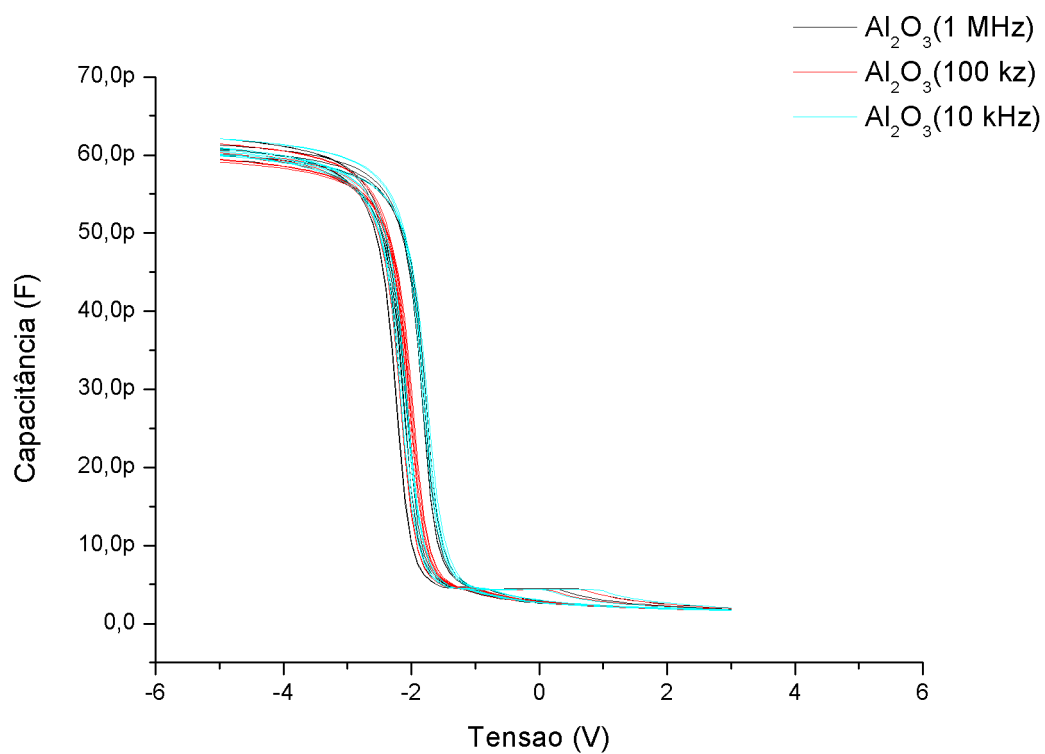


Figura 35 – Curvas C - V para HfO_2 .

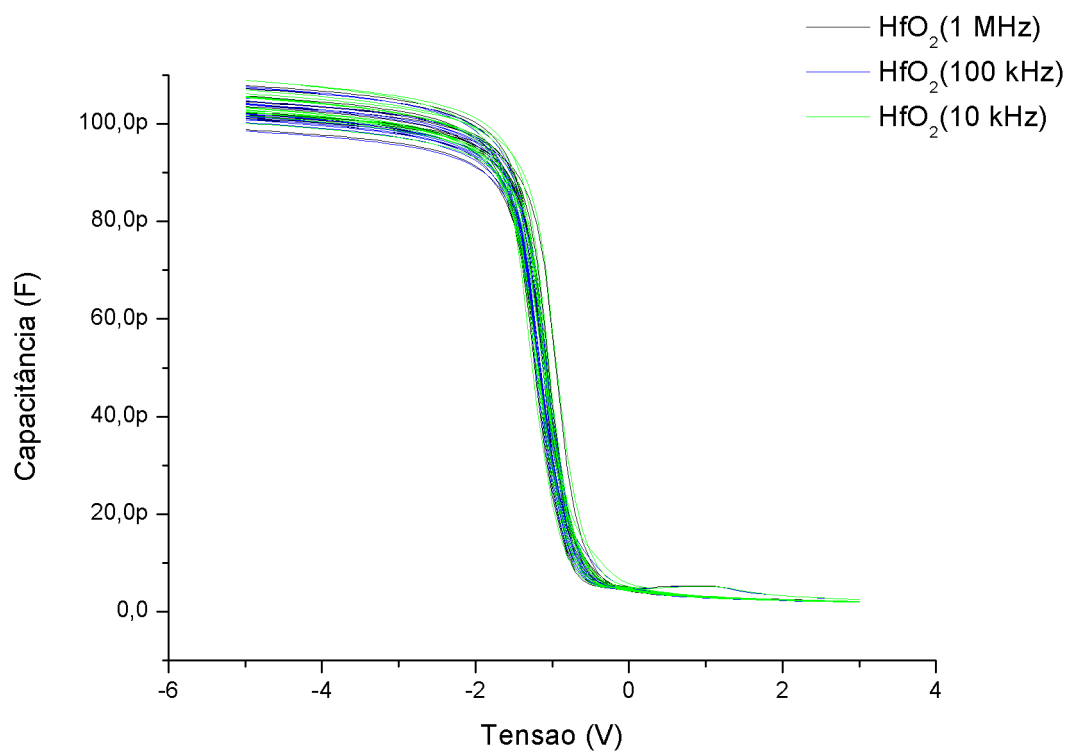
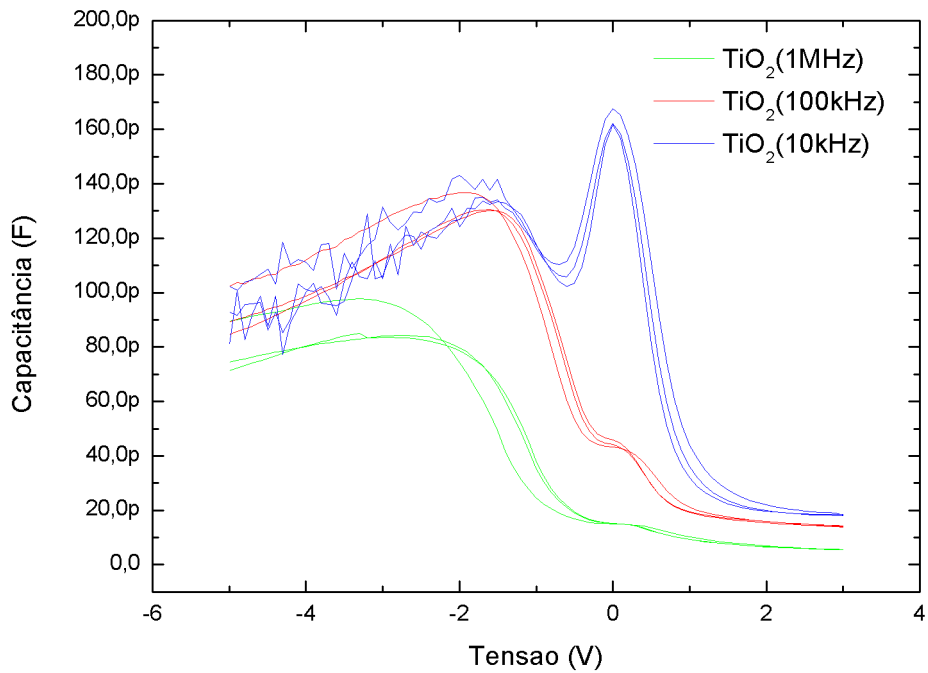


