

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Transporte Atômico e Incorporação de Oxigênio
em Filmes de HfSiO e HfSiON
Depositados sobre Si
†

Leonardo Miotti

Dissertação elaborada sob orientação do
Prof. Dr. Jonder Morais, apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS como re-
quisito final à obtenção do título de Mes-
tre em Física

PORTO ALEGRE
2004

†Trabalho financiado por CNPq, CAPES e FAPERGS.

*"Nada pode ser encontrado na natureza
que não seja uma parte da ciência".*

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

A todos que ajudaram na realização desta dissertação. Ao Prof. Jonder Moraes pela orientação, ao Prof. Israel Baumvol e Prof.^a Fernanda Stedile pela motivação.

A todos colegas de laboratório Carlos, Claudião, Cristiano, Gabriel, Elisa, Karen, Pee-Wee pelo companherismo e pelas boas discussões sobre o tema.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica, que permitiram que grande parte das análises por feixe de íons fossem realizadas.

Ao Prof. Lázaro pela disponibilidade na realização das análises realizadas na PUC-RJ.

Em especial, aos meus pais, meus irmãos e a Patrícia, que sempre me apoiaram durante essa dissertação.

Sumário

Lista de Publicações do Autor	v
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vii
Lista de Figuras	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1 Introdução	1
2 Métodos de Preparação	10
2.1 Deposição dos Filmes	10
2.2 Tratamentos Térmicos	12
3 Descrição das Técnicas de Caracterização e dos Procedimentos Experimentais	16
3.1 Técnicas de Análise por Feixe de Íons	17
3.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	18
3.1.2 Análise com Reações Nucleares Ressonantes (NRP) e Não Ressonantes (NRA)	24
3.1.3 Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS)	35
3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)	39
3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	44
3.3.1 Litografia	47
4 Resultados Experimentais	50
4.1 Difusão e Incorporação de Oxigênio em Estruturas HfSiO/Si e HfSiON/Si	50
4.2 Estabilidade Térmica de HfSiON/Si Ultrafinos	67
5 Conclusões	80
Referências	82

Lista de Publicações

- [1] 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 O₂ annealing. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 78, n. 17, p. 2446–2448, Apr. 2001.
- [2] 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. 70, n. 16, p. 2618–2620, Oct. 2001.
- [3] 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*, Melville, v. 79, n. 13, p. 1998–2000, Sept. 2001.
- [4] 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 O₂. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 148, n. 12, p. G695–G703, Dec. 2001.
- [5] 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*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 510–513, May 2002.
- [6] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEDGE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1669–1671, Aug. 2002.
- [7] MORAIS, J.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; TEIXEIRA, S. R.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; CHAMBERS, J. J.; VISOKAY, M. R.; COLOMBO, L. Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 16, p. 2995–2997, Oct. 2002.
- [8] PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; DAHMEN, S. R.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; FREIRE Jr, F. L. Thermal beha-

viability of hafnium-based ultrathin films on silicon. *Journal of Vacuum Science Technology A*, Melville, v. 21, n. 4, p. 1424–1430, July/Aug. 2003.

- [9] BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C. AND LUCKOVSKY, G. Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 84, n. 1, p. 97–99, Jan. 2004.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AFM microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*)

c-Si silício cristalino

EELS espectroscopia de perda de energia eletrônica (*electron energy loss spectroscopy*)

FWHM largura à meia altura da distribuição (*full width at half maximum*)

Γ largura à meia altura da distribuição

IC circuito integrado (integrated circuit)

κ constante dielétrica

LEIS espalhamento de íons de baixa energia (low energy ion scattering)

MOS-C capacitor metal-óxido-semicondutor (metal-oxide-semiconductor capacitor)

MOSFET transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)

NRA análise com reação nuclear (*nuclear reaction analysis*)

NRP perfilometria com reação nuclear ressonante (*resonant nuclear reaction profiling*)

RBS espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*)

RF rádio frequência

rpm rotações por minuto

t_{eq} espessura equivalente ao SiO₂

u.a. unidades arbitrárias

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

XPS espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

Lista de Figuras

1.1	Esquema de um MOSFET	2
1.2	Ilustração da "Lei de Moore".	3
1.3	Comparação entre as densidades de corrente de fuga e de dreno em um dispositivo MOSFET	4
1.4	Sinal do oxigênio em EELS obtidos em MOS-Cs, decomposto em uma componente do tipo SiO ₂ (<i>bulk</i>) e uma componente interfacial	5
2.1	Esquema simplificado do reator utilizado na deposição dos filmes através de sputtering reativo.	12
2.2	Esquema do forno de tratamento térmico rápido de atmosfera estática.	13
3.1	Arranjo experimental para RBS.	19
3.2	Espectro esquemático de RBS.	20
3.3	Efeito da geometria de análise na profundidade efetiva analisada em experimentos de RBS	22
3.4	Esquema das trajetórias das partículas no processo de canalização e comparação entre espectros obtidos em geometria aleatória e canalizada	23
3.5	Seção de choque da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	25
3.6	Esquema da técnica de NRP.	27
3.7	Comparação entre duas simulações da curva de excitação em torno da ressonância em 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ obtida em uma amostra de SiO ₂ /Si.	30
3.8	Geometria utilizada na obtenção das curvas de excitação	31
3.9	Alcance de partículas em uma folha de Mylar [®] em função de sua energia de incidência.	32
3.10	Geometrias utilizadas na obtenção das quantidades totais normalizadas de ^{15}N , ^{16}O e ^{18}O	34
3.11	Espectro dos prótons produzidos na reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ e região do platô da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$	35
3.12	Representação esquemática de espectros de LEIS e RBS.	36
3.13	Esquema da câmara de ultra-alto vácuo (UHV) utilizada nas técnicas de LEIS e XPS.	37
3.14	Esquema da geometria da análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia.	38

3.15	Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro utilizado na técnica de XPS	41
3.16	Exemplo de deslocamento químico na energia de ligação de um nível interno	42
3.17	Pico inelástico nos espectros de XPS, e a influência da geometria da análise na profundidade analisada por XPS.	43
3.18	"Curva universal" do livre caminho médio inelástico (IMFP) em função da energia cinética dos elétrons.	44
3.19	Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica. .	45
3.20	Microscopia eletrônica de varredura de um cantiléver utilizado em um microscópio de força atômica	46
3.21	Esquema da seqüência de procedimentos utilizados na litografia. .	48
4.1	Espectros de RBS canalizado.	52
4.2	Imagens de AFM das amostras submetidas a litografia.	53
4.3	Quantidades totais normalizadas de ^{16}O , ^{18}O e N em função do tempo de tratamento em 10 mbar de $^{18}\text{O}_2$ a 1000°C	55
4.4	Região correspondente ao Hf nos espectros de RBS das amostras de HfSiO/Si como depositada e tratada durante 480 s em $^{18}\text{O}_2$. . .	55
4.5	Curvas de excitação das amostras de HfSiO/Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ obtidas da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	56
4.6	Curvas de excitação das amostras de HfSiO/Si tratadas termicamente durante 240 s em $^{18}\text{O}_2$ e durante 240 s em $^{18}\text{O}_2$ seguido de tratamento em vácuo obtidas da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	58
4.7	Região correspondente ao Hf nos espectros de RBS das amostras de HfSiON/Si como depositada e tratada durante 480 s em $^{18}\text{O}_2$. .	59
4.8	Curvas de excitação das amostras de HfSiON/Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ obtidas da reação nuclear $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	60
4.9	Curva de excitação das amostras de HfSiON/Si tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 480 s obtida da reação nuclear $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ e as simulações supondo dois perfis de concentração de N.	61
4.10	Curvas de excitação das amostras de HfSiON/Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ obtidas da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	63
4.11	Curvas de excitação da amostra de HfSiON/Si como depositada e das tratadas termicamente durante em 240 s em vácuo ou em $^{18}\text{O}_2$ obtidas da reação $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	64
4.12	Curvas de excitação das amostras de HfSiON/Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ e posterior tratamento em vácuo obtidas das reações nucleares $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	65
4.13	Espectro de RBS canalizado do filme de HfSiON ($\sim 2,5$ nm de espessura) depositado sobre Si(100).	69
4.14	Espectro de LEIS dos filmes finos de HfSiON depositados sobre Si	71
4.15	Região do Si $2p$ nos espectros de XPS detectados a 45° em relação à normal da amostra.	73
4.16	Região do Si $2p$ nos espectros de XPS detectados a 60° em relação à normal da amostra.	74

4.17	Região do N 1s nos espectros de XPS detectados a 45° e 60° em relação à normal da amostra.	76
4.18	Região do Hf 4f nos espectros de XPS detectados a 45° e 60° em relação à normal da amostra.	78

Resumo

Esse trabalho estuda a estabilidade térmica e o transporte atômico em filmes dielétricos de HfSiO e HfSiON depositados por *sputtering* reativo sobre c-Si. Esses materiais possuem alta constante dielétrica (*high- κ*) e são candidatos a substituir o óxido de silício como dielétrico de porta em dispositivos do tipo transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFETs). Esses filmes foram submetidos a diferentes seqüências de tratamentos térmicos em atmosferas inerte e de O₂, e foram caracterizados através de análises de feixe de íons e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). Nesse estudo foi observado que a incorporação de oxigênio se dá através da troca com N ou O previamente existente nos filmes. Em filmes de aproximadamente 50 nm de espessura foi observado que a presença do N limita a difusão de oxigênio de forma que a frente de incorporação avança em direção ao interior do filme com o aumento do tempo de tratamento, enquanto nos filmes de HfSiO/Si o oxigênio é incorporado ao longo de todo o filme, mesmo para o tempo mais curto de tratamento. Diferentemente de outros materiais *high- κ* estudados, não foi possível observar migração de Si do substrato em direção a superfície dos filmes de HfSiON/Si com aproximadamente 2,5 nm de espessura. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que filmes de HfSiON/Si são mais estáveis termicamente quando comparados com outros filmes dielétricos depositados sobre Si anteriormente estudados, mas antes que ele se torne o dielétrico de porta é ainda necessário que se controle a difusão de N em direção ao substrato como observado nesse trabalho.

Abstract

This work studies the thermal stability and the atomic transport in HfSiO and HfSiON dielectric films deposited by reactive sputtering on Si-c. These materials are high dielectric (high- κ) and are candidates to replace silicon dioxide as the gate dielectric in metal-oxide-semiconductor field effect transistor (MOSFETs). The samples were submitted to different annealing sequences in inert and O₂ atmospheres, and were analyzed by ion beam techniques and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was observed that O is incorporated in exchange for N or O previously in the film. It was also observed that in approximately 50 nm thick films the presence of N limits oxygen diffusion leading to a oxygen incorporation front that advances toward the bulk of the film as the annealing time is increased, while in HfSiO/Si oxygen is incorporated all along the film, even for the shortest annealing time. Differently to other high- κ materials previously studied, it was not possible to observe Si migration from the substrate toward the surface of approximately 2,5 nm thick HfSiON films. The results obtained in this work shows that HfSiON/Si are more thermally stable than others dielectric films deposited on Si previously studied, but before it becomes the gate dielectric it is necessary to control N diffusion towards the substrate as observed in this work.

Capítulo 1

Introdução

O contínuo desenvolvimento da indústria microeletrônica nas últimas quatro décadas foi obtido essencialmente graças a continua redução das dimensões dos dispositivos, sem significativas mudanças nos materiais utilizados. As excelentes propriedades elétricas e estruturais do óxido de silício (SiO_2) amorfo crescido termicamente sobre Si, e mais recentemente dos oxinitretos de silício (SiO_xN_y), foram fatores chaves que permitiram esse desenvolvimento. Estes filmes dielétricos (SiO_2 ou SiO_xN_y) são utilizados como dielétricos de porta em dispositivos do tipo transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), que são os constituintes fundamentais dos microprocessadores lógicos largamente utilizados na microeletrônica. Esse trabalho se dedica a investigação de dielétricos de porta alternativos ao SiO_2 e SiO_xN_y , pois como veremos a seguir, o aumento na capacidade computacional obtida com a miniaturização destes dispositivos está levando a um limite físico que impedirá o uso do SiO_2 .

A Figura 1.1 mostra um esquema do dispositivo MOSFET, constituído basicamente por um capacitor de placas paralelas (MOS-C, capacitor metal-óxido-semicondutor) que tem como terminais o eletrodo de porta (atualmente de Si policristalino fortemente dopado com B, em substituição ao metal) e o substrato de silício, e como dielétrico, um filme de SiO_2 ou SiO_xN_y . Além disso, na região

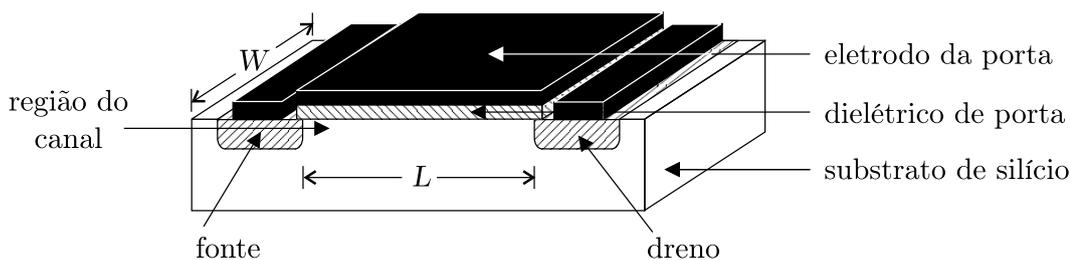


Figura 1.1: Esquema estrutural de um MOSFET. A região do canal é formada logo abaixo da interface dielétrico de porta/substrato de Si.

do substrato de c-Si encontram-se regiões altamente dopadas que são chamadas de fonte, dreno. Logo abaixo da interface dielétrico/c-Si é formada a região do canal. O dielétrico de porta possui duas atribuições fundamentais no MOSFET. Uma delas é o isolamento elétrico entre a região do canal e o eletrodo de porta. A outra é a passivação elétrica da interface dielétrico/semicondutor, ou seja, eliminar possíveis estados eletrônicos localizados espacialmente nessa interface e energeticamente posicionados na banda proibida do Si.

