

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

Filmes Finos Dielétricos para a Tecnologia do Silício:  
Processamento Térmico e Caracterização\*

***Elisa Brod Oliveira da Rosa***

Tese elaborada sob a orientação da  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Chiarello Stedile e  
apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade Federal do Rio Grande do  
Sul como requisito final à obtenção do  
Grau de Doutora em Ciências

PORTO ALEGRE  
2003

---

\* Trabalho parcialmente financiado por CNPq, CAPES e FAPERGS.

Aos meus pais Zenon e Carmen,  
pessoas que amo

## AGRADECIMENTOS

À Prof.<sup>a</sup> Fernanda Stedile, por ter compartilhado seu conhecimento e experiência durante o meu doutoramento. Ao Prof. Israel Baumvol, pela liderança e pelo apoio. A Prof.<sup>a</sup> Rita de Almeida e ao Prof. Jonder Morais, pelas discussões que tanto contribuíram para meu trabalho. Ao Prof. Fernando Lázaro Freire Jr., do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio, pelo apoio nas análises envolvendo dêuterons. Ao Prof. Ricardo Papaléo, da PUC-RS, pelo auxílio nas análises de microscopia de força atômica.

Ao meu querido Cristiano, pelo companheirismo e auxílio em todos os momentos. Aos colegas de grupo Cláudio Radtke, Rafael Pezzi, Karen Bastos, Leonardo Miotti, Gabriel Soares e Carlos Driemeier pela amizade, pela cooperação e pelas discussões sempre oportunas.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, Paulo Borba, Clodomiro Castello, André do Prado e Ivo Bello e ao Eng. Agostinho Bulla, pela ajuda nas análises com feixes de íons.

Aos funcionários da Biblioteca, em especial à Silvia Rossi e à bibliotecária-chefe Letícia Strehl, e ao Waldomiro Olivo, da Reprografia, pela disponibilidade em me ajudar sempre que precisei.

Aos meus queridos pais, Zenon e Carmen, e aos meus irmãos, Daniel e Otávio, pelo carinho, otimismo e apoio incondicionais.

# SUMÁRIO

<b>Lista de Publicações da Autora.....</b>	<b>v</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>viii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO.....</b>	<b>9</b>
2.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE CAMADA ATÔMICA A PARTIR DE VAPOR (ALD) .....	9
2.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA A PARTIR DE VAPOR EM BAIXA PRESSÃO (LPCVD) .....	11
2.3 DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING REATIVO.....	12
2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS-DEPOSIÇÃO.....	14
<b>3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>16</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO UTILIZANDO FEIXES DE ÍONS .....	16
3.1.1 <i>Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)</i> .....	18
3.1.2 <i>Espalhamento de íons de baixas energias (LEIS)</i> .....	27
3.1.3 <i>Análise com reações nucleares (NRA e NRP)</i> .....	30
3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS-X (XPS) .....	46
3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	51
<b>4 FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....</b>	<b>54</b>
4.1 DIFUSÃO E REAÇÃO DE OXIGÊNIO .....	56
4.1.1 <i>Procedimento experimental</i> .....	56
4.1.2 <i>Resultados e discussão</i> .....	58
4.1.3 <i>Conclusões parciais</i> .....	76
4.2 ESTÁGIOS INICIAIS DE ALD .....	78
4.2.1 <i>Procedimento experimental</i> .....	78
4.2.2 <i>Resultados e discussão</i> .....	80
4.2.3 <i>Conclusões parciais</i> .....	82
<b>5 FILMES DE SILICATO E DE ALUMINATO DE ZIRCÔNIO.....</b>	<b>84</b>
5.1 SILICATO DE ZIRCÔNIO .....	86
5.1.1 <i>Procedimento experimental</i> .....	86
5.1.2 <i>Resultados e discussão</i> .....	87
5.1.3 <i>Conclusões parciais</i> .....	95
5.2 ALUMINATO DE ZIRCÔNIO .....	96
5.2.1 <i>Procedimento experimental</i> .....	96
5.2.2 <i>Resultados e discussão</i> .....	97
5.2.3 <i>Conclusões parciais</i> .....	105
<b>6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>106</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>

## LISTA DE PUBLICAÇÕES DA AUTORA

1. \* FRANK, M.M.; CHABAL, Y.J.; GREEN, M.L.; DELABIE, A.; BRIJS, B.; WILK, G.D.; HO, M.-Y.; ROSA, E.B.O. da; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C. Enhanced initial growth of atomic layer deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 4, p. 740-742, 2003.
2. \* ROSA, E.B.O. da; BAUMVOL, I.J.R.; MORAIS, J.; ALMEIDA, R.M.C. de; PAPAEO, R.M.; STEDILE, F.C. Diffusion reaction of oxygen in aluminum oxide films on Si. *Physical Review B*, v.65, n. 12, p. 121303-1, 2002.
3. \* KRUG, C.; STEDILE, F.C.; RADTKE, C.; ROSA, E.B.O. da; MORAIS, J.; FREIRE JR., F.L.; BAUMVOL, I.J.R. Characterization by ion beams of surfaces and interfaces of alternative materials for future microelectronic devices. *Applied Surface Science*, v. 212/213, p. 556-562, 2003.
4. \* PEZZI, R.P.; KRUG, C.; ROSA, E.B.O. da; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I.J.R. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 190, n. 1/4, p. 510-513, 2002.
5. \* ROSA, E.B.O. da; KRUG, C.; STEDILE, F.C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I.J.R. Narrow nuclear resonance profiling of Al with subnanometric depth resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 190, n. 1/4, p. 538-542, 2002.
6. ROSA, E.B.O. da; KRUG, C.; RADTKE, C.; PEZZI, R.P.; MIOTTI, L.; BRANDÃO, R.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C. Surface and interface investigation in nanometric dielectric films on Si and on SiC. *Surface Review and Letters*, v. 9, n. 1/2, p. 393-400, 2002.
7. ROSA, E.B.O. da; STEDILE, F.C.; MORAIS, J.; PEZZI, R.P.; MIOTTI, L.; PAPAEO, R.M.; BAUMVOL, I.J.R. Diffusion and reaction of oxygen in high-k films on Si. In: *Proceedings of the International Workshop on Device Technology*, 2001, Porto Alegre, Brasil.

8. \* ROSA, E.B.O. da; MORAIS, J.; PEZZI, R.P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I.J.R. Annealing of  $ZrAl_xO_y$  ultrathin films on Si in a vacuum or in  $O_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 12, p. G695-G703, 2001.
9. \* MORAIS, J.; ROSA, E.B.O. da; PEZZI, R.P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I.J.R. Composition, atomic transport and chemical stability of  $ZrAl_xO_y$  ultrathin films deposited on Si(001). *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 13, p. 1998-2000, 2001.
10. ROSA, E.B.O. da; GONÇALVES, S.; ALMEIDA, R.M.C. de; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C. Ion beams as analytical tools in the thermal growth of ultrathin silicon oxide films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 175-177, p. 762-766, 2001.
11. \* KRUG, C.; ROSA, E.B.O. da; ALMEIDA, R.M.C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I.J.R.; SALGADO, T.D.M.; STEDILE, F.C. Reply to Comment on "Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin  $Al_2O_3$  films on Si". *Physical Review Letters*, v. 86, n. 20, p. 4714, 2001.
12. \* MORAIS, J.; ROSA, E.B.O. da; MIOTTI, L.; PEZZI, R.P.; BAUMVOL, I.J.R.; ROTONDARO, A.L.P.; BEVAN, M.J.; COLOMBO, L. Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and  $O_2$  annealing. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 17, p. 2446-2448, 2001.
13. \* KRUG, C.; ROSA, E.B.O. da; ALMEIDA, R.M.C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I.J.R.; SALGADO, T.D.M.; STEDILE, F.C. Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin  $Al_2O_3$  films on Si. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 19, p. 4120-4123, 2000.

\* Publicações diretamente relacionadas a esta tese.

## RESUMO

O rápido avanço tecnológico coloca a tecnologia do Si diante de um grande desafio: substituir o dielétrico de porta utilizado por mais de 40 anos em dispositivos MOSFET (transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor), o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), por um material alternativo com maior constante dielétrica. Nesse contexto, vários materiais têm sido investigados. Nesta tese concentramos nossa atenção em três candidatos: o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o silicato de zircônio ( $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$ ) e o aluminato de zircônio ( $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$ ). Nossos resultados experimentais baseiam-se em técnicas de análise com feixes de íons ou raios-X e de microscopia de força atômica. No caso do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , investigamos a difusão e reação de oxigênio através de filmes relativamente espessos (35 nm) quando submetidos a tratamento térmico em atmosfera oxidante, e os efeitos que esses processos provocam em filmes finos (6,5 nm) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre uma estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Observamos que o processo de difusão-reação em filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é diferente do observado em filmes de  $\text{SiO}_2$ : no primeiro caso, oxigênio difunde e incorpora-se em todo o volume do filme, enquanto que em filmes de  $\text{SiO}_2$ , oxigênio difunde através do filme, sem incorporar-se em seu volume, em direção à interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , onde reage. Além disso, quando oxigênio atinge a interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  e reage com o Si, além da formação de  $\text{SiO}_2$ , parte do Si migra em direção ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deslocando parte dos átomos de Al e de O. Modelos baseados em difusão e reação foram capazes de descrever qualitativamente os resultados experimentais em ambos os casos. A deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si por deposição química de camada atômica a partir de vapor também foi investigada, e uma nova rotina de deposição baseada em pré-exposição dos substratos de Si ao precursor de Al foi proposta. As estruturas  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  e  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  (ligas pseudobinárias  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$  e  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-z}$  depositadas sobre Si) foram submetidas a tratamentos térmicos em oxigênio ou vácuo com o objetivo de investigar possíveis instabilidades. Os tratamentos térmicos não provocaram instabilidades na distribuição de Zr, mas migração e incorporação de Si no filme dielétrico foram observadas durante os dois tratamentos para ambos os materiais.

## ABSTRACT

The continuous and fast progress of Si-based technology is leading to a great challenge: replacement of the gate dielectric used for more than 40 years in MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor) devices, silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), by an alternative material of higher dielectric constant. Many candidate materials have been investigated, and our attention in this work was concentrated on three of them: aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zirconium silicate ( $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$ ) and zirconium aluminate ( $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$ ). Our experimental results were obtained using ion beam or X-ray-based techniques and atomic force microscopy. In the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the diffusion and reaction of oxygen through relatively thick (35 nm) films during thermal annealing in an oxidant atmosphere was investigated, and the effects produced by these processes in thin films (6.5 nm) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposited on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  stacks were also addressed. The diffusion-reaction process observed in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si is different from the one observed in the case of  $\text{SiO}_2$  films on Si: in the first case oxygen diffuses and incorporates in the bulk of the oxide, while in the case of  $\text{SiO}_2$  films it diffuses through the film without incorporating in its bulk toward the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface, where it reacts. Moreover, when oxygen reaches the interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  and reacts with Si, besides  $\text{SiO}_2$  formation, Si migrates into the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , displacing part of the Al atoms and O ones. Theoretical models based on diffusion and reaction assumptions were able to describe qualitatively the experimental results in both cases. The deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si using the atomic layer deposition technique was also addressed, and a novel deposition route based on pre-exposing the substrate to the Al precursor was proposed. The  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  and  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  stacks ( $(\text{ZrO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$  and  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-z}$  pseudobinary alloys deposited on Si) were submitted to thermal annealing in oxygen or in vacuum aiming at investigating eventual instabilities. No change was observed in the Zr distribution, but Si migration and incorporation in the dielectric layer was observed during both annealings for the two materials studied.

# 1 INTRODUÇÃO

A principal motivação deste trabalho é a aplicação que têm filmes finos dielétricos em dispositivos microeletrônicos do tipo transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) na tecnologia do Si. Dentre os muitos tipos de dispositivos microeletrônicos em uso, os MOSFETs são atualmente os mais importantes [1,2], pois são os principais constituintes de microprocessadores lógicos e peças-chave em memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAMs). Na Figura 1-1 vemos um esquema de um dispositivo MOSFET, composto basicamente pela estrutura metal (porta), óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ , dielétrico de porta), semicondutor (Si monocristalino, c-Si). O substrato de Si apresenta regiões diferentemente dopadas que são as chamadas regiões de fonte, dreno e canal. Apesar de ainda ser chamado de 'metal', o eletrodo de porta é atualmente constituído por Si policristalino fortemente dopado com boro.

Chamamos a atenção nessa figura para o dielétrico de porta, que possui duas atribuições fundamentais:

- isolamento elétrico: impedir o transporte de portadores de carga entre o eletrodo metálico e o substrato semicondutor;
- passivação elétrica: eliminar estados eletrônicos espacialmente localizados na superfície do substrato semicondutor (i.e. na interface entre o dielétrico de porta e o substrato de silício) e energeticamente localizados na banda proibida do silício.

É especificamente a respeito desse elemento do transistor que trata esta tese. O óxido de silício tem sido o material utilizado como dielétrico de porta desde a década de 60, pois é capaz de inibir a atividade eletrônica na superfície do semicondutor, isolá-lo eletricamente do eletrodo de porta e, além disso, tem a vantagem de ser produzido na forma de filme fino pelo simples aquecimento do substrato de Si em ambiente oxidante. Nos MOSFETs atuais, a densidade de cargas no dielétrico de porta é da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , enquanto a densidade de estados de interface é da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ .

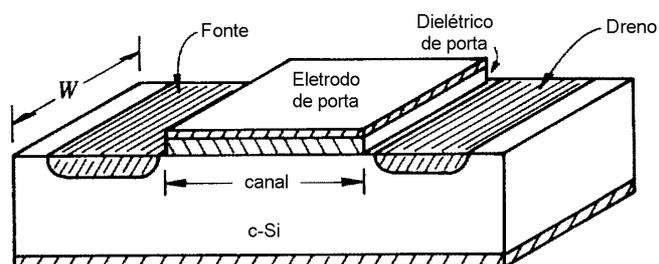


Figura 1-1: Esquema de um dispositivo MOSFET. (adaptada de [3])

A estrutura do MOSFET possibilitou a construção de circuitos integrados, nos quais fabricam-se muitos dispositivos lado a lado sobre uma única porção de semicondutor (o *chip*). Historicamente, vem-se fabricando MOSFETs cada vez menores, resultando em um maior número de dispositivos por unidade de área nos circuitos. Os elementos chave que têm permitido a miniaturização dos MOSFETs são as propriedades físicas associadas ao óxido de silício utilizado como dielétrico de porta. Essa miniaturização (*scaling*) [4] tem sido decisiva no aumento da capacidade e da velocidade de processamento e no barateamento de equipamentos eletrônicos. Ela se reflete na chamada “Lei de Moore”, uma tendência observada em 1965 [5], segundo a qual a complexidade dos circuitos integrados dobra a cada intervalo de 12 a 18 meses. Na Figura 1-2, o eixo vertical à direita (no qual está apresentado o número de transistores MOSFET por circuito integrado, representando a complexidade) indica que essa lei tem sido obedecida desde sua formulação. De acordo com o eixo vertical à esquerda, a miniaturização vem sendo acompanhada de drástica redução na espessura do filme de óxido de silício utilizado como dielétrico de porta — enquanto MOSFETs na década de 70 empregavam filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras de 100 nm, atualmente são exigidas espessuras de 1,5 nm.

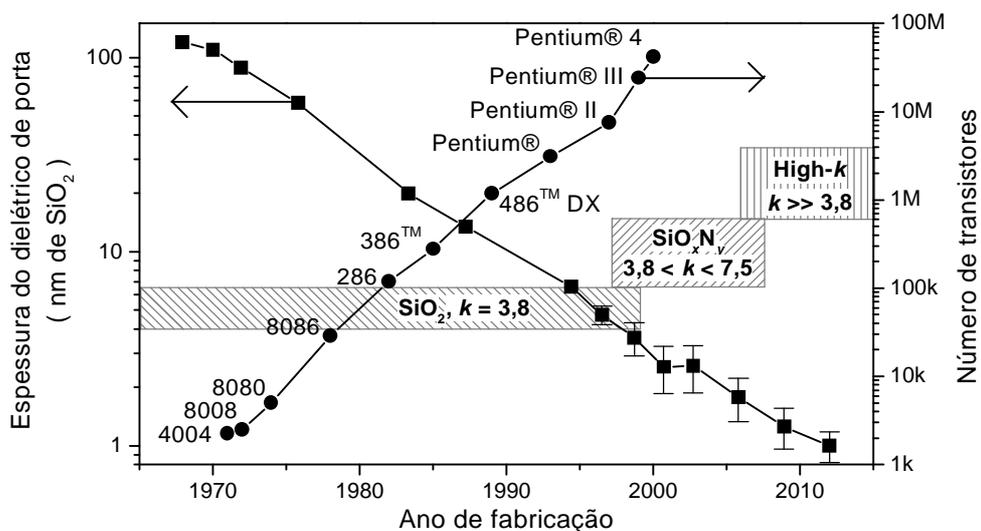


Figura 1-2: Ilustração da Lei de Moore para microprocessadores Intel (eixo vertical à direita) acompanhada da tendência de redução na espessura do dielétrico de porta (eixo vertical à esquerda).

As barras de erro traduzem a dispersão de diferentes estimativas. Os retângulos horizontais hachurados representam o intervalo de aplicação estimado para os materiais dielétricos indicados.

(adaptada de [6,7])

Apesar de todas as qualidades do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , a miniaturização continuada do dielétrico de porta é problemática. Possivelmente a partir de 2005 [8] a miniaturização chegará a um limite, pois o filme dielétrico ultrafino deixará de cumprir suas atribuições já mencionadas. A principal preocupação é a corrente elétrica inaceitavelmente elevada através do dielétrico de porta (a chamada corrente de fuga), que provoca aumento na dissipação de energia e diminuição da vida útil do dispositivo [9,10]. Como pode ser visto na Figura 1-3, a densidade de corrente de fuga típica para um filme de  $\text{SiO}_2$  de 1,5 nm de espessura submetido a uma tensão de 1 V é aproximadamente  $10 \text{ A cm}^{-2}$ , o que é ordens de grandeza maior que o aceitável para o funcionamento adequado do dispositivo. Visto que o mecanismo de transporte dominante através de filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras menores que 3 nm é tunelamento direto de elétrons ou lacunas, a corrente de fuga aumenta exponencialmente com a diminuição da espessura.

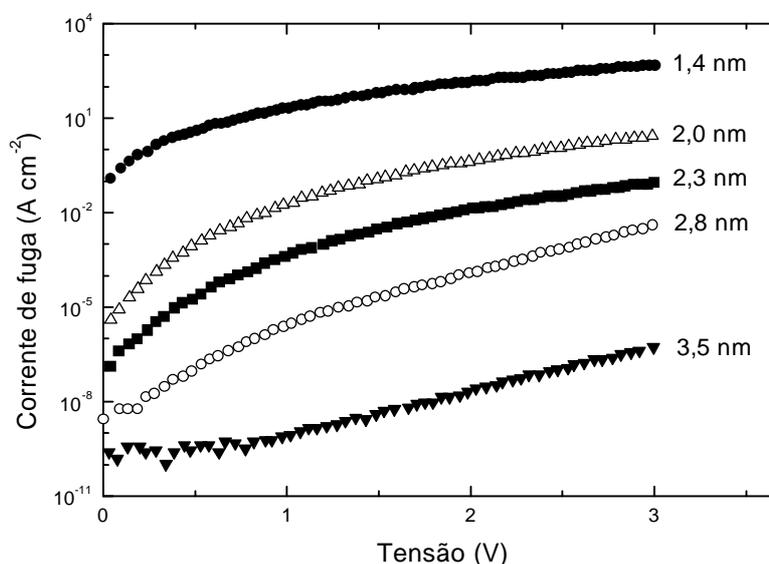


Figura 1-3: Densidade de corrente de fuga como função da tensão aplicada na porta do capacitor MOS para diferentes espessuras de filmes de SiO<sub>2</sub>. (adaptada de [11])

Outro fator que, juntamente com a corrente de fuga, limita o uso de filmes ultrafinos de SiO<sub>2</sub> é a difusão de boro (utilizado como dopante) do eletrodo de porta em direção ao canal através do dielétrico de porta. Esse efeito tem sido evitado através do uso de óxido de silício dopado com nitrogênio, os chamados oxinitretos de silício (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>), pois a adição de nitrogênio torna o dielétrico uma melhor barreira à difusão de boro. Nesse sistema, o problema da corrente de fuga foi amenizado, pois a introdução de nitrogênio no óxido de silício aumenta sua constante dielétrica (esse efeito será discutido a seguir). Entretanto, a previsão da Associação Americana das Indústrias de Semicondutores (publicada no chamado 'Roadmap', ver Ref. 8) é que os oxinitretos de silício poderão ser usados como dielétrico de porta somente até 2005. A partir de então, a miniaturização dependerá do uso de algum material alternativo com constante dielétrica ( $k$ ) maior que a do óxido e do oxinitreto de silício. A classe dos possíveis substitutos do óxido de silício, chamados 'high- $k$ ' [9,12], inclui um grande número de óxidos de metais de transição e terras raras, silicatos e aluminatos. Essa tornou-se uma importante área de pesquisa, tendo em vista que a adoção de um high- $k$  constituirá a primeira grande revolução na era do silício, rompendo com quarenta anos de sucesso da tecnologia baseada em SiO<sub>2</sub>/Si. Alguns candidatos a dielétrico

alternativo são  $\text{TiO}_2$  ( $k \sim 40$ ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $k \sim 25$ ),  $\text{ZrO}_2$  ( $k \sim 25$ ),  $\text{HfO}_2$  ( $k \sim 20$ ),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $k \sim 14$ ), silicato de zircônio ( $k \sim 11$ ), aluminato de zircônio ( $k \sim 15$ ) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $k \sim 10$ ).

O uso de um material alternativo ao  $\text{SiO}_2$  (com  $k_{\text{high-}k} > k_{\text{SiO}_2}$ ) permite, em princípio, aumentar a espessura física do dielétrico de porta de um fator  $k_{\text{high-}k}/k_{\text{SiO}_2}$  mantendo constante a capacitância da estrutura MOS [4,9] e diminuindo a corrente devida ao tunelamento. Esse esquema também depende de barreiras de potencial compatíveis nas interfaces com o dielétrico alternativo. Define-se então a chamada espessura equivalente em  $\text{SiO}_2$   $t_{\text{eq}}$  (comumente chamada apenas de espessura equivalente), dada por

$$t_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{SiO}_2}}{k_{\text{high-}k}} t_{\text{high-}k},$$

que representa a espessura de  $\text{SiO}_2$  necessária para que se obtenha na estrutura MOS a mesma capacitância obtida com uma espessura  $t_{\text{high-}k}$  de dielétrico alternativo com constante dielétrica  $k_{\text{high-}k}$ . A Figura 1-2 apresenta os intervalos de tempo projetados para a aplicação de diferentes materiais como dielétrico de porta, do óxido de silício aos materiais 'high- $k$ ', passando pelos oxinitretos de silício.

Embora valores suficientemente baixos para a corrente de fuga tenham sido medidos para espessuras equivalentes da ordem de 1nm, existem muitos aspectos que podem impedir a introdução dos materiais high- $k$  no processo de fabricação dos dispositivos MOSFET, como:

- complexidade de deposição do material high- $k$  em comparação com a simplicidade de crescer termicamente  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  sobre Si e problemas associados, como disponibilidade e custo dos equipamentos de deposição para produção em grande escala com o controle necessário;
- dificuldades relacionadas ao eletrodo de porta, que provavelmente deverá ser metálico (Al, Au, Pt) e não mais de Si policristalino fortemente dopado, pois o tratamento térmico para ativação do boro como dopante do Si policristalino pode ocasionar instabilidades na interface high- $k$ /eletrodo de porta, por exemplo;

- cristalização da inicialmente amorfa camada de high- $k$ , o que pode aumentar a corrente de fuga devido à condução por contornos de grão;
- largura da banda proibida muito inferior a do  $\text{SiO}_2$ , permitindo excitação térmica dos elétrons, já que a banda proibida para a maioria dos dielétricos é inversamente proporcional ao quadrado da constante dielétrica;
- densidade de carga no dielétrico superior à obtida com  $\text{SiO}_2$ ;
- densidade de estados de interface superior àquela do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Essa última dificuldade é especialmente significativa, e por isso alguns estudos indicam a necessidade de algumas monocamadas de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  como camada intermediária entre o dielétrico alternativo e o substrato de Si, a fim de preservar as qualidades elétricas e estruturais da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Entretanto, a espessura dessa camada deve ser controlada durante as etapas de fabricação subseqüentes à deposição do dielétrico, pois a própria existência e o crescimento dessa camada intermediária degradam a capacitância do dispositivo devido à associação em série desses dielétricos. Então, o material alternativo deve ser termodinamicamente estável sobre Si,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , o que significa que, nas etapas subseqüentes de fabricação: (i) reações químicas no volume e nas interfaces entre o high- $k$  e o substrato de Si e entre o high- $k$  e o eletrodo de porta devem ser evitadas, (ii) difusão de oxigênio através do filme dielétrico e reação com o substrato de Si deve ser controlada, e (iii) migração e eventual segregação de qualquer elemento, especialmente nas interfaces eletrodo/dielétrico e dielétrico/Si devem ser evitadas.

Os tratamentos térmicos a que é submetida a estrutura após a deposição do dielétrico são realizados em temperaturas entre 500 e 1100 °C, em atmosfera inerte, oxidante, redutora ou em vácuo. Temperatura, tempo e ambiente de tratamento específicos são escolhidos de acordo com o objetivo da etapa de tratamento, que pode ser:

- densificar o filme (o que pode reduzir sua espessura através da eliminação de espécies OH, por exemplo, remanescentes do processo de deposição);
- ativar os dopantes implantados para a formação das regiões de fonte, dreno e eletrodo de porta, se esse for de Si policristalino fortemente dopado;
- compensar carga fixa do óxido, completando sua estequiometria, por exemplo;

- criar, se necessário, uma fina camada intermediária de óxido ou oxinitreto de silício.

Dentro desse contexto, o comportamento de dielétricos alternativos quando submetidos a tratamento térmico deve ser investigado.

Dentre várias possibilidades de óxidos binários, restaram poucas alternativas após análises de estabilidade termodinâmica [13]. Dentre elas estão, além do óxido de alumínio, o óxido de zircônio. Entretanto, conforme já reportado na literatura, filmes de  $ZrO_2$  sobre Si cristalizam após tratamentos térmicos a temperaturas de aproximadamente  $500^\circ C$  [14]. Apesar da alta constante dielétrica do óxido de zircônio ( $k \sim 25$ ), o caráter iônico elevado da ligação Zr-O pode induzir a formação de carga fixa no interior do dielétrico devido à difusão de oxigênio [15,16]. Por outro lado, filmes de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  permanecem amorfos após tratamentos térmicos em altas temperaturas, mas apresentam constantes dielétricas mais baixas ( $k \sim 10$  e  $3,9$ , respectivamente) quando comparadas com a do  $ZrO_2$ . Com o objetivo de estabilizar a fase amorfa dos filmes de  $ZrO_2$ , pode-se adicionar uma certa quantidade de  $SiO_2$  formando um silicato, ou ainda adicionar  $Al_2O_3$  formando, nesse caso, um aluminato. Esses compostos são ligas pseudobinárias tipo  $(ZrO_2)_z(SiO_2)_{1-z}$  e  $(ZrO_2)_z(Al_2O_3)_{1-z}$  [9]. Para esse propósito, a combinação de dois óxidos, não necessariamente em composições estequiométricas, permite reunir as propriedades desejadas desses materiais enquanto minimizam-se as propriedades indesejadas de cada um individualmente [9]. A constante dielétrica do filme resultante é menor que a do óxido de zircônio puro, mas um bom compromisso entre constante dielétrica e estabilidade térmica pode ser encontrado.

Nesta tese, buscamos avançar na investigação de possíveis substitutos ao filme de  $SiO_2$  como dielétrico de porta realizando estudos de transporte atômico em estruturas  $Al_2O_3/Si$ ,  $ZrSi_xO_y/Si$  e  $ZrAl_xO_y/Si$  submetidas a tratamentos térmicos.

A tese está organizada como descrito a seguir. No Capítulo 2, as técnicas de preparação dos filmes dielétricos, que abrangem os métodos de deposição sobre Si e os tratamentos térmicos pós-deposição, são brevemente descritas. No Capítulo 3, as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho são apresentadas. No Capítulo 4, o estudo envolvendo filmes de  $Al_2O_3$  é apresentado sob dois enfoques: o estudo da difusão e reação de oxigênio e a investigação dos estágios iniciais de deposição do filme de  $Al_2O_3$  utilizando

a técnica de deposição química de camada atômica a partir de vapor. No Capítulo 5, o estudo das estruturas  $ZrSi_xO_y/Si$  e  $ZrAl_xO_y/Si$  é apresentado, tendo como objetivo a investigação dos efeitos dos tratamentos térmicos sobre as estruturas como depositadas. Finalmente, no Capítulo 6, as principais conclusões desta tese e algumas perspectivas de trabalhos futuros são apresentadas.

## 2 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

As amostras estudadas nesta tese foram preparadas em colaboração com três Centros de Pesquisa no exterior e processadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS. A seguir descreveremos brevemente as técnicas utilizadas na deposição de cada um dos materiais estudados, bem como o forno utilizado para os processamentos térmicos rápidos.

### 2.1 Deposição química de camada atômica a partir de vapor (ALD)

A técnica de deposição química de camada atômica a partir de vapor (ALD, do inglês atomic layer deposition) é um processo de deposição de filmes finos baseado em reações químicas que acontecem na superfície do substrato a partir de precursores na fase gasosa. Nesse método, um reator é alimentado alternadamente com os diferentes precursores separados por um período de purga ou evacuação. Cada etapa de exposição ao precursor satura a superfície do substrato com no máximo uma monocamada daquele precursor. Isso resulta em um mecanismo de crescimento de filmes autolimitado, com características particulares como excelente conformação e uniformidade, bem como controle preciso da espessura do filme depositado [17]. Um esquema de um reator utilizado em ALD pode ser visto na Figura 2-1.

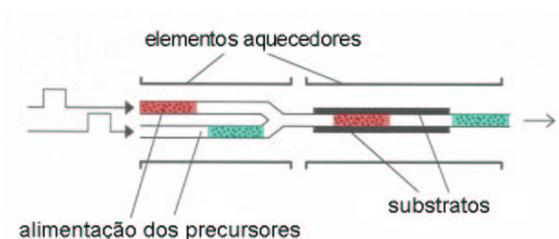


Figura 2-1: Representação de um reator típico para ALD juntamente com o princípio de alimentação dos precursores. (adaptado de [18])

Em ALD, o crescimento do filme acontece de forma cíclica. Usualmente, um ciclo consiste em quatro etapas: (a) exposição do substrato ao primeiro precursor; (b) purga com  $N_2$  ou evacuação da câmara de deposição; (c) exposição ao segundo precursor e (d) purga com  $N_2$  ou evacuação. Esse ciclo é repetido quantas vezes forem necessárias de acordo com a espessura de filme desejada. Dependendo do processo, um ciclo deposita espessuras de 0,01 a 0,3 nm. Como exemplo, na Figura 2-2 temos uma ilustração das reações envolvidas em um ciclo de deposição de um filme de óxido de alumínio sobre Si. O precursor metálico usualmente utilizado nesse caso é o trimetilalumínio (TMA,  $Al(CH_3)_3$ ), enquanto o precursor de oxigênio é água. A espessura do filme depositado estará relacionada com o número de ciclos de ALD a que foi exposto o substrato.

Esse método de deposição foi utilizado em colaboração com o Centro de Pesquisas T. J. Watson da empresa IBM<sup>®</sup> (Yorktown Heights, EUA) para a preparação dos filmes de  $Al_2O_3$  discutidos na Seção 4.1, e com a empresa Agere Systems (Murray Hill, EUA) e com o Centro de Pesquisa IMEC (Leuven, Bélgica) para a preparação dos filmes de  $Al_2O_3$  discutidos na Seção 4.2.

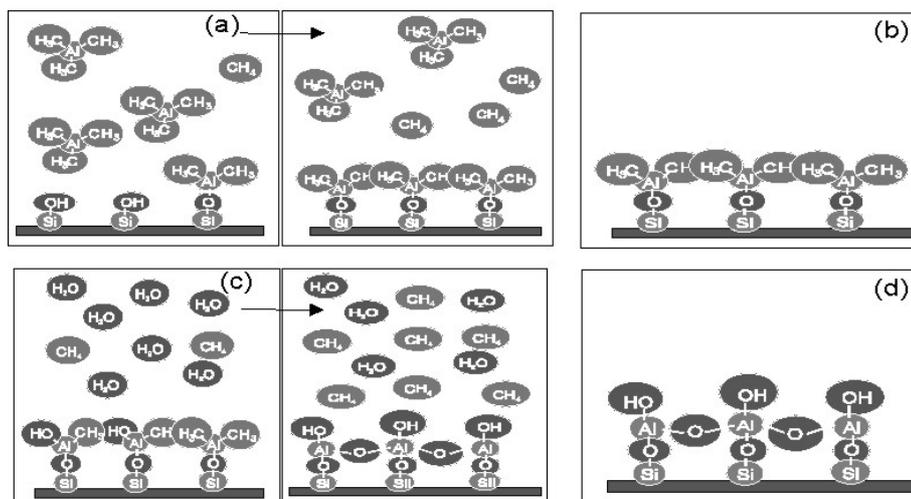


Figura 2-2: Reações químicas na superfície do substrato durante o primeiro ciclo da deposição por ALD para o caso de filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si: (a) exposição do substrato de Si ao precursor metálico TMA; (b) purga ou evacuação; (c) exposição do substrato ao precursor de oxigênio H<sub>2</sub>O; (d) purga ou evacuação. (adaptado de [19])

## 2.2 Deposição química a partir de vapor em baixa pressão (LPCVD)

A técnica de deposição química a partir de vapor em baixa pressão (LPCVD, do inglês low pressure chemical vapor deposition) consiste em depositar um filme a partir de reações químicas na superfície do substrato sob condições de alta temperatura e baixa pressão dos gases admitidos no reator. Na Figura 2-3 temos um esquema típico de um reator de LPCVD. Temperaturas típicas do substrato no interior do reator vão até 900°C. Comparada com a deposição química a partir de vapor à pressão atmosférica (CVD), essa técnica apresenta como efeito líquido uma melhor conformidade da cobertura e pureza dos filmes depositados [20].