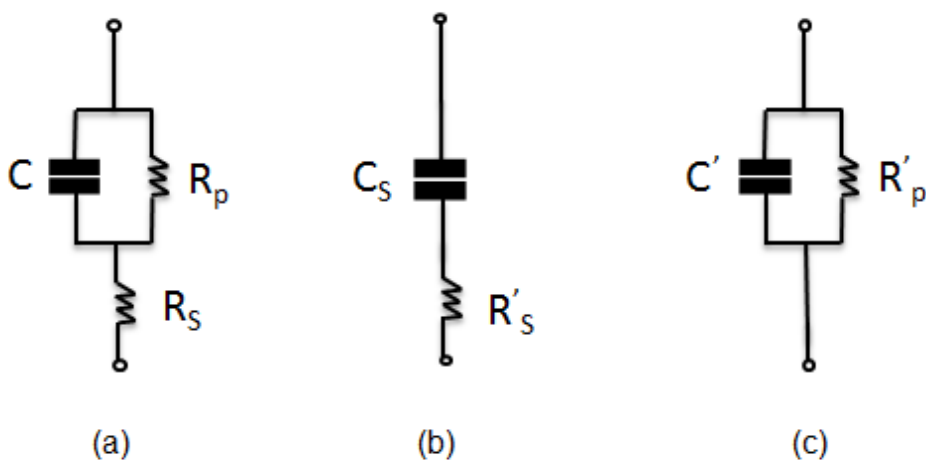
Figura 36 - Curvas C - V para TiO_2 .



5.2.3. Modelo de Circuito de medida

Há três tipos de modelos de circuito de medida de capacitância para um capacitor MOS, conforme mostrados na figura 37.

Figura 37 - Modelos de circuito de medida



Fonte: Referência [29].

Na figura, R_p representa a resistência efetiva do dispositivo devido à corrente de fuga através do óxido e R_s representa a resistência em série do substrato e do gate.

Os circuitos (b) e (c) na figura 37 são casos particulares do circuito (a). O circuito (b) é utilizado para espessuras de óxido maior que 3 nm, em que a corrente de fuga é pequena e o dispositivo é dominado pela resistência em série. Por outro lado, o circuito em (c) é usado para espessuras de óxidos muito pequenas, no qual a corrente de fuga é grande e, portanto, a resistência em série é desprezada [29].

Neste trabalho, a máquina HP4284A, em que foram confeccionadas as medidas das curvas C - V para todas as amostras, utiliza o modelo de medida da figura 37 - b. Para que as medidas experimentais extraídas a partir deste modelo sejam confiáveis, precisa-se que a seguinte condição seja satisfeita:

$$X_c \ll R_p. \quad (5.6)$$

Em que X_c é a reatância capacitiva expressa matematicamente [30] por:

$$X_c = \frac{1}{\omega C}. \quad (5.7)$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência angular do sinal AC aplicado junto com o sinal DC sobre o gate e C é o valor da capacitância na região de acumulação do capacitor MOS.

Aplicando a condição da equação (5.6) aos capacitores MOS high-k (veja tabela 8), concluímos que essa condição é satisfeita para os capacitores MOS com dielétricos de porta de Al_2O_3 e HfO_2 e, portanto, as grandezas físicas que podemos obter das curvas C - V apresentadas nas figuras 34 e 35 são confiáveis. No entanto, para o capacitor MOS com dielétrico de porta de TiO_2 , a condição não foi satisfeita, logo, as grandezas físicas correspondentes calculadas através das curvas C - V para este capacitor (figura 36) não são confiáveis.

Tabela 8 - Valores de reatância capacitiva e resistência de fuga para os capacitores MOS high-k fabricados neste trabalho.

Dielétrico	$X_C (\Omega)$	$R_p(\Omega)$	$X_C \ll R_p$
Al_2O_3	$2,65 \cdot 10^5$	$8,33 \cdot 10^{10}$	Satisfeita
HfO_2	$1,59 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^{10}$	Satisfeita
TiO_2	$1,99 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	Não satisfeita

Para os resultados apresentados na tabela 8, utilizou-se $f = 1$ MHz para o cálculo X_C do capacitor MOS com Al_2O_3 e HfO_2 e $f=10$ kHz para TiO_2 . No entanto, a conclusão de confiabilidade dos dados experimentais permanece a mesma para as outras frequências de medidas usadas.

5.2.4. Grandezas físicas obtidas das curvas C - V

A partir das curvas C - V dos capacitores MOS com dielétricos de Al_2O_3 e HfO_2 (figuras 34 e 35), torna-se possível determinar certas propriedades dos respectivos capacitores MOS. O valor de V_T é determinado através da voltagem V_G em que a capacitância atinge, primeiramente, o seu valor mínimo. Pelo valor da capacitância do óxido na região de acumulação de funcionamento do capacitor MOS, a espessura do óxido de SiO_2 equivalente é determinada (EOT). A concentração de portadores (N_A) é calculada por interação entre as equações (3.4) e (13.13-b). Dessas equações obtém-se também o valor de φ_F . Após substituindo os valores de V_T , N_A e φ_F na equação (4.8), isolando V_{FB} , e o substituindo na equação (4.7), calculamos Q_{eff} .

Todas as grandezas físicas mencionadas estão mostradas nas tabelas 9 - 14, menos para o TiO_2 , devido aos valores medidos não serem confiáveis nas medidas elétricas C - V, conforme explicado anteriormente.

Tabela 9 – Amostras de Al₂O₃ com 1 MHz de tensão AC sobre o gate do capacitor MOS.

Amostras Al ₂ O ₃ (1 MHz)	Concentração de portadores (cm ⁻³)	Tensão de limiar Vt (V)	Espessura de SiO ₂ equivalente (EOT) (Å)	Capacitância do óxido Cox (F)	Carga efetiva no óxido Qeff (cm ⁻²)
1	1,9E+14	-1,41	176	61,51 p	1,4E+12
2	1,9E+14	-1,43	178	60,88 p	1,5E+12
3	1,8E+14	-1,42	178	60,76 p	1,4E+12
4	2,0E+14	-1,02	177	61,24 p	9,6E+11
5	1,9E+14	-1,36	175	62,04 p	1,4E+12
6	2,0E+14	-1,02	179	60,57 p	9,6E+11
7	2,7E+14	-1,28	182	59,42 p	1,3E+12
8	2,4E+14	-0,96	181	59,98 p	8,8E+11
9	2,0E+14	-1,31	181	59,91 p	1,3E+12
10	2,0E+14	-0,99	181	59,97 p	9,1E+11
Média	2,1E+14	-1,22	179	60,63 p	1,2E+12

Tabela 10 - Amostras de Al₂O₃ com 100 kHz de tensão AC sobre o gate do capacitor MOS.