Os circuitos integrados (ICs) são constituídos de vários dispositivos construídos lado a lado sobre a mesma porção de um semicondutor. A solução encontrada para aumentar a capacidade de processamento destes circuitos, e diminuir o custo de fabricação, tem sido a miniaturização lateral dos dispositivos MOSFET, promovendo o aumento no número de dispositivos por área. Esse processo deu origem a chamada "Lei de Moore", uma tendência observada em 1965 [3], segundo a qual o número de dispositivos por IC dobra a cada intervalo de 12 a 18 meses. Na Figura 1.2 o eixo vertical à direita (em que expressamos a complexidade como número de MOSFETs por IC) indica que essa lei tem sido obedecida desde sua formulação. O eixo vertical à esquerda mostra que a diminuição das dimensões laterais dos dispositivos é acompanhada pela diminuição da espessura do dielétrico de porta.

A performance de um MOSFET está relacionada com a corrente de dreno I_D (entre a fonte e o dreno) quando o dispositivo está no estado ligado. Através de um modelo simples pode-se escrever o valor de saturação da corrente de dreno

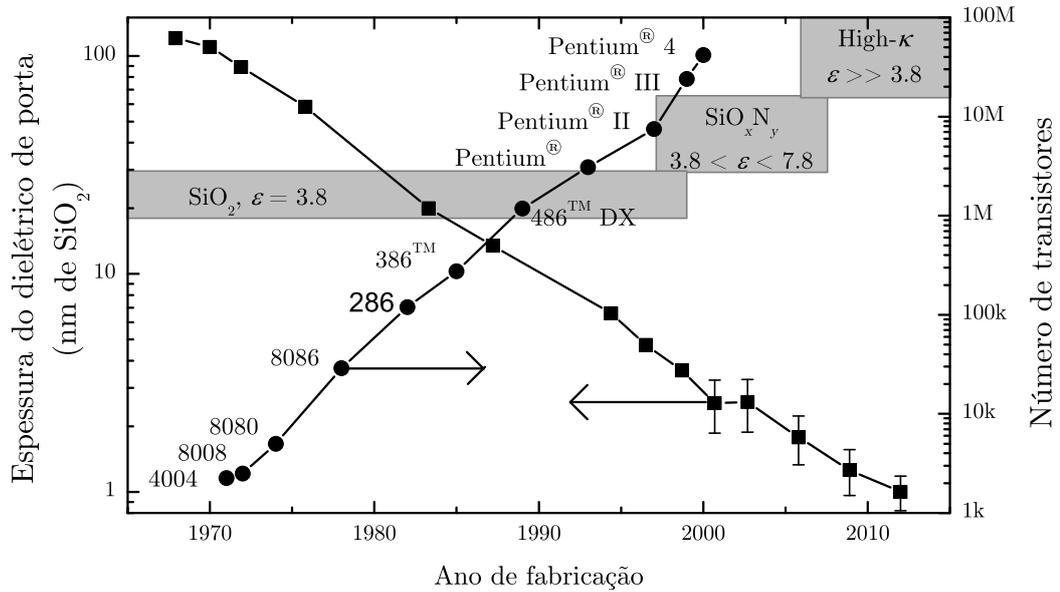


Figura 1.2: Ilustração da "Lei de Moore" para microprocessadores Intel (eixo vertical à direita) acompanhada da tendência de redução na espessura do dielétrico de porta (eixo vertical à esquerda). As barras de erro traduzem a dispersão de diferentes estimativas. Os retângulos compreendem o intervalo de aplicação estimado para os dielétricos indicados. Adaptada de [1, 2].

como [4]:

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{W}{L} \mu C \frac{(V_{D,\text{sat}})^2}{2} ; \quad (1.1)$$

onde C é a capacitância do MOS-C, μ é a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou lacunas) no canal e $V_{D,\text{sat}}$ é o potencial aplicado no dreno que satura I_D . Para se obter um aumento em $I_{D,\text{sat}}$, considerando μ constante e sem aumentar a dimensão lateral do dispositivo, é necessário diminuir o comprimento do canal (L) ou aumentar a capacitância do MOS-C, visto que o valor de $V_{D,\text{sat}}$ é limitado para se evitar campos elétricos muito intensos no dispositivo [4]. No processo de miniaturização dos dispositivos MOSFETs o aumento da capacitância do MOS-C sempre foi obtida com a redução da espessura do dielétrico de porta. Atualmente filmes de $\sim 1,5$ nm de SiO_xN_y são utilizados como óxido de porta.

O aumento da corrente de fuga que flui através do dielétrico de porta é uma grande ameaça ao processo de miniaturização destes dispositivos. Como o prin-

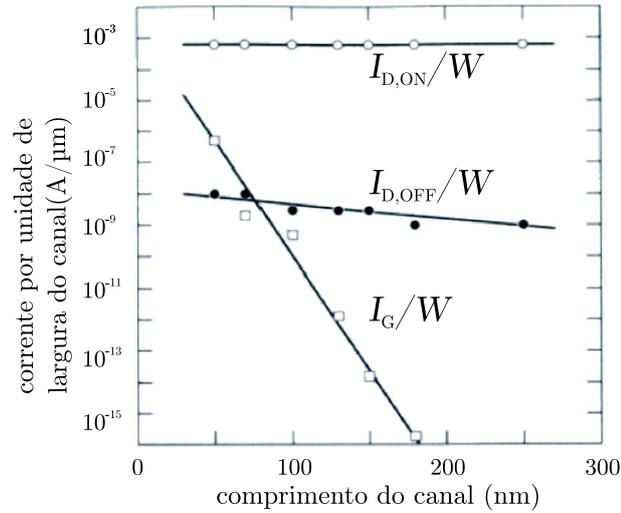


Figura 1.3: Comparação entre as correntes de fuga (I_G) e de dreno (I_D) por unidade de largura do canal no estado ligado (ON) e desligado (OFF) do transistor em função do comprimento do canal representando as gerações tecnológicas. Figura adaptada de [5].

o principal mecanismo de transporte de carga através de filmes de SiO_2 , com espessura menor que $\sim 3,0$ nm, é o tunelamento direto de elétrons e lacunas, a corrente de fuga vem crescendo exponencialmente com a diminuição da espessura do dielétrico de porta (Fig. 1.3). Correntes de fuga comparáveis às correntes de dreno no estado ligado (ON) e desligado (OFF) destroem a base lógica de operação de um transistor, ou seja, a distinção entre os estados ON e OFF .

Muller *et al.* [6] mostraram, através de estudos de espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS), a existência de um limite físico para a espessura do óxido de silício como dielétrico de porta em torno de 1,0 a 1,2 nm. A Figura 1.4 compara as contribuições para o espectro de EELS provenientes do O em: *i*) uma configuração do tipo SiO_2 (existente no volume do filme de SiO_2) e *ii*) em configurações subestequiométricas (existentes nas interfaces $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ e eletrodo de porta/ SiO_2) em dois capacitores MOS. Enquanto no MOS-C com óxido de 1,8 nm de espessura há uma região dominada pelo sinal tipo SiO_2 , essa região não existe no sinal do MOS-C com óxido de 1,3 nm. Como consequência disto há um aumento de 5 a 6 ordens de grandeza na corrente de fuga em transistores

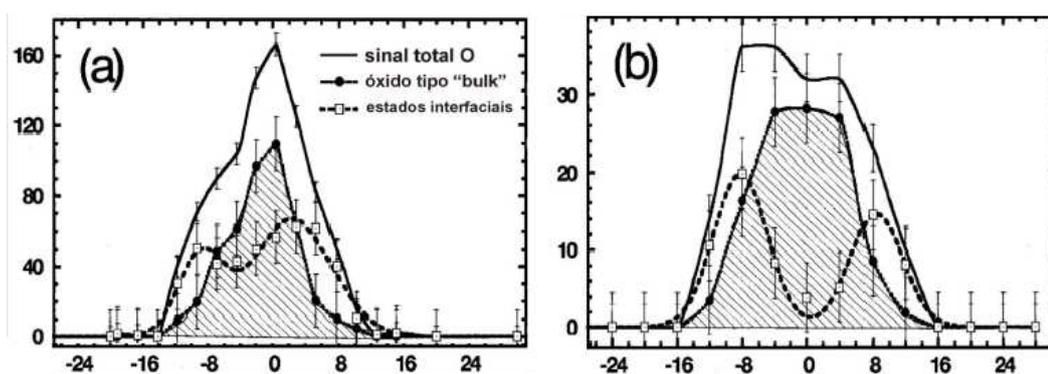


Figura 1.4: Sinal do oxigênio em EELS obtidos em dois diferentes MOS-Cs com óxidos de 1,3 e 1,8 nm de espessura, decomposto em uma componente do tipo SiO_2 (*bulk*) e uma componente interfacial. A esquerda fica a interface c-Si/ SiO_2 e a direita a interface SiO_2 /eletrodo de porta de Si-policristalino. Figura adaptada de [6].

com dielétricos nessa faixa de espessura.

Outro fator, além da corrente de fuga, que limita o uso de filmes de SiO_2 ultrafinos é a difusão de boro do eletrodo de porta para a região do canal através do filme de SiO_2 . Isso provoca o deslocamento da voltagem de limiar¹ do transistor, alterando as propriedades do dispositivo [7]. Esse efeito tem sido evitado com o uso de SiO_2 dopado com N, os chamados oxinitretos de silício (SiO_xN_y). A introdução de nitrogênio cria uma barreira a difusão de boro. Além disso, N em pequenas quantidades na interface dielétrico/c-Si melhora a resistência da interface à danos induzidos por "elétrons quentes". Outro efeito favorável é o pequeno aumento na constante dielétrica do filme com a introdução de N, permitindo que esses filmes se tornassem uma solução provisória na substituição do SiO_2 como dielétrico de porta.

Para que o processo de miniaturização seja mantido sem grandes alterações no processo de fabricação dos dispositivos MOSFET (como ocorreria, por exemplo, com mudanças na arquitetura dos dispositivos), será necessário a utilização de um dielétrico alternativo com constante dielétrica significativamente maior que a

¹É a voltagem necessária a ser aplicada no eletrodo de porta para criar a zona de inversão no semiconductor.

do SiO₂, conhecidos como *high-κ* [4, 8]. A expectativa da Associação Americana das Indústrias de Semicondutores é que esses materiais sejam utilizados a partir de 2007 [9]. O uso de um material *high-κ* permitirá aumentar a espessura do dielétrico de porta, aumentando a barreira à corrente de tunelamento, mantendo constante a capacitância do MOS-C. Define-se então a espessura equivalente ao SiO₂ (t_{eq}) como:

$$t_{eq} = \frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}} t_{\text{high-}\kappa};$$

que representa a espessura de SiO₂ necessária para que se obtenha a mesma capacitância em um capacitor MOS-C obtida com uma espessura $t_{\text{high-}\kappa}$ de dielétrico com constante dielétrica $\kappa_{\text{high-}\kappa}$.

Muitos aspectos destes novos materiais devem ser investigados antes que eles possam ser utilizados na fabricação em massa, tais como:

- Possuir uma constante dielétrica maior que a do SiO₂;
- Possuir uma largura de banda da mesma ordem que o SiO₂ (8,9 eV). Sabe-se, porém, que para a maioria dos dielétricos a largura de banda varia com o inverso da constante dielétrica. Além disso, o alinhamento dos níveis eletrônicos deve formar um desnível nas bandas (*band offset*) de condução e de valência maior que 1 eV, tanto na interface dielétrico/c-Si como na dielétrico/eletrodo de porta, para garantir a barreira a tunelamento [10];
- Apresentar uma densidade de carga fixa no dielétrico comparável a do SiO₂ ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$);
- A densidade de estados de interface (dielétrico/c-Si) energeticamente localizados na meio da banda proibida deve ser comparável a interface SiO₂/c-Si ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2 \text{ eV}$);
- Evitar a difusão de boro, caso o eletrodo de porta seja Si-policristalino fortemente dopado com boro;

- Formação de uma espessa camada interfacial com constante dielétrica menor que a do *high- κ* , o que levaria a prejudicial diminuição da capacitância total do MOS-C devido a associação em série de dielétricos. A formação de uma fina camada interfacial, que não comprometa a capacitância total do MOS-C, pode melhorar a qualidade da interface do dielétrico/c-Si.
- Estabilidade do filme dielétrico sobre Si frente a tratamentos térmicos necessários no processo de fabricação.

É ao estudo deste último item que se dedica este trabalho. Durante a fabricação dos dispositivos algumas etapas de fabricação envolvem processos térmicos após a deposição dos filmes dielétricos. As temperaturas desses processos podem variar entre 500 e 1100 °C, podendo ser realizados em atmosfera inerte, oxidante ou em vácuo. As condições de tratamento são escolhidas de acordo com o objetivo da etapa de fabricação, que pode ser: a ativação de dopantes implantados para a formação das regiões de fonte, dreno e eletrodo de porta (atmosfera inerte); eliminação de OH incorporado durante a deposição do *high- κ* (atmosfera inerte); compensação da carga fixa no dielétrico; e se necessário a criação de uma fina camada interfacial de SiO₂ ou SiO_xN_y para se obter uma interface com baixa densidade de estados de interface (atmosfera contendo oxigênio).

Durante os tratamentos térmicos algumas das instabilidades que podem prejudicar a utilização desses materiais como dielétricos de porta são: *i*) reações químicas no volume do material, na interface com o substrato e com o eletrodo de porta, pois elas podem alterar as propriedades elétricas do material e das interfaces dielétrico/c-Si e eletrodo de porta/dielétrico; *ii*) difusão e reação de oxigênio através do material e a reação com o substrato de Si, que pode levar a formação de uma espessa camada interfacial diminuindo a capacitância total do MOS-C durante tratamentos térmicos em atmosferas contendo intencionalmente oxigênio, ou mesmo em atmosferas inertes com pequena pressão parcial de oxigênio; *iii*) a migração e a eventual segregação de qualquer elemento, como por exemplo,

a migração de Si do substrato em direção a superfície formando silicetos com um possível eletrodo metálico e a migração de espécies metálicas ou N em direção ao canal do transistor diminuindo a mobilidade dos portadores de carga; e *iv*) a cristalização de filmes inicialmente amorfos ocasionando o aumento da corrente de fuga através do contorno de grão.

Grande parte dos materiais *high- κ* candidatos a dielétrico de porta atualmente em estudo consistem em óxidos binários ou pseudo-binários², como por exemplo os óxidos e silicatos de gadolínio, alumínio, zircônio e háfnio [4]. Muitos desses materiais, em especial os óxidos baseados em zircônio, foram estudados pelo nosso grupo de trabalho [11–16]. Esses materiais não apresentaram estabilidade a tratamentos térmicos a alta temperatura, como por exemplo, apresentam cristalização a relativamente baixas temperaturas ($<1000^\circ\text{C}$), migração de Si do substrato para o dielétrico, bem como o crescimento de uma espessa camada interfacial com baixa constante dielétrica durante tratamentos térmicos. Devido a essas dificuldades apresentadas a cima, e também a algumas indicadas por outros grupos de pesquisa [4] como por exemplo o aumento na rugosidade da interface dielétrico/c-Si e a formação de não uniformidades ao longo do filme, a utilização desses materiais como dielétricos de porta foi inviabilizada.