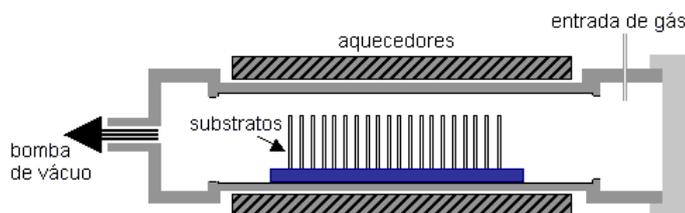


Figura 2-3: Esquema típico de um reator de LPCVD. (adaptado de [21])

Esse método de deposição foi utilizado em colaboração com o Grupo de Desenvolvimento em Tecnologia de Silício da empresa Texas Instruments Incorporated (Dallas, EUA) para a preparação dos filmes de  $ZrSi_xO_y$  discutidos na Seção 5.1.

## 2.3 Deposição por sputtering reativo

Denomina-se sputtering<sup>1</sup> reativo o processo em que o filme desejado é formado sobre o substrato por reação química entre o material de um alvo e um ou mais gases. Normalmente dois gases são admitidos: o gás de base (usualmente Ar) e o gás reativo (neste caso  $O_2$ , visto que o objetivo é a formação de um óxido). O processo de sputtering deve-se a um plasma que pode ser gerado no reator de duas formas distintas: aplicando corrente contínua (sputtering dc) ou utilizando radiofrequência (rf). Os filmes estudados nesta tese foram depositados a partir de sputtering rf reativo, já que por sputtering dc o que ocorre com filmes isolantes é um acúmulo de carga positiva na superfície do cátodo que impede a abertura do plasma e sua manutenção [22]. Logo, uma tensão rf (tensão alternada com frequência da ordem de megahertz) é aplicada ao eletrodo contendo o alvo a fim de

---

<sup>1</sup> Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução de algumas palavras de origem inglesa, a palavra *sputtering* será utilizada como tal no texto, pois traduções para o português como “pulverização” ou “desbaste” não guardam o senso original da expressão. Além disso, esse termo é utilizado correntemente no meio científico.

ionizar o gás inerte, gerando o plasma. Os íons  $\text{Ar}^+$  são acelerados em parte do ciclo na direção do alvo provocando a ejeção de material que reage com o oxigênio para formar o filme de interesse inclusive na superfície do semiconductor, colocado dentro da câmara. Um esquema simplificado do equipamento envolvido na deposição utilizando rf pode ser visto na Figura 2-4.

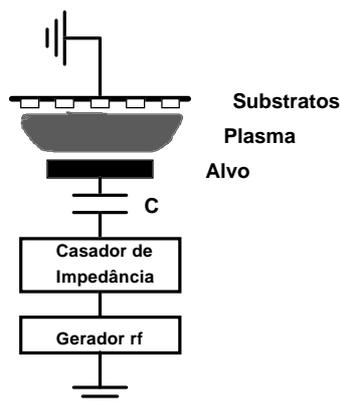


Figura 2-4: Esquema simplificado de um processo de deposição por sputtering rf [23].

Conforme a visão mais aceita [24], a reação ocorre tanto no alvo quanto nos substratos, já que os constituintes para a reação são os mesmos. O composto formado no alvo é ao menos parcialmente dissociado durante o sputtering. As espécies bombardeantes do alvo são em sua maioria íons positivos (99%), mas também há bombardeamento pelos íons negativos e átomos neutros (1%) [25].

Esse método de deposição foi utilizado em colaboração com a empresa Agere Systems (Murray Hill, EUA) para a preparação dos filmes de  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  discutidos na Seção 5.2 .

## 2.4 Tratamentos térmicos pós-deposição

Através do uso de uma variedade de fontes de energia pode-se aquecer rapidamente materiais por curtos períodos de tempo (1 – 100 s) [26]. Esse procedimento é usualmente chamado tratamento térmico rápido, RTA (do inglês rapid thermal annealing). Uma ilustração da seção transversal de um dos vários tipos de módulos existentes para RTA [27] pode ser vista na Figura 2-5, onde um conjunto de lâmpadas halógenas com filamento de tungstênio é a fonte de energia. Monitora-se a temperatura, controlada através da potência fornecida às lâmpadas, com um pirômetro ótico. A câmara principal é de quartzo.

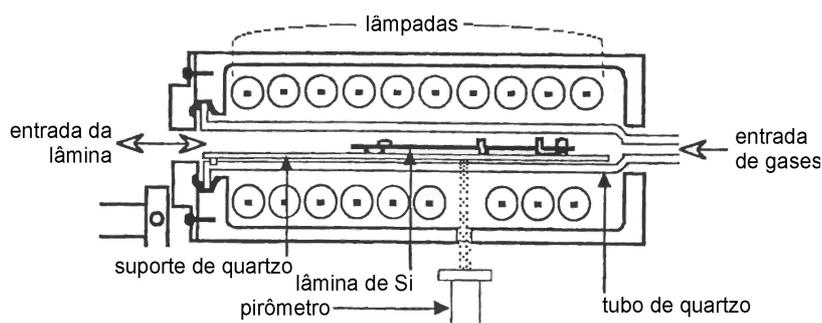


Figura 2-5: Seção transversal de um módulo típico para RTA. (adaptada de [26])

As amostras desta tese foram tratadas em um forno de RTA construído em nosso próprio laboratório, cuja fotografia pode ser vista na Figura 2-6. Os tratamentos foram realizados em atmosfera oxidante ( $^{18}\text{O}_2$ ) ou em vácuo ( $\sim 10^{-7}$  mbar). A escolha do  $\text{O}_2$  enriquecido a 98,5% em  $^{18}\text{O}$  (Isotec Inc.) como gás oxidante justifica-se pelas técnicas que utilizamos na caracterização dos filmes. Sua baixa abundância no oxigênio natural (0,2%) permite diferenciar o oxigênio incorporado durante o tratamento térmico daquele originalmente existente nas amostras (99,8%  $^{16}\text{O}$ ).

Ao contrário do que usualmente é feito na indústria, optamos por trabalhar com um forno de pressão estática, pois assim reduzimos a probabilidade de contaminação advinda

com o fluxo dos gases. Além disso, o forno estático permite-nos também, ao final dos tratamentos, recuperar o gás isotopicamente enriquecido e de alto custo.

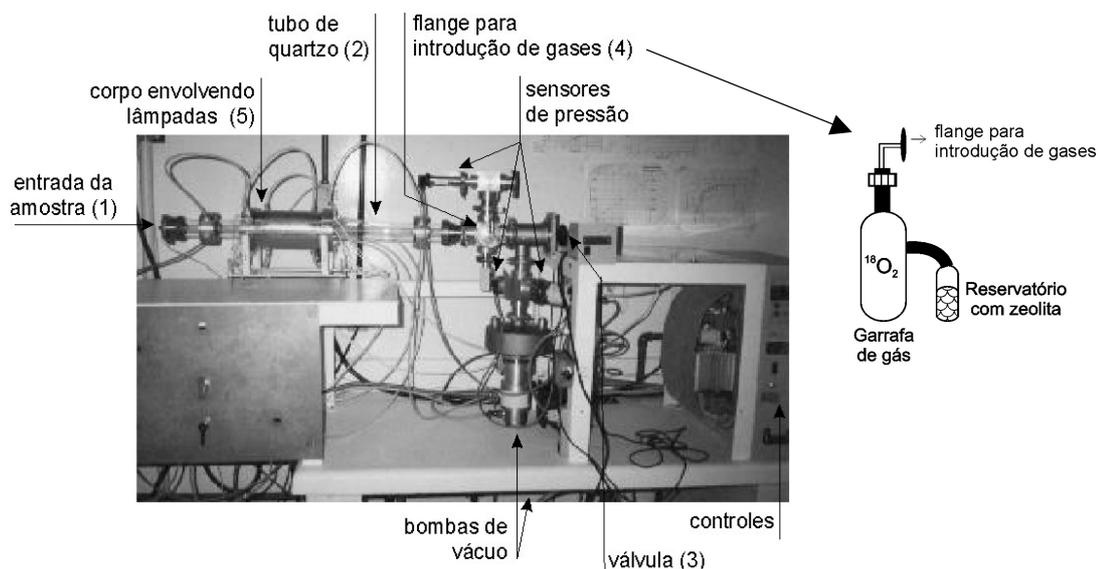


Figura 2-6: Fotografia do forno de tratamento térmico rápido utilizado nos tratamentos térmicos dos filmes dielétricos e esquema do reservatório de gás.

Cada uma das amostras é colocada no interior do forno (pela entrada (1)) e a seguir dá-se início ao bombeamento até que a pressão de base (da ordem de  $10^{-7}$  mbar) seja atingida. O tubo de quartzo (2) é então isolado fechando a válvula (3),  $^{18}\text{O}_2$  é liberado do reservatório através de uma válvula agulha (4) até a pressão desejada para o tratamento, quando então o forno é ligado (5) e as lâmpadas halógenas aquecem a amostra. As amostras permanecem então no ambiente rico em  $^{18}\text{O}_2$  durante o intervalo de tempo desejado. Ao final do tratamento o gás é recuperado abrindo-se a válvula agulha (4) para um recipiente contendo zeolita (ver detalhe na figura) resfriada à temperatura de nitrogênio líquido. A zeolita é uma peneira molecular capaz de adsorver o gás a baixas temperaturas. Uma vez recuperado o  $^{18}\text{O}_2$ , a válvula agulha é fechada, o forno aberto para o ar e as amostras, já à temperatura ambiente, retiradas.

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras foi feita a partir de análises utilizando feixes de íons, através das técnicas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), de espalhamento de íons de baixas energias (LEIS) e do uso de duas técnicas envolvendo reações nucleares: análise por reação nuclear (NRA) e obtenção de perfil de concentração utilizando reação nuclear com ressonância estreita na curva de seção de choque (NRP). Além disso, foram também utilizadas as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS) e de microscopia de força atômica (AFM). Uma breve descrição de cada uma dessas técnicas é apresentada a seguir.

#### 3.1 Caracterização utilizando feixes de íons

Quando um feixe de íons incide sobre uma amostra, devemos considerar as interações que controlam o freamento dos íons incidentes, ou seja, a sua perda de energia. Algumas grandezas que dependem dos processos de perda de energia são a taxa de perda de energia (perda de energia por unidade de comprimento) e o straggling<sup>2</sup>. A seguir discutiremos brevemente seus conceitos.

---

<sup>2</sup> Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução de algumas palavras de origem inglesa, a palavra straggling será utilizada como tal no texto, pois traduções para o português (como “flutuações na perda de energia” ou “dispersão na perda de energia”) podem não guardar a conotação original da expressão. Além disso, esse termo é utilizado correntemente no meio científico.

A perda de energia por unidade de comprimento é dada pela relação

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx},$$

onde  $\Delta E$  representa a perda de energia sofrida pelo íon incidente após atravessar uma certa espessura  $\Delta x$  dentro da amostra. O processo de perda de energia pode ser dividido em dois processos independentes: freamento nuclear e eletrônico. A magnitude relativa de cada um deles depende da energia do íon incidente e da combinação íon-alvo. A contribuição do freamento nuclear para o processo de perda de energia como um todo é baixa quando as energias do feixe incidente são suficientemente altas [28]: no caso de um feixe de prótons incidente em um filme de óxido de alumínio, por exemplo, o freamento nuclear corresponde a 12% do freamento total a 1 keV, a 0,19% a 100 keV e a apenas 0,07% a 1 MeV. Por isso, para os casos estudados nessa tese somente o freamento eletrônico é relevante. Valores de  $dE/dx$  podem ser calculados utilizando o Programa SRIM [29].

O stragglings ( $S$ ) se origina da distribuição estatística do número e do tipo de colisões que cada íon pode sofrer e faz com que um feixe incidente monoenergético adquira uma distribuição em energia cada vez maior conforme a profundidade na amostra ( $x$ ) aumenta, segundo a relação  $S \propto \sqrt{x}$ .

Além das interações que controlam seu processo de freamento, os íons sofrem também interações mais fortes, tais como retroespalhamento e reações nucleares. Os produtos dessas interações geram informação sobre o número, o tipo e a distribuição dos átomos presentes na amostra. A detecção desses produtos é a base das análises por RBS e reações nucleares.

A seguir descreveremos brevemente cada uma das técnicas baseadas em feixes de íons utilizadas na caracterização das amostras dessa tese.

### 3.1.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Essa é provavelmente a mais difundida e mais bem descrita das técnicas de análise com feixes de íons [30]. Em RBS, um feixe de íons incide sobre uma superfície sólida. Uma parte das partículas incidentes é retroespalhada pelos átomos na amostra. Determina-se a distribuição em energia desses íons, que fornece informação composicional e estrutural sobre a amostra. Algumas vantagens dessa técnica são a relativa facilidade com que os espectros podem ser interpretados e a sua alta sensibilidade para detecção de elementos pesados em matrizes leves. Entretanto, existem sérias limitações no que diz respeito à detecção de elementos leves como carbono, nitrogênio e oxigênio, quando existentes sobre substratos de elementos mais pesados como é o caso do Si, substrato de todas as amostras nesta tese. Nesses casos, a sensibilidade pode ser significativamente melhorada utilizando o efeito de canalização [31]. Além disso, existem limitações também no que diz respeito à detecção de elementos com números de massa muito próximos, como é o caso de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{28}\text{Si}$ , especialmente quando a quantidade do elemento leve é muito menor que a do pesado.

Inicialmente apresentaremos uma breve descrição da análise por RBS e introduziremos algumas grandezas relevantes. A seguir, o fenômeno de canalização será descrito e informações relativas à análise por RBS aliado a esse efeito serão apresentadas.

Consideremos uma colisão entre duas massas  $M_p$  e  $M$ . No caso de espalhamento Rutherford, a distância de máxima aproximação entre o íon incidente e o núcleo do átomo alvo é menor que a soma dos raios atômicos, mas ainda maior que a soma dos raios dos núcleos atômicos [28]. Nesse caso, o potencial Coulombiano descreve precisamente o processo de interação. A Figura 3-1 apresenta uma representação esquemática do retroespalhamento das partículas.

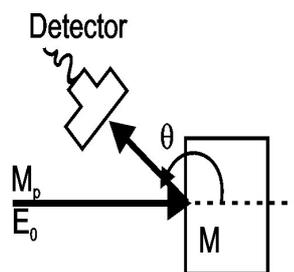


Figura 3-1: Representação esquemática do retroespalhamento das partículas de massas  $M_p$  pelos átomos do alvo (de massa  $M$ ).  $E_0$  e  $\theta$  representam, respectivamente, energia das partículas incidentes e ângulo de espalhamento.

Consideremos um feixe de partículas de massa  $M_p$  que atinge um filme fino auto-sustentável composto de uma mistura uniforme de dois elementos, de massas  $M$  e  $m$ , presentes em iguais concentrações no filme, sendo o primeiro mais pesado que o segundo. Um espectro típico de RBS deste caso pode ser visto na Figura 3-2. O projétil, de massa  $M_p$ , tem energia inicial  $E_0$  e os átomos alvo, de massas  $M$  e  $m$ , estão inicialmente em repouso. Das leis de conservação de energia e momentum, a energia das partículas retroespalhadas por cada um dos átomos-alvo ( $E_1$ ) pode ser calculada como função do ângulo de espalhamento  $\theta$  em que é feita a detecção:

$$\frac{E_1}{E_0} = K$$

onde  $K$  é o chamado fator cinemático dado, no caso do elemento de massa  $M$ , por

$$K_M = \left[ \frac{\left[ 1 - \left( \frac{M_p}{M} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \left( \frac{M_p}{M} \right) \cos \theta}{1 + \left( \frac{M_p}{M} \right)} \right]^2$$

Como podemos ver,  $K$  depende somente da razão entre as massas do átomo alvo e do projétil e do ângulo de espalhamento.

Resolução em massa pode ser definida como a menor diferença de massa entre os elementos do alvo que é capaz de produzir sinais distintos no espectro de RBS. Essa

resolução depende das massas do projétil e dos alvos, da energia dos íons incidentes, do ângulo  $\theta$  e da resolução em energia do sistema de detecção. A discriminação em massa é máxima para  $\theta = 180^\circ$ , razão pela qual elevados ângulos de espalhamento são experimentalmente preferidos. Em geral feixes de partículas incidentes com energia entre 1 e 2 MeV são utilizados. A resolução em massa pode ser aumentada aumentando a energia e a massa dos íons incidentes e melhorando a resolução em energia do sistema de detecção.

O fator cinemático representa em que posição no espectro o sinal de um elemento (i.e. uma dada massa) tem seu limite de alta energia (eixo x), conforme indicado por setas na Figura 3-2(c). Isso nos permite identificar quais elementos estão presentes na amostra analisada.

O fator de escala para o número de partículas retroespalhadas por diferentes elementos, indicando em que quantidade esses elementos estão presentes na amostra, é dado pela seção de choque de espalhamento. A seção de choque de espalhamento é, basicamente, a área efetiva que cada átomo representa para os íons incidentes, dada em unidades de  $\text{cm}^2$  ou barns, onde  $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ . A razão de concentração de dois elementos se transforma em 'alturas' relativas dos sinais (quando a perda de energia dos íons no filme é maior ou igual à resolução em energia do detector) através de uma relação dada essencialmente pela razão entre as seções de choque dos elementos, ou por  $(Z/z)^2$  (onde  $Z$  e  $z$  são, respectivamente, os números atômicos dos elementos de massa  $M$  e  $m$ ). A expressão da seção de choque de espalhamento é dada, no caso do elemento de massa  $M$  e número atômico  $Z$ , por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_p Z e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \left( \frac{M_p}{M} \right) \text{sen} \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \left( \frac{M_p}{M} \right) \text{sen} \theta \right)^2 \right]^{1/2}}$$

onde  $Z_p$  é o número atômico da partícula incidente (essa é a chamada seção de choque de Rutherford).

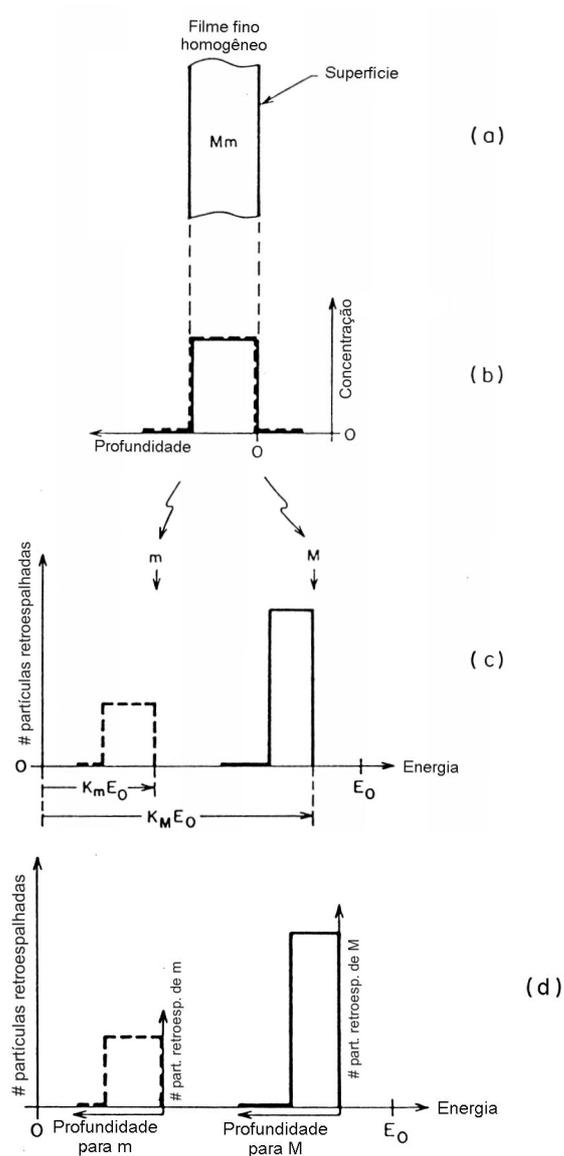


Figura 3-2: (a) Filme fino homogêneo composto por elementos de massas  $M$  (pesado) e  $m$  (leve); (b) perfis de concentração dos elementos pesado (linha cheia) e leve (linha pontilhada) na amostra; (c) representação dos perfis de concentração no espectro de RBS. Os dois perfis aparecem como dois sinais separados: o do elemento mais leve aparece em baixas energias, enquanto o do elemento mais pesado produz um sinal em energias maiores. O limite de alta energia de cada sinal (setas marcando  $M$  e  $m$ ) corresponde ao valor de energia calculado através do fator cinemático, onde  $E_0$  é a energia da partícula incidente; (d) a razão entre os números de partículas retroespalhadas ( $N$ ) por cada elemento  $N_M/N_m$  é dada pela razão entre as seções de choque de espalhamento dos dois elementos, que é proporcional a  $(Z/z)^2$ , enquanto a distribuição em profundidade do elemento pode ser estimada a partir do eixo de energia utilizando o  $dE/dx$ . (adaptada de [30])

Finalmente, a representação dos perfis de concentração dos dois elementos do filme (veja Figura 3-2(b)) como dois sinais no espectro de RBS da Figura 3-2(c) pode ser vista da seguinte forma (veja Figura 3-2(d)): há um sistema de coordenadas para cada massa do alvo, no qual podemos ver a concentração do átomo de interesse como função da profundidade abaixo da superfície da amostra na qual incide o feixe. Cada perfil é reproduzido independentemente dos demais e gera um sinal da massa correspondente ao átomo em questão. O espectro final de RBS é uma superposição linear desses sinais. Quando um perfil de concentração varia com a profundidade, a altura do sinal varia da mesma forma. Isso significa que um espectro de RBS constitui uma imagem da distribuição com a profundidade dos vários elementos na amostra.

As análises de RBS desta tese, aplicadas às estruturas  $ZrSi_xO_y/Si$  e  $ZrAl_xO_y/Si$ , foram realizadas no acelerador Tandetron de 3 MV (High Voltage Engineering Europa) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Partículas  $\alpha$  de 0,7 MeV incidiram sobre os filmes inclinados de  $\varphi = 70^\circ$  com relação à normal à amostra e as partículas retroespalhadas foram detectadas em um detector do tipo semiconductor no ângulo de espalhamento de  $\theta = 165^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe. Escolhemos essa energia, e não a usual 2 MeV, pois assim aumentamos o  $dE/dx$  e ainda mantemos uma boa resolução em massa. Os sinais gerados pelo detector passam por um pré-amplificador e um amplificador, que aumentam de cem a mil vezes sua amplitude, antes de serem transformados em sinais digitais por um conversor analógico-digital. Os sinais são, então, classificados em ordem crescente de amplitude, isto é, em ordem crescente de energia, por um analisador multicanal. Dessa forma, o número de contagens em cada canal corresponde ao número de partículas retroespalhadas que depositaram uma certa energia no detector, que é proporcional à energia que essas partículas tinham após terem sido retroespalhadas. Uma fotografia da câmara de análise do acelerador pode ser vista na Figura 3-3, juntamente com a geometria de análise utilizada.

Ao inclinarmos a amostra, a distância percorrida pelas partículas  $\alpha$  incidentes e espalhadas no filme é maior que a de uma partícula que incide a  $0^\circ$  (incidência normal). Isso aumenta o número total de eventos de espalhamento de interesse detectados pois aumenta

a espessura aparente da amostra, conforme mostrado na Figura 3-4, alargando os picos no espectro de RBS. Isso ocasiona um aumento na área efetiva dos sinais, permitindo-nos analisar em mais detalhe o sinal do Zr. Para fins de resultados quantitativos, os espectros das amostras foram comparados com espectros de amostras padrão, após análise sob as mesmas condições. Os padrões utilizados são um filme de Bi implantado em Si, contendo  $5,7 \times 10^{15} \text{ Bi cm}^{-2}$  e um filme de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si contendo  $24,3 \times 10^{15} \text{ O cm}^{-2}$ . A área sob o pico de interesse no espectro da amostra é comparada com a área sob o pico de Bi ou O no espectro do padrão. A comparação é feita considerando a diferença de seção de choque para cada um dos elementos. Na apresentação dos resultados obtidos com essa geometria de análise, nos referiremos a ela como 'RBS convencional'.

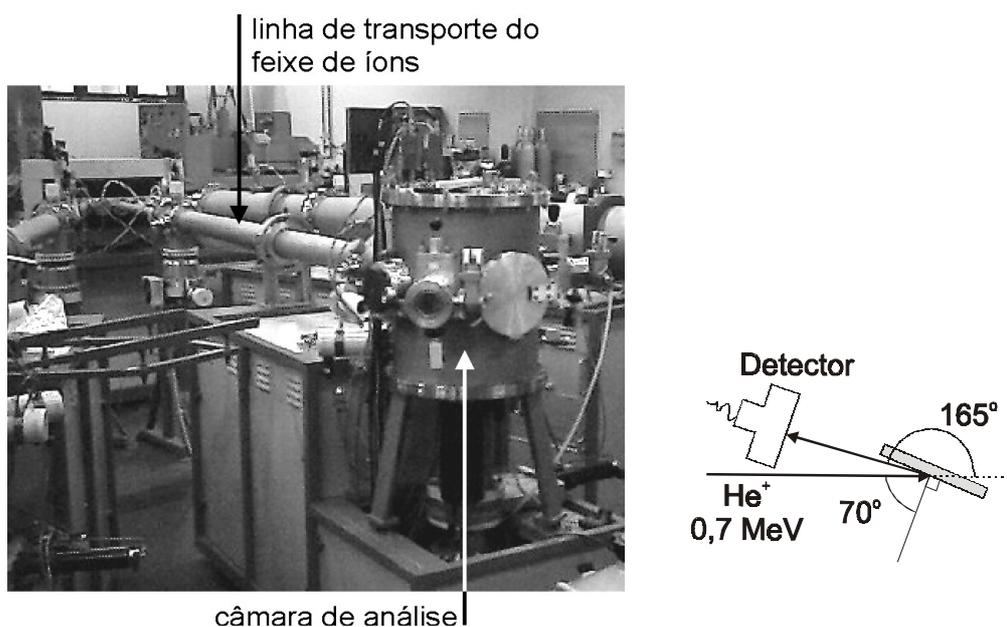


Figura 3-3: Câmara de análise do acelerador Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, juntamente com a geometria utilizada nas análises por RBS convencional.

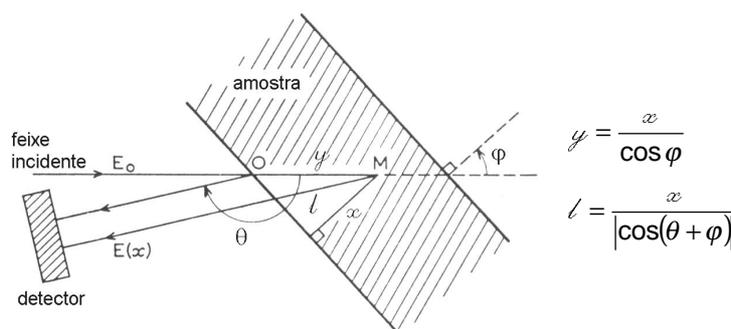


Figura 3-4: Efeito do ângulo de inclinação da amostra  $\varphi$  nas trajetórias dos íons incidentes e retroespalhados em RBS. (adaptada de [32])

Na Figura 3-5 temos um exemplo típico de espectro de partículas  $\alpha$  retroespalhadas, nesse caso em um ângulo de  $\theta = 140^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe, de um filme contendo  $^{108}\text{Ag}$ ,  $^{28}\text{Si}$  e  $^{16}\text{O}$  depositado sobre Si. Podemos identificar claramente o sinal de Ag em mais altas energias e bastante isolado do sinal do Si. Como o filme de Si é infinitamente espesso para o feixe (por estar presente no filme e ser o material do substrato), o sinal do Si começa na posição correspondente à Si na superfície do filme (dada por  $E = K_{\text{Si}}E_0$ ) e estende-se até o limite inferior de energias.

Quando lâminas de silício são utilizadas como substrato e elementos mais leves que o silício estão presentes em pequenas quantidades no filme analisado, como é o caso de  $^{16}\text{O}$  no exemplo em questão, a definição de seus sinais fica dificultada, e, portanto, também o fica a determinação da quantidade desses elementos na amostra. Isso ocorre porque a contribuição para o espectro devido ao espalhamento no material pesado do substrato é muito maior que a contribuição devida aos elementos leves na sua superfície ( $\sigma \propto Z^2$ ). Outro fator que pode dificultar essa determinação é que a seção de choque para o espalhamento elástico é diretamente proporcional ao inverso do quadrado da energia das partículas  $\alpha$  incidentes ( $E_0^2$ ). Assim, o sinal do elemento leve, que aparece na região de baixas energias, também tem seu fundo aumentado por esse motivo. Nos casos em que o substrato é um monocristal e o filme amorfo sobre ele é fino o suficiente, o sinal do substrato pode ser reduzido com o auxílio da técnica de canalização [31], aumentando a sensibilidade para a detecção de elementos mais leves que o substrato.

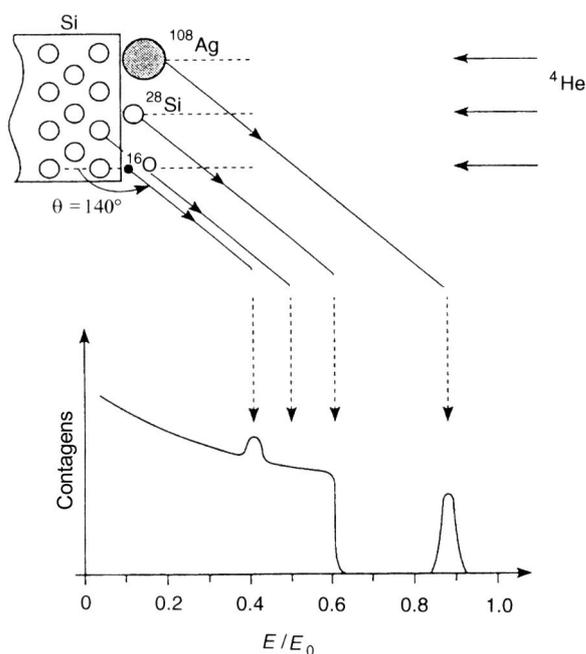


Figura 3-5: Representação do espectro de partículas  $\alpha$  retroespalhadas de um filme contendo  $^{108}\text{Ag}$ ,  $^{28}\text{Si}$  e  $^{16}\text{O}$  depositado sobre um substrato de Si monocristalino e detectadas em  $\theta = 140^\circ$ . As setas indicam as posições dos sinais dos elementos. (adaptada de [33])

A canalização consiste em alinhar um eixo cristalográfico do monocristal com a direção de incidência do feixe de íons. Com isso, diminui fortemente a contribuição da porção do alvo abaixo do filme amorfo para o espectro de RBS. O espalhamento acontece praticamente apenas a partir das primeiras monocamadas, que projetam um “cone de sombra” sobre as demais. Um esquema desse efeito pode ser visto na Figura 3-6. Dessa forma, o número de contagens correspondente ao substrato de Si (que é cristalino) decresce no espectro RBS e pode-se determinar com maior exatidão as quantidades de elementos leves no filme amorfo, como é o caso do oxigênio. Uma comparação entre o espectro de RBS com direções de incidência aleatória e canalizada pode ser vista na Figura 3-7 (note a escala logarítmica do eixo vertical). No espectro canalizado vemos também um pico chamado ‘pico de superfície’, por ser proveniente do espalhamento das partículas incidentes nas primeiras monocamadas do filme cristalino.