Amostras Al ₂ O ₃ (100 kHz)	Concentração de portadores (cm ⁻³)	Tensão de limiar Vt (V)	Espessura de SiO ₂ equivalente (EOT) (Å)	Capacitância do óxido Cox (F)	Carga efetiva no óxido Qeff (cm ⁻²)
1	1,9E+14	-1,45	179	60,74 p	1,5E+12
2	1,9E+14	-1,36	180	60,23 p	1,4E+12
3	1,8E+14	-1,35	181	60,07 p	1,3E+12
4	1,9E+14	-1,24	179	60,41 p	1,2E+12
5	1,9E+14	-1,24	177	61,36 p	1,2E+12
6	1,9E+14	-1,25	181	59,86 p	1,2E+12
7	2,6E+14	-1,17	184	59,05 p	1,1E+12
8	2,2E+14	-1,17	183	59,40 p	1,1E+12
9	2,0E+14	-1,19	183	59,37 p	1,1E+12
10	1,9E+14	-1,21	183	59,33 p	1,2E+12
Média	2,00E+14	-1,26	181	59,98 p	1,23E+12

Tabela 11 – Amostras de Al₂O₃ com 10 kHz de tensão AC sobre o gate do capacitor MOS.

Amostras Al ₂ O ₃ (10 kHz)	Concentração de portadores (cm ³)	Tensão de limiar V _t (V)	Espessura de SiO ₂ equivalente (EOT) (Å)	Capacitância do óxido Cox (F)	Carga efetiva no óxido Q _{eff} (cm ⁻²)
1	1,9E+14	-1,24	178	60,83 p	1,2E+12
2	1,8E+14	-1,47	177	61,27 p	1,5E+12
3	1,9E+14	-1,23	179	60,66 p	1,2E+12
4	1,8E+14	-1,31	178	60,87 p	1,3E+12
5	2,0E+14	-0,98	175	62,04 p	9,3E+11
6	1,9E+14	-1,32	179	60,43 p	1,3E+12
7	2,9E+14	-0,92	181	59,84 p	8,5E+11
8	2,2E+14	-1,25	181	60,03 p	1,2E+12
9	2,1E+14	-0,94	180	60,12 p	8,6E+11
10	1,9E+14	-1,28	181	59,91 p	1,3E+12
Média	2,0E+14	-1,19	179	60,60 p	1,16E+12

Tabela 12 – Amostras de HfO₂ com 1 MHz de tensão AC sobre o gate do capacitor MOS.

Amostras HfO ₂ (1 MHz)	Concentração de portadores (cm ⁻³)	Tensão de limiar V _t (V)	Espessura de SiO ₂ equivalente (EOT) (Å)	Capacitância do óxido Cox (F)	Carga efetiva no óxido Q _{eff} (cm ⁻²)
1	3,0E+14	-0,07	107	101,1 p	-3,0E+11
2	3,0E+14	-0,25	103	105,6 p	-5,1E+10
3	3,0E+14	-0,08	106	102,3 p	-2,9E+11
4	2,9E+14	-0,20	110	986,9 p	-3,7E+10
5	3,1E+14	-0,08	104	104,6 p	-3,0E+11
6	4,5E+14	-0,13	107	101,6 p	-1,6E+11
7	2,8E+14	-0,01	106	100,9 p	-4,9E+11
8	2,7E+14	-0,25	107	100,9 p	-5,1E+10
9	2,9E+14	-0,08	106	102,2 p	-3,0E+11
10	3,2E+14	-0,16	104	104,4 p	-1,3E+11
Média	3,1E+14	-0,13	106	191,0 p	-2,1E+11

Tabela 13 – Amostras de HfO₂ com 100 kHz de tensão AC sobre o gate do capacitor MOS.

Amostras HfO ₂ (100 kHz)	Concentração de portadores (cm ⁻³)	Tensão de limiar V _t (V)	Espessura de SiO ₂ equivalente (EOT) (Å)	Capacitância do óxido Cox (F)	Carga efetiva no óxido Q _{eff} (cm ⁻²)
1	3,0E+14	-0,14	108	100,7 p	-1,6E+11
2	2,9E+14	-0,18	103	105,2 p	-8,8E+10
3	2,9E+14	-0,16	106	101,9 p	-1,2E+11
4	2,9E+14	-0,16	110	984,1 p	-1,2E+11
5	3,0E+14	-0,17	104	104,1 p	-1,2E+11
6	4,5E+14	-0,08	107	101,0 p	-2,5E+11
7	2,8E+14	-0,09	107	101,5 p	-2,6E+11
8	2,6E+14	-0,19	108	100,2 p	-7,3E+10
9	2,8E+14	-0,16	107	101,4 p	-1,4E+11
10	3,1E+14	-0,09	104	104,6 p	-2,7E+11
Média	3,0E+14	-0,14	106	101,9 p	-1,6E+11

Tabela 14 - Amostras de HfO₂ com 10 kHz de tensão AC sobre o gate do capacitor MOS.

Amostras HfO ₂ (10 kHz)	Concentração de portadores (cm ⁻³)	Tensão de limiar V _t (V)	Espessura de SiO ₂ equivalente (EOT) (Å)	Capacitância do óxido Cox (F)	Carga efetiva no óxido Q _{eff} (cm ⁻²)
1	2,9E+14	-0,16	106	102,3 p	-1,2E+11
2	3,0E+14	-0,07	102	106,8 p	-3,3E+11
3	2,9E+14	-0,18	105	103,3 p	-8,7E+10
4	2,9E+14	-0,07	108	100,0 p	-3,0E+11
5	2,9E+14	-0,19	103	105,5 p	-7,4E+10
6	4,5E+14	-0,01	106	102,4 p	-4,1E+11
7	2,7E+14	-0,13	106	102,7 p	-2,1E+11
8	2,7E+14	-0,09	107	101,6 p	-2,9E+11
9	2,8E+14	-0,18	106	102,7 p	-1,0E+11
10	3,2E+14	-0,05	102	106,1 p	-5,7E+11
Média	3,0E+14	-0,11	105	103,3 p	-2,5E+11

5.2.5. Cálculo das Constantes dielétricas high-k dos óxidos

Além das grandezas físicas calculadas pelo software, a partir das curvas C - V (figuras 34 - 35) e apresentadas nas tabelas 12 - 17, podemos calcular a constante dielétrica high-k dos óxidos.