Atualmente, filmes de HfO_2 e HfSiO tem sido alvo de estudos intensos, pois possuem alta constante dielétrica ($\kappa_{\text{HfO}_2} \sim 25$), e a adição de Si promove o aumento na temperatura de cristalização e na qualidade da interface com o Si (apesar da proporcional diminuição da constante dielétrica) [8]. A adição de N nesses materiais diminui a difusividade de dopantes, assim como foi observado nos oxinitretos de silício [17]. Melhorias nas características elétricas e aumento na temperatura de cristalização também tem sido observadas com a adição de N a filmes de silicato de háfnio [18, 19].

Nesse trabalho estudamos a estabilidade térmica de filmes de silicato de háfnio

²Óxido binário se refere a óxidos com composição M_xO_y , e óxidos pseudo-binários se refere óxidos com composição $(\text{MO}_y)_x(\text{QO}_z)_{1-x}$.

(HfSiO) e silicato de nitrogênio háfnio (HfSiON) durante tratamentos térmicos em atmosferas inertes e na presença de oxigênio, com ênfase no papel do N na estabilidade desses materiais. As condições dos tratamentos térmicos foram escolhidas de forma a simular as condições em que esses materiais serão submetidos caso eles venham a serem utilizados como dielétricos de porta. No capítulo 2 descrevemos o método de deposição dos filmes dielétricos investigados e os tratamentos térmicos pós-deposição a que eles foram submetidos. No capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais de caracterização utilizadas nesse trabalho. No capítulo 4 são apresentados os estudos de difusão e reação de oxigênio em filmes de HfSiO e HfSiON (~ 50 nm) sobre Si(001). Esses filmes, relativamente espessos quando comparados com os filmes de interesse como dielétrico de porta, possibilitam diminuir a influência da superfície e da interface no estudo das propriedades de volume destes materiais. Também nesse capítulo, estudamos a estabilidade térmica da interface de filmes ultrafinos de HfSiON ($\sim 2,5$ nm) depositados sobre Si(001), estes com espessuras de interesse tecnológico. Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e algumas perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Métodos de Preparação

Neste capítulo descrevemos simplificadaamente o método de deposição dos filmes de HfSiON e HfSiO sobre Si utilizados nesse trabalho, bem como os tratamentos térmicos a que estes filmes foram submetidos.

2.1 Deposição dos Filmes

Filmes de silicato de háfnio (HfSiO) e silicato de nitrogênio háfnio (HfSiON) foram depositados por *sputtering*¹ reativo sobre lâminas de Si(001) com 200 mm de diâmetro em colaboração com a empresa TEXAS INSTRUMENTS Inc. As espessuras nominais dos filmes foram estimadas por elipsometria como sendo de ~ 50 nm. Filmes mais finos de HfSiON de aproximadamente 2,5 nm também foram depositados sobre Si utilizando o mesmo método.

No processo de deposição por *sputtering* reativo o substrato e o alvo contendo o material a ser depositado (nesse caso alvo de HfSi) são inseridos em um reator. O reator é evacuado ($<1 \times 10^{-6}$ mbar) para posteriormente serem admitidos o gás de base (usualmente Ar) e o gás reativo (O₂ no caso da deposição dos filmes de HfSiO e O₂ + N₂ no caso da deposição dos filmes de HfSiON) até uma pressão

¹As traduções para a palavra inglesa *sputtering* como "desbaste", "pulverização" ou "ejeção" não mantêm o significado adequado, e por ser usual utilizar esse termo na língua inglesa, continuaremos também aqui sem traduzi-lo.

da ordem de 0,001 - 0,1 mbar. É então aplicada uma tensão RF (tensão alternada de radiofrequência da ordem de megahertz) no eletrodo do alvo para que o plasma seja formado [20]. Durante a parte do ciclo da RF em que o potencial no eletrodo do alvo está polarizado negativamente, os íons do plasma, que são na sua grande parte positivos, são acelerados até o alvo. O bombardeamento do alvo pelos íons ocasiona o *sputtering*, ou seja, alguns átomos da superfície do alvo são ejetados para o plasma. Uma fração do material ejetado e parte do gás reativo são depositadas sobre o substrato, formando o filme. A reação entre o gás reativo e o material do alvo ocorre tanto no alvo quanto no substrato, já que os constituintes para a reação são os mesmos e o composto formado no alvo é parcialmente dissociado durante o *sputtering*. Um esquema simplificado de um reator pode ser visto na Figura 2.1.

A aplicação de uma tensão alternada é fundamental na deposição de filmes a partir de alvos isolantes, pois a medida que o alvo é atingido pelos íons positivos, o mesmo é rapidamente polarizado positivamente ($\sim 10^{-7}$ s) [20, 21] passando a repelir os íons, evitando assim que o *sputtering* continue. Quando se utiliza uma tensão do tipo RF, durante parte do ciclo da RF o eletrodo do alvo é polarizado positivamente. Isso faz com que os elétrons livres do plasma sejam atraídos até o alvo, neutralizando-o. Na segunda metade do ciclo da RF, quando o eletrodo do alvo está polarizado negativamente, os íons do plasma são novamente atraídos ao alvo causando o *sputtering*. Quando se utiliza um alvo condutor é possível utilizar uma tensão contínua (DC) no eletrodo do alvo, pois não há o efeito de carregamento do mesmo. Neste caso é comum utilizar um catodo quente (para a emissão de elétrons) como gerador do plasma [20]. Os reatores do tipo RF são geralmente preferidos em relação aos do tipo DC, pois esses permitem depositar filmes tanto a partir de alvos condutores quanto isolantes. Por esse motivo os filmes utilizados neste trabalho foram depositados em um reator do tipo RF.

Existem muitas outras variações e detalhes relativos a esta técnica de deposi-

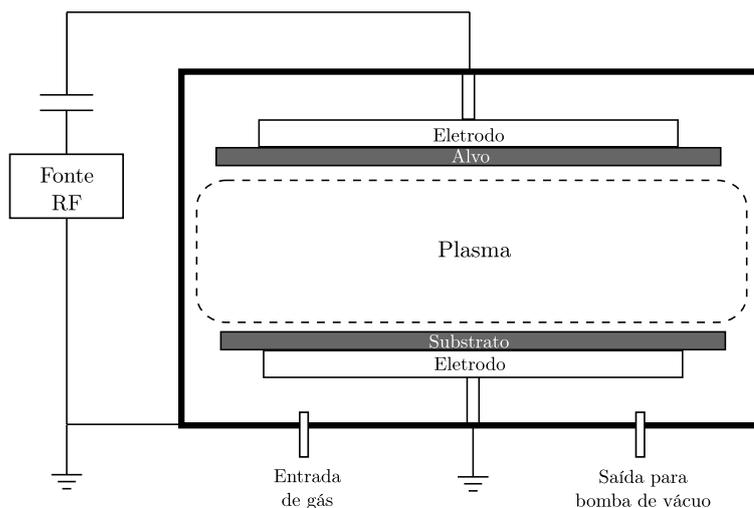


Figura 2.1: Esquema simplificado de reator para deposição através de *sputtering* reativo. Figura adaptada de [20].

ção que não estão descritos aqui, pois este não é o objeto do estudo deste trabalho. Por ser uma técnica muito bem conhecida, outras informações podem ser facilmente encontradas na literatura [20, 21]. Devido ao relativo baixo custo desta técnica quando comparada a outras, tais como a deposição química a partir de vapor (CVD) e a deposição química de camada atômica a partir de vapor (ALD), a deposição por *sputtering* reativo é geralmente preferida em relação as demais.

2.2 Tratamentos Térmicos

As estruturas HfSiO/Si e HfSiON/Si foram submetidas a tratamentos térmicos sob diferentes condições em vácuo e/ou em atmosferas de N₂ e O₂ conforme descrito na Tabela 2.1, a fim de estudarmos a estabilidade térmica destes materiais. Os tratamentos em N₂ foram realizados na TEXAS INSTRUMENTS Inc. em um forno de efeito Joule com fluxo de 1 atm de N₂ a 1000°C durante 60 s. Os demais tratamentos foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS utilizando um forno de tratamento térmico rápido (RTA) de atmosfera estática (Fig. 2.2). A diferença entre um forno de efeito Joule e um forno rápido é que no primeiro todo o forno é aquecido através de

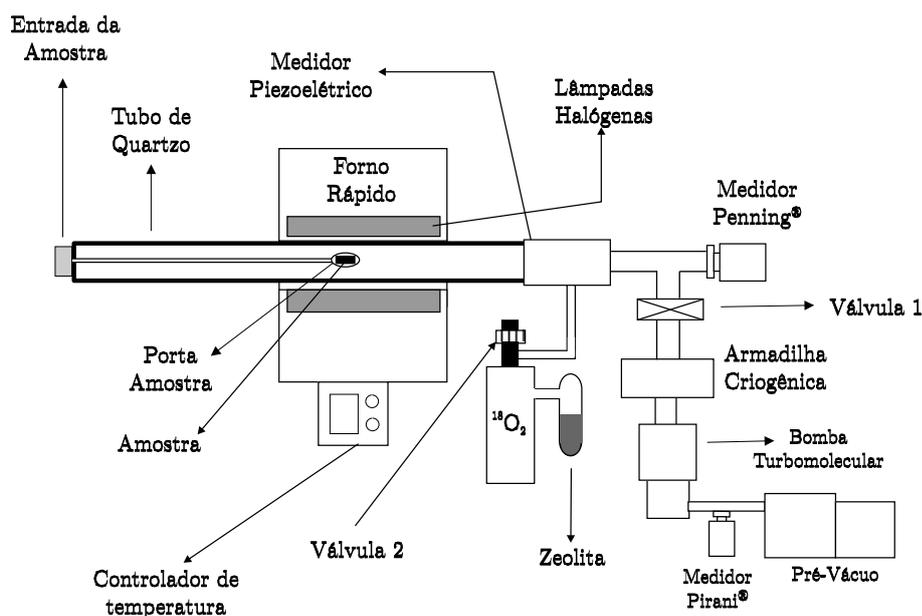


Figura 2.2: Esquema do forno de tratamento térmico rápido de atmosfera estática do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.

resistências (efeito Joule), enquanto no segundo somente a amostra é aquecida pela absorção da radiação emitida por lâmpadas halógenas. As paredes do forno (tubo de quartzo) não são aquecidas, pois o quartzo não é um bom absorvedor da luz emitida pelas lâmpadas halógenas. Isso evita que as moléculas adsorvidas nas paredes do tubo de quartzo sejam eliminadas durante o tratamento térmico, evitando assim que a pressão parcial de gases indesejados aumente no interior do forno. Além disso, nesse caso a amostra é aquecida mais rapidamente do que no forno de efeito Joule.

As amostras foram submetidas a RTA em 10 mbar de O_2 97% enriquecido no isótopo ^{18}O ($^{18}\text{O}_2$) durante 15, 30, 60, 120, 240 e 480 s a 1000°C , com ou sem o pré-tratamento em N_2 (ver Tabela 2.1). O tempo de tratamento é contado a partir do momento em que a amostra atinge 1000°C . O emprego de oxigênio isotopicamente enriquecido possibilita diferenciar o oxigênio natural proveniente do processo de deposição daquele possivelmente incorporado durante os tratamentos térmicos, já que a abundância natural do ^{18}O no O natural é de apenas 0,20%. Algumas amostras foram ainda tratadas em vácuo (5×10^{-7} mbar) durante 120 e

240 s a 1000°C após tratamento em $^{18}\text{O}_2$ por 120 e 240 s, respectivamente (ver Tabela 2.1).

Após a introdução da amostra no tubo de quartzo, ele é fechado e o bombeamento é iniciado. Quando a pressão no interior do tubo de quartzo atinge aproximadamente 5×10^{-7} mbar, a armadilha criogênica é preenchida com nitrogênio líquido. Essa armadilha condensa o vapor d'água em suas paredes internas, diminuindo a pressão parcial de água no interior do forno. Esse cuidado é tomado para evitar que durante o tratamento térmico haja outra fonte de oxigênio além do $^{18}\text{O}_2$ introduzido. O tubo de quartzo é isolado, fechando-se a válvula 1 (ver Figura 2.2), e o $^{18}\text{O}_2$ é admitido abrindo-se a válvula 2 até a pressão desejada (nesse caso 10 mbar). As lâmpadas halógenas são ligadas e a temperatura da amostra é controlada por um termopar em contato com a amostra. A temperatura da amostra é então ajustada através da potência fornecida às lâmpadas. Ao fim do intervalo de tempo desejado para o tratamento, as lâmpadas são desligadas e o gás é recuperado abrindo-se a válvula 2 com o recipiente contendo zeólita em temperatura de nitrogênio líquido. A zeólita a baixa temperatura funciona como uma peneira molecular, sendo capaz de adsorver uma grande quantidade de gás. O procedimento utilizado nos tratamentos térmicos em vácuo é o mesmo, porém sem a admissão de $^{18}\text{O}_2$ no forno. Na Tabela 2.1 estão indicados os tratamentos realizados e os códigos que serão utilizados no decorrer desta dissertação para identificação de cada seqüência de tratamentos.

Tabela 2.1: Códigos dos tratamentos térmicos.

Código	Tratamento
N_2^*	60 s em 1 atm de N_2
vác. t s	t s em vácuo (5×10^{-7} mbar) onde $t = 15$ e 240
$^{18}O_2$ t s	t s em $^{18}O_2$ onde $t = 15, 30, 60, 120, 240$ e 480
$N_2 + ^{18}O_2$ t s	60 s em 1 atm de $N_2 + t$ s em $^{18}O_2$ onde $t = 15, 30, 60, 120, 240$ e 480
$^{18}O_2$ 120 s + vac.	120 s em $^{18}O_2 + 120$ s em vácuo
$^{18}O_2$ 240 s + vac.	240 s em $^{18}O_2 + 240$ s em vácuo

*Realizado na Texas Instruments Inc.