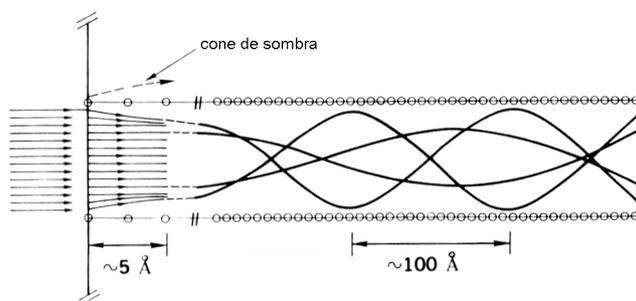


Figura 3-6: Representação das trajetórias das partículas ao serem canalizadas em um dos canais do cristal. A escala de profundidade à direita é comprimida em relação à largura do canal a fim de apresentar as trajetórias. (adaptada de [31])

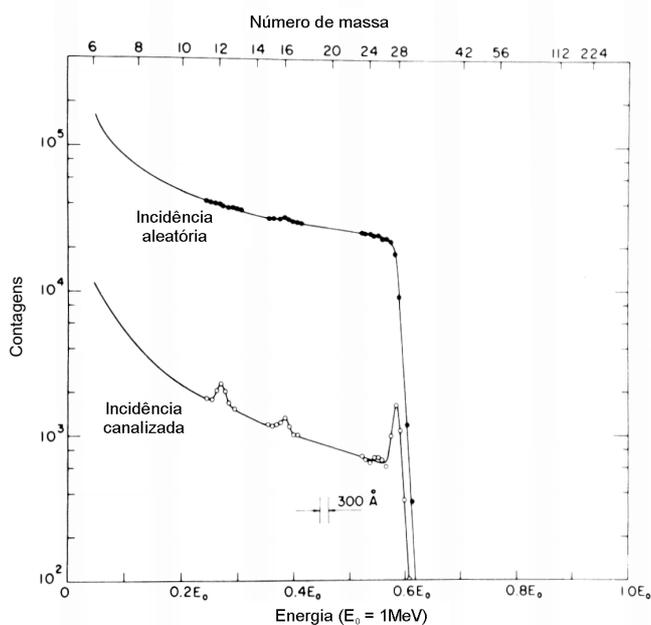


Figura 3-7: Espectro de partículas  $\alpha$  de 1 MeV retroespalhadas por uma amostra de silício com uma pequena contaminação superficial contendo carbono e oxigênio. A canalização foi feita no canal  $\langle 111 \rangle$  do cristal de Si. Os picos das impurezas são dificilmente detectáveis sobre o fundo correspondente ao Si do substrato no espectro com incidência aleatória, enquanto são claramente observáveis no espectro canalizado. (adaptado de [31])

Outra técnica, utilizada em conjunto com a canalização, é a detecção das partículas  $\alpha$  espalhadas em ângulos rasantes. Dessa forma, a distância percorrida pelas partículas  $\alpha$  espalhadas no filme amorfo em seu caminho de saída é maior que a de uma partícula detectada a  $\theta = 180^\circ$ . Isso faz com que a diferença de energia entre as partículas espalhadas em profundidades próximas seja maior que na detecção a  $180^\circ$ , o que distribui o número total de eventos de espalhamento detectados a partir de uma dada espessura num

intervalo de energia maior e, assim, alarga os picos no espectro de RBS. Isso ocasiona um aumento nas áreas efetivas dos sinais, permitindo-nos analisar em mais detalhe os sinais de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

Nas análises desta tese, aplicadas aos filmes de  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  e  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$ , ambos depositados sobre Si, íons de  $\text{He}^+$  a 1 MeV foram canalizados no eixo  $\langle 001 \rangle$  do substrato cristalino de Si(001) e os íons espalhados foram detectados no ângulo rasante de  $\theta = 100^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe, como pode ser visto na Figura 3-8. O objetivo principal é a determinação das quantidades de oxigênio nos filmes, utilizando os mesmos padrões das análises de 'RBS convencional'.

Na apresentação dos resultados obtidos com essa geometria de análise, faremos referência a ela como 'RBS canalizado'.

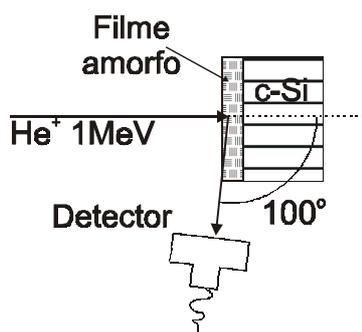


Figura 3-8: Esquema da geometria utilizada nas análises por RBS canalizado.

### 3.1.2 Espalhamento de íons de baixas energias (LEIS)

Os princípios gerais envolvidos no espalhamento de íons de baixas energias (também chamado de espectrometria de espalhamento de íons – ISS) são basicamente os mesmos presentes no caso de retroespalhamento Rutherford. A diferença entre LEIS e RBS é basicamente a faixa de energia das partículas incidentes: enquanto em RBS as partículas incidentes têm energias na faixa de 0,7 a 3,0 MeV, em LEIS as energias são tipicamente

menores que 10 keV. Isso leva a uma diferença nas regiões da amostra que são analisadas por cada uma das técnicas:

- em altas energias (RBS) partículas espalhadas tanto na camada superficial quanto em camadas profundas (até 1-2  $\mu\text{m}$ ) da amostra são detectadas por detectores semicondutores;
- em baixas energias (LEIS), usando íons de gases nobres, partículas espalhadas somente pela primeira monocamada da amostra são detectadas por detectores eletrostáticos.

Essa propriedade fundamental de LEIS, que o difere de RBS, pode ser vista na Figura 3-9: enquanto o espectro de LEIS apresenta um pico para cada elemento presente na superfície da amostra, o espectro de RBS, no caso do Si, apresenta um 'degrau' correspondente à presença do elemento na superfície da amostra seguido por uma distribuição em direção a baixas energias no espectro (o 'degrau' não aparece no espectro de RBS das Figuras 3-5 e 3-9 por sua largura ser menor que a resolução em energia do detector). Isso é uma consequência do fato de que em LEIS somente partículas retroespalhadas da primeira monocamada da amostra têm uma chance significativa de sobreviver ao processo de espalhamento como íons (isto é, de não serem neutralizadas) e, assim, poderem ser detectadas num equipamento típico de LEIS, que usa um analisador eletrostático de energia [34].

É devido a essa propriedade seletiva do efeito de neutralização que LEIS pode ser usado como um método extremamente sensível à superfície da amostra, visto que o sinal de retroespalhamento provém somente da primeira monocamada. Isso é mais pronunciado para íons incidentes de gases nobres ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) em combinação com o analisador eletrostático. Para esse tipo de íon, a probabilidade de não sofrerem neutralização é da ordem de 5% para espalhamento pela primeira camada atômica e no mínimo uma ordem de magnitude menor para espalhamento por camadas mais profundas [34]. Desse fato, segue imediatamente que o número de contagens de íons espalhados não é determinado somente pela seção de choque (como em RBS, no qual os processos de neutralização são desprezíveis), mas também pelo efeito de neutralização, expresso pela probabilidade de

sobrevivência como íon. O efeito de neutralização é discutido em mais detalhe na Referência 33. Apesar de a seção de choque para espalhamento ser muito maior no caso de LEIS quando comparada com a de RBS [33] ela não é tão bem determinada como a de RBS. Em mais baixa energia deve-se considerar um potencial de interação do tipo blindado, o que influencia na expressão da seção de choque. Todos esses problemas são evitados em RBS porque, na faixa de energia de trabalho dessa técnica, o potencial de interação pode ser considerado Coulombiano e a seção de choque é a de Rutherford.

Devido à sua extrema sensibilidade superficial, a análise por LEIS exige condições de ultra-alto vácuo na câmara de análise ( $10^{-10}$  mbar) para evitar que a superfície da amostra seja contaminada.

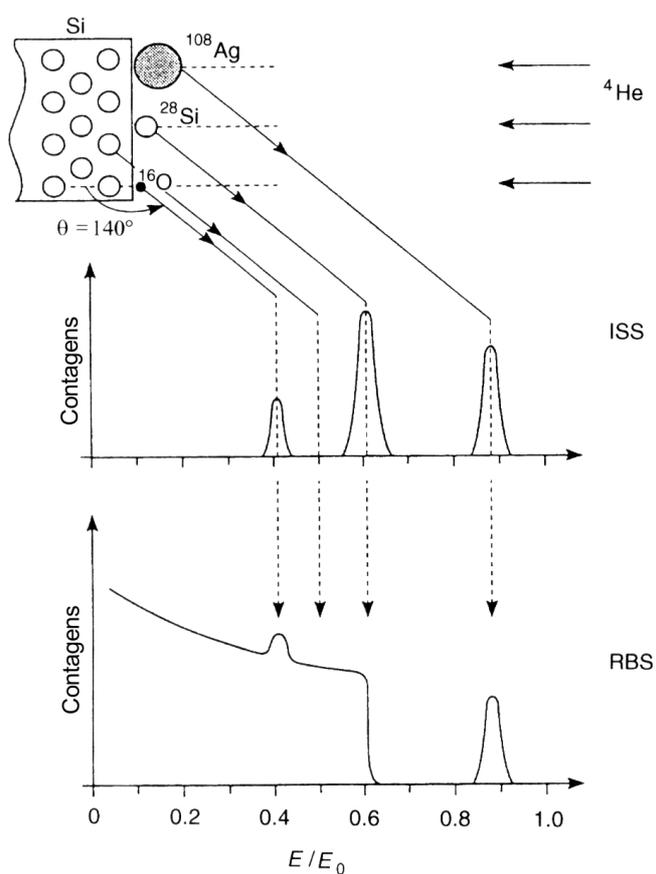


Figura 3-9: Representação dos espectros de energia de íons  $\text{He}^+$  espalhados por um substrato de Si contendo Ag, O e Si na superfície. O espectro superior é resultante de LEIS ( $E_0 \sim 1$  keV), enquanto o espectro inferior é resultante de RBS ( $E_0 \sim 1$  MeV). (adaptada de [33])

As análises de LEIS desta tese, aplicadas às estruturas  $ZrSi_xO_y/Si$  e  $ZrAl_xO_y/Si$ , foram realizadas no equipamento Omicron com analisador eletrostático hemisférico (CHA, *concentric hemispherical analyser*) EA125 do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS. Íons  $He^+$  com energia de 1 keV foram utilizados. Basicamente, a função do analisador tipo CHA é permitir a passagem de íons com energias específicas através da seleção do potencial elétrico de dispersão entre as duas calotas hemisféricas concêntricas pelas quais é constituído [35]. Após passarem pelo analisador, os íons chegam a um detector do tipo *channeltron*, onde geram elétrons secundários. Esses são acelerados por um potencial, que os fazem colidir com as paredes do detector e produzir elétrons adicionais progressivamente ao longo do detector. O espectro resultante da análise é gerado a partir da variação do potencial elétrico nas lentes eletrostáticas que se encontram antes das calotas hemisféricas do CHA. Escolhe-se então uma tensão de polarização das lentes e registra-se o número de contagens em um determinado tempo. Alterando essa tensão passo a passo adquire-se o espectro de íons espalhados. Fotografias do equipamento podem ser vistas na Seção 3.2 sobre espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X.

### 3.1.3 Análise com reações nucleares (NRA e NRP)

Reações nucleares podem ser induzidas por feixes de íons produzidos em aceleradores de partículas. Basicamente, o processo de análise consiste em fazer incidir um feixe de partículas monoenergético sobre a amostra e detectar os produtos da reação nuclear. O detector utilizado quando os produtos da reação são partículas (alfa ou prótons, por exemplo) é do tipo semiconductor. Quando os produtos são raios gama, o detector é do tipo de cintilação (utilizamos um cristal de germanato de bismuto - BGO) acoplado a uma fotomultiplicadora.

A análise por reações nucleares foi utilizada neste trabalho com dois objetivos específicos: determinar as densidades superficiais e os perfis de concentração de núclídeos

de interesse nas amostras. De agora em diante, chamaremos a densidade superficial de um dado nuclídeo na amostra simplesmente de quantidade total, como é usualmente feito na comunidade científica.

### ➤ Determinação de quantidades totais (NRA)

Quando quantidades totais são o objetivo da análise por reação nuclear, partículas com energia de incidência correspondente ao limite de alta energia de uma região de platô na curva de seção de choque da reação nuclear em questão (ver, por exemplo, Figura 3-11 na região de 730 keV) são utilizadas. Assim, no intervalo de energias compreendido entre a energia com que a partícula incidente chega na superfície externa da amostra ( $E_0$ ) e a energia da partícula incidente que atravessa o filme e chega na interface com o substrato ( $E_0 - \Delta E_0$ ), a seção de choque é constante ( $\sigma_{RN}(E) \approx \sigma_{RN}(E_0)$  para  $E_0 - \Delta E_0 < E < E_0$ ). Esse fato é essencial quando se quer determinar a quantidade total de um elemento na amostra e não se conhece a expressão analítica de dependência da seção de choque com a energia de incidência [32]. Com isso, assegura-se que a reação nuclear tem a mesma probabilidade de acontecer em qualquer profundidade da amostra e, conseqüentemente, que toda a espessura do filme (sendo a espessura máxima limitada pela largura em energia da região do platô) será igualmente analisada. O número de produtos detectados pode ser obtido por

$$N(E_0) = n_0 \xi \sigma_{RN}(E_0) \Omega \int_0^{x_0} C(x) dx$$

onde  $n_0$  é o número de partículas incidentes,  $\xi$  é a eficiência de detecção,  $\sigma_{RN}(E_0)$  é a seção de choque diferencial correspondente à energia do platô na direção de observação  $\theta$  e  $\Omega$  é o ângulo sólido de detecção. O termo  $\int_0^{x_0} C(x) dx$  representa a quantidade total do nuclídeo de interesse na região analisada da amostra, dada em átomos por unidade de área

( $10^{15}$  átomos de oxigênio  $\text{cm}^{-2}$ , por exemplo), que pode ser obtida através da comparação com amostras padrão (com quantidade conhecida do nuclídeo de interesse).

Como uma parte das partículas incidentes é simplesmente retroespalhada pela amostra, é necessário que se utilize em frente ao detector uma folha absorvedora de Mylar<sup>®</sup> aluminizado (ou outro absorvedor). De acordo com a sua espessura, esse absorvedor permite a passagem das partículas geradas na reação nuclear, e que desejamos detectar, enquanto as partículas incidentes retroespalhadas são completamente freadas dentro dessa camada. Na Figura 3-10 podemos ver o alcance de partículas na folha de Mylar<sup>®</sup> em função da sua energia de incidência.

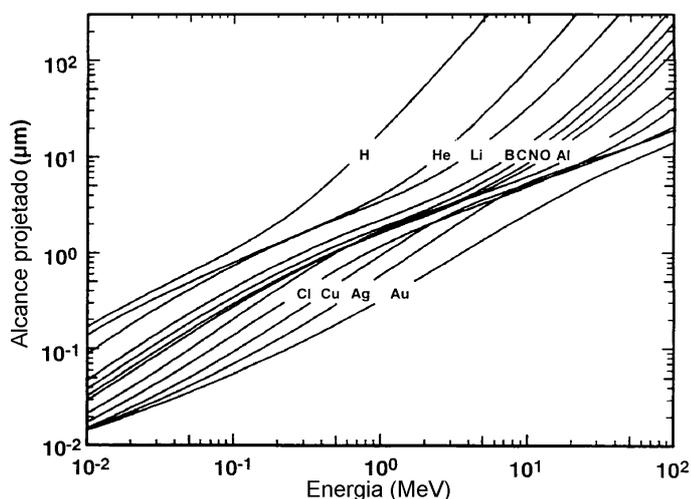


Figura 3-10: Alcance de partículas na folha de Mylar<sup>®</sup> em função de sua energia de incidência. (adaptada de [36])

Essa técnica é chamada de Análise por Reação Nuclear e é comumente representada na literatura pela sigla NRA (do inglês, nuclear reaction analysis). De agora em diante essa sigla será adotada para identificar essa técnica de análise.

Nesta tese, NRA foi utilizada para quantificar <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O nas estruturas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si.

### \* Quantidades totais de $^{18}\text{O}$

As quantidades de  $^{18}\text{O}$  são determinadas utilizando a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , realizada em uma linha do acelerador Tandetron de 3 MV (High Voltage Engineering Europa) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Os prótons incidentes têm energia de 730 keV que, na Figura 3-11, corresponde a uma região de platô, como explicado anteriormente. Um detector de  $300\text{ mm}^2$  é posicionado centrado a  $\theta = 165^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe [32]. Como no intervalo de energias desse platô a reação é isotrópica, isto é, a seção de choque não varia com o ângulo de detecção (ver Figura 3-11), podemos utilizar um detector com tal área sem nos preocuparmos com possíveis diferenças nos ângulos de detecção das partículas incidentes em diferentes regiões do detector.

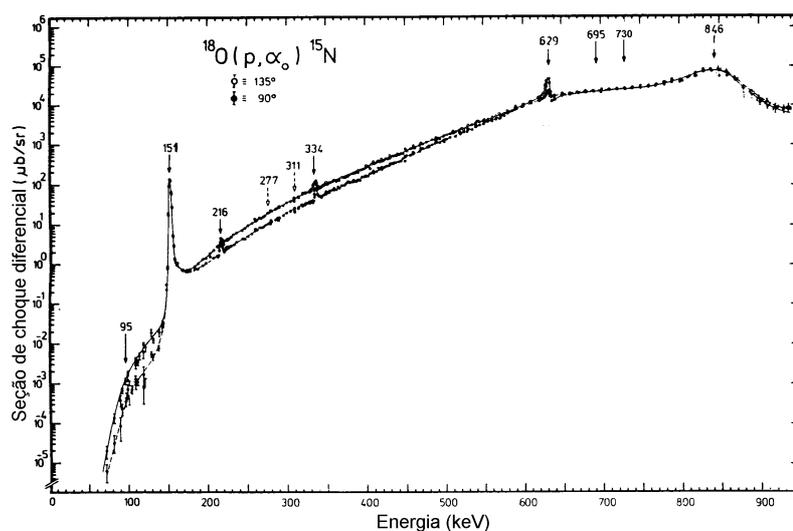


Figura 3-11: Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons para a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . (adaptada de [37])

O arranjo experimental pode ser visto na Figura 3-12, juntamente com um espectro típico das partículas  $\alpha$  detectadas.

As partículas  $\alpha$  geradas nessa reação têm energia de 3,4 MeV antes de passarem pelo absorvedor de Mylar<sup>®</sup> aluminizado de  $13\ \mu\text{m}$ .

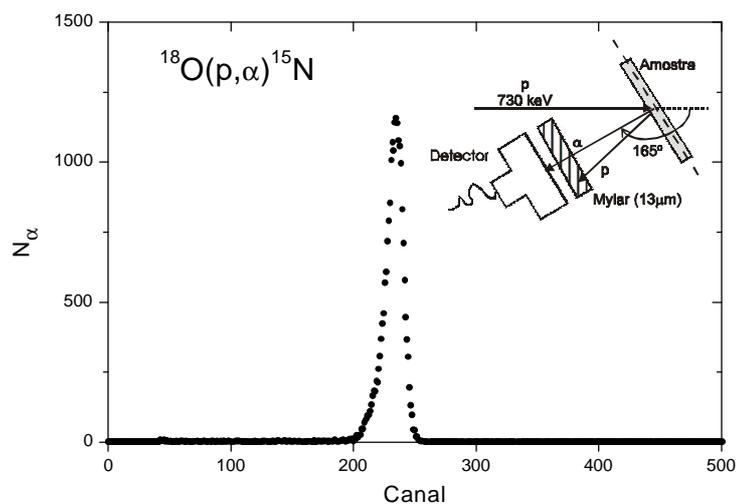


Figura 3-12: Espectro das partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Os prótons incidentes têm energia de 730 keV e as partículas  $\alpha$  geradas têm 3,4 MeV antes de atravessarem o absorvedor de Mylar<sup>®</sup> de 13  $\mu\text{m}$ . O ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe é  $\theta = 165^\circ$ . O filme de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  analisado tem  $3,85 \times 10^{16} \text{ }^{18}\text{O cm}^{-2}$ .

Essa reação apresenta três características muito importantes, que justificam nossa escolha ao trabalharmos com esse isótopo:

- alta seletividade: dentre os núclídeos presentes na estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , somente o  $^{18}\text{O}$  reage com prótons dessa energia gerando partículas. Como as partículas  $\alpha$  geradas têm todas a mesma energia, isso implica num espectro com um único pico (ver Figura 3-12, por exemplo);
- excelente limite de detecção: essa reação é capaz de detectar até  $10^{12} \text{ }^{18}\text{O cm}^{-2}$ , ou seja, da ordem de um milésimo de monocamada [32,38];
- grande eficiência: a razão sinal/ruído é muito grande (ver Figura 3-12), já que o fundo é praticamente inexistente e a seção de choque para essa reação é alta.

Obtemos a quantidade de  $^{18}\text{O}$  em cada amostra comparando a área sob o pico no espectro de partículas  $\alpha$  detectadas com a área sob o pico de um espectro obtido com incidência do mesmo número de prótons em um padrão de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  contendo  $3,85 \times 10^{16} \text{ }^{18}\text{O cm}^{-2}$ .

### \* Quantidades totais de $^{16}\text{O}$

As determinações das quantidades de  $^{16}\text{O}$  são feitas utilizando a reação  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ , realizada no acelerador Van De Graaff de 4 MV (High Voltage) da Pontifícia Universidade Católica, no Rio de Janeiro. Os dêuterons incidentes têm energia de 810 keV e o detector de  $300\text{ mm}^2$  é posicionado em  $\theta = 90^\circ$ . Uma folha de Mylar<sup>®</sup> aluminizado de  $13\ \mu\text{m}$  é colocada em frente ao detector.

A incidência de dêuterons com essa energia nas amostras contendo átomos de  $^{16}\text{O}$  leva à geração de prótons-produto com duas energias distintas. Eles advêm do decaimento de núcleos compostos de  $^{18}\text{F}$  gerando átomos de  $^{17}\text{O}$  no seu estado fundamental ou no seu primeiro estado excitado (Figura 3-13). Por conservação de energia, os prótons resultantes da última reação ( $p_1$ ) têm energias cinéticas menores que os oriundos da primeira ( $p_0$ ) (veja Figura 3-14).

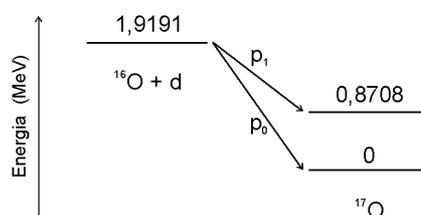


Figura 3-13: Diagrama de níveis de energia ilustrando o decaimento do núcleo composto  $^{18}\text{F}$ , gerado devido à reação entre um dêuteron e um átomo de  $^{16}\text{O}$ . Desse processo resulta um de dois prótons-produto ( $p_0$  ou  $p_1$ ) com energias cinéticas distintas. (adaptada de [39])

Esse procedimento não é tão seletivo quanto à quantificação de  $^{18}\text{O}$  com prótons de 730 keV. Outros elementos presentes no filme também sofrem reação induzida por dêuterons de 810 keV e contribuem com picos para o espectro de partículas detectadas. Esse é o caso, por exemplo, do silício ( $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$ ) presente no substrato, e do carbono ( $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ ) proveniente de contaminação superficial da amostra em virtude de ter sido exposta ao ar e de a câmara de análise trabalhar com pressão de base de  $\sim 10^{-6}\text{ mbar}$  [40]. Além disso, nas estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  existe também  $^{18}\text{O}$  que leva à reação  $^{18}\text{O}(d,p)^{19}\text{O}$ , cujos prótons emitidos produzem um pico numa energia um pouco menor que a dos prótons  $p_0$

provenientes da reação com o  $^{16}\text{O}$  [38]. Também o limite de detecção da reação com o  $^{16}\text{O}$  não é tão baixo quanto o da  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , ficando em torno de  $10^{14}$   $^{16}\text{O}$   $\text{cm}^{-2}$  ou um décimo de monocamada [38]. No entanto, apesar das reações dos dêuterons com  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  ocorrerem simultaneamente à reação com  $^{16}\text{O}$ , na geometria escolhida nenhum dos picos aparece totalmente sobreposto aos outros.

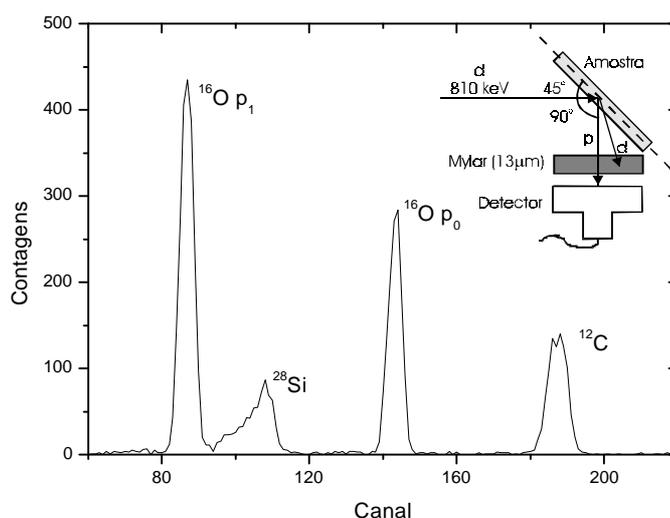


Figura 3-14: Espectro dos prótons detectados devido à incidência de dêuterons de 810 keV sobre um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ . O detector é colocado em  $\theta = 90^\circ$  e recoberto com um absorvedor de Mylar<sup>®</sup> de 13  $\mu\text{m}$ .

O pico de interesse para a determinação da quantidade de  $^{16}\text{O}$  é o pico  $p_0$  [38], uma vez que está completamente isolado dos demais picos no espectro. Dessa forma, por comparação entre as áreas dos picos  $p_0$  das amostras e de um padrão de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si, com  $3,7 \times 10^{16}$   $^{16}\text{O}$   $\text{cm}^{-2}$ , obtemos as quantidades totais de  $^{16}\text{O}$  nos filmes.

#### \* Quantidades totais de $^{27}\text{Al}$

No caso de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , a pequena diferença de massas existente entre Al e Si (números de massa 27 e 28, respectivamente) e o excesso de átomos de Si faz com

seus sinais em um espectro de RBS não possam ser separados. Por isso, optamos por estimar as quantidades totais de alumínio a partir do resultado obtido utilizando reações nucleares.

Conforme apresentado anteriormente nesta seção, usualmente utiliza-se NRA para obter quantidades totais de determinados elementos na amostra. Entretanto, para o caso de  $^{27}\text{Al}$  não há uma região de platô na curva de seção de choque da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  com um valor significativo de seção de choque que pudesse ser utilizada na determinação das quantidades de alumínio nos filmes finos desta tese.

Outras reações nucleares foram pesquisadas, e somente uma apresentou possibilidade de bons resultados. Essa reação é a  $^{27}\text{Al}(p,\alpha_0)^{24}\text{Mg}$ , com prótons incidentes de 1364,8 keV, correspondendo a uma ressonância (largura a meia altura, FWHM,  $\sim 1,1$  keV) na curva de seção de choque (o conceito de ressonância será apresentado logo a seguir, na seção sobre determinação de perfis de concentração). Ressonâncias relativamente largas em energia podem ser utilizadas como se fossem platôs de alta seção de choque quando a espessura (em energia) dos filmes de interesse não é maior que a largura da ressonância, o que é válido para os casos de interesse nesta tese. As partículas  $\alpha$  geradas nessa reação têm 2,2 MeV de energia. Entretanto, como pode ser visto na Ref. 41, para análises com essa reação é necessário utilizar um espectrômetro magnético como detector, uma vez que uma folha de Mylar<sup>®</sup> sobre um detector do tipo semiconductor não é capaz de parar os prótons retroespalhados sem parar as partículas  $\alpha$  geradas (ver Figura 3-10). De qualquer forma, fizemos uma tentativa com essa reação (sem utilizar Mylar<sup>®</sup>) mas os resultados não foram satisfatórios justamente devido ao enorme número de prótons retroespalhados que chegava no detector, tornando muito imprecisa a identificação do pico relativo às partículas  $\alpha$ . Tendo em vista esses fatos, para a quantificação de  $^{27}\text{Al}$  utilizamos uma variante da técnica de NRP descrita na página 44.

### ➤ Determinação de perfis de concentração (NRP)

Quando o objetivo da análise com reação nuclear é a determinação do perfil de concentração de um determinado elemento na amostra, prótons com energia de incidência correspondente a uma ressonância estreita, intensa e isolada na curva de seção de choque da reação nuclear de interesse (comumente chamada de “energia de ressonância”,  $E_R$ ) são utilizados [42,43] (ver, por exemplo, Figura 3-11 na energia de 151 keV).

Consideremos um feixe de prótons que incide na amostra com a energia da ressonância. A probabilidade de ocorrência da reação nuclear será significativa somente na região superficial da amostra, visto que as partículas perdem energia ao penetrarem no material e logo terão energias menores que a da ressonância ( $\sigma_{RN}(E < E_R) \ll \sigma_{RN}(E_R)$ ). O resultado líquido é que somente a região superficial da amostra é sondada. Os produtos da reação nuclear são detectados e geram um espectro (exatamente como acontece em NRA). Um esquema ilustrativo desse processo pode ser visto na Figura 3-15. O pico dos produtos de interesse é então integrado, uma vez que sua área é proporcional à quantidade do elemento na fatia analisada da amostra. O resultado da integração é colocado em um gráfico do número de produtos da reação nuclear em função da energia do feixe incidente, chamado ‘curva de excitação’ (ver Figura 3-17).

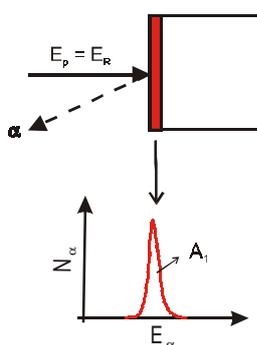


Figura 3-15: Esquema ilustrativo da situação em que o feixe de prótons atinge a amostra com  $E = E_R$ .

A reação nuclear acontece de forma significativa na região próxima à superfície da amostra. Os produtos da reação (partículas alfa, por exemplo) são detectados, gerando um espectro com um pico (área  $A_1$ ).

Consideremos agora que a energia do feixe incidente é aumentada, de forma a estar acima da energia da ressonância. Os prótons chegam à superfície da amostra e têm baixa probabilidade de gerar a reação nuclear, pois têm energias maiores que a da ressonância ( $\sigma_{RN}(E > E_R) \ll \sigma_{RN}(E_R)$ ). Entretanto, eles vão perdendo energia por colisões com os elétrons dos átomos do alvo e atingem a energia da ressonância em uma região mais profunda da amostra, que será, então, sondada. Novamente os produtos da reação nuclear são detectados, gerando um espectro. Um esquema ilustrativo pode ser visto na Figura 3-16. O significativo alargamento do pico correspondente à camada enterrada é devido ao aumento na dispersão em energia dos íons conforme penetram e saem do alvo (straggling), que aumenta com  $\sqrt{x}$ , conforme descrito anteriormente. A área sob o pico dos produtos de interesse é novamente integrada e o resultado adicionado ao gráfico da curva de excitação.

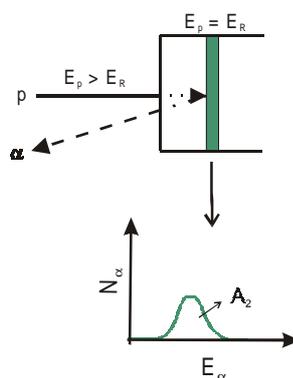


Figura 3-16: Esquema ilustrativo da situação em que o feixe de prótons atinge a amostra com  $E > E_R$ . A reação nuclear acontece em uma região mais profunda da amostra, quando  $E = E_R$ . Os produtos da reação nuclear (partículas alfa, por exemplo) são detectados, gerando um espectro com um pico (área  $A_2$ ).

Dessa forma, aumentando a energia do feixe incidente passo a passo podemos ‘mapear’ a variação da concentração de um determinado elemento na amostra em função da profundidade. O resultado final da análise, a curva de excitação (ver Figura 3-17), depende da largura e da forma da ressonância utilizada, do perfil de concentração do elemento de interesse, do material que os íons estão atravessando e de fatores instrumentais.

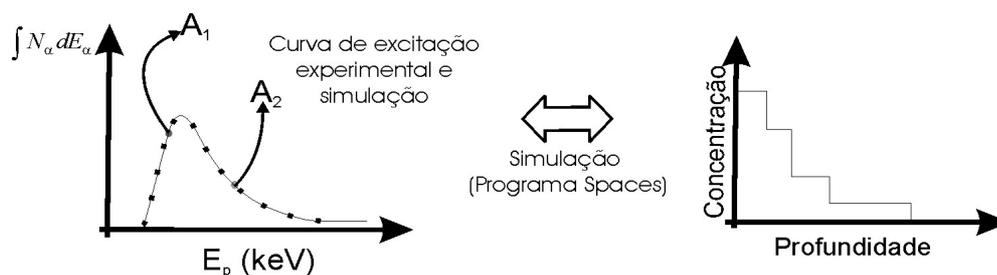


Figura 3-17: Gráfico do número de produtos da reação nuclear (partículas alfa detectadas, por exemplo) em função da energia do feixe de prótons incidente, chamado curva de excitação (pontos). Utilizando o programa SPACES [44] essa curva pode ser simulada (linha cheia) a fim de obter o perfil de concentração do elemento de interesse na amostra.

Quando as espessuras são pequenas – abaixo de  $1\mu\text{m}$  – as perdas de energia das partículas após atravessarem toda a espessura da amostra podem ser consideradas pequenas frente à energia do feixe incidente, isto é,  $\Delta E \ll E_0$ . Tendo em vista que as espessuras típicas das amostras analisadas neste trabalho estão abaixo de 35 nm, esse limite de pequenas perdas de energia é válido. Nesse caso, a curva de excitação pode ser descrita como

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi h(E_0) * \sigma_{RN}(E) * \int_0^{\infty} dx C(x) g(\Delta E; x)$$

onde<sup>3</sup>:

- $E_0$  é a energia nominal do feixe de prótons;
- $N(E_0)$  é o número médio de contagens para um número total de prótons incidentes  $n_0$ ;
- $\Omega$  é o ângulo sólido de detecção;
- $\xi$  é a eficiência de detecção (considerada constante, o que é válido para os casos de interesse nesta tese);

<sup>3</sup> O símbolo \* representa a operação de convolução, definida por

$$a(x) * b(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(x - \varepsilon) b(\varepsilon) d\varepsilon$$

- $h(E_0)$  representa a dispersão em energia do feixe incidente em torno do valor nominal  $E_0$  e a devida ao efeito Doppler, relacionada à agitação térmica dos átomos do alvo devido à amostra estar a temperatura ambiente;
- $\sigma_{RN}(E)$  é a seção de choque correspondente;
- $C(x)$  é o perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra;
- $g(\Delta E; x)$  é a densidade de probabilidade de que uma partícula perca uma certa quantidade de energia  $\Delta E$  após atravessar uma espessura  $x$  dentro da amostra.