Como todas as medidas foram feitas considerando o dielétrico como SiO₂, logo, resulta que a igualdade a seguir é satisfeita:

$$C_{\text{high } k} = \frac{\varepsilon_{\text{high } k} \varepsilon_0 A}{t_{\text{high } k}} = \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2} \varepsilon_0 A}{t_{\text{EOT, SiO}_2}}, \quad (5.8)$$

em que $\varepsilon_{\text{high } k}$ e $\varepsilon_{\text{SiO}_2}$ são as constantes dielétricas dos óxidos high-k e do SiO₂, nesta ordem, A é a área do capacitor MOS e $t_{\text{high } k}$ corresponde à espessura do dielétrico medida pela técnica de refletividade de raios X ou elipsometria espectral (tabela 7) e $t_{\text{EOT, SiO}_2}$ é a espessura do óxido calculada através das curvas C - V (tabelas 9 - 14), respectivamente. Fazendo as devidas simplificações algébricas na igualdade apresentada em (5.8), temos:

$$\varepsilon_{\text{high } k} = \frac{3,9 t_{\text{high } k}}{t_{\text{EOT, SiO}_2}}. \quad (5.9)$$

Em que se substituiu $\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$.

Substituindo em (5.9) os valores encontramos pela técnica de refletividade de raios X (tabela 6) para $t_{\text{high } k}$ e os valores medidos pela técnica de C - V para $t_{\text{EOT, SiO}_2}$, obtemos $\varepsilon_{\text{high } k}$ para os dielétricos Al₂O₃ e HfO₂. Em relação ao TiO₂, não conseguimos determinar a sua constante dielétrica, visto que não foi possível calcular a espessura de SiO₂ equivalente ($t_{\text{EOT, SiO}_2}$) devido ao não cumprimento da condição apresentada em (5.6), conforme explicado anteriormente.

A tabela 15 compara os valores medidos das constantes dielétricas dos capacitores MOS high-k fabricados com os valores presentes na literatura, assim como, os artigos que usaram o mesmo processo de deposição de óxido empregado neste trabalho, ou seja, a técnica de ALD.

Tabela 15 - Comparação dos valores de constantes dielétricas high-k ($\epsilon_{\text{high k}}$).

Dielétricos high-k	$\epsilon_{\text{high k}}$ calculadas	$\epsilon_{\text{high k}}$ presentes na literatura ⁽⁴⁾	$\epsilon_{\text{high k}}$ encontradas em outros artigos que usaram ALD
Al ₂ O ₃	4,69	8 - 9	10,3 ⁽⁵⁾
HfO ₂	6,46	16 - 19	18,7 ⁽⁵⁾
TiO ₂	-	~ 80	40 ⁽⁶⁾

Notas:

(4) Referência [31].

(5) Referência [32].

(6) Referência [33].

A partir da tabela 15, concluímos que os valores calculados utilizando a equação (5.9) são aproximadamente a metade do valor encontrado na literatura, com exceção para o TiO₂, o qual nenhuma informação pode ser obtida com relação a sua constante dielétrica.

Os filmes foram depositados com a mesma técnica utilizada nos artigos (referências [31 - 33]). Logo, essa grande diferença entre os valores de constante dielétrica calculados, comparados aos da literatura, podem ser explicados, não pela técnica utilizada, mas por algum outro fator ainda não compreendido.

5.2.6. Efeito das cargas móveis e armadilhas na interface óxido-semicondutor sobre a capacitância MOS

Há dois tipos de cargas presentes no óxido que podem ter influência sobre a capacitância MOS, que são as cargas aprisionadas na interface óxido-semicondutor (Q_{ot}) e íons móveis (veja seção 4.3.2.1 para as respectivas definições).

Para entendermos e visualizarmos os efeitos práticos que as cargas no óxido têm sobre a capacitância MOS, variou-se a tensão em cada capacitor MOS de -5 V a 5 V e após de 5 V a -5 V, resultando nas figuras 38 - 40.

Através dessas figuras, observamos um efeito de “memória” para os dielétricos high-k Al₂O₃ e HfO₂ nos capacitores MOS caracterizados, ou seja, o fenômeno físico de histerese, o mesmo que ocorre em materiais

ferromagnéticos. As setas nas curvas representam o sentido de variação da tensão.

Desde que os capacitores MOS high-k construídos são de substrato tipo p, as medidas começaram pelo regime de acumulação, aplicando uma tensão negativa no gate. O diagrama de energia na condição de acumulação é mostrado na figura 9. Neste estágio, a direção do campo elétrico (que está no seu maior valor) é no sentido do semiconductor para o metal, de forma que as armadilhas na interface óxido-semiconductor são preenchidas pela captura de lacunas nesta região de acumulação. Isso acarreta uma contribuição positiva para a carga efetiva (equação (4.4)), o qual desloca a curva C - V para esquerda.

Quando a voltagem sobre o gate cresce positivamente, o nível de Fermi se moverá em direção à banda de condução (figura 9) e as armadilhas no óxido começam a serem preenchidas por elétrons. Com isso, a carga nestas armadilhas do óxido se tornam negativas em relação ao estágio de acumulação, o qual causa um deslocamento positivo na voltagem flat - band (equação (4.7)).

A próxima fase é quando a tensão é decrescida. Neste estágio, o nível de Fermi move-se em direção a banda de valência. As armadilhas começam a serem preenchidas por lacunas e há emissão de elétrons reiniciando a condição inicial de medida [34].

Em relação às cargas móveis, devido ao fato de se moverem com a presença do campo elétrico, o seu efeito é oposto ao das armadilhas no óxido, o qual não é verificado nas figuras 39 e 40. Por isso, o fenômeno de histerese ilustrado nestas figuras é consequência das armadilhas no óxido.

Para o dielétrico de SiO₂, a explicação é análoga a dos capacitores MOS high-k, com a diferença que a região de acumulação é para tensão positiva e não negativa, pois o substrato é tipo n. Neste dielétrico não há presença de cargas aprisionadas no óxido, visto que o fenômeno de histerese não foi observado (figura 38).

Figura 38 - Ausência histerese no SiO_2 .