Capítulo 3

Descrição das Técnicas de Caracterização e dos Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são discutidas as técnicas e os procedimentos experimentais que permitiram caracterizar as amostras preparadas de acordo com o Capítulo 2. Foram utilizadas técnicas baseadas em feixes de íons, como a espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), análise com reações nucleares ressonantes (NRP) e não ressonantes (NRA), e espalhamento de íons de baixa energia (LEIS), bem como espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e microscopia de força atômica (AFM). As técnicas de RBS e NRA permitiram quantificar os elementos presentes nos filmes e obter os perfis de concentração destes elementos, enquanto LEIS fornece informação sobre a composição da monocamada mais externa da amostra. O ambiente químico dos elementos presente nos filmes foi acessado utilizando XPS, enquanto que as espessuras dos filmes foram observadas em imagens AFM de amostras submetidas previamente à litografia. Essas técnicas estão descritas a seguir.

3.1 Técnicas de Análise por Feixe de Íons

As técnicas baseadas em feixes de íons utilizadas neste trabalho consistem basicamente em irradiar uma amostra com um feixe de íons e detectar as eventuais partículas retroespalhadas ou produtos de reações nucleares entre os íons incidentes e os átomos da amostra. A medida que os íons atravessam a matéria, eles perdem parte de sua energia para o meio. O poder de freamento dos íons na matéria (ou perda de energia por unidade de comprimento) é um dos conceitos fundamentais das técnicas de RBS, NRA e NRP e é definido para cada conjunto íon-alvo como:

$$\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}; \quad (3.1)$$

onde ΔE é a energia média perdida por um íon ao atravessar uma distância Δx . O processo de perda de energia é usualmente dividido em dois processos independentes, um eletrônico e outro nuclear. A magnitude relativa de cada um deles depende da energia do íon incidente e da combinação íon-alvo. A perda de energia eletrônica é devida a interações dos íons com os elétrons da amostra, enquanto a nuclear se deve a interações com os núcleos atômicos blindados. Nas faixas de energia empregadas nos experimentos de RBS, NRA e NRP a perda de energia eletrônica é o principal processo envolvido na perda de energia dos íons, podendo o freamento nuclear ser desprezado [22]. Valores de dE/dx para alguns conjuntos íon-alvo podem ser encontrados em tabelas [23] ou calculados com a ajuda do programa SRIM [24] em unidades de:

$$\frac{[\textit{energia}]}{[\textit{comprimento}][\textit{densidade}]}$$

Íons que entrarem na matéria com a mesma energia não necessariamente perderão a mesma quantidade de energia após penetrarem a mesma distância. Essa diferença deve-se ao fato que o número de colisões sofridas por um íon por unidade

de distância e mesmo a quantidade de energia perdida por colisão são variáveis estocásticas. É comum tratar essa dispersão na perda de energia dos íons na matéria como uma distribuição normal [22, 25], onde a variância da distribuição de perda de energia após o feixe atravessar uma distância x no alvo ($\sigma^2(E) |_x$) é dada por:

$$S^2 x = \sigma^2(E) |_x \quad (3.2)$$

onde S^2 é conhecido como *straggling*¹, que é função da energia do feixe e do conjunto íon-alvo. Novamente, valores de S^2 podem ser encontrados em tabelas [23] ou calculados com o programa SRIM [24] em unidades de:

$$\frac{[energia]^2}{[comprimento][densidade]}.$$

Assim, é possível converter a perda de energia dos íons na matéria, através do poder de freamento (dE/dx), em distância média percorrida pelos íons, desde que se conheça a densidade da amostra alvo. Da mesma forma, a incerteza na distância percorrida por um íon está relacionada com a flutuação na perda de energia (*straggling*).

3.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento

Rutherford (RBS)

Esta técnica, conhecida como RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), consiste em incidir sobre a amostra um feixe de íons (usualmente He^+) com energia conhecida, na ordem de 1-2 MeV. Alguns destes íons sofrem colisão com o núcleo dos átomos da amostra e são retroespalhados, tornando possível a sua detecção e a determinação de sua energia (Fig. 3.1) [22]. Esse espalhamento pode

¹Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução da palavra *straggling*, ela 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.

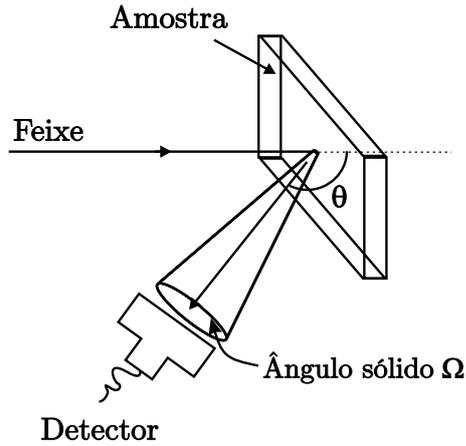


Figura 3.1: Arranjo experimental para RBS.

ser considerado elástico, pois a energia do íon incidente é muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo e não é suficiente para originar processos nucleares. Assim pode-se tratar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos [22,26]. A perda de energia de um íon em uma colisão elástica pode ser calculada através da conservação de energia e momentum do sistema íon-átomo alvo. O fator cinemático (K) é então definido como a razão entre a energia do íon logo após e imediatamente antes da colisão [22]. O fator cinemático é função apenas da razão entre as massas do íon incidente (m) e do alvo (M) e do ângulo de espalhamento (θ). A equação 3.3 mostra o fator cinemático para o caso em que $M > m$ [22].

$$K_M = \left\{ \frac{[1 - (m/M)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (m/M) \cos \theta}{1 + (m/M)} \right\}^2 \quad (3.3)$$

Assim podemos relacionar a energia das partículas retroespalhadas na superfície da amostra com a massa do elemento espalhador através do fator cinemático. Além disso, se o valor do poder de freamento dE/dx for conhecido, é possível converter a escala de energia de um espectro de RBS em escala de profundidade para cada elemento, como mostrado esquematicamente na Figura 3.2.

É preciso conhecer o potencial de espalhamento entre o íon e o átomo alvo

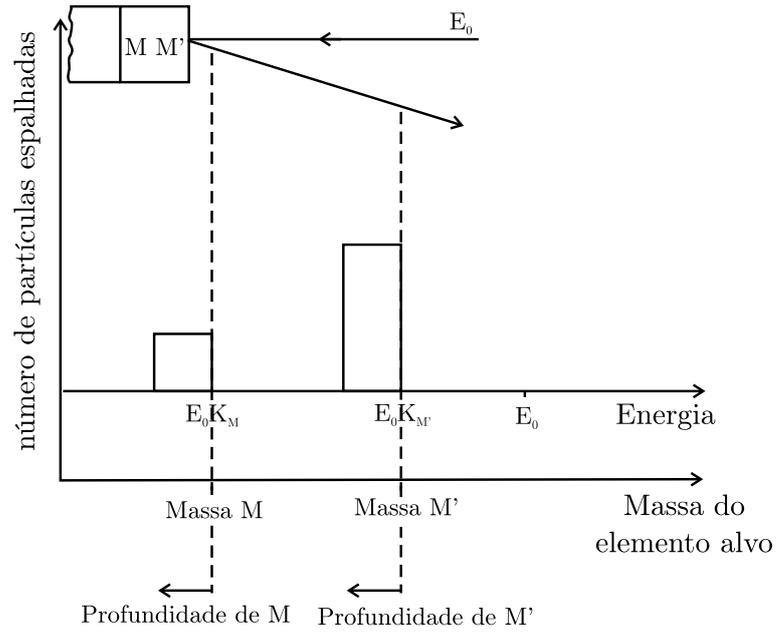


Figura 3.2: Espectro esquemático de RBS para uma amostra com dois elementos de massas M e M' ($M < M'$). Figura adaptada de [25].

para calcular a seção de choque diferencial de espalhamento ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$). Através da seção de choque é possível realizar uma análise quantitativa. Na faixa de energia utilizada em um experimento de RBS, esse potencial é bem descrito através do potencial de Coulomb (eq. 3.4) [22, 27]:

$$V(r) = \frac{Z_I Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad (3.4)$$

onde r é a distância entre os núcleos do íon e do átomo alvo e Z_I e Z_A são os números atômicos do íon incidente e do átomo alvo, respectivamente. Com isso, a seção de choque diferencial de espalhamento é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_I Z_A e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((m/M) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - ((m/M) \sin \theta)^2]^{1/2}}. \quad (3.5)$$

O número de íons detectados (Y_A) que tenham sido retroespalhados por um dado elemento Z_A presente em uma amostra homogênea de espessura Δx é dado

pela expressão:

$$Y_A = \zeta \rho_A \Delta x n_0 \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right); \quad (3.6)$$

onde ζ é a eficiência do detector, ρ_A é a concentração do elemento Z_A na amostra, n_0 é o número de íons incidentes e Ω é o ângulo sólido do detector (Fig. 3.1).

A quantidade total normalizada² (Q_A) do elemento Z_A em um filme fino também pode ser medida comparando-se o número de partículas retroespalhadas por este elemento no filme com o número de partículas retroespalhadas por este elemento em um filme padrão, com quantidade previamente conhecida. Para isso as condições experimentais devem ser mantidas (como geometria do experimento e número de partículas incidentes). No caso em que não exista um filme padrão com o elemento de interesse, é possível utilizar outro padrão contendo um elemento diferente desde que seja considerada a diferença de seção de choque entre os dois elementos. Por exemplo, para duas amostras contendo os elementos "A" e "B" teremos, para as mesmas condições experimentais:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_B \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B}; \quad (3.7)$$

ou seja, a razão entre o número de partículas espalhadas pelos elementos A e B é igual a razão das quantidades totais normalizadas superficiais dos elementos A e B nos filmes, ponderada pela seção de choque de espalhamento de cada elemento.

A técnica de RBS é especialmente adequada ao estudo de elementos pesados depositados sobre substratos de elementos leves. Desta forma, em filmes finos o sinal de interesse está geralmente isolado do sinal do substrato. Além disso, a seção de choque de espalhamento do elemento de interesse é maior que do elemento do substrato.

É possível aumentar a resolução em profundidade da técnica inclinando-se a amostra em relação à direção de incidência do feixe, como mostrado na Figura 3.3.

²A quantidade total normalizada é definida como a quantidade total de um dado elemento presente em um filme por unidade de área.

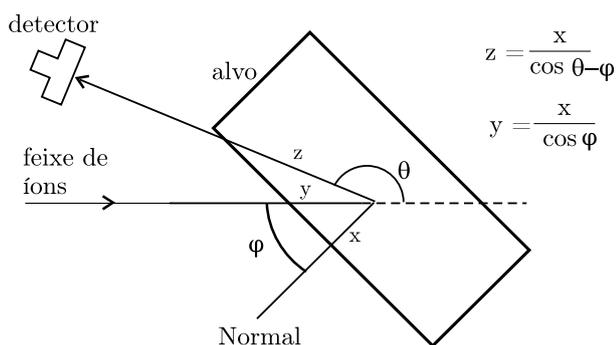


Figura 3.3: Efeito da geometria de análise na profundidade efetiva analisada em RBS. A distância percorrida pelo íon na entrada (y) e na saída até o detector (z) é maior que a profundidade real (x).

Isso aumenta a trajetória dos íons na amostra, fazendo com que eles percam mais energia. Como o fator limitante desta técnica é a resolução em energia do detector, usualmente de barreira de superfície com resolução na faixa de ~ 15 keV [28, 29], o aumento na perda de energia dos íons na matéria proporciona também um aumento na resolução em profundidade. Por outro lado, o aumento da flutuação na perda de energia do feixe (*straggling*) com a profundidade analisada impõe um limite para a inclinação da amostra. Existe um compromisso entre os dois efeitos: o aumento da flutuação da perda de energia (*straggling*), e do aumento do caminho percorrido pelo feixe ao inclinar a amostra [30].

Canalização

O fenômeno de canalização ocorre ao coincidir a direção de incidência do feixe de íons com um eixo cristalográfico do alvo. Quando os íons incidem no sólido em uma direção cristalográfica, pequenas deflexões sucessivas guiam os íons em uma trajetória ondulatória através do canal (Fig. 3.4.a). Essas deflexões têm origem em espalhamentos com grandes parâmetros de impacto com os átomos do cristal. Esse processo previne colisões de pequeno parâmetro de impacto que resultariam no retroespalhamento dos íons [22, 31].

A Figura 3.4.b mostra dois espectros de RBS obtidos com incidência canalizada e não-canalizada em uma amostra de tungstênio. A diferença no número de partículas espalhadas entre os dois espectros é de duas ordens de grandeza,

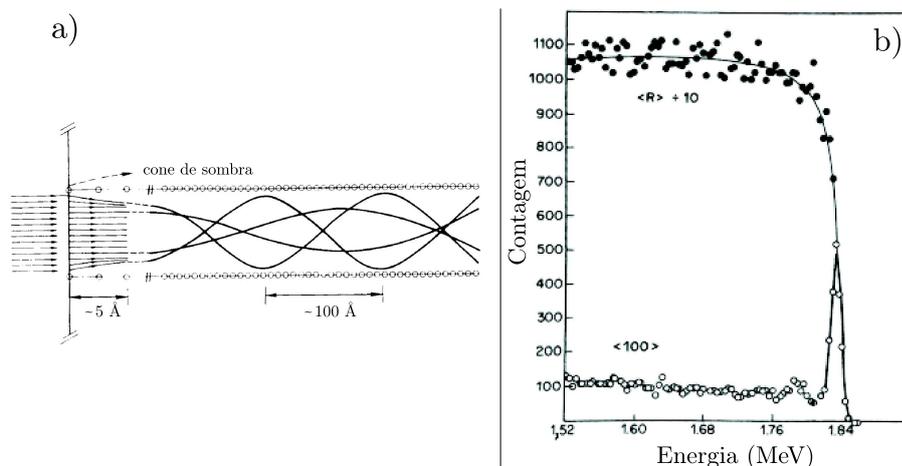


Figura 3.4: Em a) esquema das trajetórias das partículas incidentes no sólido canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico. Em b) estão mostrados dois espectros de RBS utilizando-se um feixe de He^+ de 2 MeV incidindo em uma direção aleatória (\bullet), e na direção $\langle 100 \rangle$ de um monocristal de tungstênio (\circ). Adaptada de [31].

evidenciando o processo de canalização dos íons. Os íons que são espalhados nas primeiras camadas atômicas da superfície contribuem para o espectro com um pico na região de altas energias, chamado de pico de superfície. Os átomos da superfície da amostra criam um cone de sombra (fig 3.4.a), diminuindo a probabilidade de que os íons sejam retroespalhados pelos átomos do interior da amostra.