Dessa expressão, vemos que  $g(\Delta E; x)$  contém toda a física do freamento de íons na matéria. Para obter o perfil de concentração do elemento de interesse na amostra a curva de excitação é simulada utilizando o Programa SPACES [44], que descreve  $g(\Delta E; x)$  utilizando a Teoria Estocástica da perda de energia de íons na matéria. A forma das ressonâncias é aproximadamente descrita por uma lorentziana descontando o fundo, enquanto a dispersão  $h(E_0)$  é representada, na prática, por uma gaussiana com largura obtida por composição quadrática das larguras correspondentes à dispersão em energia do feixe propriamente dita (característica do acelerador de íons em uso) e ao efeito Doppler [43].

Ao atravessarem a matéria, as partículas incidentes perdem quantidades discretas e diferentes de energia ao colidirem com os átomos do alvo. Isso origina o que chamamos de straggling, conforme descrito na Seção 3.1. A assimetria introduzida por esse efeito nas curvas de excitação é um dos fatores que impedem o uso da definição ‘resolução em profundidade’ em sua forma usual (resolução em profundidade é a mínima distância entre camadas de espessura infinitesimal e concentração unitária do nuclídeo de interesse que produz sinais definidos na curva de excitação experimental, isto é, com um mínimo entre eles). Por isso, optamos por falar em ‘sensibilidade em profundidade’, que representa a capacidade de detectar variações de espessura em camadas contínuas. Discussões detalhadas a esse respeito podem ser encontradas nas Refs. 43, 45, 46 e 47. A sensibilidade em profundidade desta técnica é significativamente melhor que sua resolução

em profundidade. Em todos os casos de interesse nesta tese, considerando as geometrias em que se realizam os experimentos, diferenças de espessura de até menos que 1 nm são perfeitamente identificáveis.

A técnica acima descrita permite a obtenção de perfil de concentração utilizando reações nucleares ressonantes e é comumente representada na literatura pelo acrônimo NRP (do inglês, nuclear resonance profiling). De agora em diante esse acrônimo será adotado para identificar o uso dessa técnica.

Na Tabela 3-I estão listadas as reações nucleares de interesse para NRP nesta tese, juntamente com a energia de ressonância utilizada e sua largura a meia altura (FWHM). Cada uma delas será descrita brevemente a seguir.

Tabela 3-I: Reações nucleares de interesse.  $E_R$  é a energia da ressonância e  $\Gamma$  é a sua largura a meia altura.

Reação nuclear	$E_R$ (keV)	$\Gamma$ (eV)
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151	~ 100
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	404,9 992	~ 40 ~ 100
$^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$	414	~ 100

#### \* Perfis de $^{27}\text{Al}$

Os perfis de concentração de  $^{27}\text{Al}$  foram determinados utilizando a reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ , realizada no acelerador de 500 kV (High Voltage Engineering Europa) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS [48]. Esse acelerador é capaz de fornecer um feixe de prótons com uma distribuição em energia que pode ser representada por uma Gaussiana com FWHM estimada em 80 eV a aproximadamente 400 keV. Uma curva de seção de choque desta reação nuclear pode ser vista na Figura 3-18(a), onde podemos observar a ressonância estreita, intensa e isolada a 404,9 keV, com uma FWHM estimada (em trabalhos mais recentes) como  $\leq 40$  eV. A geometria de análise utilizada pode ser vista

na Figura 3-18(b), juntamente com um espectro típico dos raios  $\gamma$  emitidos por um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  bombardeado com energia levemente maior que  $E_R$ . Os raios  $\gamma$  de interesse têm energia de 7,3 MeV e a região integrada para a obtenção das curvas de excitação é a limitada pelas linhas pontilhadas. Quando necessário, as amostras foram inclinadas para aumentar a espessura aparente (conforme explicado na Seção 3.1.1). O detector BGO de  $3'' \times 3''$  é colocado colinear com a direção de incidência do feixe. Essa técnica foi aplicada às estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  e  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ .

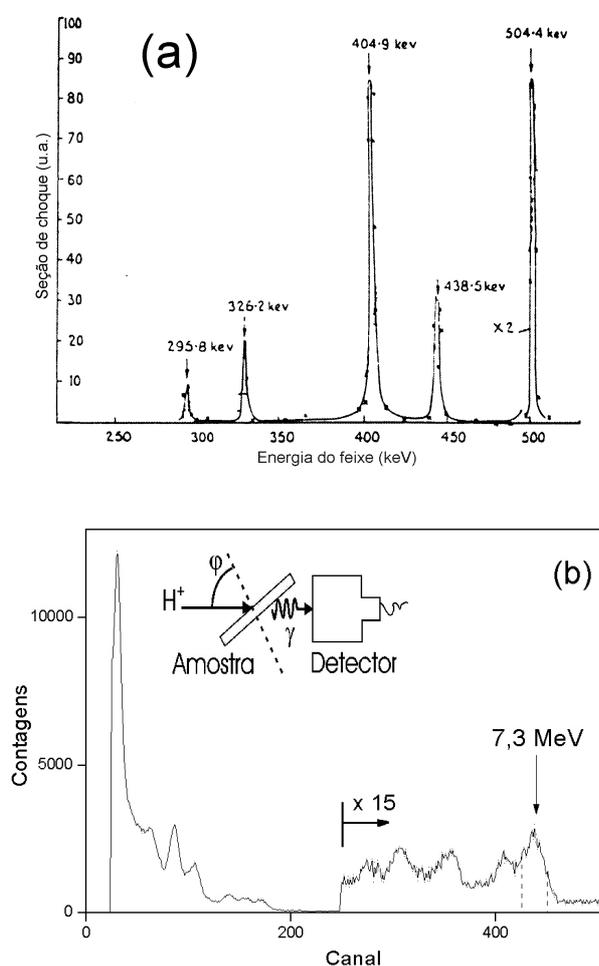


Figura 3-18: (a) Curva de seção de choque da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  para energias de incidência entre 250 e 510 keV (adaptada de [49]). O número de contagens para  $E_p > 495$  keV foi multiplicado por um fator 2; (b) Espectro dos raios gama emitidos por uma amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  quando bombardeada com um feixe de prótons de 405 keV. As contagens para canais maiores que 250 foram multiplicadas por um fator 15. Os raios  $\gamma$  de interesse produzidos na reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  são aqueles com energia de 7,3 MeV e a área integrada utilizada para a obtenção das curvas de excitação aparece limitada pelas linhas pontilhadas. A geometria de análise está mostrada no detalhe.

### \* Quantidades totais de $^{27}\text{Al}$

Com relação à determinação das quantidades totais de  $^{27}\text{Al}$  nos filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si, devido aos problemas mencionados na seção sobre NRA, a técnica de NRP foi utilizada. Isso é possível pois as áreas sob as curvas de excitação são proporcionais às quantidades do elemento de interesse na amostra. A ressonância a 992 keV (FWHM  $\sim 100$  eV) dessa mesma reação nuclear, nesse caso realizada no acelerador Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, foi utilizada. Optamos por essa ressonância, e não pela utilizada na obtenção dos perfis de  $^{27}\text{Al}$  ( $E_R = 404,9$  keV) pois o valor da seção de choque a 992 keV é maior. A dispersão em energia do feixe de prótons fornecido pelo acelerador Tandetron é maior do que a dispersão do feixe fornecido pelo acelerador de 500 kV, principalmente devido ao processo envolvido na geração do feixe de íons e ao fato da energia do feixe ser maior – 992 keV comparado com 404,9 keV, o que aumenta a dispersão devido ao Efeito Doppler. Entretanto, como no caso dessas análises o interesse é apenas na quantidade total de Al, e não no seu perfil de concentração, a diminuição da sensibilidade em profundidade acarretada por esse fator não é significativa para o resultado final. Existia ainda um complicador que era a falta de um padrão adequado. Para resolver esse problema evaporamos um filme fino de Al sobre um substrato de carbono amorfo, para que assim o sinal de alumínio no espectro de RBS estivesse suficientemente isolado e pudéssemos calibrar essa amostra com um de nossos padrões de RBS. Isso feito, determinamos a quantidade total de Al em cada amostra por comparação entre a área sob a sua curva de excitação e a área sob a curva de excitação de um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado sobre Si contendo  $194,6 \times 10^{15}$  Al  $\text{cm}^{-2}$ . A incerteza experimental nessas medidas é estimada em  $\pm 15\%$ . Essa técnica foi aplicada às estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , no estudo dos estágios iniciais de deposição por ALD.

### \* Perfis de $^{18}\text{O}$

O perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  incorporado nas amostras foi determinado utilizando a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , realizada no acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, em torno da energia de ressonância de 151 keV (ver Figura 3-11 – nessa região de energia, a reação nuclear também é isotrópica). Essa ressonância tem FWHM estimada em 100 eV. Quando os filmes analisados são muito finos, as amostras são inclinadas para aumentar a espessura aparente (conforme explicado na Seção 3.1.1). Um detector de 600 mm<sup>2</sup> é colocado a 90° com relação à direção de incidência do feixe e coberto com uma folha de Mylar® aluminizado de 6 μm. A geometria de análise pode ser vista na Figura 3-19. Essa técnica foi aplicada às estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ,  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  e  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  quando submetidas a tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$ , considerando que a abundância natural de  $^{18}\text{O}$  no oxigênio natural é 0,2%.

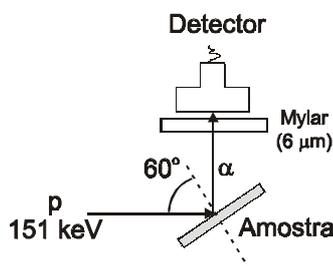


Figura 3-19: Geometria de análise utilizada na obtenção dos perfis de  $^{18}\text{O}$ .

### \* Perfis de $^{29}\text{Si}$

Os perfis de  $^{29}\text{Si}$  foram determinados utilizando a reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ , realizada no acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, junto à energia de ressonância de 414 keV (FWHM ~ 100 eV). A geometria de análise é análoga à utilizada para o caso do  $^{27}\text{Al}$  (ver detalhe na Figura 3-18(b)). Essa técnica foi

aplicada às estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ,  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  e  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ , considerando que a abundância isotópica de  $^{29}\text{Si}$  no Si natural é de 4,7%.

### 3.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

A técnica de XPS, também conhecida por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), consiste basicamente em iluminar a amostra com fótons na faixa de energia correspondente a raios-X e registrar o espectro dos fotoelétrons emitidos pelos átomos da amostra. Os fotoelétrons são analisados em energia e contados. Sua energia está relacionada ao ambiente atômico e molecular do qual eles se originam, enquanto o número de elétrons emitidos está relacionado à concentração da espécie química emissora na amostra. O processo envolvido nas análises por XPS está ilustrado na Figura 3-20. Dentre as suas principais características estão a identificação de todos os elementos presentes em concentrações maiores que 0,1% atômico<sup>4</sup> na amostra e fornecer informação sobre o ambiente molecular (estado de oxidação, átomos vizinhos, etc.).

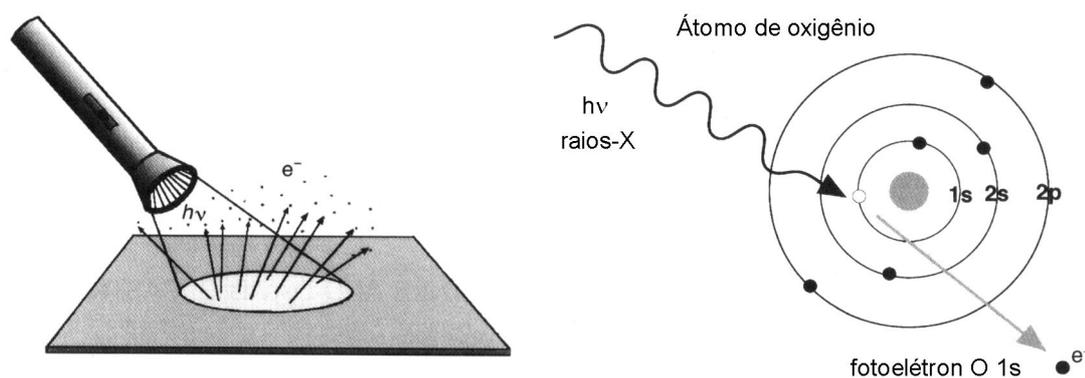


Figura 3-20: (esquerda) Superfície irradiada por uma fonte de fótons com energia na faixa dos raios-X, provocando a emissão de elétrons do material; (direita) o fóton transfere energia que possibilita a um elétron de um nível interno deixar o átomo. (adaptada de [50])

<sup>4</sup> Exceto H e He, para os quais a seção de choque de ionização é muito baixa.

Para uma melhor compreensão do que acontece durante uma análise por XPS, consideremos os três eventos que podem acontecer quando um fóton na região dos raios-X atinge um átomo: (i) o fóton passa sem nenhuma interação; (ii) o fóton é espalhado por um elétron em um orbital atômico levando-o a uma perda parcial de energia – efeito Compton; (iii) o fóton interage com um elétron no orbital atômico com transferência total da energia do fóton para o elétron, ocasionando a emissão do elétron do átomo – efeito fotoelétrico. Desses, o evento envolvido nas análises por XPS é o terceiro, isto é, a transferência total da energia do fóton ao elétron.

A física básica envolvida no processo, quando as amostras analisadas são condutoras, é descrita pela equação:

$$E_B = h\nu - KE - \varphi_S,$$

onde  $E_B$  é a energia de ligação do elétron no átomo (que depende da identidade do átomo e do seu ambiente químico),  $h\nu$  é a energia dos raios-X,  $KE$  é a energia cinética do elétron emitido, medida em um analisador eletrostático devidamente calibrado, e  $\varphi_S$  é a função trabalho do analisador de energia. Então  $E_B$ , a quantidade que nos fornece informação sobre o átomo emissor, é facilmente obtida de  $h\nu$  (conhecido),  $KE$  (medido) e  $\varphi_S$  (conhecido através de calibração). Podemos considerar as amostras dessa tese condutoras uma vez que os filmes dielétricos depositados sobre Si são muito finos.

As análises de XPS das amostras desta tese foram feitas da seguinte forma: coletamos um espectro na faixa de energias de ligação de 0 a 1000 eV, tipicamente. O processo de detecção dos fotoelétrons está brevemente descrito na Seção 3.1.2, com a diferença de que, no presente caso, os elétrons secundários produzidos no detector *channeltron* são resultado da incidência dos fotoelétrons nas paredes internas do detector, e não de íons retroespalhados como em LEIS. A partir dos picos observados e com base em tabulações de dados, identificamos os elementos presentes na amostra. Para a escolha de uma referência de energia de ligação no espectro, um procedimento freqüente [51] é colocar o sinal correspondente a fotoelétrons originários do nível de energia 1s do átomo de carbono em ambiente de hidrocarboneto (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras recém introduzidas na câmara de análise) em 285,0 eV. Nosso foco

de interesse não é a determinação exata da energia de ligação, mas sim a observação do ambiente químico em que se encontra o elemento de interesse e de eventuais deslocamentos nas energias de ligação devido a diferenças nesse ambiente. Isso é observado coletando outros espectros em relativa alta resolução ( $\sim 1$  eV), como os que serão apresentados no Capítulo 5, nos intervalos de energia de ligação mais restritos correspondentes aos elementos de interesse. A largura dos sinais observados no espectro é em parte intrínseca (devido ao tempo de vida da lacuna resultante da fotoionização), em parte instrumental (devido à distribuição em energia dos raios-X incidentes e à resolução em energia do analisador) e em parte dependente da natureza da amostra (que pode resultar em picos-satélite, eventualmente não separados do pico principal de fotoemissão [50]).

O motivo pelo qual as análises utilizando XPS são restritas à região superficial das amostras pode ser visto na Figura 3-21. Enquanto raios-X de 1 keV (um valor típico em análises de XPS) são capazes de atravessar 1000 nm ou mais da amostra, elétrons dessa energia só podem atravessar aproximadamente 10 nm da amostra, uma vez que podem ser absorvidos por outros átomos em sua trajetória de saída [50]. O número de contagens de fundo aumenta com o aumento da energia de ligação e deve-se a fotoelétrons que sofreram espalhamento inelástico ao saírem da amostra.

Além disso, deve-se considerar também o fato de que a amostragem não é homogênea nesses  $\sim 10$  nm superficiais: a partir da primeira monocamada o sinal de XPS sofre uma atenuação dada por  $e^{-d/\lambda \cos\theta}$ , onde  $d$  é a profundidade do átomo emissor na amostra,  $\lambda$  é o caminho livre médio inelástico (IMFP, *inelastic mean free path*) e  $\theta$  é o ângulo de emissão dos fotoelétrons, isto é, o ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo do analisador de energia. Define-se caminho livre médio inelástico como a distância média que um elétron com uma dada energia percorre entre colisões inelásticas sucessivas. Considera-se 'espessura de amostragem', dada por  $3\lambda$ , a espessura de camada que emite 95% dos fotoelétrons detectados sem perda de energia. Podemos ver que a espessura efetivamente analisada da amostra ( $d$ ) pode ser aumentada ou diminuída a partir da

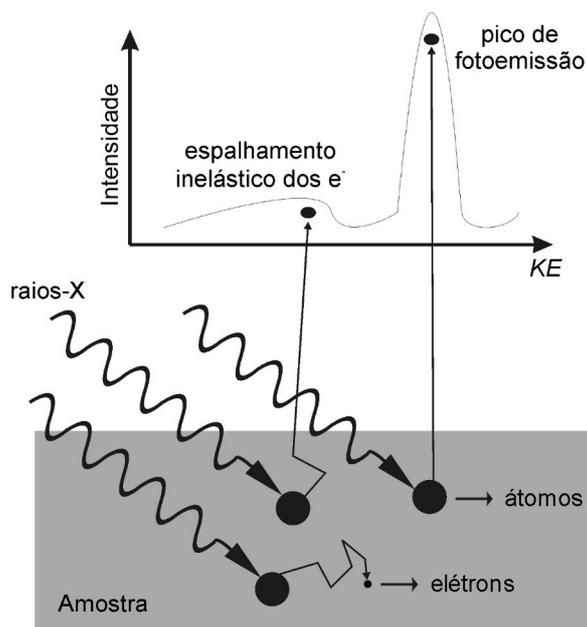


Figura 3-21: Raios-X penetram profundamente na amostra, provocando a emissão de elétrons. Entretanto, somente elétrons emitidos da região superficial, que não tenham sofrido perda de energia, contribuirão para o pico de fotoemissão. Elétrons emitidos da região superficial que tenham sofrido perda de energia devido a interações inelásticas contribuirão somente para o fundo do espectro.

(adaptada de [50])

variação do ângulo de emissão  $\theta$ . Conforme  $\theta$  aumenta, os fotoelétrons detectados serão cada vez mais restritos à superfície da amostra. Uma ilustração desse procedimento pode ser vista na Figura 3-22. A espessura efetivamente analisada está relacionada à espessura de amostragem  $3\lambda$  através da relação

$$d = 3\lambda \cos \theta$$

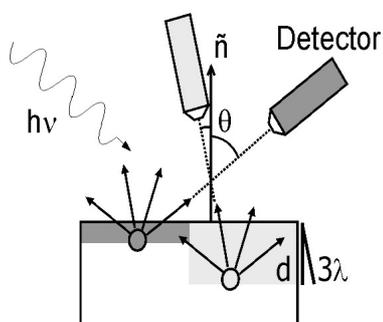


Figura 3-22: Ilustração da dependência da espessura efetivamente analisada da amostra com o ângulo de emissão  $\theta$ . Na prática, a amostra é inclinada de forma a aumentar ou diminuir esse ângulo, enquanto a fonte de raios-X e o analisador de energia são fixos.

Com relação à instrumentação, análises com XPS exigem basicamente uma fonte de raios-X, um analisador de energia e uma câmara de análise em ultra-alto vácuo (UHV). Essa última característica é essencial pois, como XPS é uma técnica de análise de superfície, qualquer monocamada de contaminação já ocasiona significativa atenuação dos sinais. As análises desta tese foram realizadas no equipamento Omicron do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS, cuja fotografia pode ser vista na Figura 3-23. A fonte de raios-X desse equipamento que foi utilizada consiste em um ânodo de magnésio bombardeado com elétrons de alta energia ( $\sim 10$  keV), ocasionando significativa emissão de raios-X na linha  $K\alpha$ , com energia de 1253,6 eV. A câmara de análise pode ser vista em detalhe na Figura 3-24.

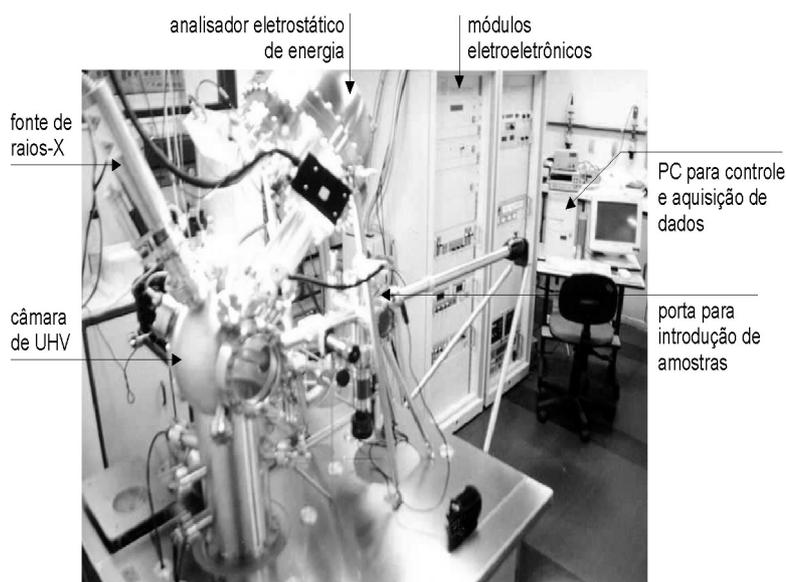


Figura 3-23: Equipamento Omicron do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas utilizado nas análises de XPS e LEIS.

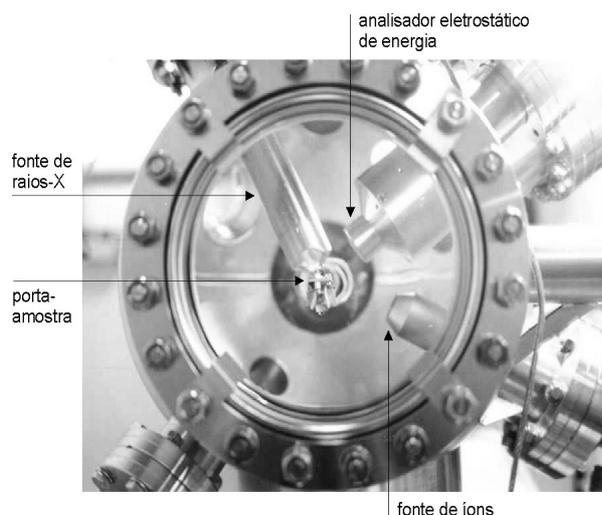


Figura 3-24: Câmara de análise do equipamento Omicron para análise de superfícies, onde se observa em detalhe a fonte de raios-X (utilizada em XPS), a fonte de íons (utilizada em LEIS) e o analisador de energia.

### 3.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Em análises com AFM as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta com dimensões atômicas que varre a amostra. Essa varredura é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico (cerâmicas piezoelétricas, por exemplo [52]) com deslocamento nas posições x, y e z, com precisão de décimo de Å, controlado por um circuito com realimentação.

Como as forças envolvidas são da ordem de  $10^{-12}$  N, a solução encontrada para medi-las foi colocar a ponta na extremidade de uma haste com baixa constante de Hook. Desta forma, as deflexões na haste causadas pela interação da ponta com a superfície da amostra podem ser medidas utilizando um feixe de laser que é refletido por um espelho montado na parte superior da haste. Esse sistema óptico determina o quanto a haste deflete devido à topografia da amostra. O sinal gerado é medido por fotodiodos e usado para controlar os movimentos do sistema de varredura piezoelétrico no qual a haste está montada, através de um sistema de realimentação. Com os dados da deflexão da haste nos

eixos x, y e z, reconstrói-se a imagem por meio de software dedicado. Uma ilustração desse processo pode ser vista na Figura 3-25.

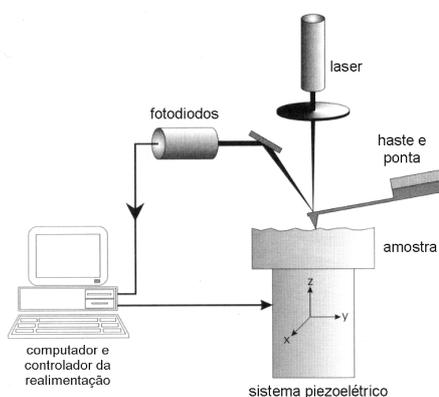


Figura 3-25: Representação esquemática do princípio de funcionamento da medida por AFM.

As propriedades mecânicas da haste são importantes para controlar o desempenho do microscópio de força atômica. De interesse particular são a constante de Hook e a sua frequência de ressonância. Uma constante de Hook pequena é exigida a fim de facilitar a detecção de pequenas forças; para isso, ela deve ter uma massa muito pequena, o que é atingido utilizando técnicas de microfabricação. Hastes típicas têm dimensões laterais da ordem de  $100\ \mu\text{m}$  com espessuras da ordem de  $1\ \mu\text{m}$  [53]. Materiais relativamente rígidos como nitreto de silício, silício ou óxido de silício, são geralmente usados para a construção da haste, a fim de assegurar altas frequências de ressonância. Constantes de Hook típicas estão na faixa de  $0,1$  a  $1\ \text{N m}^{-1}$ , enquanto frequências de ressonância estão na faixa de  $10$  a  $100\ \text{kHz}$  [53]. Na Figura 3-26 vemos em detalhe a região da ponta em uma haste de silício [54].

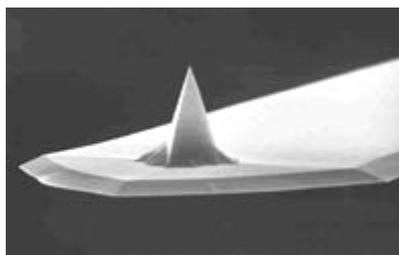


Figura 3-26: Imagem de uma haste de silício, mostrando em detalhe a região da ponta.  
(extraída de [54])

As imagens de AFM podem ser obtidas basicamente através de dois modos: contato e contato intermitente (*tapping mode*). Como as imagens que serão apresentadas nesta tese foram obtidas no modo de contato intermitente, descreveremos brevemente somente esse modo de operação.

No modo de contato intermitente, a haste vibra por meio do sistema piezoelétrico próximo à sua frequência de ressonância. A amplitude de oscilação da haste é mantida constante pelo sistema de realimentação. Quando a ponta passa sobre uma elevação na superfície da amostra, a haste tem menos espaço para oscilar e a amplitude de oscilação diminui. Por outro lado, quando a ponta passa sobre uma depressão na superfície da amostra a ponta tem mais espaço para oscilar e a amplitude de oscilação aumenta. Essa amplitude é medida pelo detector e a informação é enviada ao software de controle, que através do sistema de realimentação ajusta a separação entre a ponta e a amostra a fim de manter a amplitude de oscilação da haste e a força entre a ponta e a superfície constantes. Nesse modo, elimina-se basicamente a influência da força lateral (que é bastante significativa no modo de contato), que pode deformar ou até danificar a amostra.

As imagens apresentadas nesta tese, dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no estudo da difusão de oxigênio, foram adquiridas utilizando o microscópio de força atômica digital Nanoscope IIIa (Digital Instruments) pertencente ao Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS.

## 4 FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos têm sido considerados substitutos em potencial para os filmes de  $\text{SiO}_2$  como dielétrico de porta em MOSFETs principalmente devido à sua constante dielétrica ( $k \sim 10$ ) e à sua banda proibida (9 eV). Apesar da constante dielétrica do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ser mais de duas vezes maior que a do  $\text{SiO}_2$ , a espessura física da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  equivalente a 1,5 nm de  $\text{SiO}_2$  é  $\sim 4$  nm e, com isso, vemos que a contínua miniaturização em alguns anos levará o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  às mesmas limitações do  $\text{SiO}_2$  (corrente de fuga), e um novo material deverá ser empregado. Por outro lado, a banda proibida do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é similar a do  $\text{SiO}_2$  e cálculos termodinâmicos indicam que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é estável sobre Si [13]. Essa última é uma característica fundamental para que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possa de fato substituir o  $\text{SiO}_2$ . Um dos objetivos de nosso estudo envolvendo estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  é justamente investigar experimentalmente sua estabilidade térmica quando submetidas a condições típicas de processamento dos dispositivos MOSFET. Em particular, investigamos o comportamento dessas estruturas submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas contendo espécies oxidantes.

Estudos feitos com alguns óxidos alternativos depositados sobre Si demonstraram que tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes podem reduzir a densidade de estados eletrônicos de interface e a corrente de fuga até limites aceitáveis, sem diminuir significativamente a constante dielétrica devido à criação de uma camada intermediária com constante dielétrica menor que a do dielétrico alternativo [55,56,57,58,59]. Por outro lado, algumas instabilidades ocasionadas pela difusão e incorporação de oxigênio na rede do óxido alternativo ou na região da interface também foram reportadas [60,61,62]. Mesmo quando os tratamentos térmicos pós-deposição são realizados em “atmosfera inerte”, a pressão parcial de  $\text{O}_2$  pode ser da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-2}$  mbar. Por isso, é essencial que conheçamos o comportamento dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos quando submetidos a tratamentos térmicos em atmosferas contendo espécies oxidantes, dando especial atenção

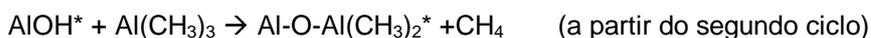
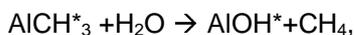
a como acontece a difusão dessas espécies na rede desses filmes. Somente investigações detalhadas nesse sentido permitirão uma avaliação crítica a respeito da real possibilidade de uso de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET em substituição ao  $\text{SiO}_2$ .

As propriedades experimentalmente verificadas devem ser consideradas tendo em vista o método de deposição dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que determina características da interface e da rede do óxido que podem, possivelmente, influenciar também na estabilidade térmica dos filmes. Evidentemente, os critérios finais são as propriedades elétricas da estrutura. Atualmente, a literatura reporta dois métodos preferenciais para a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si: ALD [18,63,64] e evaporação de Al em atmosfera de ultra-alto vácuo seguida de oxidação em baixas temperaturas [65,66,67].

Para utilização prática, a formação de uma camada intermediária (com  $k < k_{\text{high-k}}$ ) entre o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o substrato de Si é indesejada, pois resulta em constante dielétrica efetiva inferior à do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  têm sido depositados com êxito diretamente sobre substratos de Si, sem formação de camada intermediária, por ALD (Seção 2.1). Entretanto, essa deposição passa por um período de incubação durante os primeiros ciclos de deposição durante os quais o crescimento acontece em ilhas, e não de forma contínua sobre a superfície. Isso pode ocasionar a formação de uma camada intermediária indesejada de  $\text{SiO}_2$  ou silicato. Lembrando que filmes dielétricos cada vez mais finos são exigidos pelas regras de escala dos dispositivos MOSFET (conforme apresentado no Capítulo 1), cada vez menos ciclos de ALD serão necessários para atingir a espessura desejada do filme dielétrico. Isso exige que o filme depositado durante os primeiros ciclos do processo de deposição seja o mais homogêneo possível, o que implica em minimizar esse período de incubação.

As considerações acima levam-nos a duas questões relevantes: (i) como ocorre a difusão de oxigênio em filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si? e (ii) como minimizar o período de incubação durante a deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si por ALD? Investigamos essas questões a partir de dois conjuntos de amostras depositadas por ALD (Seção 2.1). Os precursores utilizados em ambos os casos foram trimetilalumínio (TMA) e água. As reações

químicas envolvidas durante um ciclo de deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD utilizando esses precursores são, supostamente,



onde o \* indica espécies que estão na superfície. Enquanto as duas últimas reações continuam acontecendo na superfície da amostra durante o processo de deposição, supostamente a partir do segundo ciclo espécies  $\text{Al}_2\text{O}_3$  já podem ser encontradas abaixo da superfície.

A seguir descreveremos o procedimento experimental adotado e os resultados obtidos em cada um desses estudos.

## 4.1 Difusão e reação de oxigênio

### 4.1.1 Procedimento experimental

Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 35 nm de espessura foram depositados diretamente sobre substratos de Si(001) em colaboração com a equipe do Dr. Evgeni Gusev no Centro de Pesquisas T. J. Watson da empresa IBM<sup>®</sup> (Yorktown Heights, EUA). Nosso objetivo é investigar como ocorre a difusão de oxigênio nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si, a fim de comparar seu comportamento com o de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  submetidas a tratamento térmico em atmosfera oxidante, já bastante investigado [68,69,70]. A escolha por depositar filmes relativamente espessos (quando comparados com os filmes de até 1,5 nm utilizados nos atuais dispositivos MOSFET) deve-se ao fato de que assim podemos estudar o processo de difusão sem a influência da interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ . Essas amostras foram tratadas termicamente (RTA) em  $^{18}\text{O}_2$  conforme descrito na Seção 2.4 sob as condições de temperatura  $T$ , pressão de  $^{18}\text{O}_2$   $p$  e tempo  $t$  apresentadas na Tabela 4-I.

Tabela 4-I: Condições de RTA dos filmes de 35 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados sobre Si.

$T$ (°C)	$p$ (mbar)	$t$ (s)
650	6	60, 180, 300
700	6	60, 90, 120, 180, 300, 390
750	6	60, 180, 300, 720
	0,06	300
	0,6	300
	30	300
	45	300
	54	300
800	6	60, 180, 300

Após os tratamentos térmicos, a quantidade de <sup>18</sup>O incorporada às amostras foi determinada por NRA (Seção 3.1.3), enquanto o perfil de concentração dessa espécie nos filmes foi determinado por NRP (Seção 3.1.3). A quantidade de <sup>16</sup>O presente nos filmes antes e depois dos tratamentos térmicos foi investigada por NRA. Um modelo baseado em processos de difusão e reação foi proposto a fim de explicar a incorporação de <sup>18</sup>O em filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre Si. A topografia das amostras foi analisada por AFM (Seção 3.3).