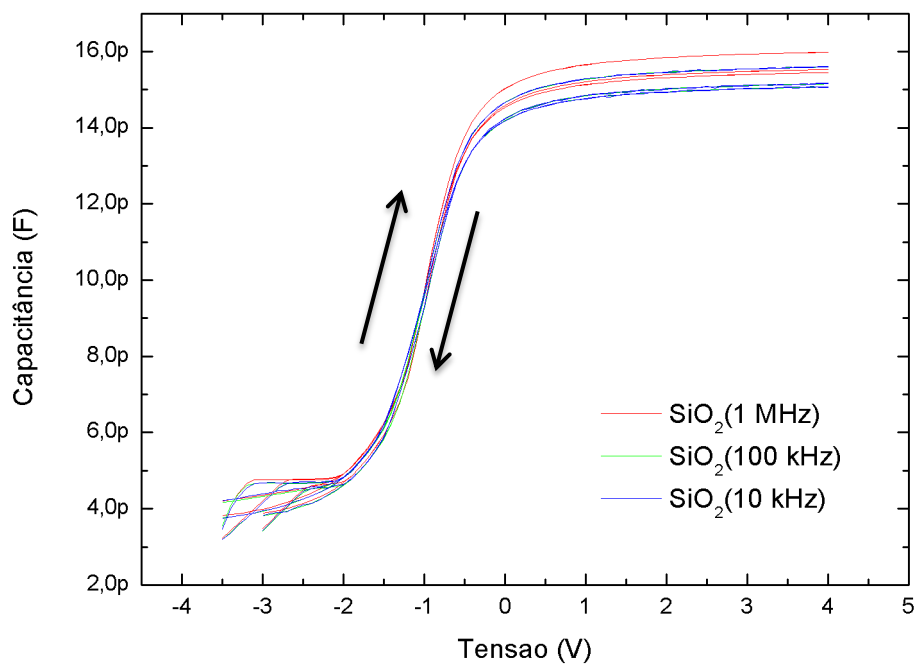


Figura 39 - Histerese no HfO_2 .

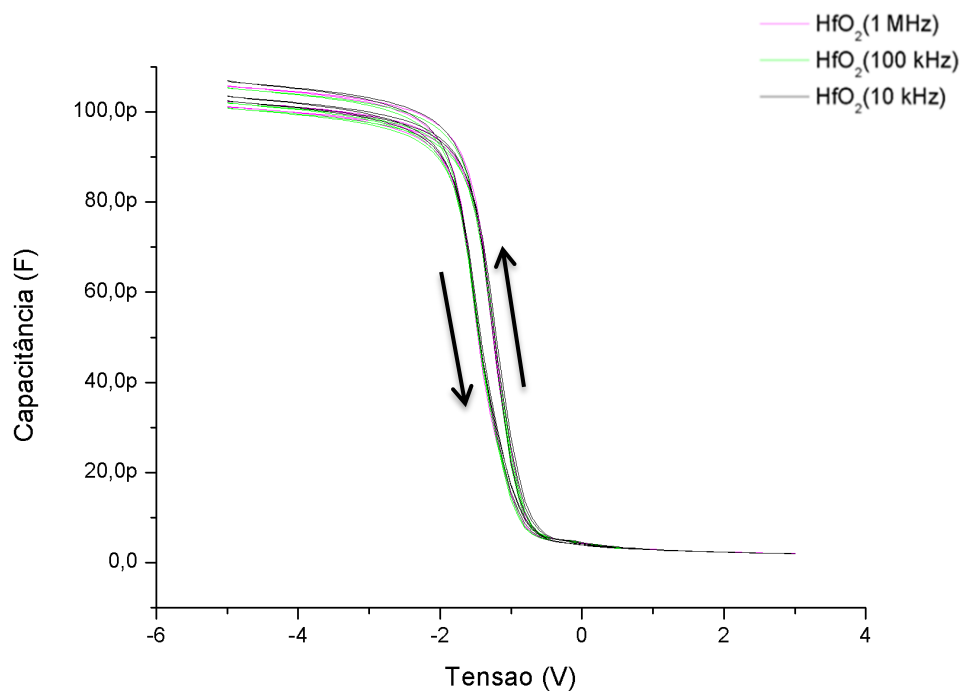
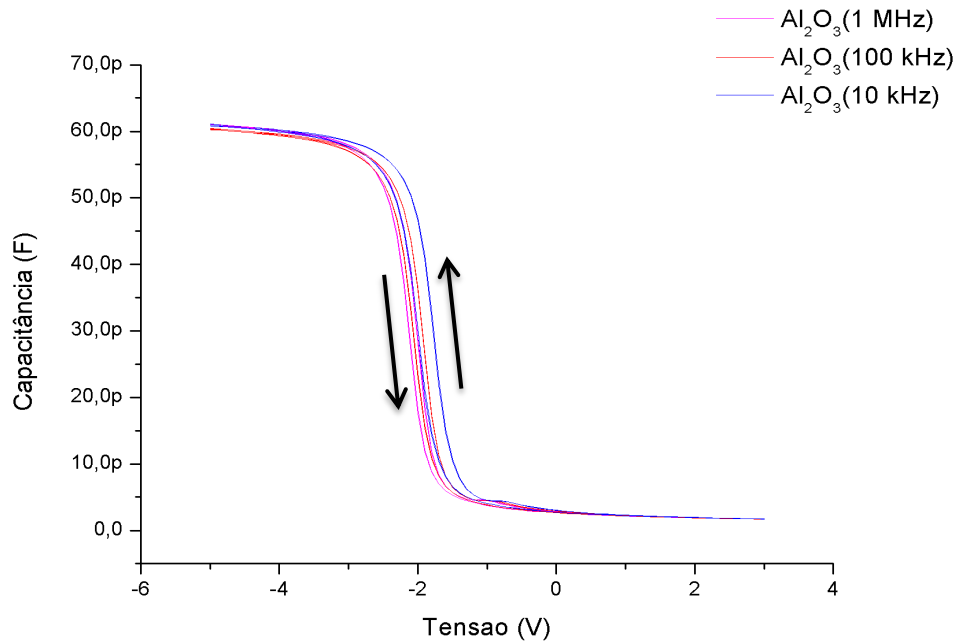


Figura 40 - Histerese no Al₂O₃.



A tabela 16 apresenta os valores estimados para a carga aprisionada no óxido (Q_{ot}) (cm^{-2}) para o HfO₂ e Al₂O₃. O cálculo foi feito através da seguinte equação e usando as medidas C - V:

$$Q_{ot} = \frac{C_{ox}\Delta V}{q}, \quad (5.10)$$

em que ΔV é a largura da voltagem na histerese. Este valor é aproximadamente 0,25 V para ambos dielétricos high-k. Substituindo este valor na equação (5.10), encontramos a densidade de cargas aprisionadas como sendo $Q_{ot} \approx 5,2 * 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ e $Q_{ot} \approx 3,1 * 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente, para HfO₂ e Al₂O₃.

5.3. Comparação entre os capacitores MOS fabricados

A figura 41 mostra uma comparação, através do diagrama de bandas, entre os quatro tipos de capacitores MOS fabricados, em que CB offset e CV

offset correspondem, respectivamente, a diferença entre as bandas de condução do semicondutor e do dielétrico e a diferença entre as bandas de valência do semicondutor e do dielétrico.