O processo de canalização também pode ocorrer quando um feixe de íons incide em um filme fino amorfo sobre um substrato cristalino. Em um material amorfo, a dispersão na direção dos íons incidentes aumenta com a distância percorrida, e por isso, quanto maior a espessura do filme, menor será a probabilidade de se obter o efeito de canalização. Além disso, como a dispersão na direção do feixe na matéria diminui com o aumento da energia, é possível aumentar a porção dos íons canalizados com o aumento da energia do feixe. A interface do filme amorfo com o substrato cristalino dará origem ao que chamamos de pico de interface, análogo ao pico de superfície.

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

3.1.2 Análise com Reações Nucleares Ressonantes (NRP) e Não Ressonantes (NRA)

As análises por reação nuclear baseiam-se no fato de que é possível induzir reações nucleares entre as partículas de um feixe de íons e os núcleos atômicos presentes no material a ser analisado. A partir dos produtos de reação formados e detectados (tipo de partícula e energia) é possível obter informações sobre a amostra alvo.

As reações nucleares podem ser classificadas em exotérmicas e endotérmicas [32]. Nas reações endotérmicas há um aumento na energia de repouso total dos núcleos envolvidos. A lei de conservação de energia impõe, neste caso, um valor mínimo para a energia cinética inicial total das partículas para que a reação possa ocorrer. No caso das reações exotérmicas (classificação em que se enquadram as reações nucleares utilizadas nesse trabalho), sempre há possibilidade de ocorrer a reação nuclear, não importando a energia cinética inicial total das partículas. Mesmo assim, quando a energia cinética for pequena, a seção de choque da reação é reduzida devido à repulsão eletrostática. Por esse motivo essa técnica torna-se eficaz apenas na detecção de elementos leves.

Outra característica comum às técnicas envolvendo reações nucleares é a sua seletividade a um determinado isótopo específico, pois as seções de choque de reações nucleares envolvendo isótopos de um mesmo elemento são completamente distintas [32]. Na análise por RBS a distinção entre dois isótopos de um mesmo elemento nem sempre é possível, e a distinção de isóbaros (de elementos distintos) é impossível.

Podemos usar a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ como exemplo da notação de reação nuclear que usaremos nesse trabalho, onde ^{18}O é o núcleo alvo, p é o núcleo acelerado (geralmente prótons ou dêuterons), partícula α é o produto da reação (normalmente nêutrons, partículas α e/ou partículas γ) e ^{15}N é o núcleo resultante.

A curva de seção de choque para essa reação nuclear pode ser vista na Fi-

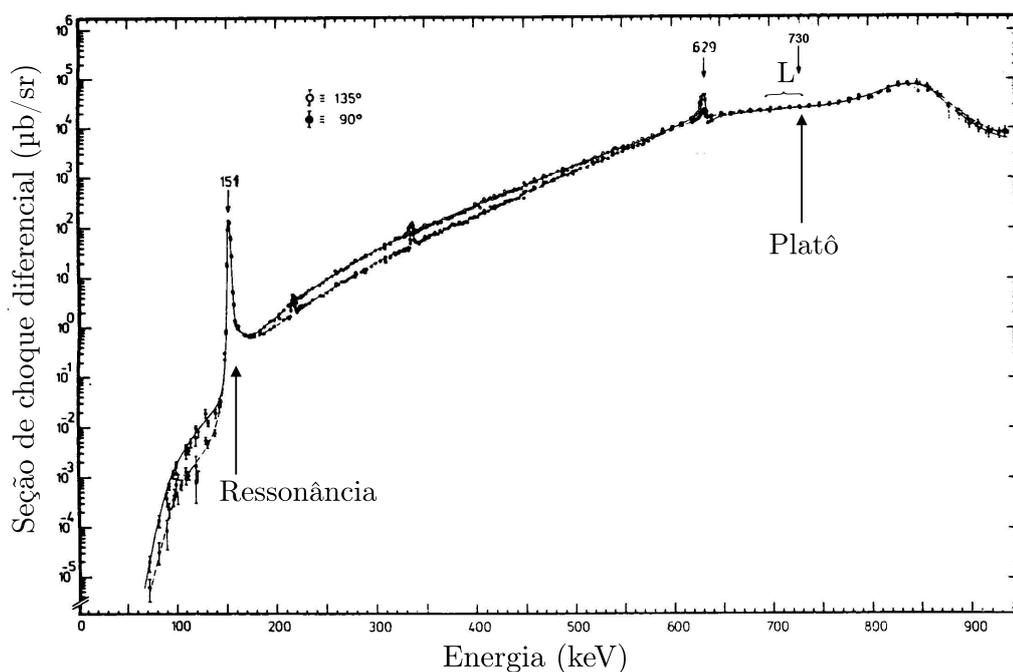


Figura 3.5: Seção de choque da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ com ressonância em 151 keV e platô em 730 keV indicados. Adaptado de [33].

gura 3.5, na qual podemos identificar duas regiões com características distintas: uma ressonância (a 151 keV, por exemplo), que é uma energia ao redor da qual há um enorme aumento na probabilidade de ocorrência da reação nuclear, e um platô (a 730 keV, por exemplo) que é uma região em energia na qual a seção de choque é aproximadamente constante em uma faixa de energia L . As regiões de ressonância são utilizadas para obtenção de perfis de concentração de núclídeos de interesse na amostra por NRP, enquanto os platôs são utilizados para determinar as quantidades totais normalizadas de um determinado núclídeo na amostra por NRA. A descrição detalhada desses métodos está apresentada a seguir.

Obtenção de perfis de concentração por NRP.

A seção de choque de uma reação nuclear na energia de ressonância é ordens de grandeza maior que nas energias próximas à ressonância. Assim, se incidirmos em uma amostra íons com energia E igual a energia da ressonância E_R , a probabilidade de que estes íons induzam a reação nuclear de interesse na superfície da amostra é ordens de grandeza maior do que a probabilidade de que isso ocorra no

seu interior. Isso porque ao penetrar na amostra, os íons perderão energia devido ao poder de freamento e terão energia menor que E_R , e conseqüentemente a seção de choque para a reação será muito menor (Fig. 3.6.a). Os produtos da reação são detectados, contados e colocados em um gráfico dos produtos da reação nuclear *versus* energia do feixe, chamado de curva de excitação.

Se a energia do feixe E for maior que E_R , os íons perderão energia ao percorrerem a amostra e atingirão a E_R numa região mais profunda da amostra situada aproximadamente em \bar{x} dada por:

$$\bar{x} = (E - E_R) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} ;$$

que será então analisada (Fig. 3.6.b). Os produtos da reação são novamente detectados, contados e o resultado adicionado ao gráfico da curva de excitação. Desta maneira, aumentando passo a passo a energia do feixe e detectando os produtos da reação nuclear, estaremos sondando a presença do nuclídeo de interesse em regiões cada vez mais profundas da amostra.

A análise da técnica de NRP dada acima é muito simplificada para expor todas as suas características. Além da dispersão da energia do feixe obtido com o acelerador de íons, o *straggling* é responsável pelo aumento na dispersão na energia das partículas a medida que estas penetram na matéria. Essa dispersão impossibilita a correspondência direta entre a energia perdida e a distância percorrida (profundidade) pelos íons na amostra, ou mais especificadamente, entre a curva de excitação e o perfil em profundidade do nuclídeo de interesse.

No caso em que a máxima perda de energia dos íons na região de interesse da amostra é muito menor que a energia de incidência ($\Delta E \ll E$), é razoável supor que a lei de perda de energia é a mesma para todas as partículas durante as suas trajetórias na profundidade de interesse na amostra (tipicamente $\lesssim 1 \mu\text{m}$). Nesse caso é possível mostrar que a curva de excitação $N(E)$ pode ser escrita como a

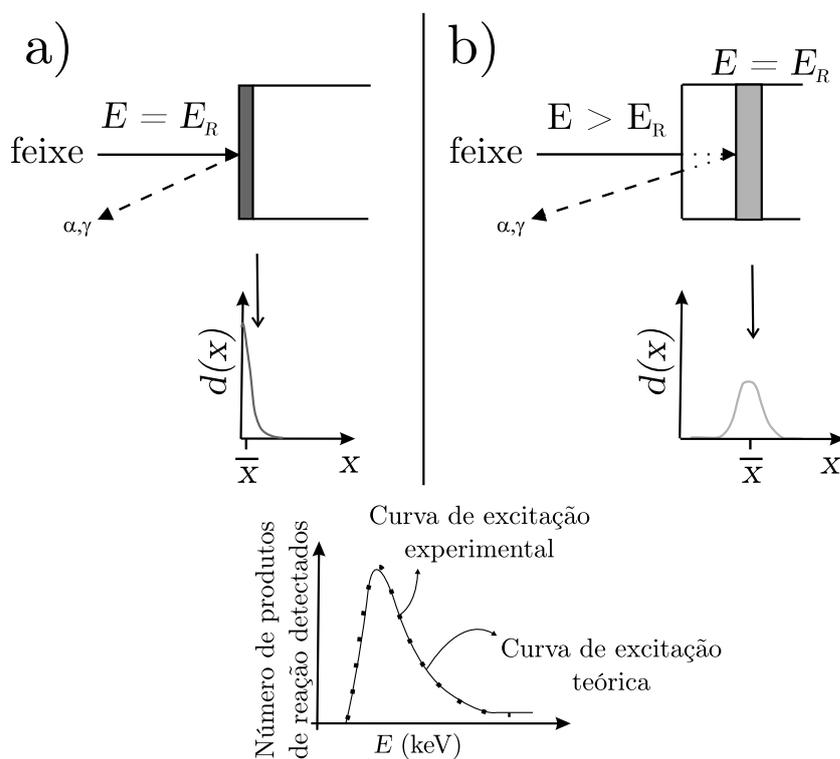


Figura 3.6: Esquema da técnica de NRP. $d(x)$ é a distribuição em profundidade dos íons com energia E_R . Em a) os íons incidentes têm grande probabilidade de gerar a reação nuclear próximo à superfície por estarem com $E = E_R$. Em b) os íons têm grande probabilidade de gerar a reação nuclear próximo a \bar{x} pois este é o centro da distribuição dos íons com $E = E_R$. Figura adaptada de [34].

dúpla convolução³ [35, 36]:

$$N(E) = n_0 \Omega \zeta \sigma_\theta(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(E, x) dx; \quad (3.8)$$

onde n_0 é o número de íons incidentes, Ω é o ângulo sólido do detector, ζ é a eficiência do detector, $\sigma_\theta(E)$ é a seção de choque diferencial da reação nuclear, θ é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção dos produtos da reação nuclear, $C(x)$ é a concentração em profundidade do nuclídeo na amostra, $g(E, x)$ é a probabilidade de que um íon tenha perdido uma energia E a uma profundidade x da amostra e $h(E)$ é dispersão em energia intrínseca do feixe de íons. Essa dispersão em energia é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe, além disso, é razoável supor que essa dispersão seja independente da energia nominal do feixe dentro da faixa de energia da curva de excitação [36].

O efeito Doppler devido à agitação térmica dos átomos do alvo deve ser considerado, pois leva a uma distribuição aparente na energia do feixe com largura a meia altura (Γ) da mesma ordem de grandeza da largura das ressonâncias utilizadas nesse trabalho. Essa distribuição também é bem descrita por uma Gaussiana, e por isso seu efeito pode ser levado em conta somando-se quadraticamente a largura dessa distribuição com a largura da dispersão em energia do feixe, resultado em uma largura de aproximadamente de ~ 100 eV nos experimentos realizados nesse trabalho.

A região de ressonâncias isoladas e estreitas em uma seção de choque tem uma forma de linha próxima à lei de Breit-Wigner [37]:

$$\sigma_\theta(E) = \sigma_\theta^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2} \quad (3.9)$$

³ A convolução é definida como:

$$y(x) * z(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} y(x) z(x - \xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} y(x - \xi) z(x) d\xi;$$

onde σ_{θ}^m é a seção de choque na ressonância, ou seja, a ressonância tem a forma de uma Lorentziana centrada em E_R superposta a um fundo levemente variável.

O único termo da curva de excitação que não depende diretamente da ressonância nem das condições do feixe de íons é $g(E; x)$. Este termo pode ser calculado numericamente com boa precisão para amostras homogêneas utilizando-se a teoria estocástica de perda de energia [35, 36]. Essa teoria está implementada no programa SPACES [35], tanto para o cálculo da $g(E; x)$ como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Com isso, pode-se calcular a curva de excitação de uma reação nuclear para um dado perfil de concentração tentativa do nuclídeo de interesse na amostra desde que se conheçam o dE/dx e o *stragglings* para o par íon-alvo.

A Figura 3.7 mostra um exemplo no qual foi utilizada a ressonância em 151 keV da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ na determinação do perfil de concentração de ^{18}O em um filme de SiO_2 sobre Si e as curvas de excitação simuladas supondo dois perfis de concentração de ^{18}O diferentes. No primeiro caso, um perfil retangular junto a superfície foi utilizado. No segundo caso, uma curva do tipo função erro complementar foi utilizada, ambas correspondendo à mesma quantidade total normalizada de ^{18}O . A simulação obtida propondo o perfil retangular claramente não corresponde à curva experimental, enquanto uma boa concordância com os dados experimentais é obtida propondo o segundo perfil. Isso mostra a sensibilidade desta técnica e do método de simulação à pequenas variações na forma do perfil de concentração real do nuclídeo investigado.

Mais recentemente, um novo programa (chamado Flatus⁴) foi desenvolvido, também baseado na teoria estocástica da perda de energia dos íons na matéria. Sua principal vantagem com relação ao SPACES é que ele permite calcular curvas de excitação a partir de perfis de concentração com variações quase contínuas,

⁴ PEZZI, R. P. *Perfis de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes: automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais*. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2004.