Adicionalmente, em colaboração com a mesma equipe do Centro de Pesquisas T. J. Watson da empresa IBM, investigamos os fenômenos envolvidos quando do tratamento térmico de filmes finos (6,5 nm) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por ALD sobre estruturas SiO<sub>2</sub>/Si (camada de SiO<sub>2</sub> de ~ 1 nm). Essa é a faixa de espessuras de interesse na eventual fabricação de dispositivos com dielétricos alternativos. Essas amostras foram tratadas termicamente (RTA) em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> ( $p \sim 70$  mbar) ou em vácuo (pressão de base  $\sim 10^{-7}$  mbar), conforme descrito na Seção 2.4, nas temperaturas de 600 e 700 °C durante 30 e 60 s e a 800°C durante 30s.

Após os tratamentos térmicos, as quantidades de <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O nas amostras foram determinadas por NRA (Seção 3.1.3). Os perfis de concentração de <sup>27</sup>Al, <sup>18</sup>O e <sup>29</sup>Si nos filmes foram determinados por NRP (Seção 3.1.3). Um modelo de difusão e reação foi também proposto a fim de explicar os fenômenos que decorrem da chegada de oxigênio à interface com o Si do substrato.

### 4.1.2 Resultados e discussão

Nos filmes de 35 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si as quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas, bem como seus perfis de concentração, foram analisados como função dos três parâmetros de tratamento térmico, isto é, tempo, temperatura e pressão de  $^{18}\text{O}_2$  (ver Tabela 4-1). As cinéticas de incorporação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes durante os tratamentos térmicos, conforme determinadas por NRA, são apresentadas na Figura 4-1. Podemos ver que a quantidade de oxigênio incorporado aumenta monotonamente com o aumento no tempo de tratamento para todas as temperaturas. Um modelo descrevendo esse comportamento é apresentado adiante.

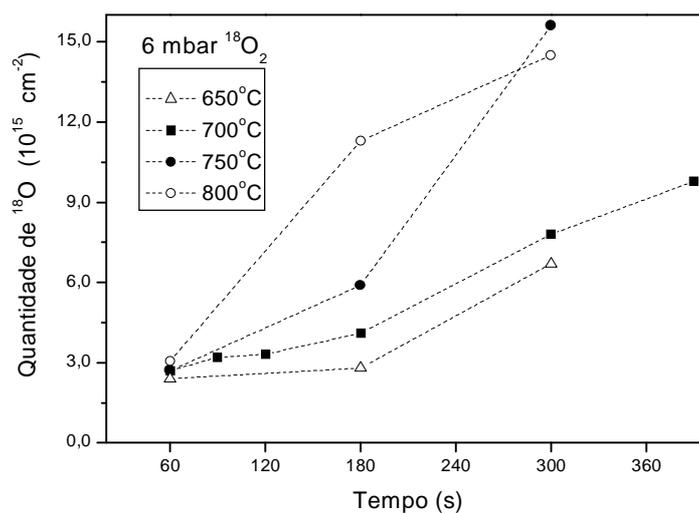


Figura 4-1: Cinéticas de incorporação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si durante tratamentos térmicos nas condições indicadas. As linhas pontilhadas são para facilitar a visualização.

Já os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  como função do tempo de tratamento a  $750^\circ\text{C}$ , conforme determinados por NRP, podem ser vistos na Figura 4-2.

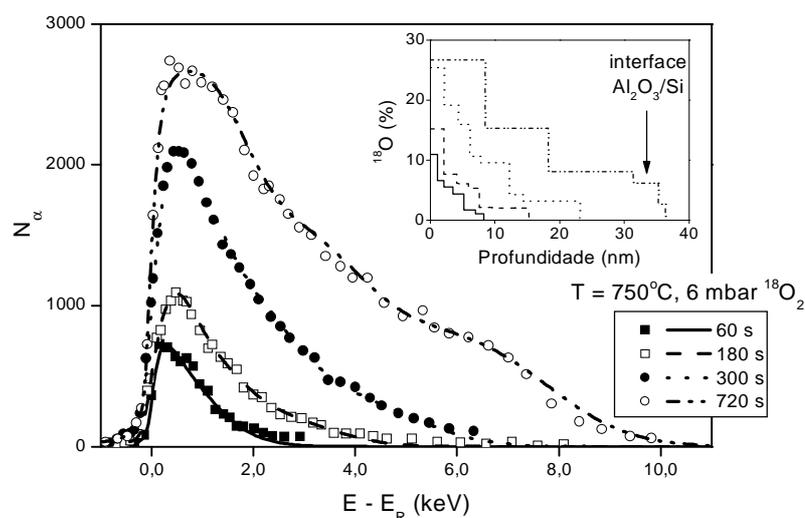


Figura 4-2: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151$  keV (símbolos) e as simulações correspondentes (linhas) para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  após tratamentos térmicos conforme indicado. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  considerados nas simulações são mostrados no detalhe, em que 100% de  $^{18}\text{O}$  corresponde a  $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ .

Podemos ver que, assim como a quantidade, o alcance e a concentração máxima de  $^{18}\text{O}$  incorporado aumentam com o tempo de tratamento. Essa observação é discutida a seguir. No caso da amostra tratada durante 720 s, uma pequena quantidade de  $^{18}\text{O}$  aparece incorporado na região próxima à interface, possivelmente tendo oxidado a  $\text{SiO}_2$  parte do substrato de Si.

Considerando os fenômenos que podem ocorrer na rede do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  envolvendo a espécie oxidante durante o tratamento térmico, uma suposição relativamente simples é considerar que o oxigênio da fase gasosa difunde no sólido podendo substituir o oxigênio originalmente existente na amostra. O processo é dito então de difusão e reação. Podemos ver nos perfis de  $^{18}\text{O}$  (detalhe da Figura 4-2) que as quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas não chegam a completar totalmente as camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o que corresponderia a uma concentração de 100% de  $^{18}\text{O}$ ), apresentando um valor máximo ( $< 100\%$ ) junto à superfície e decrescendo em direção a profundidades maiores. Isso, sob a suposição de que o processo em questão envolva difusão e reação, pode significar que difusão é relativamente rápida comparada à reação. Esse tipo de perfil será observado também quando apresentarmos as dependências com a temperatura e a pressão de tratamento.

A dependência das quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas com a temperatura de tratamento, indiretamente apresentada na Figura 4-1, pode ser vista na forma de gráfico de Arrhenius na Figura 4-3. A partir desse resultado calculamos as energias de ativação para incorporação de  $^{18}\text{O}$  na rede de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante os tratamentos a 60 e 180 s, que são 0,12 e 0,81 eV, respectivamente. Esses valores são similares aos encontrados nos casos da oxidação de siliceto de ítrio, que ocorre com energia de ativação de 0,3 eV [71], e da incorporação de oxigênio durante a oxidação a  $300^\circ\text{C}$  de superfícies de Si(111) passivadas com hidrogênio, que está ao redor de 1,5 eV [72]. A dispersão existente entre os resultados dos tratamentos durante 300 s não permitiu uma regressão linear satisfatória, e por isso a energia de ativação não é estimada.

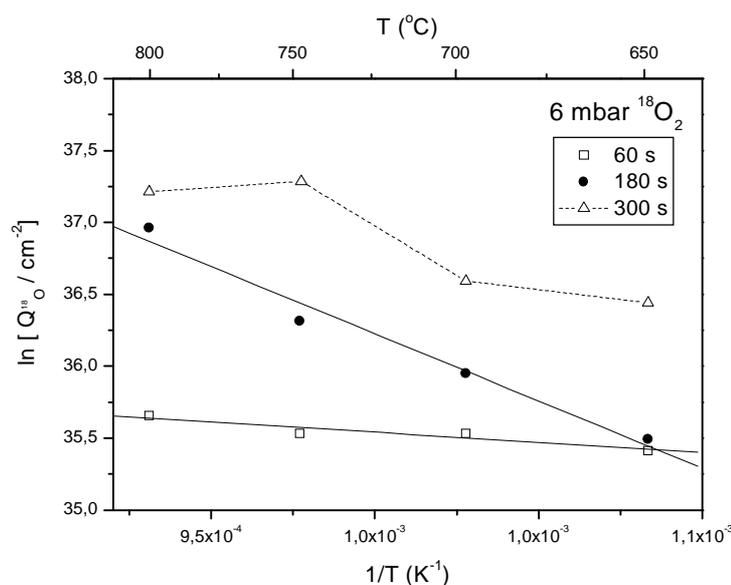


Figura 4-3: Gráfico de Arrhenius para as quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporado,  $Q_{^{18}\text{O}}$ , durante tratamentos térmicos nas condições de pressão e tempo indicados. As linhas sólidas são resultados de regressões lineares, enquanto a linha pontilhada é para facilitar a visualização.

Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  incorporado em função da temperatura podem ser vistos na Figura 4-4. Podemos ver que, assim como a quantidade, o alcance do perfil de  $^{18}\text{O}$  incorporado também aumenta com a temperatura de tratamento, como observado na sua dependência com o tempo. Essa observação indica difusividade crescente com o aumento da temperatura, como era de se esperar. Conseqüentemente, quanto maior a temperatura,

maior será a difusividade, e maior será a região de sobreposição entre a rede de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a 'frente propagante' de  $^{18}\text{O}_2$ , aumentando assim a probabilidade de reação e, finalmente, a quantidade incorporada.

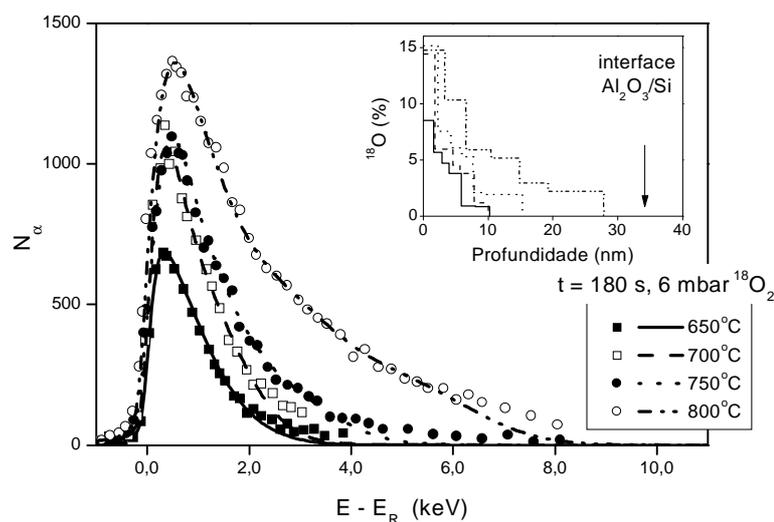


Figura 4-4: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151$  keV (símbolos) e as simulações correspondentes (linhas) para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  após tratamentos térmicos nas condições indicadas. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  considerados nas simulações são mostrados no detalhe, em que 100% de  $^{18}\text{O}$  corresponde a  $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ .

A dependência da quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada com a pressão de  $^{18}\text{O}_2$  pode ser vista na Figura 4-5 para o caso do tratamento a  $750^\circ\text{C}$  durante 300s. O resultado evidencia uma dependência linear entre essas grandezas no intervalo de pressões estudado, o que é bastante diferente do comportamento apresentado pela estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , discutido a seguir.

As curvas de excitação, bem como os perfis de  $^{18}\text{O}$  incorporado como função da pressão de  $^{18}\text{O}_2$  podem ser vistas na Figura 4-6. Podemos ver que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada e o alcance do perfil de concentração aumentam com o aumento da pressão de  $^{18}\text{O}_2$ , o que é razoável visto que pressões maiores significam uma maior oferta de espécie oxidante na rede de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

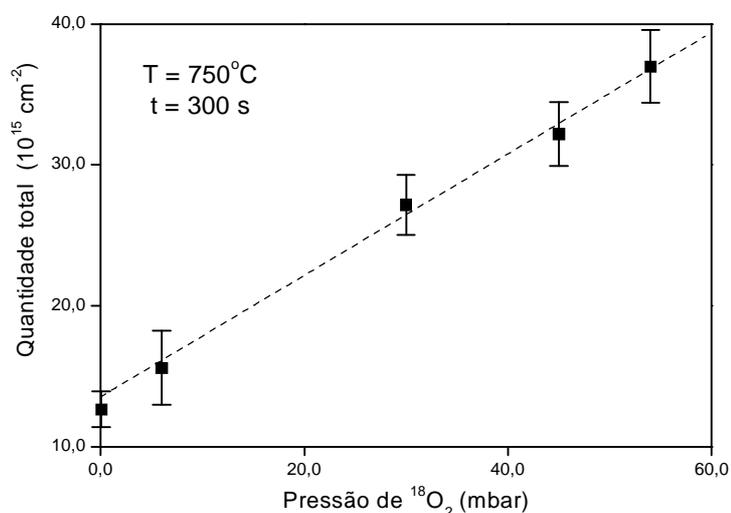


Figura 4-5: Quantidade total de  $^{18}\text{O}$  incorporada durante tratamento térmico nas condições indicadas como função da pressão de  $^{18}\text{O}_2$  no intervalo entre 0,06 e 54 mbar. A linha pontilhada é um ajuste linear. Várias medidas foram feitas para cada amostra, as barras de erro representam o intervalo de valores encontrados.

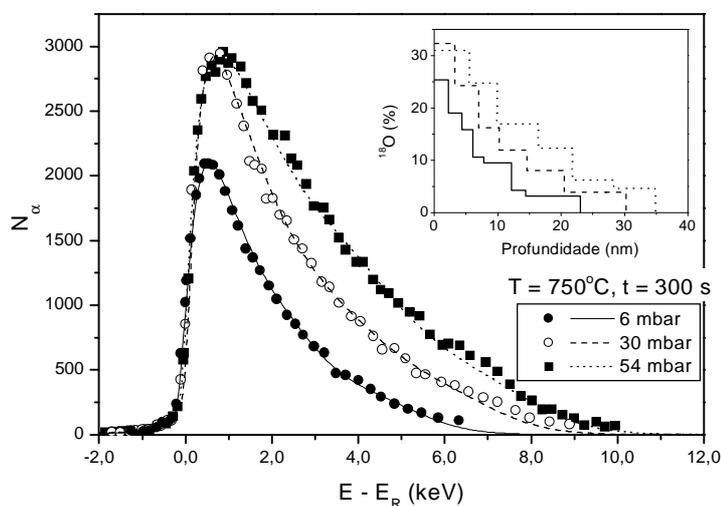


Figura 4-6: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151 \text{ keV}$  (símbolos) e as simulações correspondentes (linhas) para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  após tratamentos térmicos nas condições indicadas. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  considerados nas simulações são mostrados no detalhe, em que 100% de  $^{18}\text{O}$  corresponde a  $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ .

A Figura 4-7 apresenta o resultado obtido por NRP para um filme de 20 nm de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si e submetido a tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  [68]. Podemos ver no perfil considerado para a simulação da curva de excitação experimental que apenas

uma pequena quantidade de  $^{18}\text{O}$  é incorporada na região próxima à superfície da amostra (atribuída à troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  do filme e  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa), enquanto que a maior parte do oxigênio é incorporada na região da interface entre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (atribuída à oxidação do substrato de Si), não havendo interação e conseqüentemente incorporação de  $^{18}\text{O}$  do segundo tratamento térmico no volume do filme.

Ao compararmos esse resultado com o encontrado para as estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  vemos que o mecanismo é essencialmente diferente: oxigênio da fase gasosa difunde interagindo fortemente com a rede de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo incorporado tanto na região próxima à superfície quanto no volume dos filmes. Além disso,  $^{18}\text{O}$  atinge a região da interface somente quando a ‘frente propagante’ de oxigênio atinge essa região. Essa incorporação no volume do filme pode ser via troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  originalmente no filme e  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa e/ou por incorporação líquida, fazendo com que a estequiometria do óxido tenda a uma maior concentração de oxigênio.

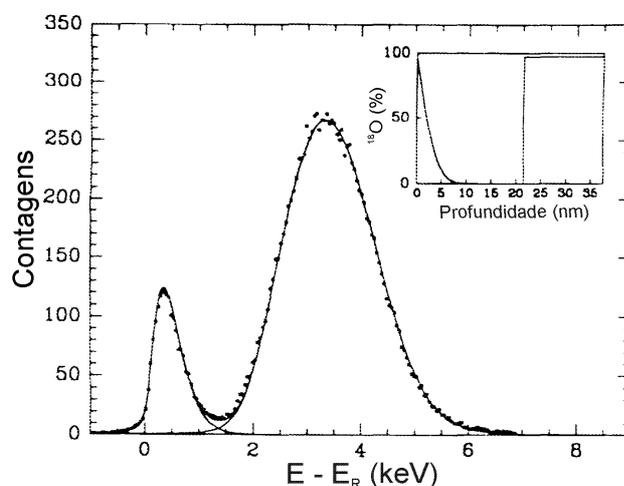


Figura 4-7: Curva de excitação experimental (símbolos) da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151$  keV e a simulação correspondente (linha) (programa SPACES) para uma estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  após tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ . O perfil considerado na simulação pode ser visto no detalhe. (adaptado de [68])

Com o objetivo de investigar se acontece troca isotópica, e conseqüentemente perda de  $^{16}\text{O}$ , medimos as quantidades de  $^{16}\text{O}$  restantes nos filmes após os tratamentos térmicos utilizando NRA. Os resultados indicaram quantidades totais de  $^{16}\text{O}$  constantes

dentro de aproximadamente 5%. Tendo em vista que a amostra como depositada possui  $203 \times 10^{15} \text{ }^{16}\text{O cm}^{-2}$ , a incerteza nas quantidades de  $^{16}\text{O}$  determinadas é da mesma ordem de grandeza das quantidades incorporadas de  $^{18}\text{O}$ , o que não nos permite determinar com segurança eventuais perdas de  $^{16}\text{O}$  por troca isotópica com  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa. Entretanto, em paralelo com esse estudo, um grupo de pesquisadores na França também investigava o comportamento de estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de  $^{18}\text{O}$  e pôde concluir, usando NRA e SIMS (espectrometria de íons secundários), que o principal canal responsável pela incorporação de  $^{18}\text{O}$  é a troca  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  [73]. Além disso, esses estudos também revelaram que o processo de troca isotópica é provavelmente intermediado por espécies OH ou H que existem no filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como consequência do processo de deposição (ALD) e exposição das amostras ao ar.

Com relação à dependência da quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado com a pressão de  $^{18}\text{O}_2$ , em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  a quantidade incorporada na região próxima à superfície apresenta uma dependência com  $p_{^{18}\text{O}_2}^{1/4}$ . Esse resultado permitiu relacionar a incorporação com defeitos tipo pontes peróxido existentes nessa região do óxido. Como visto anteriormente, no caso de estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  essa dependência, ao menos no intervalo de pressões investigado neste trabalho, é linear. No entanto, essa informação isolada não nos permite especificar o tipo de defeito de rede associado ao processo de troca isotópica nas estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ .

A partir desses resultados experimentais, um modelo teórico baseado em um processo de difusão e reação [74,75] foi proposto considerando que a incorporação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  é somente devido à troca isotópica  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ . Um segundo canal de incorporação de  $^{18}\text{O}$  seria a oxidação do silício do substrato, mas como na maioria dos casos desse trabalho a 'frente propagante' de  $^{18}\text{O}$  não atingiu a interface, esse canal de incorporação não foi considerado.

Consideremos uma camada inicial espessa e amorfa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exposta a  $^{18}\text{O}_2$  que começa a difundir na rede do óxido.  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  são modelados em dois estados distintos: difusivo (*d*) e fixo (*f*). O estado difusivo representa oxigênio móvel, não incorporado, que existe somente quando o filme está sob condições de tratamento térmico (pressão de  $^{18}\text{O}_2$  e

alta temperatura).  $^{18}\text{O}$  difusivo pode deslocar  $^{16}\text{O}$  com probabilidade  $k$  (taxa de reação), fixando  $^{18}\text{O}$  na rede e dando origem à  $^{16}\text{O}$  difusivo. A reação inversa é igualmente possível. As densidades locais de cada uma das espécies são descritas por suas concentrações atômicas relativas, que chamaremos de ‘densidades’, definidas por

$$\rho_i(x, t) = \frac{C_i(x, t)}{C_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

onde  $C_i$  é a concentração da  $i$ -ésima espécie ( $^{16}\text{O}$  ou  $^{18}\text{O}$ ,  $d$  ou  $f$ ) e  $C_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$  é a concentração de átomos de Al em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $x$  mede a profundidade a partir da superfície (implicando em uma aproximação de campo médio sobre as direções paralelas à superfície) e  $t$  o tempo. A evolução temporal da densidade de cada espécie é descrita pelo seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{16}^d}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \rho_{16}^d}{\partial x^2} + k[\rho_{18}^d \rho_{16}^f - \rho_{16}^d \rho_{18}^f] \\ \frac{\partial \rho_{16}^f}{\partial t} &= -k[\rho_{18}^d \rho_{16}^f - \rho_{16}^d \rho_{18}^f] \\ \frac{\partial \rho_{18}^d}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \rho_{18}^d}{\partial x^2} - k[\rho_{18}^d \rho_{16}^f - \rho_{16}^d \rho_{18}^f] \\ \frac{\partial \rho_{18}^f}{\partial t} &= k[\rho_{18}^d \rho_{16}^f - \rho_{16}^d \rho_{18}^f]\end{aligned}$$

onde  $\rho_{16}^d$ ,  $\rho_{16}^f$ ,  $\rho_{18}^d$  e  $\rho_{18}^f$  são, respectivamente, as densidades de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  difusivos ou fixos, e  $D$  é a difusividade de oxigênio em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os termos de reação consideram que a probabilidade que uma reação efetivamente ocorra é proporcional à concentração de ambos os reatantes no mesmo instante de tempo, na mesma região do espaço, moduladas pela taxa de reação  $k$ . A exigência que o filme permaneça estequiométrico, isto é, com a mesma quantidade de oxigênio fixo, é descrita por:

$$\rho_{16}^f = 1 - \rho_{18}^f$$

Como condições iniciais, consideramos

$$\rho_{16}^d(x, t=0) = 0, \quad \rho_{16}^f(x, t=0) = 1, \quad \rho_{18}^d(x, t=0) = 0, \quad \rho_{18}^f(x, t=0) = 0,$$

para  $\forall x > 0$ . A condição de contorno é dada por  $\rho_{18}^d(x=0, t) = p_0$  para  $\forall t > 0$ , significando que a pressão de  $^{18}\text{O}$  é mantida em seu valor  $p_0$  na superfície do filme. Perfis típicos das densidades envolvidas, calculados numericamente, podem ser vistos na Figura 4-8.

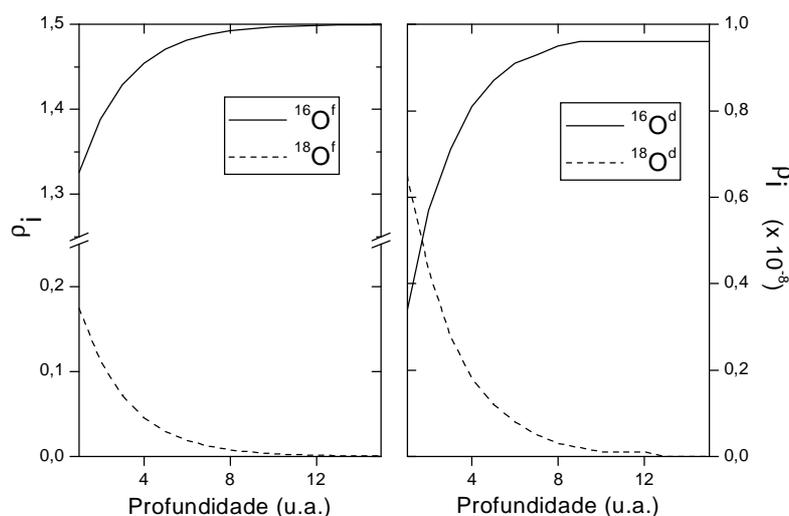


Figura 4-8: Perfis típicos calculados de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  fixos e difusivos em filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme indicado nas legendas.

Vemos que o resultado reproduz a tendência apresentada pelos resultados experimentais, ou seja, um perfil de  $^{18}\text{O}$  incorporado decrescente da superfície em direção ao volume dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ . No caso das espécies difusivas, o perfil de  $^{16}\text{O}^d$ , após atingir um máximo, decresce em direção a maiores profundidades (não mostrado no gráfico).

Para todas as combinações de parâmetros de tratamento térmico que levam a quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas muito menores que aquelas de  $^{16}\text{O}$  que permanece no filme, isto é,  $\rho_{18}^f \ll \rho_{16}^f$ , os termos de reação no sistema de equações diferenciais podem ser linearizados:  $k[\rho_{18}^d \rho_{16}^f - \rho_{16}^d \rho_{18}^f] \cong k\rho_{18}^d$ . Essa aproximação significa simplesmente que a incorporação de  $^{18}\text{O}$  depende somente da sua concentração e da sua taxa de reação, visto que está difundindo em um sistema com uma quantidade muito maior de  $^{16}\text{O}$ .

Nesse caso, o modelo também pode ser resolvido analiticamente e a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada na rede, calculada como  $\chi_{18}(t) = \int dx \rho_{18}^f(x, t)$ , é dada por

$$\chi_{18}(t) = \chi_{18}(t=0) + 2\rho_0 \sqrt{\frac{D}{1,5k}} \left[ \frac{\sqrt{1,5kt} e^{-1,5kt}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{3kt-1}{4} \operatorname{erf}(\sqrt{1,5kt}) \right]$$

Com isso, a cinética de incorporação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si também pôde ser ajustada com essa abordagem teórica, como pode ser visto na Figura 4-9. Devemos chamar a atenção para o fato que a Figura 4-9 apresenta somente a porção da cinética calculada correspondente ao intervalo de tempo estudado experimentalmente. Da equação acima, vemos que a cinética calculada não é linear. Além disso, a equação anterior mostra que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado depende linearmente da pressão de oxigênio na superfície, concordando com a dependência observada experimentalmente (ver Figura 4-5).

A partir desse ajuste, parâmetros  $D$  e  $k$  poderiam ser estimados se o valor de  $p_0$  fosse conhecido.  $p_0$  é diretamente proporcional à pressão de oxigênio utilizada no tratamento, mas essa relação envolve a fração de volume livre acessível ao oxigênio na superfície do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Essa fração é bem conhecida para o caso de filmes de  $\text{SiO}_2$  [20], mas não para o caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para que uma primeira estimativa pudesse ser feita consideramos  $p_0$  igual a  $10^{-8}$ , valor calculado quando do tratamento de filmes de  $\text{SiO}_2$  em pressões de oxigênio de  $\sim 6$  mbar, o que resulta em  $D$  da ordem de  $10^{-6} (\text{nm})^2 \text{s}^{-1}$  e  $k$  da ordem de  $10^5 \text{s}^{-1}$ . A comparação com um resultado da literatura [14] mostra discrepâncias, que podem perfeitamente ser devidas à aproximação feita para  $p_0$ . Resultados mais precisos para os parâmetros  $D$  e  $k$ , então, dependem fortemente de estimativas para a fração de volume livre acessível ao oxigênio na superfície dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

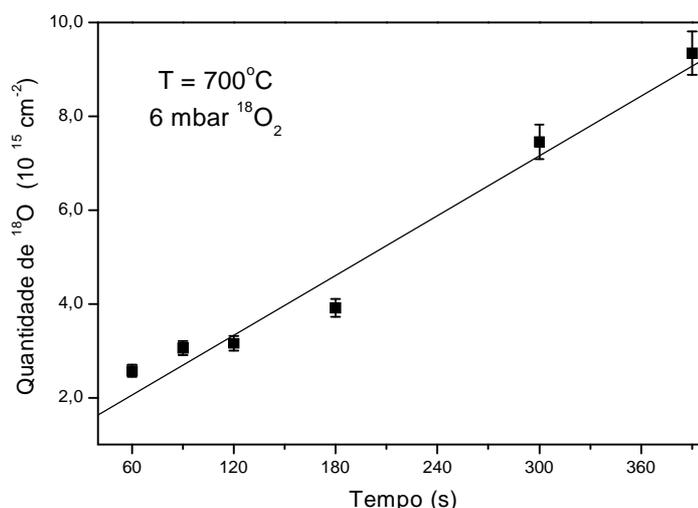


Figura 4-9: Cinética de incorporação de  $^{18}\text{O}$  em filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  após tratamento térmico nas condições indicadas. A linha sólida representa o ajuste obtido com o modelo de difusão e reação. As barras de erro correspondem à incerteza experimental de  $\pm 5\%$ .

Como pudemos observar, os resultados obtidos com essa abordagem teórica reproduzem as tendências observadas experimentalmente mas são, por hora, apenas qualitativos. Para que possamos extrair valores precisos de  $D$  e  $k$ , tornando o modelo quantitativo, são necessárias cinéticas de incorporação de  $^{18}\text{O}$  com um maior número de pontos, além de valores precisos da concentração de oxigênio adsorvido na superfície como função dos parâmetros de tratamento.

A eventual formação de cavidades na superfície dos filmes induzidas pelos tratamentos térmicos foi investigada utilizando AFM. A superfície da amostra como depositada apresentou rugosidade quadrática média (rms) de 0,2 nm. Os resultados, mostrados na Figura 4-10, indicam que tratamentos térmicos por 300s em 6 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  não produzem alterações significativas na superfície do filme até temperaturas em torno de 750°C (Figura 4-10(a), que é similar à imagem da amostra como depositada, não mostrada na figura). Entretanto, após tratamento térmico a 800°C a superfície apresenta cavidades de 30-50 nm de diâmetro e 2-5 nm de profundidade (Figura 4-10(b)). Se o tempo de tratamento é aumentado para 720s, a formação de cavidades começa em temperaturas mais baixas e uma distribuição similar àquela da Figura 4-10(b) pode ser vista já em 750°C (Figura 4-10(d)). O limiar em temperatura e tempo para o princípio da formação das cavidades é

ainda menor quando pressões de  $^{18}\text{O}_2$  maiores são utilizadas (Figura 4-10(e) e (f)). As cavidades são mais profundas (5-8 nm) e parecem coalescer, gerando cavidades com diâmetro maior. Além disso, a distribuição das cavidades na superfície do filme não é tão densa e regular como visto nas imagens de menor pressão e maior temperatura (Figura 4-10(b)) ou maior tempo de tratamento (Figura 4-10(d)). Então, o limiar para a formação de cavidades, sua densidade e sua distribuição espacial na superfície do filme parecem ser funções da pressão de oxigênio, da temperatura e do tempo de tratamento térmico, e podem ser controlados através de uma escolha cuidadosa desses parâmetros.

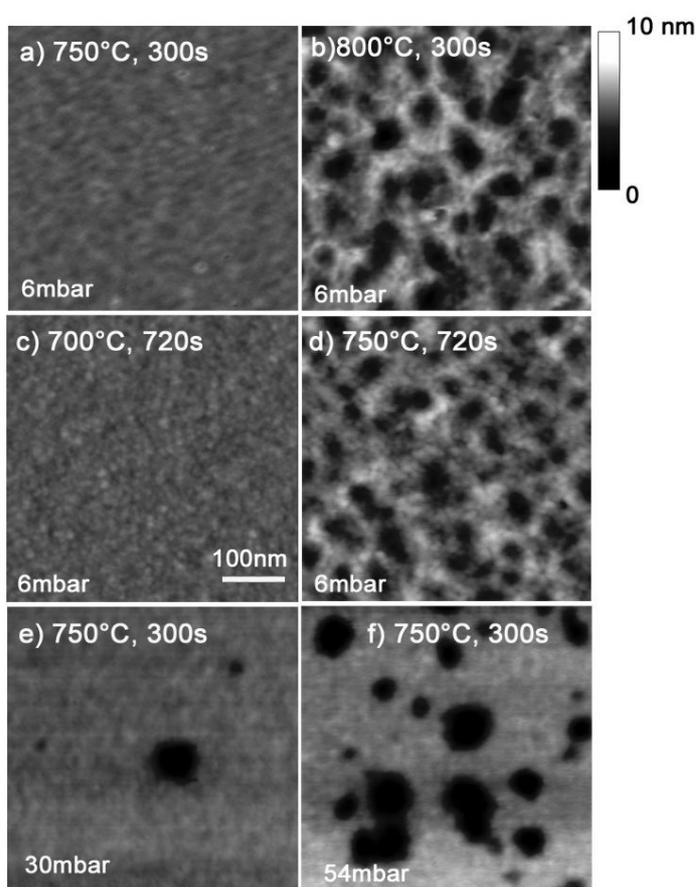


Figura 4-10: Imagens dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  após tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$  sob as condições indicadas, obtidas por AFM no modo contato intermitente.

Como colocado anteriormente, nesse estudo fizemos uso de filmes relativamente espessos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre Si para estudar o processo de difusão de oxigênio sem a influência da região da interface com o substrato. Filmes de 6,5 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

(espessuras dessa ordem de grandeza são as de interesse para eventual fabricação de dispositivos utilizando este dielétrico alternativo) depositados por ALD sobre substratos de Si com camada intermediária de menos de 1 nm de espessura de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), quando submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  nas condições descritas no Procedimento Experimental, apresentam perfis de  $^{18}\text{O}$  incorporado similares aos observados no caso dos filmes espessos. Entretanto, oxigênio atinge a região da interface com o substrato de Si promovendo sua oxidação. Os resultados estão descritos a seguir.