De acordo com as propriedades requeridas para isolantes, os dielétricos dos gates de um capacitor MOS devem exibir um offset tanto em sua banda de condução (CB), como de valência (CV), superior a 1 eV para evitar uma condução por emissão schottky de elétrons ou lacunas para as bandas do óxido, e por conseguinte, uma corrente de fuga grande [35]. A tabela 16 mostra CB e CV para os dielétricos high-k HfO₂, Al₂O₃, TiO₂, assim como para SiO₂. Os valores de CB e CV de offset apresentados nesta tabela foram medidos por intermédio do programa band diagram (figura 41). A tabela 17 mostra a comparação das propriedades elétricas medidas entre os quatro tipos de capacitores MOS construídos neste trabalho.

Tabela 16 - Valores CB para os capacitores MOS fabricados.

Dielétrico	ϵ ⁽⁷⁾	Band gap ⁽⁷⁾ (eV)	CB offset (eV)	CV offset (eV)
TiO ₂	80	3,5	1	1,25
Al ₂ O ₃	9	8,8	2,8	4,8
HfO ₂	25	5,8	1,4	3,3
SiO ₂	3,9	9	3,2	4,8

Notas:

(7) Referência [35].

Tabela 17 - Comparação entre as grandezas físicas dos quatro capacitores MOS fabricados.

Grandezas físicas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	HfO ₂	TiO ₂
Cargas aprisionadas (cm ⁻²)	0	3,13*10 ¹¹	5,21*10 ¹¹	-
Corrente de fuga (A)	10 p	5p	50p	7m
Tensão de ruptura dielétrica (V)	31,33	22,47	10,86	-
Campo elétrico de ruptura dielétrica (MV/cm)	15,67	10,40	6,21	-
Constante dielétrica	3,9	4,69	6,46	-
Resistividade (Ω cm)	1,00*10 ¹⁴	1,57*10 ¹⁴	1,57*10 ¹³	1,12*10 ⁵

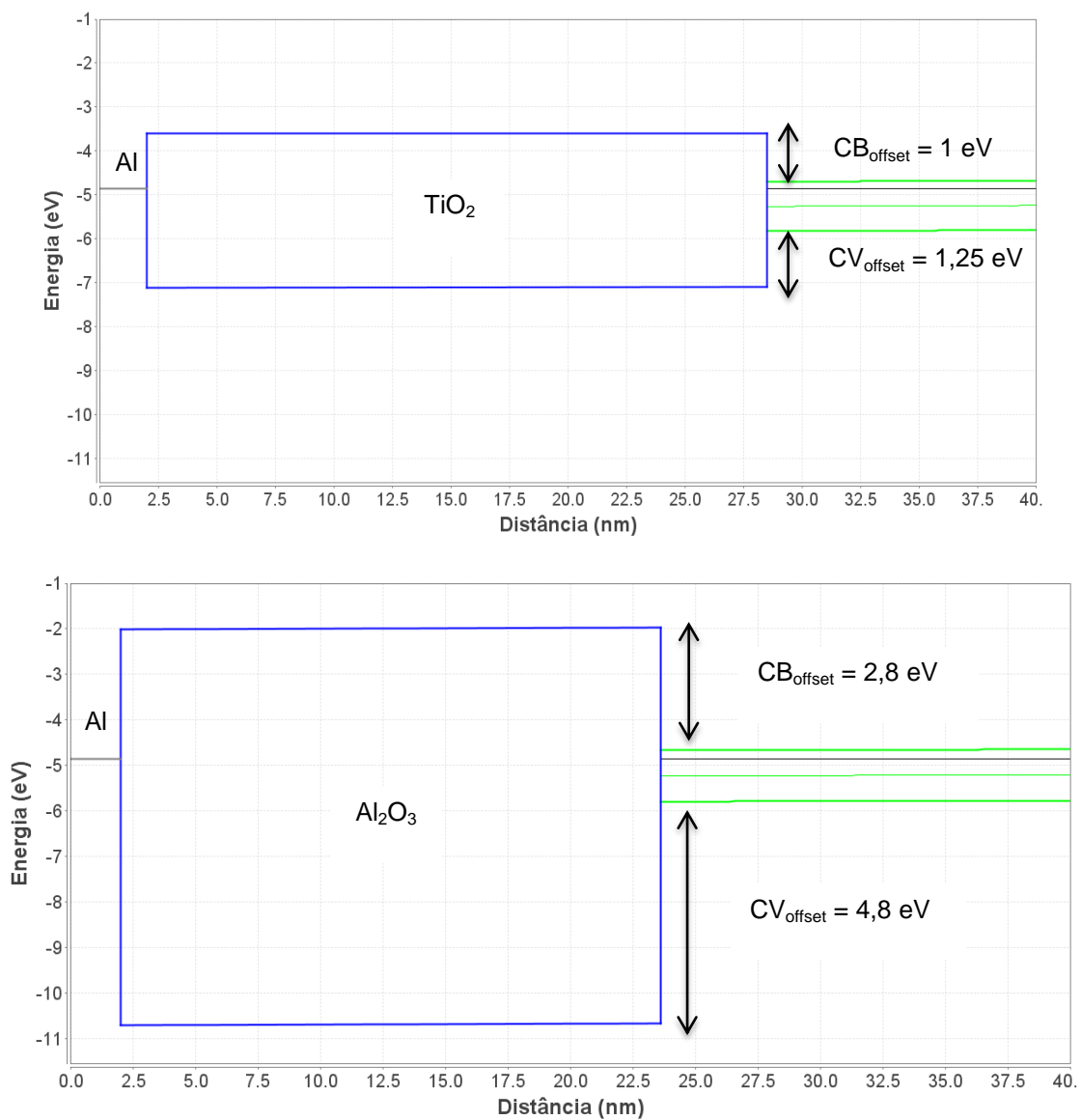
A partir da tabela 17, concluímos que o capacitor MOS com dielétrico de TiO_2 é o que apresenta as piores propriedades elétricas, visto que a sua corrente de fuga é 9 ordens de grandeza maior frente aos outros 3 capacitores MOS construídos. Este comportamento é atribuído pelo fato do offset de sua banda de condução ser 1 eV (figura 41), o que proporciona um efeito significativo de emissão schottky.