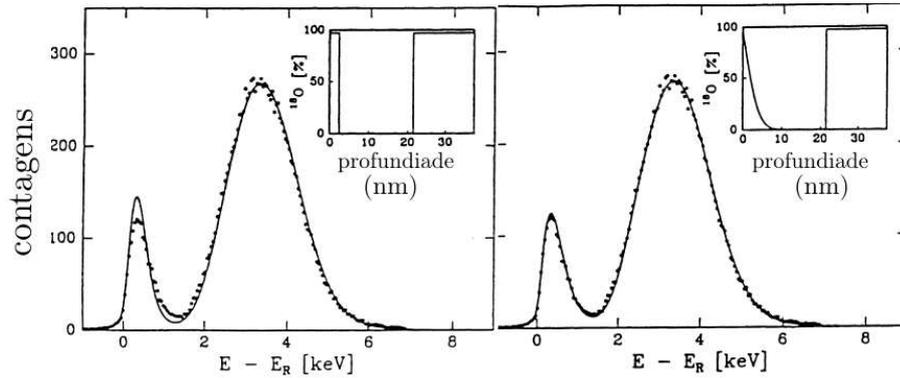


Figura 3.7: Comparação entre duas simulações da curva de excitação em torno da ressonância em 151 keV da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ obtida em uma amostra de SiO_2 crescido termicamente em O_2 natural e reoxidado em $^{18}\text{O}_2$. Um perfil retangular de ^{18}O foi suposto na simulação a direita, enquanto a esquerda foi suposto um perfil do tipo erro complementar. Adaptada de [38].

graças à maior capacidade computacional disponível atualmente.

Nesse trabalho, as curvas de excitação obtidas por NRP foram simuladas utilizando-se o programa Flatus com valores de dE/dx e *stragglings* calculados a partir do programa SRIM [24]. As densidades dos filmes, parâmetro necessário para normalizar a escala em profundidade de $[\text{comprimento}]/[\text{densidade}]$ para $[\text{comprimento}]$, foi medida a partir dos resultados de AFM e RBS.

A exemplo da técnica de RBS, para aumentar a resolução em profundidade da técnica de NRP, fazemos com que o feixe incida na amostra com um ângulo φ em relação à normal (ver Figura 3.3). Desta maneira a profundidade aparente (y) de um ponto na amostra é maior que sua profundidade real (x). Por outro lado, o aumento da flutuação na perda de energia do feixe (*stragglings*) com a profundidade analisada impõe um limite à inclinação da amostra. Existe um compromisso entre os efeitos do aumento de *stragglings* e do aumento do percurso do feixe ao inclinar-se a amostra [30].

Os perfis de excitação de ^{18}O e ^{15}N nas amostras deste trabalho foram determinadas a partir de curvas de excitação resultantes das reações nucleares $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, respectivamente (ver Tabela 3.1). O feixe de íons é fornecido pelo acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do Ins-

Reação	E_R (keV)	Γ (eV)	Ref.
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	120	[39]
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151	100	[33, 40]

Tabela 3.1: Reações nucleares utilizadas em NRP onde E_R é a energia da ressonância e Γ é largura da ressonância

tituto de Física da UFRGS. As geometrias utilizadas são mostradas na Figura 3.8.

No perfilamento do ^{18}O , a ressonância a 151 keV foi utilizada pois a seção de choque nessa energia é aproximadamente três ordens de grandeza maior que ao redor de E_R . Além disso, esta ressonância está isolada e permite que sejam analisadas amostras espessas (~ 500 nm em SiO_2). Em frente ao detector de barreira de superfície [28, 29] é colocado um absorvedor de Mylar[®] aluminizado de $6 \mu\text{m}$ para impedir a detecção de prótons retroespalhados ($E < 151\text{keV}$). Como as partículas α produzidas nesta reação tem energia de 3,7 MeV elas conseguem atravessar o filme de Mylar[®] (ver Figura 3.9) e atingir o detector. Com a geometria mostrada na Figura 3.8.a, é possível distinguir perfis de concentração com diferenças em profundidade na ordem de 1 nm próximo a superfície [41].

Apesar dos filmes estudados terem sido depositados com N natural, com abundância isotópica de ^{15}N de apenas 0,37 %, a reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ pôde ser utilizada para determinação dos perfis de nitrogênio . A ressonância em 429 keV

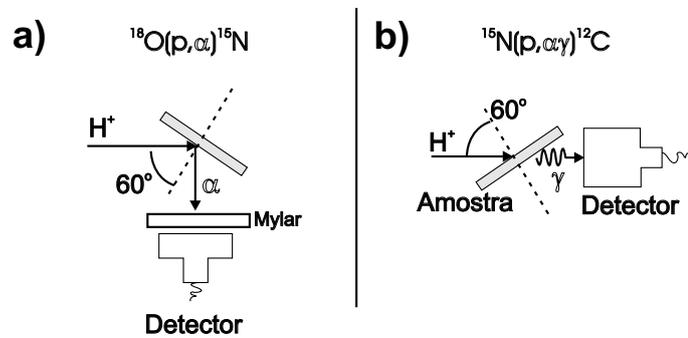


Figura 3.8: Geometria utilizada na obtenção das curvas de excitação das reações nucleares $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em a) e b), respectivamente.

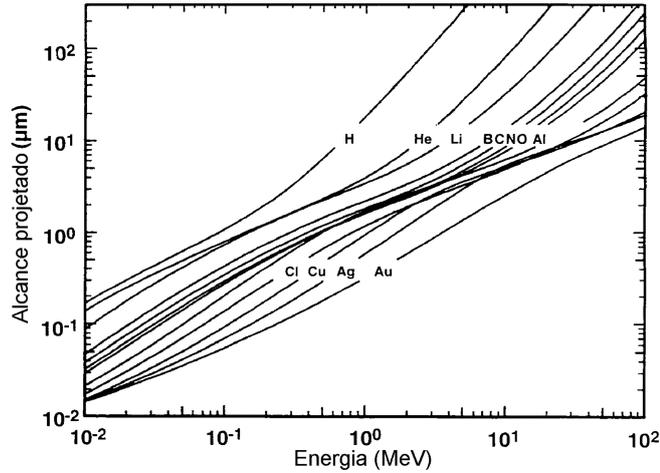


Figura 3.9: Alcance de partículas em uma folha de Mylar[®] em função de sua energia de incidência. Adaptada de [42].

foi utilizada [39] e geometria de análise está mostrada na Figura 3.8.b. Nessa configuração é possível distinguir perfis de concentração com diferenças em profundidade na ordem de 1 nm próximo a superfície [41]. Os fótons γ de 4,43 MeV, provenientes desta reação nuclear, são detectados utilizando-se um detector BGO (designação proveniente de sua composição: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) tendo sido calibrado com os fótons γ de uma fonte de ^{207}Bi [42].

Obtenção das quantidades totais normalizadas por NRA

Consideremos um platô na curva de seção de choque de uma dada reação nuclear (a região a 730 keV na Figura 3.5, por exemplo). Nessa região, a seção de choque pode ser considerada constante dentro de um intervalo L de energia partindo de 730 keV em direção a energias menores. Se incidimos na amostra um feixe de íons com energia igual ao limite máximo do intervalo (E_P), todos os núclídeos de interesse em uma região com profundidade x menor que

$$x_m = L \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1}$$

terão a mesma probabilidade de sofrer a reação nuclear. Assim, é possível determinar a quantidade de um certo núclídeo em um filme quantificando-se o número

de produtos da reação nuclear ($N(E_P)$).

Para um filme com concentração $C_A(x)$ do núcleo de interesse, o número de produtos da reação detectados pode ser escrito como⁵:

$$N_A(E_P) = \zeta n_0 \Omega \sigma_\theta(E_P) \int_0^\infty C_A(x) dx = \zeta N \Omega \sigma_\theta(E_P) Q_A; \quad (3.10)$$

onde ζ é a eficiência do detector, n_0 é o número de íons incidentes, Ω é ângulo sólido do detector, $\sigma_\theta(E_P)$ é a seção de choque da reação nuclear para íons incidentes com energia E_P e produtos detectados a um ângulo θ e Q_A é quantidade total normalizada do nuclídeo de interesse no filme. Esta técnica é quantitativa, dentro de uma incerteza de aproximadamente 5 % [34,41]. Se o valor absoluto de $\sigma_\theta(E_P)$ ou de alguma outra constante não é conhecido, é possível utilizar uma amostra padrão com quantidade conhecida do nuclídeo de interesse como calibração. Se as amostras e o padrão forem medidos nas mesmas condições experimentais teremos a proporcionalidade:

$$\frac{Q_A}{Q_{\text{Pad}}} = \frac{N_A(E_P)}{N_{\text{Pad}}(E_P)};$$

onde Q_{Pad} e N_{Pad} são as quantidade totais normalizadas e o número de produtos da reação detectados na medida do padrão, respectivamente.

As regiões de platô utilizadas neste trabalho estão indicadas na tabela 3.2. As reações nucleares induzidas por prótons foram realizadas no acelerador de partículas Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, enquanto as medidas envolvendo feixe de dêuterons foram realizadas no acelerador Van De Graaff de 4 MV da PUC-RJ. As geometrias utilizadas nos experimentos estão esquematizadas na Figura 3.10. Novamente, assim como em NRP, uma folha de Mylar[®] aluminizado de 13 μm é utilizada em frente ao detector de barreira de superfície a fim de evitar que partículas retroespalhadas atinjam o detector.

⁵O limite superior da integral pode ser levado a infinito pois por hipótese $C_A(x)$ é zero para $x > x_m$.

Reação	E_P (keV)	L (keV)	Ref.
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	1000	30	[39]
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	730	40	[33, 40]
$^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$	830	30	[41]

Tabela 3.2: Reações nucleares utilizadas em NRA onde E_P é a energia do início da região de platô da seção de choque e L é a largura aproximada da região de platô.

As partículas α emitidas nas reações $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ têm energias de 3,4 MeV e 3,98 MeV, respectivamente. Nessa configuração tem-se uma sensibilidade de até 10^{13} átomos/cm² para ^{18}O e ^{15}N [34].

Dêuterons com energia de 830 keV induzem reações nucleares também em outros núclídeos presentes nas amostras além de ^{16}O , como por exemplo: $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$, $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ e $^{18}\text{O}(d,p)^{19}\text{O}$. Como os produtos destas reações têm energia suficiente para atravessar a folha de Mylar[®], eles também são detectados e somados ao espectro dos prótons da reação $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$. A Figura 3.11.a mostra um espectro típico obtido com essa reação nuclear para um filme de HfSiON sobre Si tratado termicamente em $^{18}\text{O}_2$ durante 480 s. Além dos prótons provenientes das outras reações nucleares citadas acima, vemos que a reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ produz prótons com duas energias distintas (p_0 e p_1). Os prótons p_0 são oriundos da formação de um núcleo de ^{17}O no estado fundamental, enquanto

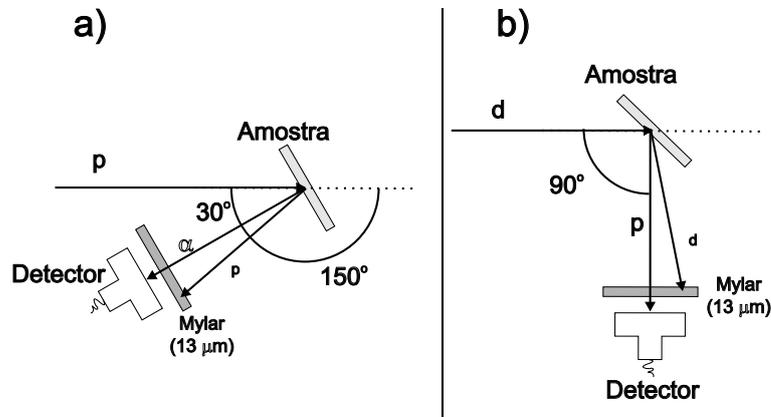


Figura 3.10: Geometria utilizada na obtenção das quantidades totais normalizadas de ^{15}N e ^{16}O em a) e a para ^{18}O em b).

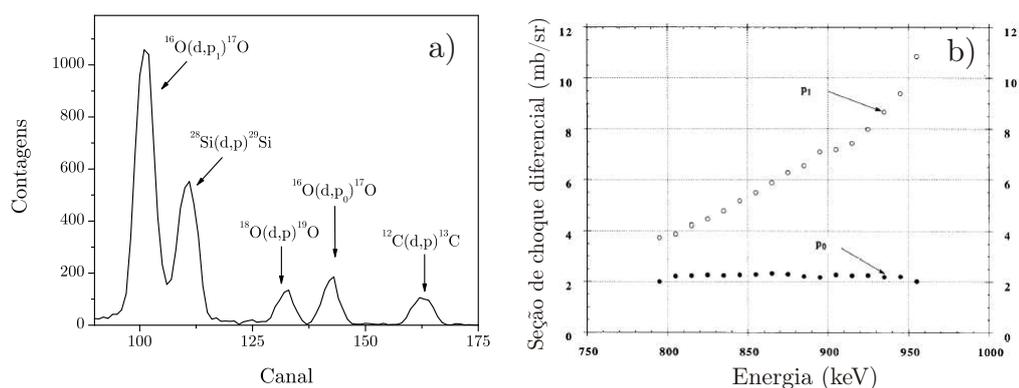


Figura 3.11: a) Espectro resultante da análise de filmes de HfSiON sorbe Si após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ durante 480 s utilizando um feixe de dêuterons de 830 keV. b) Região da curva de seção de choque diferencial das reações nucleares $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$ e $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ em função da energia dos dêuterons incidentes para um ângulo de detecção de 90° . Extraída de [43].

os p_1 são provenientes da produção de um núcleo de ^{17}O no seu primeiro estado excitado [43]. O método mais adequado para a determinação das quantidades totais normalizadas de ^{16}O é através do pico p_0 , pois a seção de choque para a reação correspondente ($^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$) é constante em um intervalo maior de energia (ver Figura 3.11) e, além disso, esse pico não está sobreposto ao sinal proveniente da reação com o ^{28}Si (o que acontece com o pico p_1). Dessa forma é possível obter uma sensibilidade de até 10^{14} $^{16}\text{O}/\text{cm}^2$.