Os perfis de Al, apresentados na Figura 4-11, indicam: (i) distribuição homogênea de Al no filme como depositado, em concentração correspondente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bem como uma interface abrupta com a estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , dentro da resolução em profundidade de NRP; (ii) perda progressiva de Al na superfície dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e na interface com o filme de  $\text{SiO}_2$  com temperatura e tempo de recozimento crescentes. Acreditamos que essa perda de alumínio aconteça através da superfície (uma vez que não há sinal de sua presença no substrato), embora não possamos apontar a espécie volátil derivada do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  responsável pelo observado. Não se pode descartar a possibilidade de o metal estar difundindo rapidamente para o interior do substrato de Si. Após tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 30s estimamos a perda de Al em aproximadamente 25% do alumínio originalmente nos filmes. Nenhuma perda de Al ou outro tipo de instabilidade foi observada nas amostras tratadas em vácuo.

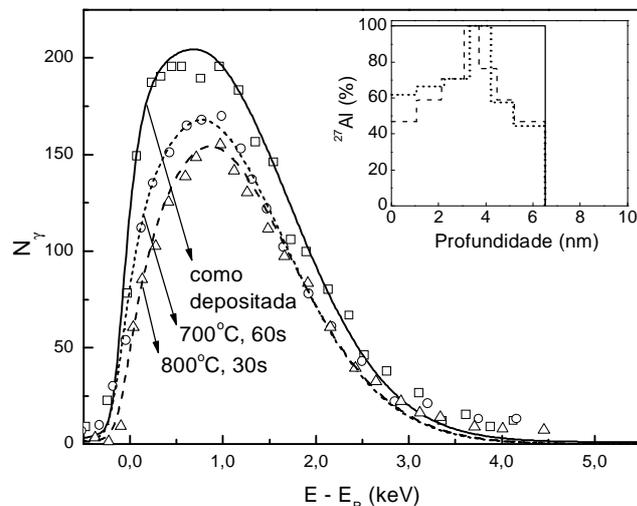


Figura 4-11: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno de  $E_R = 404,9$  keV (símbolos) e as simulações correspondentes (linhas) para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  após tratamentos térmicos em 70 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  conforme indicado. Os perfis de  $^{27}\text{Al}$  considerados nas simulações são mostrados no detalhe, em que 100% de  $^{27}\text{Al}$  corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estequiométrico.

As quantidades de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  nas amostras após os tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$ , conforme determinadas por NRA, são apresentadas na Tabela 4-II. Podemos ver que, conforme aumentam a temperatura e o tempo de tratamento, ocorre uma progressiva substituição do  $^{16}\text{O}$  originalmente nos filmes por  $^{18}\text{O}$  proveniente da fase gasosa, isto é, troca isotópica, exatamente como observado no caso dos filmes de 35 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre Si. Nenhuma alteração foi observada nas quantidades de  $^{16}\text{O}$  após tratamentos térmicos em vácuo.

Os perfis de  $^{18}\text{O}$  incorporados nas amostras tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  podem ser vistos na Figura 4-12. Os resultados indicam incorporação de  $^{18}\text{O}$  principalmente na região próxima à superfície do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em concentrações relativamente baixas – menores que 10% da concentração de oxigênio no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estequiométrico. Novamente, esse comportamento é análogo ao observado no caso dos filmes de 35 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre Si, cujos resultados foram reportados anteriormente. Tratamentos térmicos nas temperaturas mais elevadas levam também à incorporação de  $^{18}\text{O}$  no substrato de silício, ou seja, acontece oxidação do substrato.

Tabela 4-II: Condições de RTA em  $^{18}\text{O}_2$  das estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  e quantidades de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  após os tratamentos térmicos. A quantidade de  $^{16}\text{O}$  na amostra como depositada é de  $42,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

T (°C)	t (s)	$^{16}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	$^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )
600	30	40,6	0,17	40,8
600	60	39,8	0,40	40,2
700	30	39,6	0,62	40,2
700	60	38,1	1,36	39,5
800	30	36,5	3,65	40,2

Os resultados obtidos com NRP (tanto de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{18}\text{O}$  e  $^{29}\text{Si}$ ) para as amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$  durante 30 e 60 s e a  $700^\circ\text{C}$  durante 30s não são apresentados, pois não observamos modificações significativas nos perfis ao compará-los com o da amostra como depositada.

Os perfis de concentração de  $^{29}\text{Si}$  após o tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  podem ser vistos na Figura 4-13, indicando a presença de Si no filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esse efeito foi observado somente após os tratamentos térmicos a 700 e  $800^\circ\text{C}$  em  $^{18}\text{O}_2$ . As distribuições de  $^{18}\text{O}$  e  $^{29}\text{Si}$  aqui apresentadas evidenciam um mecanismo de oxidação distinto para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  em comparação com  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , como discutido anteriormente. Nenhuma migração de Si ou outra instabilidade foi observada nas amostras tratadas em vácuo.

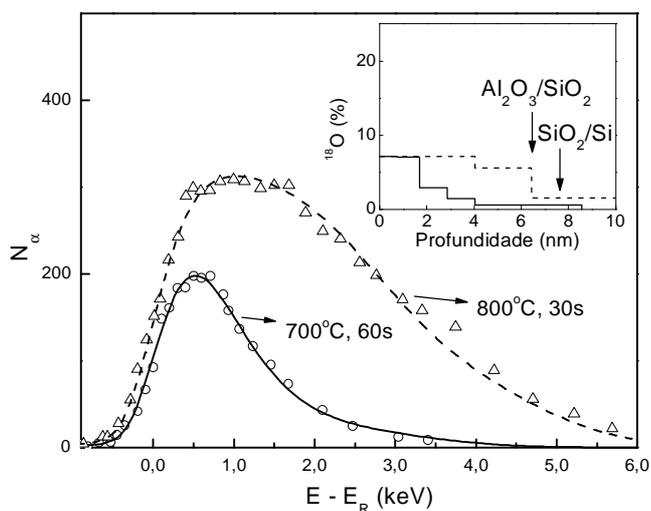


Figura 4-12: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151$  keV (símbolos) e as simulações correspondentes (linhas) para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  após tratamentos térmicos em 70 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  conforme indicado. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  considerados nas simulações são mostrados no detalhe, em que 100% de  $^{18}\text{O}$  corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As setas indicam a posição original das interfaces sólidas.

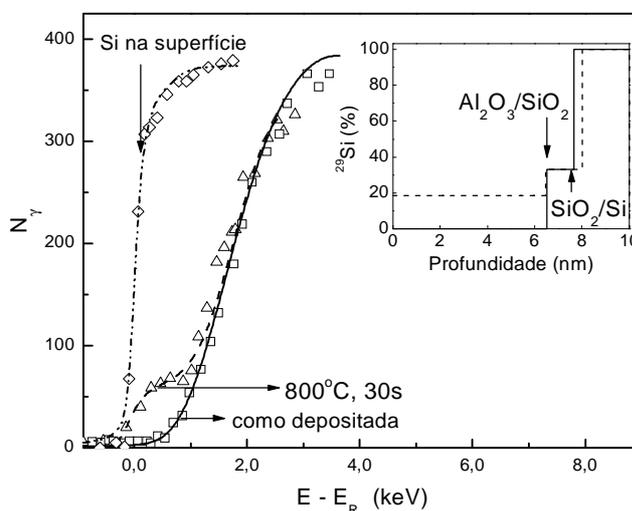


Figura 4-13: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno de  $E_R = 414$  keV (símbolos) e as simulações correspondentes (linhas) para estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  após tratamentos térmicos em 70 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  conforme indicado. Como referência, mostramos os dados experimentais e a simulação correspondentes a uma amostra de Si puro. Os perfis de  $^{29}\text{Si}$  considerados nas simulações são mostrados no detalhe, em que 100% de  $^{29}\text{Si}$  corresponde a uma amostra de Si puro. As setas indicam a posição original das interfaces sólidas.

Uma abordagem teórica também baseada em processos de difusão e reação foi proposta para explicar esses resultados experimentais. Como agora estamos interessados nos fenômenos ligados às interfaces sólidas, desconsideramos o processo de troca isotópica na rede do óxido no modelo a seguir. Consideramos que oxigênio difunde através do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do  $\text{SiO}_2$ , atinge a região da interface e oxida o substrato de Si. Devido à expansão volumétrica que acompanha a oxidação, supomos que intersticiais de Si são injetados através do  $\text{SiO}_2$  [76,77] em direção ao filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esses intersticiais convertem-se em  $\text{SiO}_2$ , deslocando Al e parte do O do filme. Essas espécies podem estar simplesmente deixando a amostra através da superfície. Considerando uma estrutura inicial composta de uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estequiométrico com espessura  $\Delta x_1$ , depositada sobre uma camada de  $\text{SiO}_2$  com espessura  $\Delta x_2$  sobre um substrato de Si, podemos escrever as densidades iniciais de cada uma das espécies como

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Al}}^f(x,0) &= 1,0 && \text{para } 0 \leq x \leq \Delta x_1 \\ \rho_{\text{O}}^f(x,0) &= \begin{cases} 1,5 & \text{para } 0 \leq x \leq \Delta x_1 \\ 1,0 & \text{para } \Delta x_1 \leq x \leq (\Delta x_1 + \Delta x_2) \end{cases} \\ \rho_{\text{Si}}^f(x,0) &= \begin{cases} 0,5 & \text{para } \Delta x_1 \leq x \leq (\Delta x_1 + \Delta x_2) \\ 1,0 & \text{para } x \geq (\Delta x_1 + \Delta x_2) \end{cases} \end{aligned}$$

onde o índice  $f$  indica espécies fixas. As concentrações de O são tomadas considerando que ambas as camadas estão completamente oxidadas. A condição de normalização, que reflete a conservação de volume em cada camada, é dada por  $\rho_{\text{Al}}^f + 2\rho_{\text{Si}}^f - \rho_{\text{Si}}^n = 1$ , onde  $\rho_{\text{Si}}^n$  representa a fração de Si fixo não completamente oxidado (substrato). O sistema de equações diferenciais que descreve esse sistema está apresentado abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\text{O}}^d}{\partial t} &= D_{\text{O}} \frac{\partial^2 \rho_{\text{O}}^d}{\partial x^2} - 2k_1 \rho_{\text{Si}}^n \rho_{\text{O}}^d + k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{O}}^f}{\partial t} &= 2k_1 \rho_{\text{Si}}^n \rho_{\text{O}}^d - k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{Si}}^i}{\partial t} &= D_{\text{Si}} \frac{\partial^2 \rho_{\text{Si}}^i}{\partial x^2} + k_1 \rho_{\text{Si}}^n \rho_{\text{O}}^d - k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{Si}}^f}{\partial t} &= -k_1 \rho_{\text{Si}}^n \rho_{\text{O}}^d + k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{Al}}^i}{\partial t} &= D_{\text{Al}} \rho_{\text{Al}}^f \frac{\partial^2 \rho_{\text{Al}}^i}{\partial x^2} - D_{\text{Al}} \rho_{\text{Al}}^i \frac{\partial^2 \rho_{\text{Al}}^f}{\partial x^2} + 2k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{Al}}^f}{\partial t} &= -2k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \end{aligned}$$

onde os índices  $d$  e  $i$  representam espécies difusivas e intersticiais, respectivamente.  $D_O$ ,  $D_{Si}$  e  $D_{Al}$  são as difusividades de O difusivo, Si e Al intersticiais, respectivamente, enquanto  $k_1$  e  $k_2$  são as taxas de reação para oxidação de Si e deslocamento de Al por Si intersticial. As condições iniciais são dadas pelas densidades iniciais de cada uma das espécies, como descrito acima, juntamente com  $\rho_O^d(x,0) = \rho_{Si}^i(x,0) = \rho_{Al}^i(x,0) = 0$ . As condições de contorno são tais que uma pressão constante de oxigênio é mantida na superfície ( $\rho_O^d(0,t) = p_O$ ) e que o fluxo de Al é livre através da superfície ( $\rho_{Al}^i(0,t) = 0$ ). A origem dos dois termos envolvendo a difusividade de Al intersticial está no fato de considerarmos que Al intersticial pode difundir somente para regiões onde há Al fixo ( $D'_{Al} = D_{Al} \rho_{Al}^f(x,t)$ ).

Como exemplo, vejamos o cenário descrito pela primeira equação diferencial do sistema, que representa a evolução temporal da concentração de oxigênio difusivo: o primeiro termo representa a difusão de  $O^d$ , o segundo termo representa a diminuição na quantidade de  $O^d$  devido à reação entre Si não completamente oxidado e oxigênio difusivo, enquanto o terceiro termo representa o aumento na quantidade de  $O^d$  devido à reação entre Si intersticial e Al fixo, que provoca a perda de átomos de oxigênio fixos na rede. Naturalmente, os dois últimos termos devem aparecer também na equação que representa a evolução temporal da quantidade de oxigênio fixo (ver segunda equação do sistema), uma vez que a reação entre Si não completamente oxidado e  $O^d$  provocará o aumento na quantidade de oxigênio fixo, enquanto a reação entre Si intersticial e Al fixo provocará a diminuição da quantidade de oxigênio fixo.

Considerando valores tentativos para os parâmetros  $p_O$ ,  $D_O$ ,  $D_{Si}$ ,  $D_{Al}$ ,  $k_1$  e  $k_2$ , o sistema de equações diferenciais pode ser resolvido utilizando o método de diferenças finitas, produzindo o resultado apresentado na Figura 4-14.

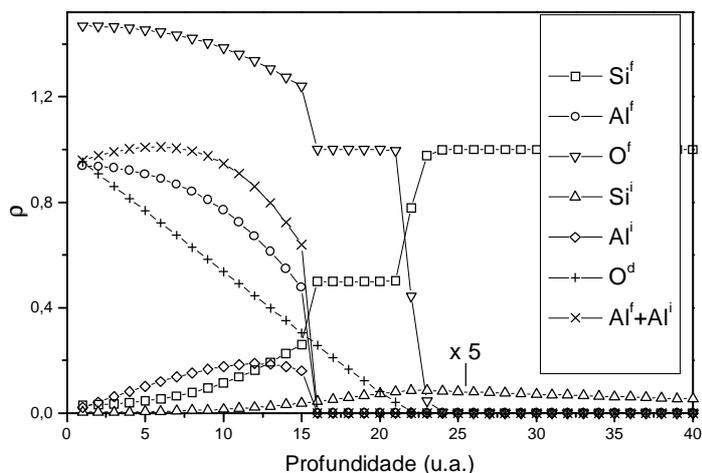


Figura 4-14: Densidades calculadas para as diferentes espécies consideradas no modelo após tratamento térmico em oxigênio.

Os perfis calculados reproduzem qualitativamente os resultados experimentais, observando-se: (i) perda de Al, com máximo da distribuição restante (Al fixo mais intersticial) entre a superfície e a interface original  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; (ii) migração de Si para a região antes correspondente a um filme puro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e (iii) suave crescimento da camada de óxido de silício. A obtenção de resultados quantitativos a partir desse modelo depende de correta parametrização, que exige maior quantidade de perfis de concentração experimentais que o agora disponível.

### 4.1.3 Conclusões parciais

Nesse estudo, observamos que a quantidade total e o alcance de  $^{18}\text{O}$  incorporado nos filmes de 35 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentam com o tempo, a temperatura e a pressão de  $^{18}\text{O}_2$  utilizadas nos tratamentos térmicos. As quantidades incorporadas apresentam um valor máximo junto à superfície e decrescem em direção a profundidades maiores, o que num esquema difusão-reação indica que a difusão é relativamente rápida se comparada à reação de troca isotópica. Energias de ativação para incorporação de  $^{18}\text{O}$  foram estimadas como abaixo de 1 eV. O comportamento observado nas estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  é

completamente diferente do apresentado por estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , uma vez que a incorporação de  $^{18}\text{O}$  acontece por todo o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a dependência apresentada pela quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada com a pressão de  $^{18}\text{O}_2$  é linear. A formação de cavidades na superfície dos filmes foi observada e relacionada à combinação dos três parâmetros de tratamento. Um modelo baseado em difusão e reação foi capaz de descrever, por hora qualitativamente, os resultados experimentais observados.

No caso de filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , após tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  observamos (i) perda de Al das regiões próximas à superfície e à interface com o  $\text{SiO}_2$ , (ii) incorporação de  $^{18}\text{O}$  por todo o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e oxidação do substrato de Si, e (iii) migração e incorporação de Si do substrato no filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Após tratamentos térmicos em vácuo, nenhum desses efeitos foi observado. Um modelo também baseado em difusão e reação do oxigênio com o substrato de Si reproduz qualitativamente o observado nos resultados experimentais.

Os resultados desses trabalhos foram publicados nas revistas *Physical Review B* e *Physical Review Letters*, respectivamente, conforme citado na Lista de Publicações.

## 4.2 Estágios iniciais de ALD

### 4.2.1 Procedimento experimental

Para esse estudo, filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram depositados em colaboração com as equipes dos Drs. Yves Chabal na Universidade de Rutgers (Piscataway, EUA) e Martin Green na empresa Agere Systems (Murray Hill, EUA) e imec (Leuven, Bélgica):

1. sobre substratos de Si(001) submetidos a processo de limpeza baseado em solução de HF para remoção do óxido nativo;
2. sobre substratos de Si(001) tratados termicamente durante 60 s em atmosfera de água ozonada [78];
3. sobre substratos de Si(001) submetidos a uma pré-exposição ao precursor metálico (TMA, ver seção 2.1) durante 3 intervalos de tempo diferentes (60, 600 e 3600 s) seguida de uma purga com  $\text{N}_2$  por 180 s.

O número de ciclos de deposição por ALD variou de 1 a 100. Na Tabela 4-III apresentamos o conjunto de amostras preparadas.

De agora em diante, para facilitar a notação, chamaremos os substratos de Si limpos em solução de HF somente de “Si”; os substratos tratados em água ozonada de “Si +  $\text{O}_3$ ”; e os substratos submetidos a pré-tratamento em TMA de “Si + x s TMA”, onde x representa o tempo de exposição ao precursor de Al.

Tabela 4-III: Conjunto de amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si depositadas para estudo dos estágios iniciais de ALD.

Tratamento inicial do substrato	Tratamento pré-deposição	Ciclos TMA/H <sub>2</sub> O
HF + 60s O <sub>3</sub>	nenhum	100
HF	nenhum	100
HF	60s TMA / 180s N <sub>2</sub>	100
HF	600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	100
HF	3600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	100
HF + 60s O <sub>3</sub>	nenhum	30
HF	nenhum	30
HF	60s TMA / 180s N <sub>2</sub>	30
HF	600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	30
HF	3600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	30
HF + 60s O <sub>3</sub>	nenhum	10
HF	nenhum	10
HF	60s TMA / 180s N <sub>2</sub>	10
HF	600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	10
HF	3600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	10
HF + 60s O <sub>3</sub>	nenhum	3
HF	nenhum	3
HF	60s TMA / 180s N <sub>2</sub>	3
HF	600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	3
HF	3600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	3
HF + 60s O <sub>3</sub>	nenhum	1
HF	nenhum	1
HF	60s TMA / 180s N <sub>2</sub>	1
HF	600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	1
HF	3600s TMA / 180s N <sub>2</sub>	1

## 4.2.2 Resultados e discussão

A partir desse conjunto de amostras investigamos a quantidade de Al incorporada como função do tipo de substrato, com o principal objetivo de observar se algum tipo de pré-tratamento da superfície do Si antes do processo de deposição é capaz de reduzir o período de incubação, tornando a deposição do filme mais homogênea e minimizando a formação de SiO<sub>2</sub> na interface. A determinação das quantidades de Al foi feita utilizando NRP na ressonância a 992 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  (Seção 3.1.3). Curvas de excitação típicas das amostras analisadas podem ser vistas na figura abaixo. Por comparação da área dessas curvas com a área da curva de excitação de uma amostra padrão determinamos as quantidades de Al em cada uma das amostras.

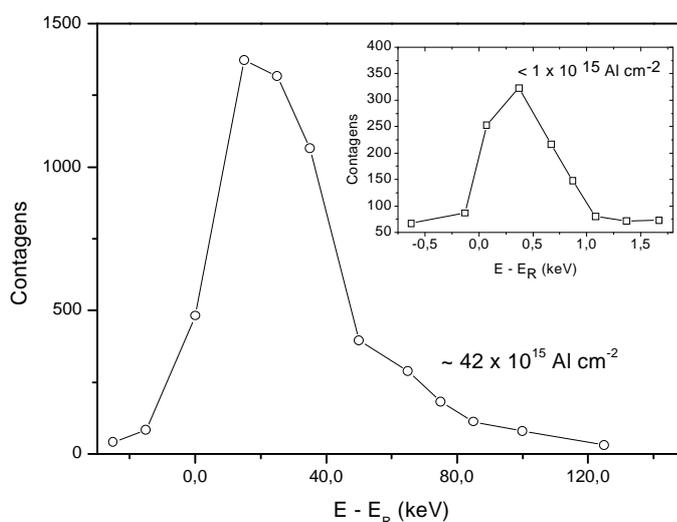


Figura 4-15: Curvas de excitação típicas das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si analisadas utilizando a reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno da energia de ressonância de 992 keV. A curva apresentada em primeiro plano (círculos) corresponde a um filme com quantidade de Al de  $\sim 42 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , enquanto que a curva do detalhe (quadrados) corresponde a uma amostra com quantidade  $< 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (inclinada de  $\theta = 60^\circ$  durante a medida), ambas medidas com a mesma fluência de prótons incidentes.

As linhas sólidas são para guiar os olhos.

As quantidades de Al incorporadas nas amostras como função do número de ciclos de deposição e do tipo de substrato podem ser vistas na Figura 4-16.

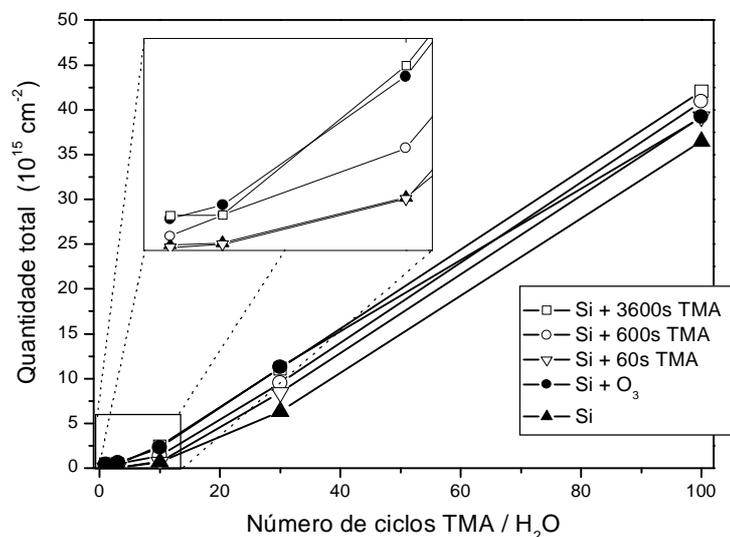


Figura 4-16: Quantidade de Al incorporada em filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  como função do número de ciclos de deposição conforme o tipo de substrato utilizado, como indicado. No detalhe temos uma ampliação da região com número de ciclos de deposição entre 0 e 11. As linhas em ambos os gráficos são para guiar os olhos.

Esse resultado mostra que a quantidade de Al depositada durante o primeiro ciclo aumenta com o aumento do tempo de pré-tratamento em TMA e, principalmente, que a quantidade incorporada é maior do que a incorporada no substrato de Si sem pré-tratamento, confirmando que modificações ocorrem na superfície devido ao pulso de TMA. Após um pulso de 3600 s de TMA, a quantidade de Al incorporada alcança valores comparáveis com os observados no caso de substratos Si + O<sub>3</sub>. Esse substrato com uma camada de óxido de silício contém uma alta concentração de sítios OH, que são muito reativos com precursores metálicos, levando a um crescimento aproximadamente linear [79,80]. A característica chave, observada nos resultados da Figura 4-16, é que uma nucleação similar à observada no caso do substrato com óxido de silício ("Si + O<sub>3</sub>") também pode ser atingida em um substrato de Si se este for submetido a longo pré-tratamento em TMA. Enquanto em superfícies de Si observa-se o bem conhecido período de incubação com um atraso de aproximadamente 15 ciclos antes de se observar um comportamento linear para o crescimento [79,81,82], essa incubação é diminuída e o crescimento gradualmente se aproxima de um comportamento linear conforme a duração do pré-

tratamento em TMA aumenta. Essa maior taxa de crescimento em substratos de Si modificados pelo pré-tratamento em TMA é confirmada por dados de elipsometria.

A partir desses resultados e de informações complementares obtidas por espectroscopia a partir de infravermelho [83], vemos que um curto pulso de TMA deposita uma pequena quantidade de Al no substrato de Si, enquanto muitos grupos Si-CH<sub>3</sub> são formados. Esses grupos metila ligados a Si não são reativos com água durante os estágios iniciais de crescimento, proporcionando assim uma passivação tão efetiva quanto àquela proporcionada pelo hidrogênio. Durante os primeiros 10 ciclos de ALD que seguem um pulso de 60 s de TMA, a taxa de crescimento é próxima daquela apresentada por um substrato de Si sem pré-tratamento. Em estágios posteriores de deposição, entretanto, observa-se a gradual decomposição das ligações Si-CH<sub>3</sub>, o que cria sítios de Si reativos resultando, assim, em uma maior taxa de crescimento. Por outro lado, longos pré-tratamentos em TMA provocam a formação de ligações Si-O-Al-CH<sub>3</sub> (o oxigênio é provavelmente proveniente de moléculas de TMA oxidadas ou ainda de defeitos na superfície do substrato de Si(001)), e esses sítios serão prontamente oxidados quando em contato com água. Então, após pré-tratamentos durante ~ 3600s em TMA, a nucleação é aumentada logo após o primeiro ciclo de deposição, fazendo com que o crescimento seja mais rápido e próximo de linear.

### 4.2.3 Conclusões parciais

Nesse estudo, observamos que um longo pré-tratamento do substrato de Si em TMA antes do processo de deposição faz com que a nucleação seja aumentada logo após o primeiro ciclo de deposição. Isso torna o crescimento mais rápido e próximo de linear, evitando o período de incubação de aproximadamente 15 ciclos usualmente observado durante a deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos de Si limpos. Essa nova rotina pode ser de uso geral em processos de deposição baseados em água como precursor de oxigênio, visto

que os grupos hidroxila que aparecem após um pulso de água constituem sítios reativos para a maioria dos precursores metálicos [83].

Esses resultados foram aceitos para publicação na revista Applied Physics Letters, conforme citado na Lista de Publicações.

## 5 FILMES DE SILICATO E DE ALUMINATO DE ZIRCÔNIO

Conforme discutido no Capítulo 1, é altamente desejável como dielétrico de porta alternativo um material estável sobre Si e que apresente uma interface com o substrato de qualidade comparável com aquela do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Isso evitaria a necessidade de uma camada intermediária de  $\text{SiO}_2$  e, conseqüentemente, a diminuição da constante dielétrica total devido à associação em série dos dois dielétricos. Dentre várias possibilidades, após análises de estabilidade termodinâmica [13], restaram poucas alternativas. Entre elas estão o óxido de alumínio (material investigado nesta tese e cujos resultados são apresentados no Capítulo 4) e o óxido de zircônio.

Por outro lado, conforme já reportado na literatura, filmes de  $\text{ZrO}_2$  sobre Si apresentam uma forte tendência à cristalização durante tratamentos térmicos a temperaturas de aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  [84]. Com o objetivo de estabilizar a fase amorfa dos filmes de  $\text{ZrO}_2$ , pode-se adicionar uma certa quantidade de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando ligas pseudobinárias tipo  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$  ou  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-z}$  [9]. A combinação de dois óxidos, não necessariamente em composições estequiométricas, permite reunir as propriedades desejadas desses materiais enquanto minimizam-se as propriedades indesejadas de cada um individualmente [9]. A constante dielétrica do filme resultante é menor que a do óxido de zircônio puro (pois as constantes dielétricas do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são menores que a do  $\text{ZrO}_2$ ), mas um bom compromisso entre constante dielétrica e estabilidade térmica pode ser encontrado.

RUSSAK e colaboradores [85] (num estudo não relacionado à aplicação em dispositivos microeletrônicos) observaram que filmes compostos por uma mistura de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  apresentam uma fase cristalina de  $\text{ZrSiO}_4$  quando a quantidade de  $\text{SiO}_2$  é inferior a 10%. Por outro lado, esses filmes podem permanecer amorfos mesmo durante tratamentos térmicos em  $\sim 500^\circ\text{C}$  quando a concentração de  $\text{SiO}_2$  é maior que 10%. Esse comportamento é atribuído ao fato que quanto maior a quantidade de Si no silicato, maior a

probabilidade de se evitar a precipitação do óxido de zircônio, mantendo a estrutura amorfa [86]. O silicato pode apresentar baixa densidade de carga fixa [15], além de possuir silício em sua composição, o que pode ser vantajoso quando consideramos as interfaces dielétrico/substrato de Si e eletrodo de porta/dielétrico. Por outro lado, sua constante dielétrica é estimada em  $\sim 11$ , o que faz com que esse material apresente os mesmos desafios que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com relação à miniaturização dos dispositivos [14], como explicado no Capítulo 4. A liga  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-z}$  deve possuir constante dielétrica maior que 15 sendo, assim, uma boa alternativa ao silicato. MANCHANDA e colaboradores [14] verificaram que a adição de Al ao óxido de zircônio reduz a taxa de difusão do oxigênio através do dielétrico e que esses filmes permanecem amorfos após tratamentos térmicos a  $1050^\circ\text{C}$ . Para o caso específico de tratamentos térmicos a  $800^\circ\text{C}$  durante 30 min, observaram que concentrações de óxido de alumínio entre 25 e 35 % são suficientes para manter a constante dielétrica entre 18 e 20 e reduzir a taxa de difusão de oxigênio, inibindo a oxidação da interface e a formação de camada interfacial.

Para um melhor entendimento do sistema  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$ , analisemos o diagrama de fases mostrado na Figura 5-1, que resulta de uma análise das energias livres de Gibbs a 1000 K das reações químicas relevantes que governam esse sistema.

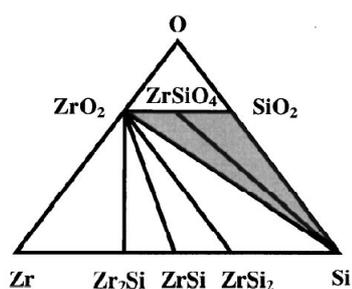


Figura 5-1: Diagrama de fases para compostos envolvendo Zr-Si-O. (adaptado de [9])

As linhas no diagrama de fases indicam que  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ZrSiO}_4$  são ambos estáveis sobre Si até altas temperaturas. A área hachurada representa uma grande região de composições  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  que devem ser estáveis sobre Si até altas temperaturas. Outras composições que estão fora dessa área podem também ser estáveis sobre Si, mas como se

deseja impedir qualquer ligação Zr-Si, essas devem ser descartadas. Além disso, mesmo dentro da área hachurada, composições ricas em oxigênio (mais próximas de  $ZrSiO_4$ ) são preferidas, visto que serão mais eficazes em prevenir ligações Zr-Si.

Com relação à difusão de oxigênio no silicato, sua difusividade é menor comparada com a em  $ZrO_2$ , visto que o caráter iônico das ligações químicas no silicato de zircônio é menor que no  $ZrO_2$  (devido à introdução de Si no composto). Outra vantagem do silicato frente ao óxido puro é que a interface silicato/Si é quimicamente mais semelhante à interface  $SiO_2/Si$  [15].

Dentro desse contexto, estudamos o comportamento de filmes de  $ZrSi_xO_y$  depositados sobre Si por LPCVD (Seção 2.2) e tratados termicamente em vácuo e em atmosfera rica em oxigênio, visto que esses tipos de tratamentos pós-deposição fazem parte do processo de fabricação dos dispositivos MOSFET. Além disso, estudamos, sob condições semelhantes, o comportamento de filmes de  $ZrAl_xO_y$  depositados sobre Si por sputtering reativo (Seção 2.3). A seguir descreveremos os resultados obtidos em cada um desses estudos.

## 5.1 Silicato de zircônio

### 5.1.1 Procedimento experimental

A deposição dos filmes de  $ZrSi_xO_y$  por LPCVD sobre substratos de Si foi realizada em colaboração com a equipe dos Drs. Luigi Colombo e Antônio Rotondaro do Grupo de Desenvolvimento em Tecnologia do Silício da empresa Texas Instruments Incorporated (Dallas, EUA). A temperatura de deposição foi de  $650^\circ\text{C}$  e os filmes tinham espessura nominal de 9 nm, conforme determinado por elipsometria. Os tratamentos térmicos foram realizados em nosso forno de pressão estática (Seção 2.4) na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  em  $^{18}\text{O}_2$  ( $p \sim 70$  mbar) ou em vácuo (pressão de base  $\sim 10^{-7}$  mbar) durante 30 min.

As quantidades totais de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  e Zr nas amostras foram determinadas por RBS canalizado (Seção 3.1.1). Perfis de Zr foram estimados por RBS convencional (Seção 3.1.1). Monitoramos a distribuição de  $^{18}\text{O}$  e  $^{29}\text{Si}$  nos filmes por NRP (Seção 3.1.3), a partir de curvas de excitação das reações nucleares  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de 151 keV e  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno de 414 keV. Devido às pequenas espessuras, as amostras foram inclinadas de um ângulo de  $60^\circ$  durante a análise para aumentar a espessura aparente da amostra. A composição da monocamada mais externa das amostras foi investigada por LEIS (Seção 3.1.2), e uma análise das ligações químicas na região próxima à superfície das amostras foi feita por XPS (Seção 3.2).