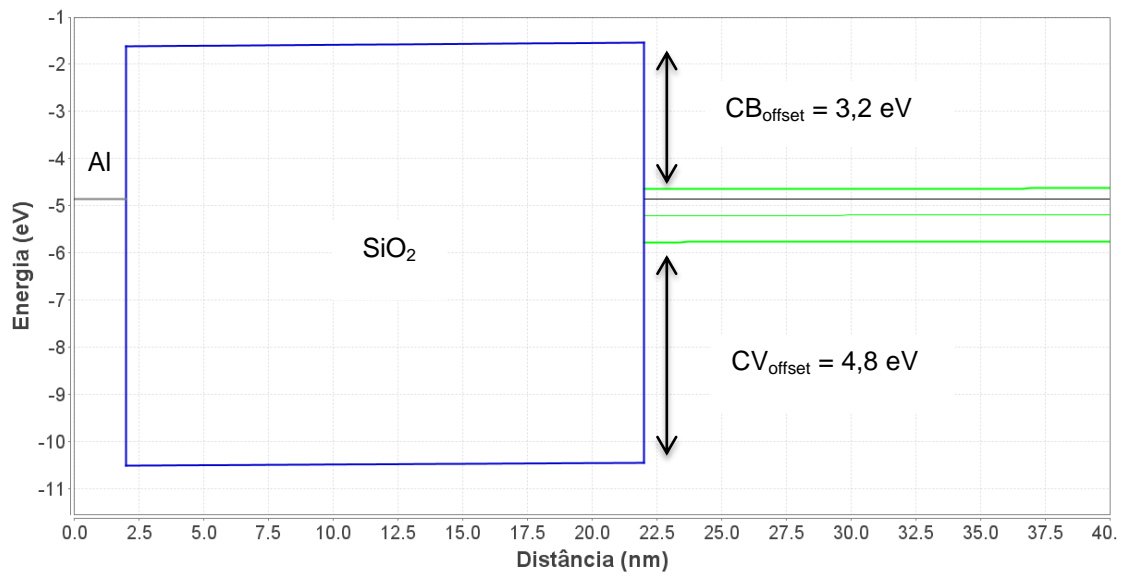
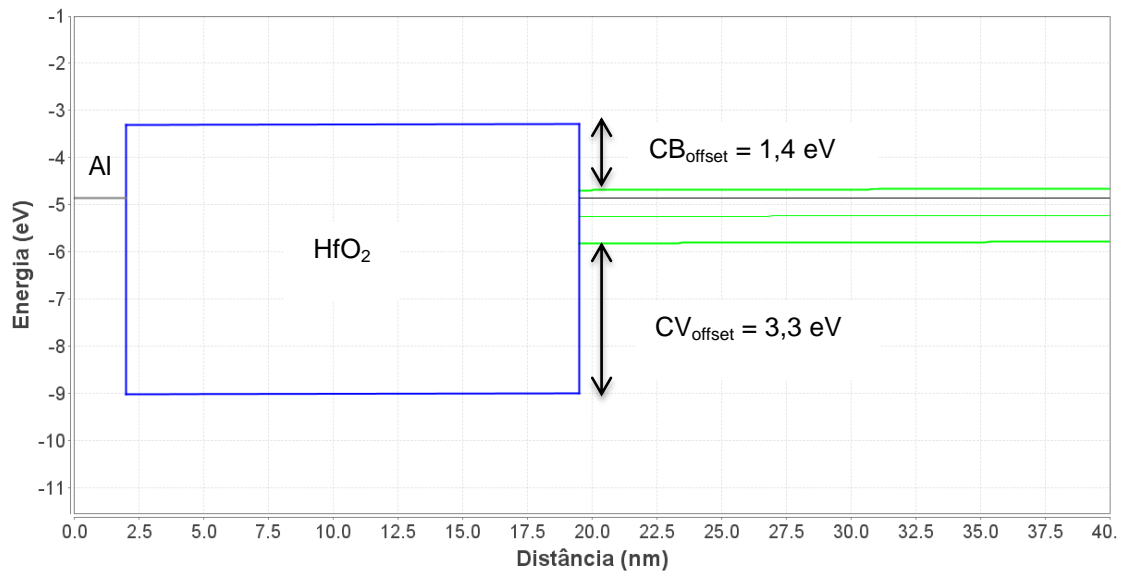
A tabela 17 e figura 30 ilustram que a corrente de fuga para o capacitor MOS com dielétrico Al_2O_3 é menor em relação ao capacitor MOS com HfO_2 . Esta característica pode ser atribuída devido à sua melhor qualidade de interface, visto que Al_2O_3 apresenta menor quantidade de cargas aprisionadas no óxido ($Q_{\text{ot}} \approx 3,13 * 10^{11}$) em relação ao HfO_2 ($Q_{\text{ot}} \approx 5,21 * 10^{11}$), alta estabilidade termodinâmica, robustez [36] e maior offset de banda entre o Al_2O_3 e Si frente HfO_2 e Si (veja tabela 16). Outra propriedade interessante do dielétrico Al_2O_3 é a sua alta estabilidade térmica contra recristalização o que permite o seu uso em elevadas temperaturas, como, por exemplo, na fabricação de dispositivos MOS, característica esta limitada no HfO_2 , cuja estabilidade térmica se encontra na faixa de 400 °C a 500 °C [34].

Já em relação ao SiO_2 , podemos concluir que o Al_2O_3 apresenta grandezas físicas similares a este, como valor de band gap, offset de banda de condução e valência (tabela 16), assim como valores próximos de corrente de fuga (tabela 17 e figura 30). A diferença são suas constantes dielétricas, pois Al_2O_3 é um dielétrico high-k, e como tal, é um potencial substituto de filmes finos de SiO_2 em transistores MOS, por meio da troca destes filmes por camadas mais espessas de Al_2O_3 de mesma capacitância, resultando, com isso, em diminuição da corrente de tunelamento através da porta do capacitor MOS.

Figura 41 – Diagrama de banda para os quatro capacitores MOS fabricados com

$V_G = 0$ V.





6. Conclusões

Neste trabalho foram fabricados 4 tipos de capacitores MOS, os quais foram caracterizados eletricamente. Três destes apresentam dielétricos high-k depositados por ALD e um por oxidação térmica (SiO_2).

Através das técnicas de elipsometria espectral e refletividade de raios X, para os capacitores MOS high-k, e por reflectometria de luz visível com comprimento de onda variável, para SiO_2 , obtemos a espessura para os quatro tipos de capacitores MOS.

As curvas I - V e C - V resultantes da caracterização elétrica mostram que dos quatro tipos de capacitores MOS formados, o TiO_2 é o que apresenta as piores propriedades elétricas devido à sua alta corrente de fuga (tabela 17). Comparando com o HfO_2/Si , o capacitor MOS de Al_2O_3 exibe as melhores propriedades elétricas, apesar de ter constante dielétrica de $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,69$ frente $\epsilon_{\text{HfO}_2} = 6,46$, pois este apresenta menor densidade de cargas aprisionadas (Q_{ot}), portanto, menor corrente de fuga, maior valor de tensão de ruptura dielétrica e campo elétrico de ruptura. Adicionalmente, o Al_2O_3 é estável termicamente contra recristalização, o que permite o seu uso em elevadas temperaturas, propriedade esta não apresentada pelo HfO_2 .