3.1.3 Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS)

Esta técnica, a exemplo do RBS, baseia-se na incidência de um feixe de íons na amostra e na detecção (e medição da energia) dos íons espalhados. Entretanto, enquanto os espectros de RBS apresentam degraus seguidos de patamares até as energias mais baixas, os espectros de LEIS apresentam picos correspondentes a cada elemento presente na superfície da amostra. Isso acontece pois em LEIS utiliza-se um feixe de íons de gases nobres com energia entre 100 eV e 10 keV e, neste caso, somente os íons espalhados pela primeira monocamada da amostra apresentam probabilidade razoável de não sofrerem neutralização (íons espalhados

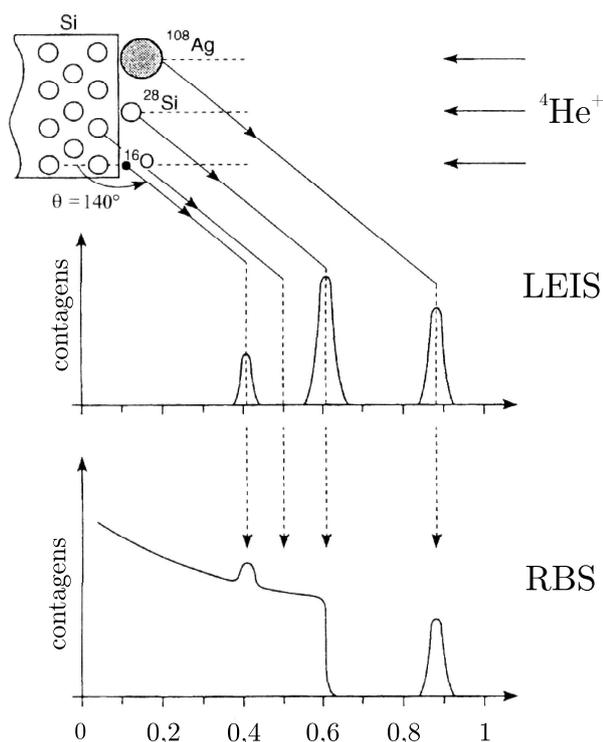


Figura 3.12: Representação esquemática dos espectros de He^+ espalhados por um substrato de Si com Ag, Si e O na superfície e detectados a um ângulo de 140° em relação à normal da amostra. O espectro superior corresponde à análise de LEIS com $E_0 \approx 1$ keV, e o espectro inferior corresponde a análise de RBS com $E_0 \approx 1$ MeV. Adaptada de [44].

pela segunda monocamada tem probabilidade ao menos uma ordem de grandeza menor de se manter ionizados). Como o analisador de energia utilizado é do tipo eletrostático, somente os íons retroespalhados pela primeira monocamada são detectados e contribuem para o espectro. A Figura 3.12 exemplifica as diferenças entre os espectros de RBS e LEIS.

Para calcular a seção de choque de espalhamento é necessário conhecer o potencial de interação dos íons com os átomos alvos. Na faixa de energia utilizada em LEIS, a blindagem dos núcleos atômicos exercida pelos elétrons não pode ser desprezada, impossibilitando o uso do potencial de Coulomb no cálculo da seção de choque de espalhamento. Uma boa aproximação é obtida utilizando-se o potencial blindado de Thomas-Fermi. Além disso, o número de partículas detectadas na obtenção de um espectro de LEIS é dependente tanto da seção de choque

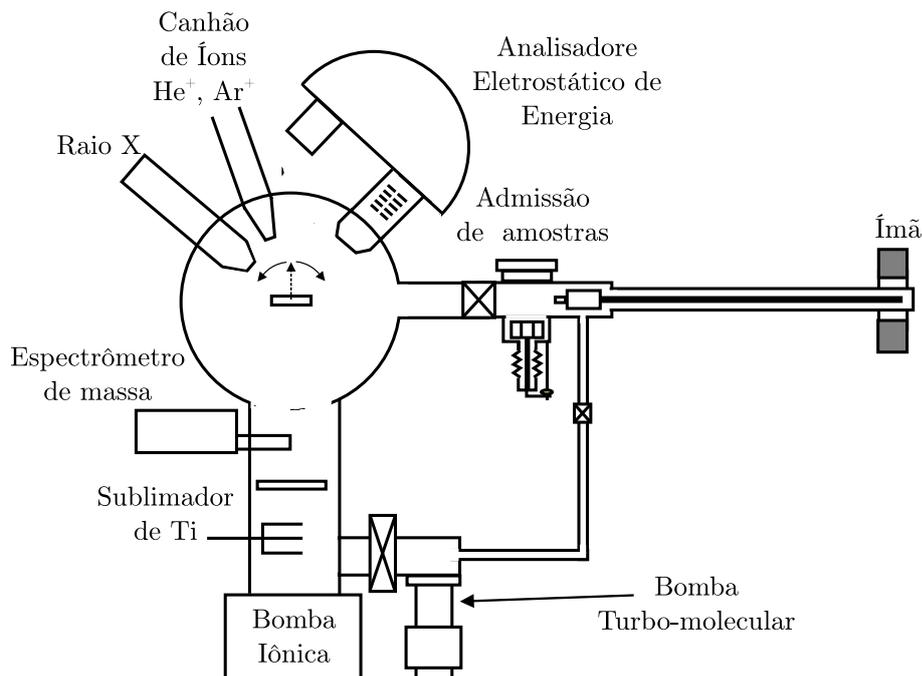


Figura 3.13: Esquema da câmara de UHV utilizada nas técnicas de LEIS e XPS.

de espalhamento quanto da probabilidade de neutralização dos íons. Os processos de neutralização são em geral dependes não apenas do átomo espalhador, como também da densidade eletrônica encontrada pelo projétil na sua trajetória [26, 44]. Apesar de alguns dos processos de neutralização serem conhecidos, a probabilidade de neutralização é dependente do íon incidente, do elemento alvo e do material em que se encontra o alvo, o que acaba prejudicando uma análise quantitativa através dessa técnica [26, 44].

O fator cinemático, que relaciona a perda de energia do íon na colisão com a massa do elemento alvo, é o mesmo descrito em RBS (Seção 3.1.1) [44]. Assim, a exemplo do RBS, pode-se converter a escala em energia dos íons espalhados em escala de massa do elemento espalhador (Fig. 3.12).

A extrema sensibilidade desta técnica à superfície requer condições de ultra-alto vácuo (UHV) para análise, de modo que se possa garantir que as características da superfície analisada sejam mantidas durante a análise. A estação de UHV do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS, na qual pode-se obter uma pressão de $\sim 1 \times 10^{-10}$ mbar na câmara de análise, foi utilizada para

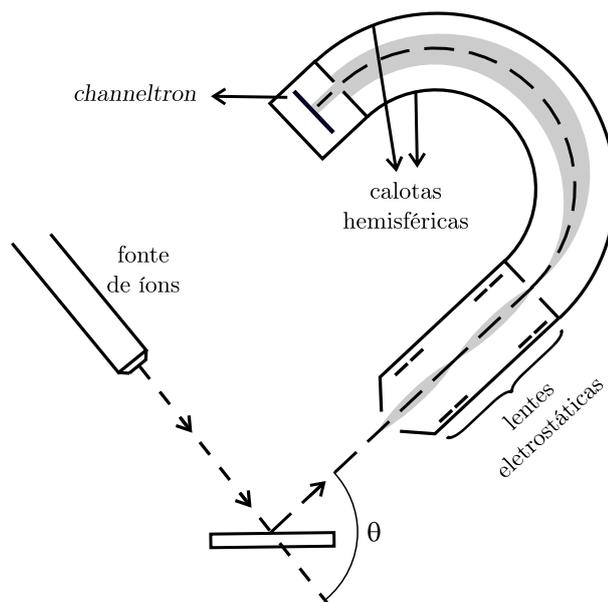


Figura 3.14: Esquema da geometria da análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia. Somente os íons que entrarem com a energia correta descreverão a trajetória até o detector *channeltron*.

a realização das análises de LEIS e de XPS. Esta estação, que está esquematicamente representada na figura 3.13, está equipada com uma fonte de íons de baixa energia, uma fonte de raios-X (para análises de XPS) e um analisador de energia eletrostático hemisférico. O esquema experimental das análises de LEIS pode ser vista na Figura 3.14. O analisador de energia é formado por um conjunto de lentes eletrostáticas e por duas semicalotas esféricas concêntricas. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre as calotas, de modo que somente os íons que entrarem entre as calotas através do conjunto de lentes eletrostáticas com uma energia pré-definida (E_p , energia de passagem) percorrerão uma trajetória livre de colisões até um detector do tipo *channeltron*, localizado na outra extremidade do analisador (Fig. 3.14).

Ao chegarem no detector *channeltron* os íons são acelerados por um potencial ($\sim 10^3$ V) que os fazem colidir com as paredes internas do detector e produzir elétrons secundários progressivamente ao longo do *channeltron*. Esse processo aumenta o sinal em 10^7 a 10^8 vezes e este é então processado e registrado. A aquisição de um espectro de LEIS consiste basicamente em alterar passo a passo

a polarização das lentes eletrostáticas (ou os potenciais aplicados nas calotas), variando-se assim, a energia dos íons que serão contados no detector *channeltron*. Esse processo pode ser realizado em dois modos de operação. Em um deles, conhecido como FAT (Fixed Analyzer Transmission), somente os potenciais das lentes eletrostáticas são modificados, de modo a frear (ou mesmo acelerar) os íons, mantendo constante a energia de passagem E_p necessária para que eles descrevam a trajetória correta até o detector através das calotas hemisféricas. No modo FRR (Fixed Retarding Ratio), as lentes eletrostáticas são ajustadas de modo a manter um fator constante de desaceleração dos íons nas lentes eletrostáticas, alterando assim também a energia de passagem E_p . A resolução em energia (ΔE) do analisador hemisférico é dado por [26]:

$$\Delta E = E_p \left(\frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right); \quad (3.11)$$

onde R_0 é o raio médio das calotas hemisféricas, w é o tamanho da abertura da fenda de entrada das calotas, e α é o ângulo de aceitação de entrada no analisador. No modo FAT a resolução em energia é constante, enquanto no modo FRR a resolução é proporcional à energia dos íons.

3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)

Essa técnica baseia-se em iluminar uma amostra com uma fonte de raios-X e medir a energia cinética dos elétrons que são ejetados da amostra devido ao efeito fotoelétrico. Para que esse efeito ocorra, é necessário que os fótons tenham uma energia mínima, a qual será integralmente absorvida pelo fotoelétron⁶ no processo de emissão. Assim, se for conhecida a energia dos fótons ($h\nu$) e a energia com que

⁶A palavra fotoelétron designa os elétrons ejetados por um material através do efeito fotoelétrico.

os fotoelétrons são ejetados (energia cinética KE), podemos facilmente calcular, através da conservação de energia, qual era a energia de ligação do elétron na amostra (BE). Como é costume definir BE como a diferença em energia entre o nível em que se encontrava o elétron e o nível de Fermi (E_F), temos:

$$BE + \phi_a = h\nu - KE;$$

onde ϕ_a é diferença entre a energia de vácuo (E_V) e o nível de Fermi na amostra (E_F). A BE de um sinal em um espectro de XPS está relacionada ao nível eletrônico de um elemento na amostra ionizado no processo de fotoemissão, e como veremos a seguir, ao ambiente químico em que este elemento se encontra. O número de fotoelétrons está relacionado à concentração do átomo emissor. Com essa técnica é possível identificar todos os elementos presentes em concentrações maiores que 0,1-1% atômico com exceção de H e He, para os quais a seção de choque de ionização com raios-X é muito pequena.

Para obter um valor preciso da BE é necessário que se determine precisamente a KE dos fotoelétrons com a utilização de um referencial energético adequado. No caso de amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados, o que nivela o nível de Fermi de ambos a um mesmo valor de energia. Através desse procedimento, para calcular a BE é necessário conhecer apenas a função trabalho do espectrômetro (ϕ_e), e não mais ϕ_a (como indicado na Figura 3.15). O valor de ϕ_e é obtido comparando-se os espectros de amostras padrões com os valores de BE presentes na literatura. Na análise de materiais isolantes, há a possibilidade de carregamento da amostra devido a emissão dos fotoelétrons. Isso pode ser evitado utilizando-se uma fonte de elétrons de baixa energia (<20 eV), de maneira a compensar a carga positiva da amostra. Pode-se também calibrar a BE com um sinal de um padrão que esteja no mesmo potencial que a amostra. É comum utilizar a posição em energia dos fotoelétrons do nível

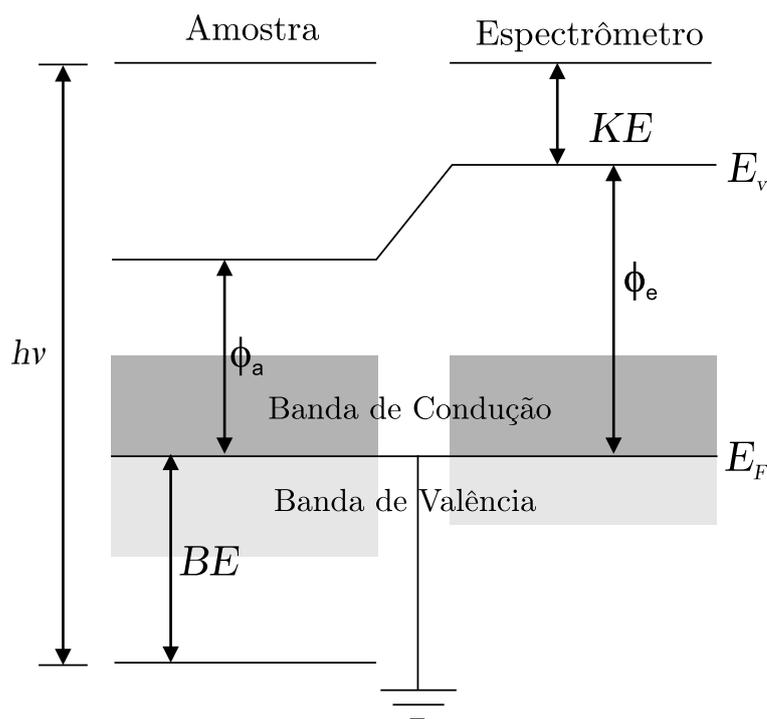


Figura 3.15: Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de forma que a medida de BE depende da função trabalho do espectrômetro ϕ_e .

1s do C como referência e para verificar se há carregamento das amostras [45,46]. A energia de ligação deste nível do C em ambiente químico de hidrocarboneto (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras introduzidas na câmara de análise) é de 285,0 eV.