## 5.1.2 Resultados e discussão

Os resultados de RBS canalizado podem ser vistos na Figura 5-2. Ênfase é dada à região dos sinais de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  e Si nos espectros das amostras como depositada e tratadas termicamente. No detalhe podemos ver o espectro da amostra como depositada incluindo o sinal proveniente do Zr. As quantidades totais determinadas em cada uma das amostras estão apresentadas na Tabela 5-1.

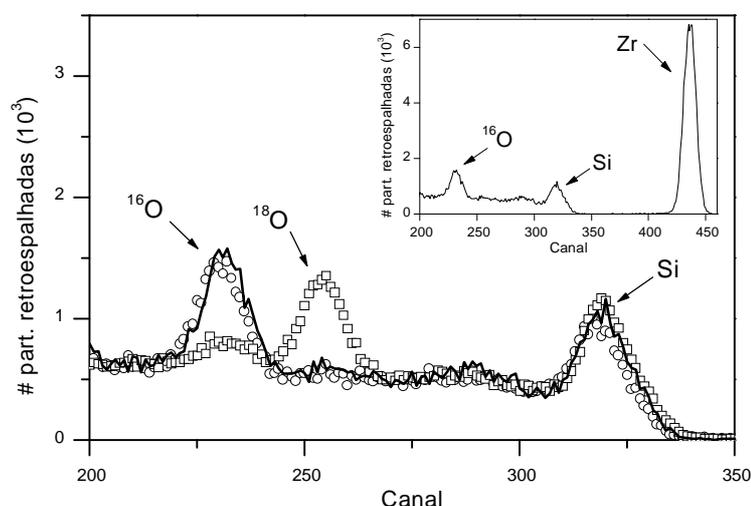


Figura 5-2: Sinais de Si,  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  nos espectros de RBS canalizado das amostras como depositada (linha) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos), normalizados pelo pico de superfície do Si. O espectro apresentando todos os elementos presentes na amostra como depositada é mostrado no detalhe.

Tabela 5-I: Quantidades totais de Zr,  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  nas amostras como depositada (sem tratamento térmico) e tratadas termicamente em vácuo (pressão de base  $\sim 10^{-7}$  mbar) e em  $^{18}\text{O}_2$  ( $p \sim 70$  mbar) a  $600^\circ\text{C}$  por 30min. As incertezas experimentais são da ordem de  $\pm 5\%$ .

Tratamento térmico	Zr ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	$^{16}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )
---	19	47	0,1*
vácuo	18	47	0,1*
$^{18}\text{O}_2$	19	37	8,5

\* valor correspondente à abundância isotópica natural

Dos valores da tabela, determinamos que o filme como depositado sobre Si apresenta uma composição  $\text{ZrSi}_x\text{O}_{2,5}$ . Sabendo que esse filme é basicamente uma liga  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$  e conhecendo as quantidades de Zr e O, podemos estimar a quantidade de Si, uma vez que não observamos ligações correspondentes a silicetos nas amostras nos resultados de XPS (como será mostrado a seguir). A partir disso, estimamos a estequiometria do filme como sendo  $\text{ZrSi}_{0,25}\text{O}_{2,5}$ , correspondendo a uma quantidade de Si da ordem de  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . A partir dessa composição vemos que o filme de silicato é composto de 80% de óxido de zircônio e apenas 20% de óxido de silício, ou seja,

$(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{SiO}_2)_{0,2}$ . Conforme a observação de RUSSAK e colaboradores [85], uma liga com essa composição deve permanecer amorfa durante tratamentos térmicos de até 500°C. Entretanto, como tratamentos em temperaturas mais altas (até 1050°C) são necessários durante o processamento dos dispositivos MOSFET, a estequiometria encontrada pode ser um indício de que esse filme sofrerá cristalização (ou separação de fases) após tratamentos térmicos em mais altas temperaturas, impedindo seu uso como dielétrico alternativo ao  $\text{SiO}_2$ .

Após tratamento térmico em vácuo, as quantidades totais de Zr e  $^{16}\text{O}$  permanecem constantes, considerando-se a incerteza das medidas (5%). Após tratamento em  $^{18}\text{O}_2$ , a quantidade total de Zr permanece constante enquanto a quantidade total de  $^{16}\text{O}$  diminui na mesma proporção em que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  aumenta. Esse resultado indica troca isotópica  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ . Visto que o  $\text{SiO}_2$  praticamente não troca oxigênio nessas condições e que o  $\text{ZrO}_2$  é um condutor iônico com maior labilidade de oxigênio, acreditamos que a troca se dê, sobretudo, junto ao metal. A quantidade total de oxigênio no filme permanece essencialmente constante.

Os espectros de RBS convencional para as amostras como depositada e tratadas termicamente estão mostrados na Figura 5-3. Esses resultados indicam uma distribuição de Zr relativamente uniforme no filme de silicato como depositado (como confirmado por simulação) e, além disso, que essa distribuição não se altera após tratamentos térmicos. As interfaces com o Si do substrato podem ser abruptas, dentro do limite de resolução da técnica, em todos os casos.

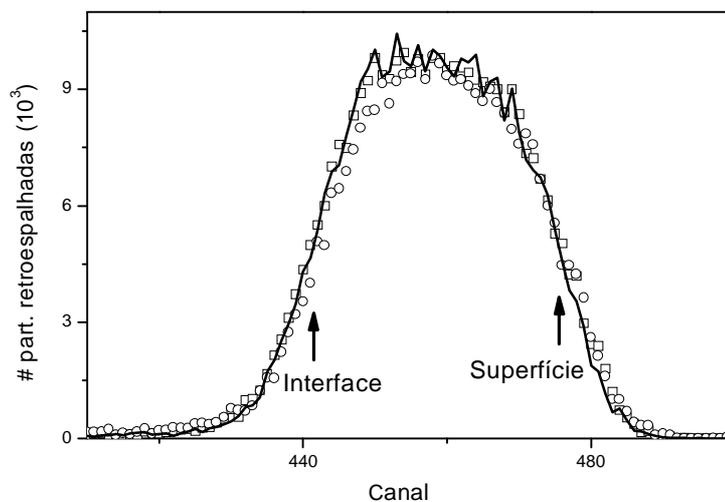


Figura 5-3: Sinais de Zr nos espectros de RBS convencional das amostras como depositada (linha cheia) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos).

Curvas de excitação normalizadas provenientes da análise de  $^{18}\text{O}$  podem ser vistas na Figura 5-4. Como a amostra tratada em  $^{18}\text{O}_2$  apresenta uma quantidade de  $^{18}\text{O}$  muito maior que as amostras como depositada e tratada em vácuo, que possuem somente a abundância natural desse isótopo, as curvas de excitação foram normalizadas. Com esse resultado, vemos que a distribuição em profundidade de oxigênio na amostra como depositada é uniforme e que ela não se altera após tratamentos térmicos tanto em  $^{18}\text{O}_2$  quanto em vácuo (conforme confirmado por simulações com o programa SPACES, não mostradas).

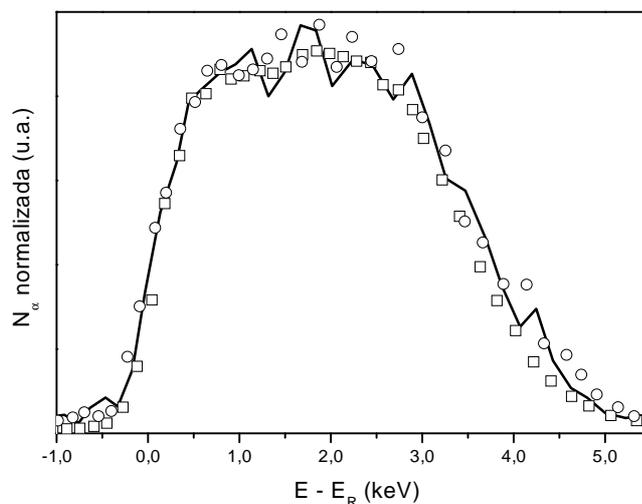


Figura 5-4: Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151$  keV das amostras como depositada (linha cheia) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos).

Curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  podem ser vistas na Figura 5-5. Tanto a amostra tratada em vácuo quanto a tratada em  $^{18}\text{O}_2$  apresentam uma concentração de Si na região próxima à superfície maior (~ 25%) que a concentração média no volume dos filmes de silicato. Isso significa que há migração de Si, provavelmente do substrato, em direção ao filme dielétrico devido aos tratamentos térmicos. Como esse efeito acontece tanto durante tratamento em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante, essa migração deve ser causada pela exposição da estrutura à alta temperatura. Vale lembrar que a sensibilidade de NRP para a detecção do Si é quase duas ordens de magnitude maior que a de RBS, embora RBS seja capaz de identificar isótopos simultaneamente.

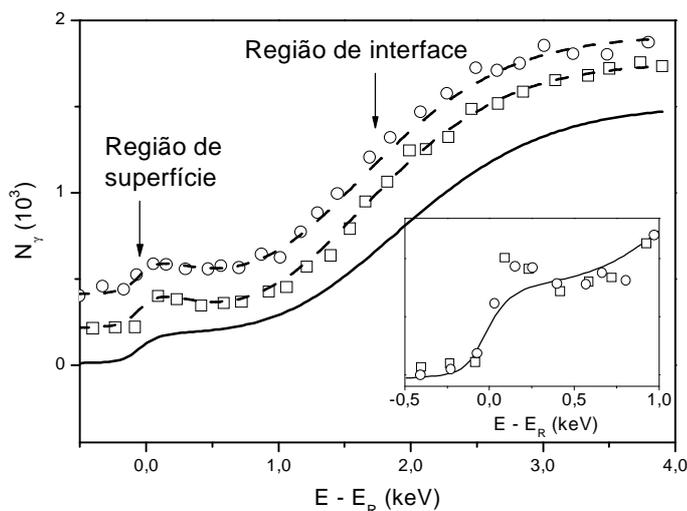


Figura 5-5: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno de  $E_R = 414$  keV das amostras como depositada (linha sólida) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos), obtidas com a mesma fluência de prótons incidentes. Para facilitar a visualização, as curvas das amostras tratadas termicamente foram deslocadas somando aos números de fótons gama detectados as quantidades de 200 e 400, respectivamente. A região de superfície está mostrada no detalhe (com as curvas de excitação superpostas), onde podemos perceber uma maior concentração de Si nas amostras tratadas termicamente.

A detecção do Si é feita também através de LEIS. O resultado pode ser visto na Figura 5-6, confirmando que as amostras tratadas termicamente têm uma concentração de Si maior (~ 25%) na monocamada mais externa quando comparadas com a amostra como depositada. A causa desse excesso de Si na superfície, como observado no parágrafo anterior, pode ser migração de Si do substrato através do filme de silicato (como já reportado anteriormente para outros materiais high- $k$  depositados sobre Si [60,87,88]). Por outro lado, até o presente momento não havia suspeitas desse tipo de transporte de Si em filmes de silicato de zircônio. No entanto, os presentes resultados isolados não são suficientes para garantir que esse efeito não é devido à migração de Si do próprio silicato para a região próxima à superfície. Esse efeito poderia ser melhor investigado através de experimentos utilizando traçagem isotópica do  $^{29}\text{Si}$  [89].

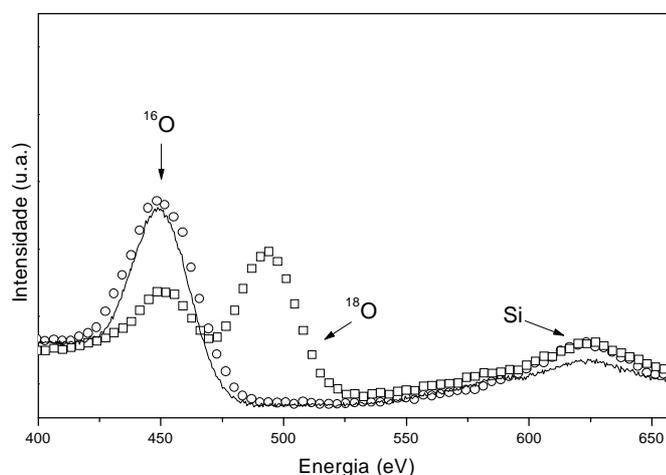


Figura 5-6: Sinais de O e Si nos espectros de LEIS das amostras como depositada (linha sólida) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos).

Nas análises de XPS, fotoelétrons dos níveis 3d do Zr e 1s do O foram gerados por raios-X provenientes da fonte de Mg e detectados no ângulo de emissão  $\theta = 60^\circ$ . Nessas condições, estimamos que a espessura de amostragem  $3\lambda$  seja de aproximadamente 4 nm. A seção dos espectros correspondente aos fotoelétrons emitidos do nível 3d do Zr da amostra como depositada é idêntica às já descritas na literatura [15,90], correspondendo à formação de ligações Zr-O na vizinhança de Si (silicato de zircônio), como pode ser visto na Figura 5-7. O sinal aparece desdobrado em dois picos ( $3/2$  e  $5/2$ ), separados de 2,4 eV, devido ao acoplamento spin-órbita [50]. A razão entre as áreas dos picos é de  $2/3$ . Não há evidência de ligações Zr-Si, que apareceriam em energias de ligação próximas a 178 eV [15]. Os resultados obtidos após tratamento em vácuo e em  $^{18}\text{O}_2$  não evidenciaram modificações no ambiente químico do Zr, e por isso não são mostrados.

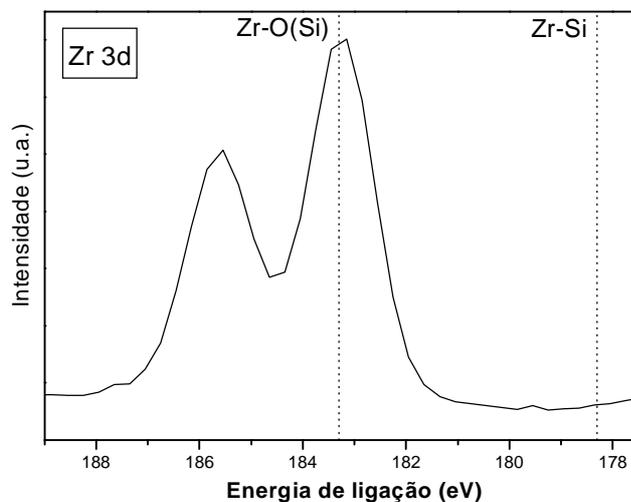


Figura 5-7: : Região dos fotoelétrons provenientes do nível 3d do Zr nas análises de XPS com  $\theta = 60^\circ$  para a amostra como depositada. As linhas tracejadas indicam as energias de ligação dos componentes Zr  $3d_{5/2}$  para Zr-O(Si) e Zr-Si.

Na Figura 5-8 vemos a região dos fotoelétrons 1s do O. Os espectros foram ajustados subtraindo um fundo do tipo Shirley [91] e considerando dois componentes relacionados às ligações O-Si e O-Zr, como esperado em um silicato de zircônio, separados de 1,57 eV.

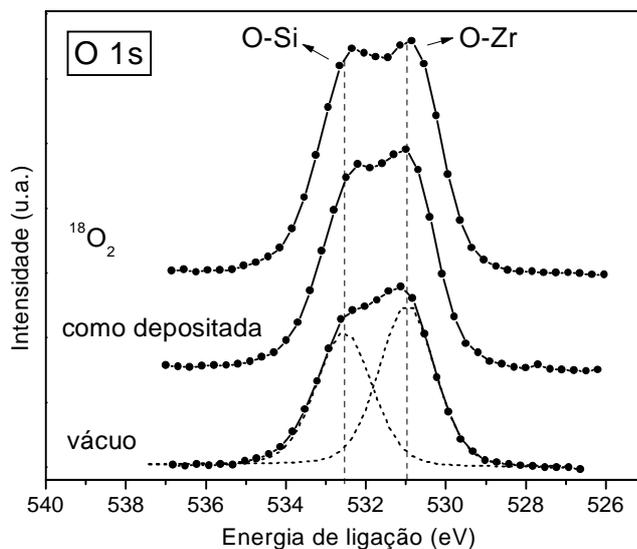


Figura 5-8: Região dos fotoelétrons provenientes do nível 1s do O nas análises de XPS com  $\theta = 60^\circ$  para as amostras como depositada e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  e vácuo, conforme indicado. Os símbolos representam os resultados experimentais e as linhas pontilhadas os componentes utilizados no procedimento de ajuste. A linha sólida é somente para facilitar a visualização.

### 5.1.3 Conclusões parciais

Resumindo os resultados apresentados, das análises de RBS canalizado concluímos que o filme como depositado sobre Si apresenta uma composição  $\text{ZrSi}_x\text{O}_{2,5}$ . Visto que é basicamente uma liga  $(\text{ZrO}_2)_z(\text{SiO}_2)_{1-z}$  e que não observamos ligações correspondentes a siliceto de Zr nas amostras, estimamos a estequiometria do filme como sendo  $\text{ZrSi}_{0,25}\text{O}_{2,5}$ , ou seja,  $(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{SiO}_2)_{0,2}$ . Nele, Zr, Si e O estão uniformemente distribuídos em profundidade. Si e O apresentam interface abrupta com o substrato de Si (dentro das limitações das técnicas); enquanto o resultado obtido para o Zr não nos permite afirmar com segurança se a interface é realmente abrupta.

A quantidade total de Zr permanece constante após tratamentos térmicos em vácuo e em  $^{18}\text{O}_2$ , mas troca isotópica  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  (da ordem de 18%) acontece em todo o filme de silicato durante o tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ . Os perfis de concentração de Zr e O também permanecem inalterados após ambos os tratamentos térmicos, enquanto os perfis de Si

indicam migração para a região próxima à superfície do filme, resultado que é confirmado por análises de LEIS. A quantidade de oxigênio que seria necessária para oxidar o Si que migra para a região da superfície durante tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ , no entanto, é da ordem da incerteza experimental das análises de RBS canalizado. Além disso, as curvas de excitação das amostras como depositada e tratada em vácuo na análise de  $^{18}\text{O}$  por NRP correspondem a medidas de  $^{18}\text{O}$  no oxigênio natural tendo, portanto, um maior erro intrínseco devido à baixa estatística de contagem. Essa aproximação pode estar mascarando a eventual incorporação de uma pequena quantidade de oxigênio responsável pela oxidação dos átomos de Si que migram para o filme de silicato.

Essa migração de Si pode apresentar conseqüências prejudiciais uma vez que um eletrodo metálico pode ser depositado sobre o filme de silicato, pois silicetos metálicos podem se formar na interface entre o eletrodo de porta e o dielétrico (alterando a configuração das bandas de energia nessa região). Além disso, o simples fato do dielétrico de porta não ser mais simplesmente silicato de zircônio altera a constante dielétrica do material e influencia fortemente os parâmetros de funcionamento do dispositivo.

Os resultados desse trabalho originaram uma publicação na revista Applied Physics Letters, conforme citado na Lista de Publicações.

## 5.2 Aluminato de zircônio

### 5.2.1 Procedimento experimental

A deposição dos filmes de  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  por sputtering reativo sobre substratos de Si (Seção 2.3) foi realizada em colaboração com a equipe do Dr. Martin Green na empresa Agere Systems (Murray Hill, EUA). A composição do alvo era 80% Zr e 20% Al. A taxa de deposição foi de  $0,3 \text{ nm min}^{-1}$  e a espessura nominal dos filmes é de  $\sim 8 \text{ nm}$ , conforme

determinado por elipsometria. Os tratamentos térmicos foram realizados em nosso forno de pressão estática (Seção 2.4) sob a temperatura de 600°C em  $^{18}\text{O}_2$  ( $p \sim 70$  mbar) ou em vácuo (pressão de base  $\sim 10^{-7}$  mbar) durante 10 min.

Quantidades totais de Zr,  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  foram determinadas por RBS canalizado (Seção 3.1.1). Monitoramos a distribuição de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{18}\text{O}$  nos filmes por NRP (Seção 3.1.3), a partir de curvas de excitação das reações nucleares  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno de 404,9 keV,  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno de 414 keV e  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de 151 keV. A quantidade total de Al em cada uma das amostras foi estimada a partir da área sob as curvas de excitação. Como padrão, nesse caso, foi utilizado um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado sobre Si contendo  $\sim 2,15 \times 10^{16}$  Al  $\text{cm}^{-2}$ . Perfis de Zr foram estimados simulando espectros de RBS convencional (Seção 3.1.1). A monocamada mais externa das amostras foi analisada com LEIS (Seção 3.1.2), enquanto a análise química dos filmes foi feita utilizando XPS (Seção 3.2).

## 5.2.2 Resultados e discussão

Os espectros de RBS canalizado das amostras como depositada e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  e em vácuo podem ser vistos na Figura 5-9, enquanto que as quantidades calculadas de Zr,  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  estão apresentadas na Tabela 5-II. Pode-se observar a intensa troca isotópica ( $\sim 70\%$ ) que ocorre quando a amostra é tratada termicamente em  $^{18}\text{O}_2$ , assim como acontecia, mas numa proporção menor, para os filmes de silicato de zircônio. Não há significativa incorporação líquida de  $^{18}\text{O}$  (dentro de 10%).

As curvas de excitação correspondentes às análises de  $^{27}\text{Al}$  podem ser vistas na Figura 5-10. As quantidades de Al determinadas a partir das áreas sob essas curvas também estão apresentadas na Tabela 5-II. Embora a curva de excitação da amostra tratada em vácuo apresente uma diminuição aparente na região próxima à interface, a diferença na sua área comparada com as das amostras como depositada e tratada em  $^{18}\text{O}_2$  está dentro da incerteza experimental ( $\sim 5\%$ ), o que resulta em quantidades de Al

aproximadamente constantes antes e após os tratamentos térmicos. Estimamos, através de simulações com o programa SPACES (não mostradas), que o Al está distribuído uniformemente por todo o filme na amostra como depositada e que os tratamentos térmicos não alteram essa distribuição.

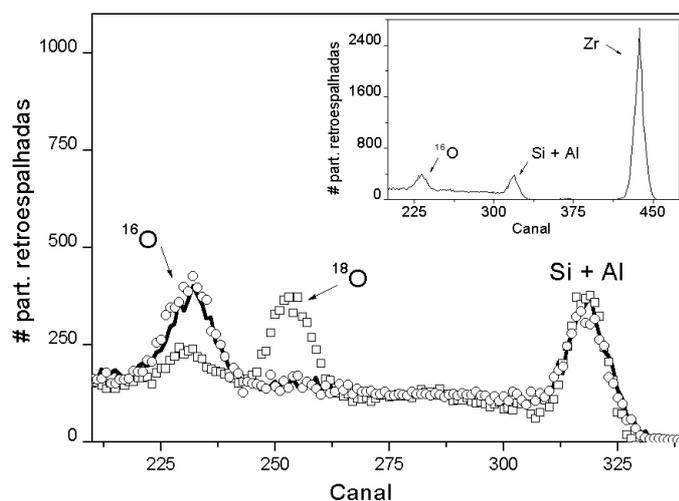


Figura 5-9: Espectros de RBS canalizado das amostras de aluminato de zircônio como depositada (linha cheia) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos), normalizadas pelo pico de Si+Al. O espectro evidenciando todos os elementos presentes na estrutura como depositada pode ser visto no detalhe.

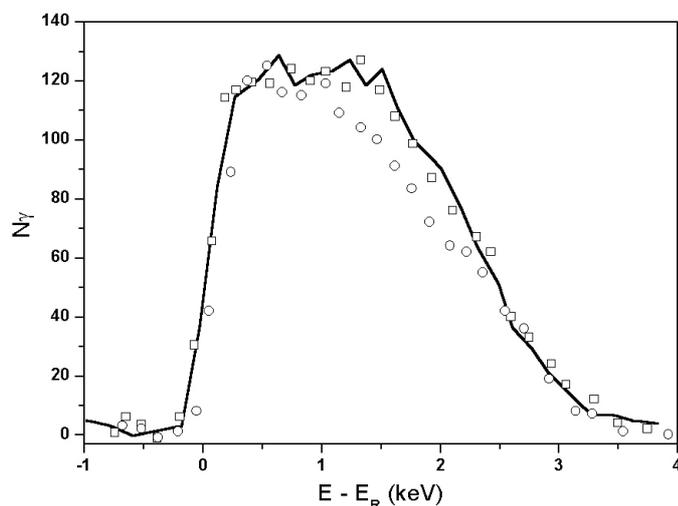


Figura 5-10: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno de  $E_R = 404,9$  keV para as amostras de aluminato de zircônio como depositada (linha) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos).

Tabela 5-II: Quantidades totais de Zr, Al,  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  nas amostras como depositada (sem tratamento térmico) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  ( $p \sim 70$  mbar) e em vácuo (pressão de base  $\sim 10^{-7}$  mbar) a  $600^\circ\text{C}$  por 10 min. As incertezas são estimadas em  $\pm 5\%$ .

Tratamento térmico	Zr ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	Al ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	$^{16}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )
---	18,2	4,6	42,1	0,1*
$^{18}\text{O}_2$	18,9	4,4	15,5	33,7
vácuo	18,7	4,1	44,5	0,1*

\* valor correspondente à abundância isotópica natural

Podemos determinar que o filme como depositado sobre Si apresenta uma composição  $\text{ZrAl}_{0,2}\text{O}_{2,3}$ , isto é,  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1}$ . A partir das observações de MANCHANDA e colaboradores [14], a concentração de óxido de alumínio nesse caso não será suficiente para evitar a cristalização do filme e nem para diminuir a difusividade de oxigênio, que é tão maior quanto maior for a quantidade de  $\text{ZrO}_2$  na liga. Então, baixas concentrações de Al provavelmente permitirão a oxidação da interface, formando uma camada intermediária. Ao mesmo tempo, quanto menor a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no filme maior sua constante dielétrica, o que é desejado. Dentro desse contexto, vemos que é preciso encontrar um intervalo de quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na liga que sejam capazes de estabilizar a fase amorfa do óxido de zircônio, ao mesmo tempo que possam inibir a difusão de oxigênio e manter uma alta constante dielétrica.

As curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno de 414 keV para cada uma das amostras podem ser vistas na Figura 5-11, evidenciando a presença de Si nos filmes após ambos os tratamentos térmicos. Podemos ver que a quantidade de Si na amostra tratada em  $^{18}\text{O}_2$  é maior que a quantidade na amostra tratada em vácuo.

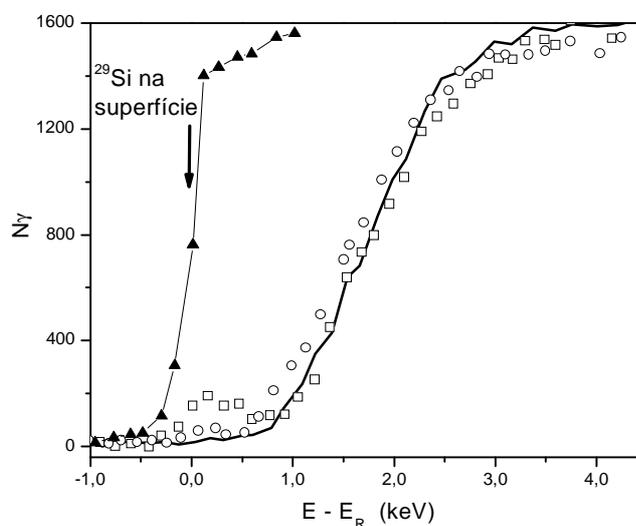


Figura 5-11: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno de  $E_R = 414$  keV para as amostras de aluminato de zircônio como depositada (linha) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos), obtidas com a mesma fluência de prótons incidentes. Os triângulos referem-se a um filme de  $^{29}\text{Si}$  depositado sobre Si e representam a posição da curva correspondente à presença de Si na superfície da amostra.

As curvas de excitação normalizadas relativas às análises de  $^{18}\text{O}$  podem ser vistas na Figura 5-12. Como a amostra tratada em  $^{18}\text{O}_2$  apresenta uma quantidade de  $^{18}\text{O}$  muito maior que as amostras como depositada e tratada em vácuo, que possuem somente a abundância natural desse isótopo, as curvas de excitação foram normalizadas. Através de simulações com o programa SPACES (não mostradas), estimamos que o oxigênio está uniformemente distribuído em profundidade na amostra como depositada. Esse perfil não apresenta modificações significativas após tratamentos térmicos em ambas as atmosferas.

As regiões correspondentes ao sinal do Zr dos espectros de RBS convencional das amostras como depositada e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  e em vácuo podem ser vistos na Figura 5-13. Este resultado indica uma distribuição em profundidade relativamente uniforme de Zr em todas as amostras e interfaces que podem ser abruptas com o Si do substrato, dentro da resolução em profundidade da técnica.

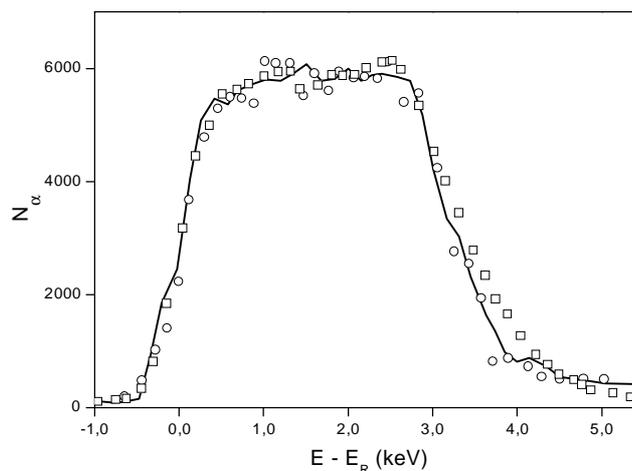


Figura 5-12: Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno de  $E_R = 151$  keV das amostras de aluminato de zircônio como depositada (linha cheia) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos).

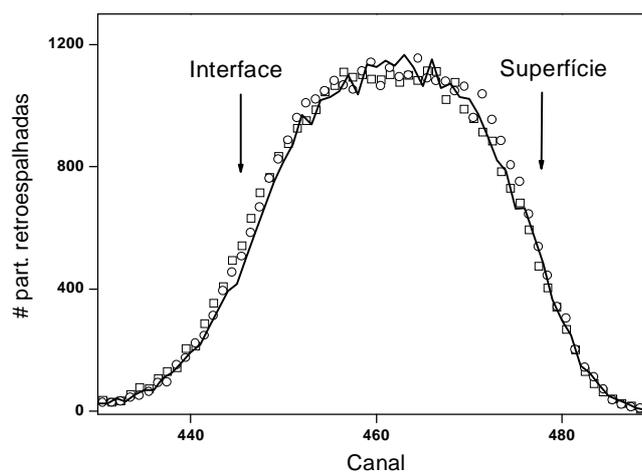


Figura 5-13: Sinais de Zr nos espectros de RBS convencional das amostras de aluminato de zircônio como depositada (linha) e tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados) e em vácuo (círculos).

Análises com LEIS confirmaram a migração de Si para a superfície do filme dielétrico durante os tratamentos térmicos. O resultado pode ser visto na Figura 5-14, evidenciando a ausência de sinal relativo a Si na amostra como depositada e a sua presença na amostra tratada em  $^{18}\text{O}_2$ . Na amostra tratada em vácuo (não mostrada) o sinal também aparece, mas com menor intensidade.

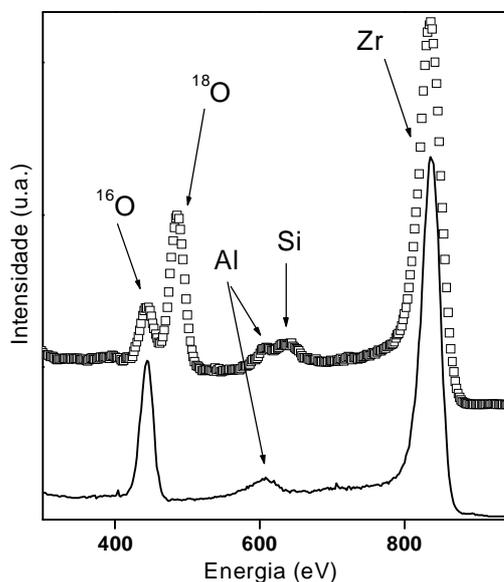


Figura 5-14: Espectros de LEIS para as amostras de aluminato de zircônio como depositada (linha) e tratada termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados).

Os resultados das análises com XPS são apresentados a seguir, em particular as regiões dos fotoelétrons provenientes dos níveis 3d do Zr, 1s do O e 2p do Al detectados em  $\theta = 40^\circ$ . Estimamos que, nessa geometria, as análises estejam restritas aproximadamente aos 5 nm superficiais das amostras.

Na Figura 5-15 temos as regiões dos fotoelétrons provenientes do nível 3d do Zr na amostra de aluminato de zircônio como depositada e no filme de silicato de zircônio como depositado estudado nesta tese ( $\text{ZrSi}_{0,25}\text{O}_{2,5}$ ), usado aqui como referência. Os espectros podem ser ajustados com um só componente desdobrado em dois picos (3/2 e 5/2), separados de 2,4 eV, devido ao acoplamento spin-órbita [50]. A razão entre as áreas dos picos é de 2/3. Filmes de silicato de zircônio depositados sobre Si têm demonstrado serem formados por uma subrede contendo ligações Zr-O com Si como segundo vizinho do Zr [15]. O Si, então, aparece somente ligado a O, formando uma segunda subrede. A grande semelhança entre a região do Zr 3d para a amostra de aluminato de zircônio como depositada desse trabalho e da correspondente ao filme de silicato de zircônio também

estudado neste trabalho é uma boa indicação que nesse caso temos ligações Zr-O com Al como segundo vizinho do Zr, assim como o Si era o segundo vizinho no caso do silicato.