A partir da tabela 17, temos que o Al_2O_3 e SiO_2 apresentam grandezas físicas similares, com exceção do valor de constante dielétrica, o qual é maior para o Al_2O_3 , por ser dielétrico high-k, em relação ao SiO_2 .

Dessa forma, concluímos que, dos 3 capacitores MOS high-k fabricados, o com dielétrico de Al_2O_3 otimiza melhor o desempenho do transistor MOS, sendo o mais viável substituto de filmes finos de SiO_2 .

7. Referências

- [1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/, acessado em 9 de junho de 2016.
- [2] Łukasiak, Lidia; Jakubowski, Andrzej. **History of Semiconductors**. Journal of telecommunications and information technology. Jan. 2010.
- [3] Misra, Durga; Iwai, Hiroshi; Wong, Hei. The Electrochemical Society Interface. **High-k Gate Dielectrics**. Pennington, v.14, n.2, p. 30-34, summer 2005.
- [4] Johnson, Richard W.; Hultqvist, Adam; Bent, Stacey F.. **A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications**. Materialstoday. Dorchester. 5 Nov. 2014. Review. p. 236-246.
- [5] George, Steven M.. **Atomic Layer Deposition: An Overview**. Chemical Reviews.v.110, 12 fev.2010.Review. p.111-131.
- [6] Dingemans,G.; Kessel, W. M. M. **Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells**. Journal of Vacuum Science & Technology A.6 jul. 2012. Review Article.
- [7] Kim, Hyungjun; Lee, Han-Bo-Ram; Maeng, W. J.. **Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices**. International Journal on the Science and Technology of Condensed Matter Films. 27 fev. 2009. Invented Review, v.517, p. 2563-2580.
- [8] Liu, Xinye. et al. **ALD of Hafnium Oxide Thin Films from Tetrakis.ethylmethylamino.hafnium and Ozone**. The Electrochemical Society Interface. V. 152, p.213-219, 2005.
- [9] Zhang, Yucheng. et al. **Growth and characterization of CNT-TiO₂ heterostructures**. Beilstein Journal of Nanotechnology. 2 Jul. 2014. p.946-955.
- [10] Morosano, C.E.Thin **Films by Chemical Vapor Deposition**. Bucharest: Elsevier, 1990.
- [11] Parizotto, Rodrigo. **Os efeitos de fluxos de prótons sobre dispositivos MOS no espaço**. Porto Alegre, 2003. Dissertação (Mestrado em Física) dissertação Rodrigo (Caracterização elétrica e físico-química de estruturas dielétrico/4H-SiC obtidas por oxidação térmica). Coordenadoria de Pós-graduação em física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- [12] Sze, S.M; NG, Kwok k.Modern. **Physics of semiconductor devices**, 3.ed.Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.
- [13] K Kano. **Semiconductor Devices**. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 1998.
- [14] Rezende, Sergio M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**, 3.ed. São Paulo: LF, 2014.
- [15] Palmieri, Rodrigo. **Caracterização elétrica e físico-química de estruturas dielétrico/4H-SiC obtidas por oxidação térmica**. Porto Alegre, 2009. Tese (Doutorado em Física). Coordenadoria de Pós-graduação em física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [16] Albertin, Katia Franklin. **Estudo de camadas dielétricas para aplicação em capacitores MOS**. São Paulo, 2007. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola politécnica da Universidade de São Paulo.
- [17] Callister Jr., William D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**, 2 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [18] Bernal, José Ignacio Marulanda. **Dispositivos de micro-ondas utilizando filmes de alta constante dielétrica**. Rio de Janeiro, 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.
- [19] Jaeger, Richard C.. **Introduction to microelectronic fabrication**. 2.ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 2002.
- [20] Nielsen, Jens Als; McMorrow, Des. **Elements of Modern X-ray Physics**, 2.ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2011.
- [21] Soares, Tatiana Pacheco. **Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si₃N₄**. Caxias do Sul, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Coordenadoria de pesquisa e pós-graduação Stricto Sensu. Universidade de Caxias do Sul.
- [22] PIETSCH, U. et. Al. **High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures**. New York: Springer, 2004.
- [23] Tompkins, Harland; Irene, Eugene A. G.. **Handbook of Ellipsometry**. Springer, 2005.

- [24] <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/77898/000897996.pdf?sequence=1>, acessado em 9 de junho de 2016.
- [25] Soave, Paulo Azevedo. **Estudo de filmes PC/PMMA voltado para aplicações em dispositivos termo-ópticos**. Porto Alegre, 2010. Tese (Doutorado em Microeletrônica). Programa de pós-graduação em Microeletrônica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [26] **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 85th ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2004-2005.
- [27] Kohli, Sandeep. et al. **Comparison of nanometer-thick films by x-ray reflectivity and spectroscopic ellipsometry**. Review of Scientific Instruments. 10 Jan. 2005.V.76, 023906.
- [28] Christiano, Verônica. **Caracterização física e elétrica de filmes dielétricos de Al_2O_3 e $Al_xHf_{1-x}O_y$ para estruturas high-k MOS**. São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola politécnica da Universidade de São Paulo.
- [29] Yang, Kevin J.; Hu, Chenming. **MOS Capacitance Measurements for High-Leakage Thin Dielectrics**. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES. Jul. 1999. V.46.
- [30] Jewett, John W Jr.; Serway, Raymond A.. **Física para cientistas e engenheiros eletricidade e magnetismo**. 8.ed. São Paulo: CENGAGE Learning,2011.
- [31] Biercuk, M. J.; Monsma, D. J.; Marcus, C. M.. **Low-temperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications**. APPLIED PHYSICS LETTERS. 22 Set. 2003.V.83. p.2405-2407.
- [32] Yota, Jiro; Shen, Hong; Ramanathan, Ravi. **Characterization of atomic layer deposition HfO_2 , Al_2O_3 , and plasmaenhanced chemical vapor deposition Si_3N_4 as metal-insulator-metal capacitor dielectric for GaAs HBT technology**. Journal of Vacuum Science & Technology A. 31 Jan/Fev 2013.
- [33] Albertin, K.F; Valle, M.A; Pereyra, I.. **Study Of MOS Capacitors With TiO_2 And SiO_2/TiO_2 Gate Dielectric**. Journal Integrated Circuits and Systems. 2007. p.89-93.

- [34] Heiman, F.P.; Warfield, G.. **The Effects of Oxide Traps on the MOS Capacitance**. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES. Abril. p.167-178.
- [35] Chu, Paul K. **Advances in Solid State Circuit Technologies**. INTECH, 2010.
- [36] Wu, Li-Fan. Et al. **Atomic-layer-deposited Al₂O₃ and HfO₂ on InAlAs: A comparative study of interfacial and electrical characteristics**. Chinese Physics B. 25 Ago. 2016.