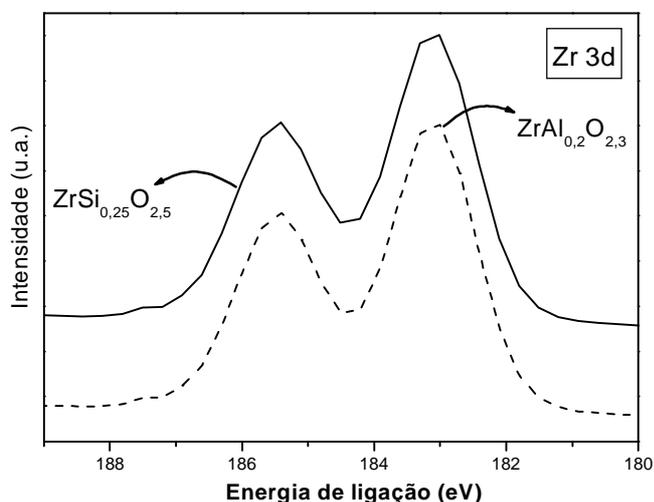


Figura 5-15: Região dos fotoelétrons provenientes do nível 3d do Zr da amostra de aluminato de zircônio como depositada e do filme de silicato de zircônio como depositado sobre Si estudado nesta tese, utilizado aqui como referência.

Na Figura 5-16 podemos ver os espectros de XPS das regiões dos níveis internos O 1s para as amostras como depositada e tratadas em vácuo e  $^{18}\text{O}_2$ . Os ajustes foram feitos subtraindo um fundo Shirley [91] e considerando inicialmente dois componentes: O ligado a Zr e O ligado a Al, como seria esperado em um filme de aluminato de zircônio. Entretanto, em nenhum caso o ajuste foi satisfatório utilizando somente esses dois componentes. Na amostra como depositada podemos identificar três componentes distintos: O ligado a Zr (O-Zr), O ligado a Al (O-Al) e um terceiro componente que pode ser atribuído a água adsorvida no filme, provavelmente proveniente da exposição da amostra ao ambiente por um tempo prolongado [92]. Na amostra tratada em vácuo, o sinal é devido principalmente aos componentes O-Zr e O-Al. O componente  $\text{H}_2\text{O}$  apresenta uma contribuição muito pequena, provavelmente indicando que o tratamento em vácuo provoca perda de água adsorvida no filme. Na amostra tratada em  $^{18}\text{O}_2$ , novamente temos três componentes que são O-Zr, O-Al e um terceiro que está, provavelmente, relacionado a oxigênio ligado a Si (O-Si), uma vez que sabemos da migração de Si para a superfície do filme e da abundante oferta de oxigênio durante esse tratamento. Assim como no caso do silicato de zircônio, não pudemos

confirmar esse efeito por RBS, pois provavelmente as quantidades de oxigênio envolvidas na oxidação do Si são da ordem da incerteza experimental das análises de RBS canalizado.

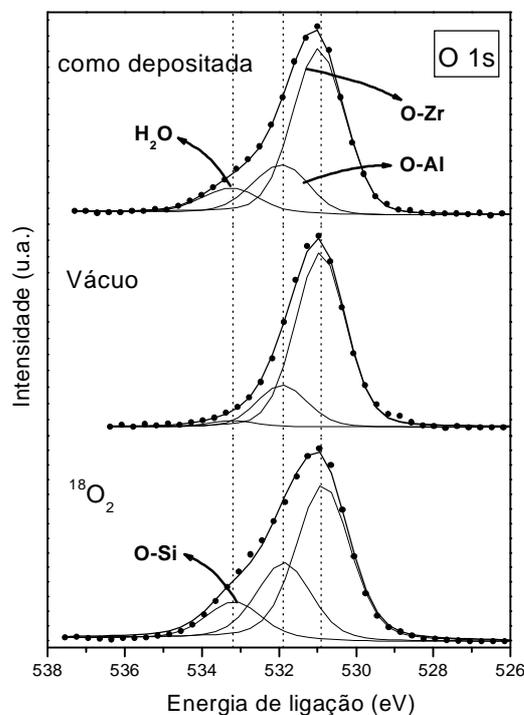


Figura 5-16: Regiões dos espectros correspondentes aos fotoelétrons dos níveis internos O 1s para cada uma das amostras, conforme indicado. Os símbolos representam o resultado experimental, enquanto as linhas sólidas sobre os símbolos correspondem aos componentes utilizados no ajuste e a sua soma, conforme indicado.

A região dos fotoelétrons provenientes do nível interno 2p do Al da amostra como depositada pode ser vista na Figura 5-17 em comparação com a de um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado sobre Si, utilizado aqui como referência. Podemos ver que a forma dos sinais é muito similar, ambos contendo um único componente, a única diferença sendo um deslocamento no sinal em direção a menores energias de ligação. Com isso, a região dos fotoelétrons do Al 2p reforça a semelhança entre a estrutura dos filmes desse trabalho e a de filmes de silicato de zircônio: o Al ocupa sítios equivalentes aos que o Si ocupa em filmes de silicato de zircônio, ou seja, apresenta somente ligações com o oxigênio. Efeitos devido à presença do Zr como segundo vizinho podem ser os responsáveis pelo deslocamento do sinal.

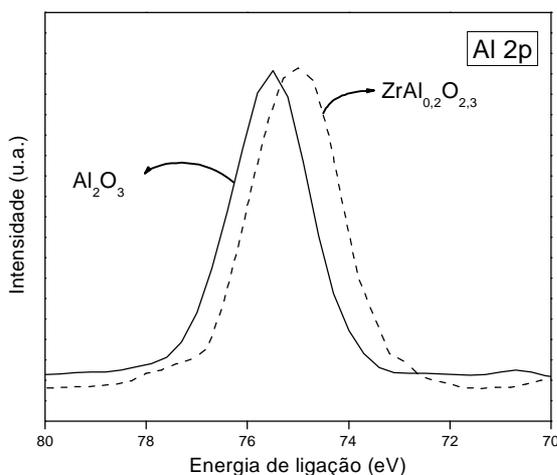


Figura 5-17: Região dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Al da amostra como depositada e de um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si utilizado como referência.

### 5.2.3 Conclusões parciais

Resumindo os resultados apresentados, vemos que a estequiometria do filme como depositado sobre Si é  $\text{ZrAl}_{0,2}\text{O}_{2,3}$ , isto é,  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1}$ . Nele, Al e O estão uniformemente distribuídos em profundidade e apresentam uma interface abrupta com o substrato de Si (dentro das limitações das técnicas); enquanto o resultado obtido para o Zr não nos permite afirmar com segurança se a interface é realmente abrupta. Sua vizinhança química é similar à apresentada por filmes de silicato de zircônio depositados sobre Si, ou seja, Zr e Al aparecem ligados somente a O.

Durante tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ , intensa troca isotópica  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  é observada. Após tratamentos térmicos em vácuo e  $^{18}\text{O}_2$ , os perfis e as quantidades de Zr e Al permanecem inalterados, enquanto que os perfis de  $^{29}\text{Si}$  indicam migração desse elemento para a região próxima à superfície do filme dielétrico. Essa migração foi confirmada por análises de LEIS. Assim como no caso do silicato de zircônio, essa instabilidade pode apresentar conseqüências prejudiciais uma vez que um eletrodo metálico pode ser depositado sobre o aluminato de zircônio.

Esses resultados originaram publicações nas revistas Applied Physics Letters e Journal of the Electrochemical Society, conforme citado na Lista de Publicações.

## 6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese investigamos três materiais com alta constante dielétrica, os chamados high- $k$ , candidatos a substituir o óxido de silício como dielétrico de porta nos dispositivos MOSFET: o óxido de alumínio, o silicato de zircônio e o aluminato de zircônio. No caso do óxido de alumínio, dois estudos foram desenvolvidos com objetivos distintos, que foram (i) descrever o processo de difusão e reação de oxigênio em filmes desse material e (ii) investigar os estágios iniciais de sua deposição utilizando a técnica de deposição química de camada atômica a partir de vapor. Já nos casos do silicato e aluminato de zircônio, o principal objetivo em ambos os casos foi analisar o comportamento das estruturas  $ZrSi_xO_y/Si$  e  $ZrAl_xO_y/Si$  quando submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas oxidante e em vácuo, etapas inerentes ao processamento dos dispositivos MOSFET. Abaixo descrevemos as principais conclusões que resultaram desse trabalho.

No estudo da difusão de oxigênio em estruturas  $Al_2O_3/Si$ , observamos que a quantidade e o alcance do  $^{18}O$  incorporado aumentam com o tempo, a temperatura e a pressão de  $^{18}O_2$ , e que a incorporação dá-se basicamente através de troca isotópica  $^{16}O$ - $^{18}O$ . O comportamento observado nas estruturas  $Al_2O_3/Si$  é completamente diferente do apresentado por estruturas  $SiO_2/Si$ , uma vez que a incorporação de  $^{18}O$  acontece por todo o filme de  $Al_2O_3$  e a dependência apresentada pelas quantidades incorporadas com a pressão de  $^{18}O_2$  é linear. A formação de cavidades nos filmes foi observada em alguns casos. Quando a espessura dos filmes é tal que oxigênio atinge a interface com o substrato de Si, observamos oxidação desse substrato. Isso ocasiona migração de Si também em direção ao filme dielétrico, provocando perda de parte dos átomos de Al e de O. Modelos baseados em difusão e reação que propusemos foram capazes de descrever qualitativamente os resultados experimentais observados.

No estudo dos estágios iniciais de deposição de  $Al_2O_3$  por ALD, propusemos uma nova rotina de funcionalização da superfície do Si baseada em pré-exposição do substrato

de Si a TMA. Observamos que um longo pré-tratamento do substrato de Si em TMA antes do processo de deposição faz com que a nucleação seja aumentada logo após o primeiro ciclo de deposição. Isso torna o crescimento mais rápido e mais próximo de linear, evitando o período de incubação de aproximadamente 15 ciclos usualmente observado durante a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre substratos de Si limpos. Essa nova rotina pode ser de uso geral em processos de deposição baseados em água como precursor de oxigênio, visto que os grupos hidroxila que aparecem após um pulso de água constituem sítios reativos para a maioria dos precursores metálicos. Até o presente momento, esse comportamento somente era observado em substratos com uma camada pré-existente de óxido de silício o que, conforme explicado anteriormente, deve ser minimizado devido às exigências tecnológicas atuais.

Com relação às estruturas  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ , das análises de RBS canalizado concluímos que o filme como depositado é uma liga pseudobinária de composição  $(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{SiO}_2)_{0,2}$ . Observamos que Zr, Si e O estão uniformemente distribuídos em profundidade e que a interface entre o filme dielétrico e o substrato de Si pode ser abrupta, dentro das limitações das técnicas utilizadas. A quantidade total de Zr permanece constante após tratamentos térmicos em vácuo e em  $^{18}\text{O}_2$ , mas troca isotópica  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  acontece em todo o filme de silicato durante o tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ . Os perfis de concentração de Zr e O também permanecem inalterados após ambos os tratamentos térmicos, enquanto os perfis de Si indicam migração para a região próxima à superfície do filme. No caso das estruturas  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ , a estequiometria do filme como depositado é  $\text{ZrAl}_{0,2}\text{O}_{2,3}$ , isto é,  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1}$ . Observamos que Zr, Al e O estão uniformemente distribuídos em profundidade e que a interface entre o filme dielétrico e o substrato de Si pode se abrupta, dentro das limitações das técnicas utilizadas. Sua estrutura é similar à apresentada por filmes de silicato de zircônio depositados sobre Si, ou seja, Zr e Al aparecem ligados somente a O. Durante tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  troca isotópica  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  é observada. Após tratamentos térmicos em vácuo e  $^{18}\text{O}_2$ , os perfis e as quantidades de Zr e Al permanecem inalterados, enquanto os perfis de  $^{29}\text{Si}$  indicam migração desse elemento para a região próxima à superfície do filme dielétrico. Tanto no caso do silicato como no do aluminato de zircônio, essa migração

de Si deve ter conseqüências prejudiciais, uma vez que um eletrodo metálico pode ser depositado sobre o filme dielétrico e silicetos metálicos podem formar-se na interface eletrodo/dielétrico. A partir das observações desta tese, fica aparente a necessidade de investigação de outras composições das ligas pseudobinárias de silicato e de aluminato de zircônio no que diz respeito a instabilidades durante tratamentos térmicos.

Como perspectivas de trabalhos futuros, no que diz respeito a qualquer um dos materiais alternativos estudados nesta tese, o efeito ocasionado pela adição de nitrogênio aos filmes deve ser investigado. Isso porque a adição de nitrogênio ao  $\text{SiO}_2$  tornou-o melhor barreira à difusão de boro (dopante do Si policristalino utilizado como eletrodo de porta) e aumentou sua constante dielétrica, o que são efeitos desejados também em qualquer dielétrico alternativo. A adição de nitrogênio pode ser feita durante o processo de deposição, ou ainda durante tratamentos térmicos pós-deposição em atmosferas contendo nitrogênio, como NO ou  $\text{N}_2\text{O}$ . A identificação do N e do O incorporado nas amostras durante esse processo pode ser feita através de NRP utilizando gás enriquecido nos isótopos 15 do nitrogênio e 18 do oxigênio,  $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$ , por exemplo. Especialmente nos casos do silicato e aluminato de zircônio, novos filmes com diferentes estequiometrias devem ser depositados e, além da investigação de eventuais instabilidades ocasionadas por tratamentos térmicos, devemos investigar a possível cristalização dos filmes e a dependência existente entre a temperatura de cristalização e a estequiometria dos filmes. Como alternativa ao óxido de zircônio, bem como aos seus silicatos e aluminatos (devido aos efeitos observados nessa tese), existe o óxido de háfnio. O comportamento apresentado pelo  $\text{HfO}_2$  no que diz respeito à cristalização é semelhante ao apresentado pelo  $\text{ZrO}_2$ , restando então investigar o comportamento de seus silicatos e/ou aluminatos quando submetidos a tratamentos térmicos em ambiente oxidante ou em vácuo, tentando simular condições de fabricação de dispositivos MOSFET.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. *Microelectronic circuits*. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [2] WARNER, R. M.; GRUNG, B. L. *MOSFET: theory and design*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [3] MAYER, J. W.; LAU, S. S. *Electronic materials science: for integrated circuits in Si and GaAs*. New York: Macmillan, 1990.
- [4] FRANK, D. J.; DENNARD, R. H.; NOWAK, E.; SOLOMON, P. M.; TAUR, Y.; WONG, H.-S. P. Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, New York, v. 89, n. 3, p. 259-288, Mar. 2001.
- [5] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, New York, v. 38, n. 8, p. 114-117, Apr. 1965.
- [6] INTEL CORP. Moore's law. Disponível em: <<http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>>. Acesso em: 22 dez. 2002.
- [7] GUSEV, E. P. Ultrathin oxide films for advanced gate dielectrics applications: current progress and future challenges. In: PACCHIONI, G. et al. (Eds.). *Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: science and technology*. Dordrecht: Kluwer, 2000. p. 557-579. (NATO science series. 2. Mathematics, physics and chemistry, v. 2).
- [8] INTERNATIONAL SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION. International technology roadmap for semiconductors. Disponível em: <<http://public.itrs.net/>>. Acesso em: 03 abr. 2003.
- [9] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 89, n. 10, p. 5243-5275, May 2001.
- [10] BUCHANAN, D. Scaling the gate dielectric: materials, integration and reliability. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 43, n. 3, p. 245-264, May 1999.
- [11] TIMP, G.; BOURDELLE, K. K.; BOWER, J. E.; BAUMANN, F. H.; BOONE, T.; CIRELLI, R.; EVANS-LUTTERODT, K.; GARNO, J.; GHETTI, A.; GOSSMAN, H.; GREEN, M. L.; JACOBSON, D.; KIM, Y.; KLEIMAN, R.; KLEMENS, F.; KORNBLIT, A.; LOCHSTAMPFOR, C.; MANSFIELD, W.; MOCCIO, S.; MULLER, D. A.; TIMP, W.; WEIR, B. E. Progress toward 10 nm CMOS devices. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1998, San Francisco. *Technical Digest*. New York: IEEE, 1998. p. 615-618.

- [12] KINGON, A. I.; MARIA, J. -P.; STREIFFER, S. K. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature*, London, v. 406, n. 6799, p. 1032-1038, Aug. 2000.
- [13] HUBBARD, K. J.; SCHLOM, D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 11, n. 11, p. 2757-2776, Nov. 1996.
- [14] MANCHANDA, L.; MORRIS, M. D.; GREEN, M. L.; VAN DOVER, R. B.; KLEMENS, F.; SORSCH, T. W.; SILVERMAN, P. J.; WILK, G.; BUSCH, B.; ARAVAMUDHAN, S. Multi-component high-K gate dielectrics for the silicon industry. *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v. 59, n. 1/4, p. 351-359, Nov. 2001.
- [15] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 87, n. 1, p. 484-492, Jan. 2000.
- [16] ROBERTSON, J. Electronic structure and band offsets of high-dielectric-constant gate oxides. *MRS Bulletin*, Warrendale, v. 27, n. 3, p. 217-221, Mar. 2002.
- [17] RITALA, M.; LESKELÄ, M. Atomic layer deposition. In: NALWA, H.S. (Ed.). *Handbook of thin film materials*. Academic Press: New York, 2002. v.1, p.103-159.
- [18] SUNTOLA, T. Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 100/101, p. 391-398, July 1996.
- [19] ASM INTERNATIONAL N.V. Disponível em: <<http://www.asm.com>>. Acesso em: 26 nov. 2002.
- [20] RIGO, S. Silica films on silicon: techniques and mechanisms of growth. The theories of silicon oxidation. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). *Instabilities in silicon devices*. Amsterdam: North-Holland, 1986. v. 1, p. 5-100.
- [21] MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS GUIDE . Disponível em:  
<[http://www.memsguide.com/MEMSEquipments-Furnaces\\_LPCVD\\_def.htm](http://www.memsguide.com/MEMSEquipments-Furnaces_LPCVD_def.htm)>. Acesso em: 02 dez. 2002.
- [22] ANDERSON, G. S.; MAYER, W. N.; WEHNER, G. K. Sputtering of dielectrics by high-frequency fields. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 33, n. 10, p. 2991-2992, Oct. 1962.
- [23] STEDILE, F. C. *Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente*. 1993. 171 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

- [24] MANIV, S.; WESTWOOD, W. D. Oxidation of an aluminum magnetron sputtering target in Ar/O<sub>2</sub> mixtures. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 51, n. 1, p. 718-725, Jan. 1980.
- [25] DAVIDSE, P. D.; MAISSEL, L. I. Dielectric thin films through rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 37, n. 2, p. 574-579, Feb. 1966.
- [26] BALLAND, B.; GLACHANT, A. Silica, silicon nitride and oxynitride thin films: an overview of fabrication techniques, properties and applications. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). *Instabilities in silicon devices*. Amsterdam: Elsevier, 1999. v. 3, cap. 1.
- [27] FIORY, A. T. Methods in microelectronics for rapid thermal annealing of implanted dopants. In: WORKSHOP ON CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL MATERIALS AND PROCESSES PROCEEDINGS, 2001, Golden. *Proceedings of the ...* Edited by B. L. Sopori. Golden: U.S. National Renewable Energy Laboratory, 2001. v. 11, p. 102-114.
- [28] BIRD, J. R.; WILLIAMS, J. S. (Eds.). *Ion beams for materials analysis*. Sydney: Academic Press, 1989.
- [29] ZIEGLER, J. F. Particle interactions with matter. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 09 maio 2003.
- [30] CHU, W. -K.; MAYER, J. NICOLET, M. -A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [31] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. *Materials analysis by ion channeling: submicron crystallography*. New York: Academic Press, 1982.
- [32] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARDI, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481-498, Apr. 1971.
- [33] TAGLAUER, E. Low-energy ion scattering and Rutherford backscattering. In: VICKERMAN, J.C. (Ed.). *Surface analysis*. Chichester: John Wiley, 1997. p. 215-266.
- [34] NIEHUS, H.; HEILAND, W.; TAGLAUER, E. Low-energy ion scattering at surfaces. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 17, n. 4/5, p. 213-303, May 1993.
- [35] RIVIERE, J. C. Instrumentation. In: BRIGGS, D.; SEAH, M. P. *Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. New York: John Wiley, 1985. p. 17-84.
- [36] TESMER, J. et al. *Handbook of modern ion beam analysis*. Pittsburg: MRS, 1995.

- [37] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBRODK, P.; TRAURVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C. The  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 346-362, Jan. 1979.
- [38] ROSA, E. B. O. da. *Estágios iniciais de crescimento térmico de filmes de óxido de silício sobre silício*. 2000. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [39] AJZENBERG-SELOVE, F. Energy levels of light nuclei  $A=18-20$ . *Nuclear Physics A*, Amsterdam, v. 300, n. 1, p. 32, May 1978.
- [40] HEALY, M. J. F. Minimizing carbon contamination during ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 130-136, June 1997.
- [41] DUNNING, K. L.  $^{27}\text{Al}(p,\alpha_0)^{24}\text{Mg}$  resonance profiling of aluminum in silicon-on-sapphire materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 149, n. 1/3, p. 317-320, Feb. 1978.
- [42] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J. P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 1-13, June 1982.
- [43] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 218, n. 1/3, p. 183-196, Dec. 1983.
- [44] VICKRIDGE, I.; AMSEL, G. SPACES: a PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 45, n. 1/4, p. 6-11, Jan. 1990.
- [45] KRUG, C. *Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados*. 2003. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [46] VICKRIDGE, I. C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. *Current Applied Physics*, Amsterdam, v.3, n. 1, p. 51-55, Feb. 2003.
- [47] VICKRIDGE, I. Théorie stochastique de la perte d'énergie des ions rapides et sa mise en oeuvre pour le profilage à haute résolution en profondeur par résonances nucléaires étroites. Applications à des expériences de traçage par isotopes stables en Sciences des Matériaux. 1990. Paginação irregular. These (Docteur en Sciences des Matériaux) - Groupe de Physique des Solides, Université Paris 7, Paris, 1990.
- [48] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. Narrow nuclear resonance profiling of Al with subnanometric depth resolution. *Nuclear*

*Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1/4, p. 538-542, May 2002.

- [49] HUNT, S. E.; JONES, W. M. The absolute determination of resonant energies for the radiative capture of protons by boron, carbon, fluorine, magnesium and aluminum in the energy range below 500 keV. *Physical Review*, New York, v. 89, n. 6, p. 1283-1287, Mar. 1953.
- [50] RATNER, B. D.; CASTNER, D. G. Electron spectroscopy for chemical analysis. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). *Surface analysis*. Chichester: John Wiley, 1997. p. 43-98.
- [51] BARR, T. L.; SEAL, S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 13, n. 3, p. 1239-1246, Mar. 1995.
- [52] THE US NAVAL RESEARCH LABORATORY. Surface nanoscience and sensor technology section. Disponível em: <<http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>>. Acesso em: 09 maio 2003.
- [53] LEGGETT, G. J. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). *Surface analysis*. Chichester: John Wiley, 1997. p. 393-449.
- [54] NANOSENSORS. Disponível em: <<http://www.nanosensors.com/silicon-spm-sensors.html>>. Acesso em: 26 mar. 2003.
- [55] HARRIS, H.; CHOI, K.; MEHTA, N.; CHANDOLU, A.; BISWAS, N.; KIPSHIDZE, G.; NIKISHIN, S.; GANGOPADHYAY, G.; TEMKIN, H. HfO<sub>2</sub> gate dielectric with 0.5 nm equivalent oxide thickness. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 6, p. 1065-1067, Aug. 2002.
- [56] HOUSSA, M.; AFANAS'EV, V. V.; STESMAN, A.; HEYNS, M. M. Variation in the fixed charge density of SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> gate dielectric stacks during postdeposition oxidation. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n. 12, p. 1885-1887, Sept. 2000.
- [57] RAMANATHAM, S.; MULLER, D. A.; WILK, G. D.; PARK, C. M.; MCINTYRE, P. C. Effect of oxygen stoichiometry on the electrical properties of zirconia gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 20, p. 3311-3313, Nov. 2001.
- [58] CALLEGARI, S.; CARTIER, E.; GRIBELYUK, M.; OKORN-SCHMIDT, H. F.; ZABEL, T. Physical and electrical characterization of hafnium oxide and hafnium silicate sputtered films. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 90, n. 12, p. 6466-6475, Dec. 2001.
- [59] IWAI, H.; OHMI, S. Problems and expected solutions for the gate oxide thinning in miniaturized CMOS ULSI devices. In: MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. (Eds.). *Alternatives to SiO<sub>2</sub> as gate dielectrics for future Si-based microelectronics*. Warrendale: Materials Research Society, 2002. Irregular page.

- [60] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. M. C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si. *Physical Review Letters*, Melville, v. 85, n. 19, p.4120-4123, Nov. 2000.
- [61] BASTOS, K. P. B.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEGDE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition  $\text{HfO}_2$  films annealed in  $\text{O}_2$ . *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1669-1671, Aug. 2002.
- [62] LANDHEER, D.; WU, X.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; LENNARD, W. N.; KIM, J. K. Thermal stability and diffusion in gadolinium silicate gate dielectric films. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 16, p. 2618-2620, Oct. 2001.
- [63] DILLON, A. C.; OTT, A. W.; WAY, J. D.; GEORGE, S. M. Surface chemistry of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposition using  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in a binary reaction sequence. *Surface Science*, Amsterdam, v. 322, n. 1/3, p. 230-242, Jan. 1995.
- [64] JOHNSON, R. S.; LUCOVSKY, G.; BAUMVOL, I. J. R. Physical and electrical properties of noncrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Melville, v. 19, n. 4, p. 1353-1360, July 2001.
- [65] KUNDU, M.; MIYATA, N.; ICHIKAWA, M. Study of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$  interfaces by using scanning reflection electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 78, n. 11, p. 1517-1519, Mar. 2001.
- [66] KUNDU, M.; ICHIKAWA, M.; MIYATA, N. Effect of oxygen pressure on the structure and thermal stability of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on  $\text{Si}(001)$ . *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 91, n. 1, p. 492-500, Jan. 2002.
- [67] KUNDU, M.; ICHIKAWA, M.; MIYATA, N. Investigation of the effect of high-temperature annealing on stability of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on  $\text{Si}(001)$ . *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 4, p. 1914-1921, Aug. 2002.
- [68] TRIMAILLE, I.; STEDILE, F. C.; GANEM, J. -J.; BAUMVOL, I. J. R.; RIGO, S. Mechanisms of thermal growth of very thin films of  $\text{SiO}_2$  on  $\text{Si}(001)$  in dry  $\text{O}_2$ . In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF  $\text{SiO}_2$  AND THE  $\text{Si-SiO}_2$  INTERFACE, 3, 1996, Los Angeles. *Proceedings of the ...* Edited by H. Z. Massoud et al. Pennington: Electrochemical Society, 1996. p. 59-71.
- [69] AKERMARK, T.; GOSSET, L. G.; GANEM, J. -J.; TRIMAILLE, I.; VICKRIDGE, I.; RIGO, S. Time dependence of the oxygen exchange  $\text{O}_2\text{-SiO}_2$  at the  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  interface during dry thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 86, n. 2, p. 1153-1155, July 1999.

- [70] TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Use of  $^{18}\text{O}$  isotopic labelling to study thermal dry oxidation of silicon as function of temperature and pressure. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 39, n.1/4, p. 65-80, Oct. 1989.
- [71] MISRA, V.; LUCOVSKY, G.; PARSONS, G. Issues in high-k gate stack interfaces. *MRS Bulletin*, Warrendale, v. 27, n. 3, p. 212-216, Mar. 2002.
- [72] BUSCH, B. W.; PLUCHERY, O.; CHABAL, Y. J.; MULLER, D. A.; OPILA, R. L.; KWO, J. R.; GARFUNKEL, E. Materials characterization of alternative gate dielectrics. *MRS Bulletin*, Warrendale, v. 27, n. 3, p. 206-211, Mar. 2002.
- [73] GOSSET, L. G.; GANEM, J. -J.; RENAULT, O.; HOLLIGER, P. H.; DAMLENCOURT, J. -F.; ROLLAND, G.; VON BARDELEBEN, H. J.; PIERRE, F.; JALABERT, D.; TRIMAILLE, I.; CANTIN, J. -L.; RIGO, S.; ERMOLIEFF, A.; MARTIN, F.; SEMERIA, M. -N. Physico-chemical and electrical characterization of thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers grown by atomic layer deposition. In: MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. (Eds.) *Alternatives to  $\text{SiO}_2$  as gate dielectrics for future Si-based microelectronics*. Warrendale: Materials Research Society, 2002. Irregular page.
- [74] ALMEIDA, R. M. C. de; GONÇALVES, S.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si. *Physical Review B*, Melville, v. 61, n. 19, p. 12992-12999, May 2000.
- [75] ALMEIDA, R. M. C. de; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 49, n. 1/3, p. 1-114, Feb. 2003.
- [76] PASQUARELLO, A.; HYBERTSEN, M. S.; CAR, R. Interface structure between silicon and its oxide by first-principles molecular dynamics. *Nature*, London, v. 396, n. 6706, p. 58-60, Nov. 1998.
- [77] MOTT, N. F.; RIGO, S.; ROCHET, F.; STONEHAM, A. M. Oxidation of silicon. *Philosophical Magazine B*, London, v. 60, n. 2, p. 189-212, Aug. 1989.
- [78] SMEDT, F. D.; VINCKIER, C.; CORNELISSEN, I.; GENDT, S. D.; HEYNS, M. A detailed study on the growth of thin oxide layers on silicon using ozonated solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 147, n. 3, p. 1124-1129, Mar. 2000.
- [79] COSNIER, V.; BENDER, H.; CAYMAX, A.; CHEN, J.; CONARD, T.; NOHIRA, H.; RICHARD, O.; TSAI, W.; VANDERVORST, W.; YOUNG, E.; ZHAO, C.; DE GENDT, S.; HEYNS, A.; MAES, J. W. H.; TUOMINEN, M.; ROCHAT, N.; OLIVIER, M.; CHABLI, A. Infrared interface analysis of high-k dielectrics deposited by atomic layer chemical vapour deposition. IN: EXTENDED ABSTRACTS OF INTERNATIONAL WORKSHOP ON GATE INSULATOR, 2001, Tokyo. New York: IEEE, 2001. p. 226-229.

- [80] GREEN, M. L.; HO, M. -Y.; BUSCH, B.; WILK, G. D.; SORSCH, T.; CONARD, T.; BRIJS, B.; VANDERVORST, W.; RÄISÄNEN, P. I.; MULLER, D.; BUDE, M.; GRAZUL, J. Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> gate dielectric layers on chemical oxide (Si–O–H) and thermal oxide (SiO<sub>2</sub> or Si–O–N) underlayers. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 12, p. 7168-7174, Dec. 2002.
- [81] BENDER, H.; CONARD, T.; NOHIRA, H.; PETRY, J.; RICHARD, O.; ZHAO, C.; BRIJS, B.; BESLING, W.; DETAVERNIER, C.; VANDERVORST, W.; CAYMAX, M.; DE GENT, S.; CHEN, J.; KLUTH, J.; TSAI, W.; MAES, J. W. Physical characterisation of high-k gate stacks deposited on HF-last surfaces. IN: EXTENDED ABSTRACTS OF INTERNATIONAL WORKSHOP ON GATE INSULATOR, 2001, Tokyo. New York: IEEE, 2001. p. 86-92.
- [82] GOSSET, L. G.; DAMLENCOURT, J. F.; RENAULT, O.; ROUCHON, D.; HOLLIGER, P.; ERMOLIEFF, A.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J. J.; MARTIN, F.; SEMERIA, M. N. Interface and material characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers deposited by ALD using TMA/H<sub>2</sub>O. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 303, n. 1, p. 17-23, May 2002.
- [83] FRANK, M. M.; CHABAL, Y. J.; GREEN, M. L.; DELABIE, A.; BRIJS, B.; WILK, G. D.; HO, M. -Y.; ROSA, E. B. O. da; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Enhanced initial growth of atomic layer deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 83, n. 4, p. 740-742, July 2003.
- [84] MANCHANDA, L.; MORRIS, M. D.; GREEN, M. L.; VAN DOVER, R. B.; KLEMENS, F.; SORSCH, T. W.; SILVERMAN, P. J.; WILK, G.; BUSCH, B.; ARAVAMUDHAN, S. Multi-component high-K gate dielectrics for the silicon industry. *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v. 59, n. 1/4, p. 351-359, Nov. 2001.
- [85] RUSSAK, M. A.; JAHNES, C. V.; KATZ, E. P. Reactive magnetron sputtered zirconium-oxide and zirconium silicon-oxide thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 7, n. 3, p. 1248-1253, May/June 1989.
- [86] WILK, G. D.; WALLACE, R. M. Stable zirconium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 76, n. 1, p. 112-114, Jan. 2000.
- [87] CHAMBERS, J. J.; PARSONS, G. N. Yttrium silicate formation on silicon: Effect of silicon preoxidation and nitridation on interface reaction kinetics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n. 15, p. 2385-2387, Oct. 2000.
- [88] GUHA, S.; CARTIER, E.; GRIBELYUK, M. A.; BOJARCZUK, N. A.; COPEL, M. C. Atomic beam deposition of lanthanum- and yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n. 17, p. 2710-2712, Oct. 2000.

- [89] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in O<sub>2</sub>. *Physical Review B*, Melville, v. 60, n. 3, p. 1492-1495, July 1999.
- [90] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; EL-BOUANANI, M.; WALLACE, R. M.; GNADE, B. E. Wet chemical etching studies of Zr and Hf-silicate gate dielectrics. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Melville, v. 20, n. 6, p. 1891-1897, Nov./Dec. 2002.
- [91] SHIRLEY, D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, New York, v. 5, n. 12, p. 4709-4714, June 1972.
- [92] BARRECA, D.; BATTISTON, G. A.; GERBASI, R.; TONDELLO, E.; ZANELLA, P. Zirconium dioxide thin films characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, Melville, v. 7, n. 4, p. 303-309, Oct. 2000.