Os diferentes ambientes químicos dos átomos nas amostras induzem uma forte redistribuição das densidades eletrônicas dos elétrons de valência. Essa redistribuição também altera as energias de ligação dos níveis eletrônicos mais internos. Estes desvios nas energias de ligação são denominadas de "deslocamentos químicos", e a partir deles é possível obter informações sobre os ambientes químicos dos átomos nas amostras. Geralmente esses deslocamentos são comparados com padrões disponíveis na literatura e, algumas vezes, são calculados através de primeiros princípios (ver por exemplo Ref [47]). A origem deste efeito está exemplificada na Figura 3.16. Os elétrons do nível 2s do lítio metálico são delocalizados,

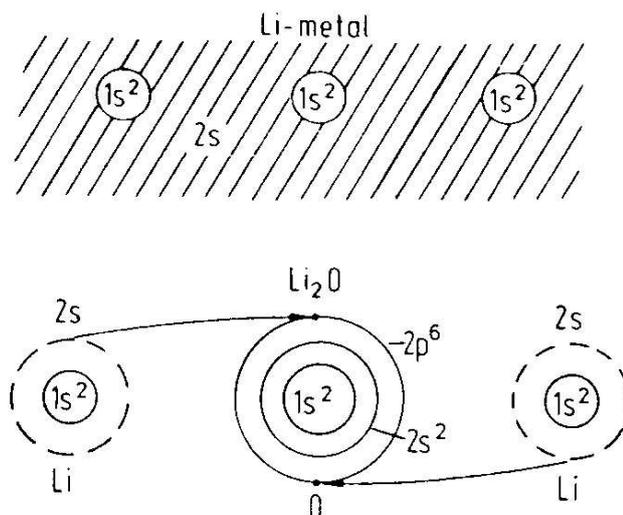


Figura 3.16: Exemplo de deslocamento químico na energia de ligação de um nível interno do Li metálico em relação ao Li no Li_2O . Na parte superior da figura (Li metálico) os elétrons do nível $2s$ do Li estão delocalizados, blindando o nível interno $1s$. Na parte inferior da figura (Li_2O), a densidade eletrônica do nível $2s$ do Li está deslocada na direção dos oxigênios vizinhos. Adaptada de [48].

recobrando todo o material. No óxido de lítio (Li_2O) a densidade eletrônica do nível de valência do Li está fortemente deslocada na direção dos oxigênios vizinhos ao Li. Este deslocamento diminui a blindagem do núcleo atômico exercida pelos elétrons do nível $2s$, aumentando assim a energia de ligação do nível de caroço $1s$.

Outro aspecto importante que deve ser observado na interpretação de espectros de XPS é a profundidade de análise. A penetração de raios-X de 1 keV (energia típica de fontes de raio-X utilizadas em XPS) nos sólidos é de aproximadamente 1000 nm, enquanto a profundidade de escape dos fotoelétrons gerados é de aproximadamente 10 nm. Desta forma, é a profundidade de escape dos fotoelétrons que determina a profundidade analisada nesta técnica. Além disso, a região de interesse dos espectros de XPS são os picos elásticos, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Aqueles que, mesmo sendo espalhados inelasticamente na amostra conseguem sair do material, contribuem apenas para as contagens de fundo no espectro de XPS, como esquematizado na

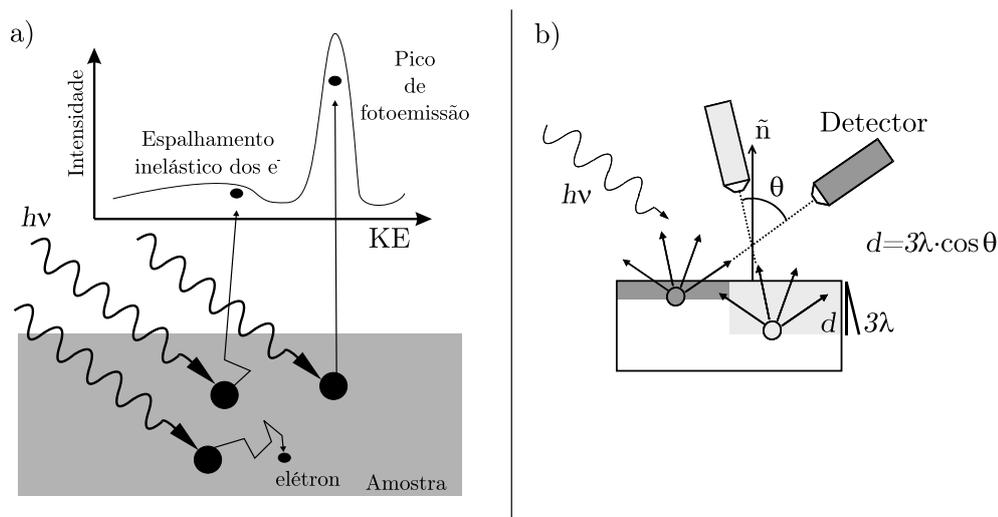


Figura 3.17: a) Contribuição dos elétrons para o pico elástico (pico de fotoemissão) e para o fundo (espalhamento inelástico); b) influência da geometria na profundidade analisada. Quanto maior θ , menor a profundidade da amostra que é analisada.

Figura 3.17.a.

Para uma amostra homogênea, é comum descrever a probabilidade de escape elástico como uma lei exponencial do tipo $P(x) = e^{-x/\lambda}$, onde $P(x)$ é a probabilidade de escape elástico, x é a distância percorrida pelo elétron e $\lambda = \lambda(KE)$ é o livre caminho médio inelástico (IMFP) do elétron com energia cinética KE na amostra. Valores de λ já foram medidos para vários materiais, e alguns deles podem ser visto na figura 3.18. Na faixa de energia dos espectros de XPS o IMFP varia tipicamente entre 0,5 a 10 nm. Devido ao caráter exponencial de $P(x)$ não é possível determinar uma profundidade máxima de análise, mas sim quanto uma dada profundidade contribui para o espectro. Por exemplo, a faixa entre a superfície da amostra e 3λ de profundidade é responsável $\sim 95\%$ dos fotoelétrons detectados.

Pode-se variar a profundidade de análise da técnica alterando-se o ângulo de detecção (θ) em relação à normal da amostra, como representado na Figura 3.17.b. O aumento no ângulo θ implica no aumento da sensibilidade a região próxima a superfície, enquanto ângulos menores permitem aumentar a sensibilidade a regiões

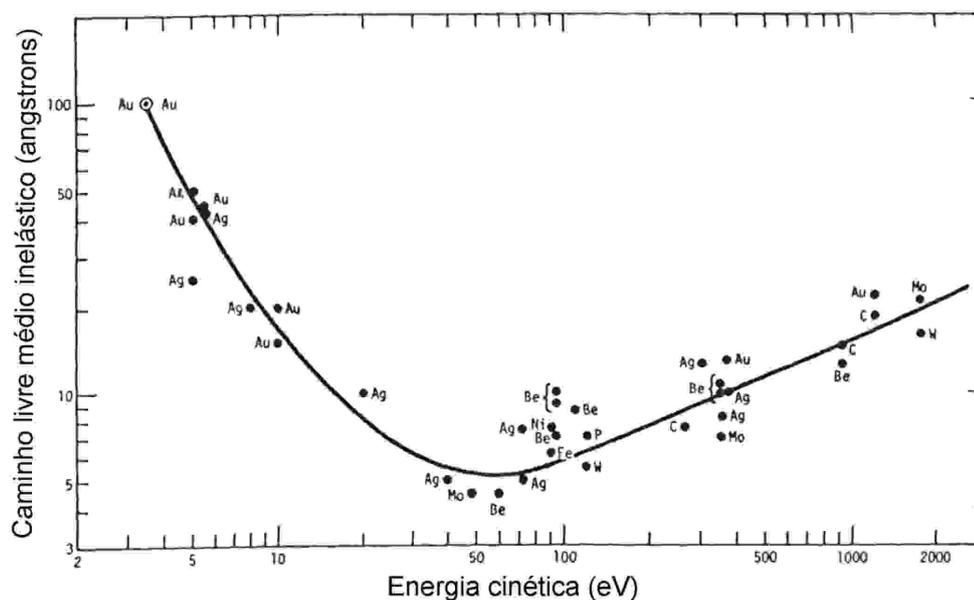


Figura 3.18: "Curva universal" do livre caminho médio inelástico (IMFP) em função da energia cinética dos elétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [49].

mais profundas.

Os espectros de XPS foram obtidos na mesma estação de UHV onde foram realizadas as análises de LEIS. Condições de UHV são necessárias para que os fotoelétrons deixem a superfície da amostra e cheguem ao detector sem colidir com moléculas de gás presentes no interior da câmara de análise, e também para evitar a deposição de contaminantes sobre a amostra. Nessa estação está instalada uma fonte de raios-X com dois ânodos: de Mg e de Al. As linhas mais intensas obtidas ($K\alpha$) têm energias de 1253,6 e 1486,6 eV, respectivamente com 0,7 e 0,85 eV de largura de linha. O detector dos fotoelétrons é o mesmo analisador eletrostático de energia anteriormente citado na descrição da técnica de LEIS.

3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nos microscópios de força atômica as imagens são obtidas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a amostra e uma sonda, que varre a superfície da amostra. A varredura é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico

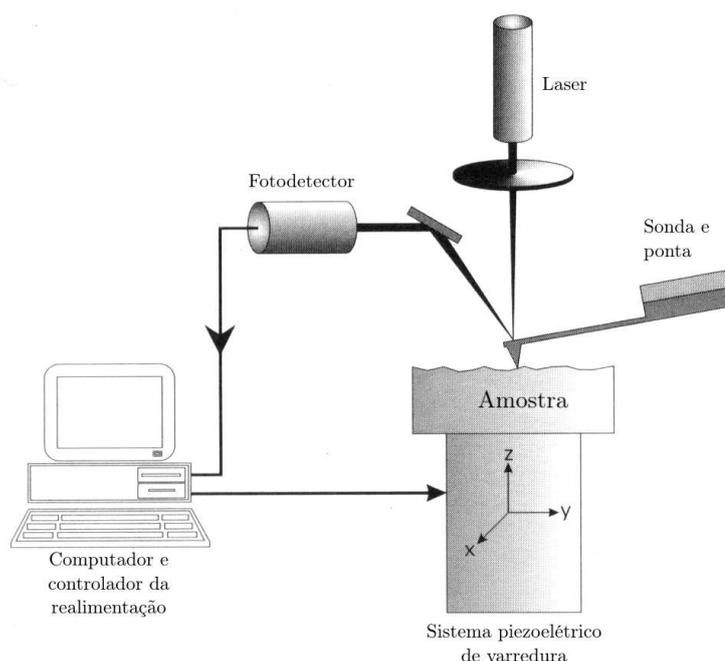


Figura 3.19: Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.

com deslocamento nos eixos x , y e z com precisão de décimo de Ångstron. Esses deslocamentos são obtidos com a variação da tensão aplicada em cerâmicas piezoelétricas, controlada por um circuito de realimentação cuja função é manter constante a força entre a superfície da amostra e a sonda. A Figura 3.19 mostra um esquema da análise por AFM.

Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} N (dependendo do modo de análise), foi desenvolvido um sistema onde a sonda está colocada em um cantiléver com baixa constante de mola, tornando possível assim a medição destas forças e evitando que a superfície da amostra seja danificada. Desta forma, a interação da sonda com a amostra causa a deflexão detectável do cantiléver. Um sistema ótico, constituído de um feixe de laser focado na ponta do cantiléver e de um fotodetector, determina a deflexão do cantiléver devido à topografia da amostra. Assim, com os dados da deflexão da sonda nos eixos x , y e z a imagem é obtida por meio de um *software* dedicado.

As condições do cantiléver e da sonda são decisivos para o desempenho do microscópio de força atômica, pois estes são seus elementos sensores. O canti-

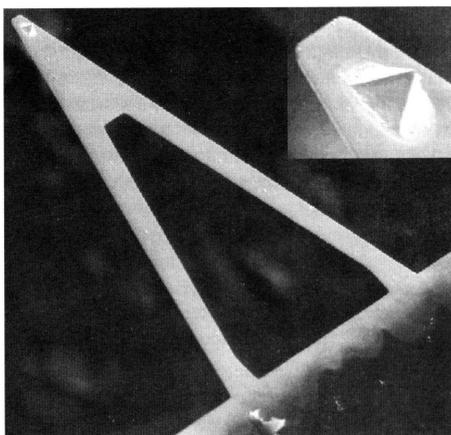


Figura 3.20: Microscopia eletrônica de varredura de um cantiléver com duas hastes de nitreto de silício. No detalhe, a sonda acoplada ao cantiléver.

léver é constituído de uma ou mais hastes de silício ou nitreto de silício, tem comprimento de 100 a 500 μm e espessura entre 0,5 e 5 μm . A sonda, acoplada na extremidade da haste, possui alguns μm de comprimento e espessura menor que 400 Ångstrons. A Figura 3.20 mostra um cantiléver de duas hastes com a sonda acoplada na extremidade.

Existem vários modos de operação dos microscópios de força atômica. Esses modos são determinados pelas forças envolvidas (por exemplo: Wan der Waals, magnética, eletrostática), que dependem basicamente da amostra, da sonda e da separação entre elas. A interação entre amostras neutras e não magnéticas com a sonda pode ser descrita pelo potencial de Lennard-Jones:

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6};$$

onde r é a distância de separação entre a superfície e a sonda, A e B são constantes empíricas. Esse potencial é dominado, no limite de baixas distâncias, pelas forças repulsivas entre os elétrons da superfície da amostra e da sonda (A/r^{12}). A força atrativa de Wan der Waals (B/r^6) domina no outro limite. Como as imagens que serão apresentadas nesta dissertação foram obtidas no modo contato, esse é o único modo que descrevemos brevemente. É possível encontrar descrições dos

outros métodos (não contato e contato intermitente) na literatura [50].

O modo contato é o modo mais básico de operação do AFM. Nele, a sonda varre a amostra mantendo a menor distância de aproximação possível que ainda evite danos à superfície da amostra. A força envolvida entre a sonda e a amostra nesse modo é repulsiva. O sistema de controle e realimentação mantém constante a distância entre a sonda e a amostra através das tensões aplicadas às cerâmicas piezoelétricas.

Nesse trabalho, estamos especialmente interessados em utilizar AFM para medir as espessuras dos filmes, uma vez que os resultados obtidos por elipsometria não são confiáveis no estudo de filmes de materiais não conhecidos (isto é, para os quais não se conhece com precisão o índice de refração). Para isso, parte do filme de interesse foi removida de forma a expor o substrato de Si. Desta maneira, a altura do degrau formado entre a parte onde foi removido o filme e a parte com o filme original foi medida por AFM, sendo essa a própria espessura do filme. Para preparar essas amostras foi utilizada a litografia, que está rapidamente descrita a seguir.

As imagens de AFM deste trabalho foram adquiridas utilizando o microscópio de força atômica digital Nanoscope IIIa (Digital Instruments) pertencente ao Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS.

3.3.1 Litografia

A Figura 3.21 mostra os principais passos da litografia executada no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS, necessária para a determinação das espessuras dos filmes por AFM. O procedimento básico utilizado está descrito a seguir, conforme notação da Figura 3.21.

Passo (1): Estrutura original, ou seja, o substrato de Si coberto pelo filme de HfSiO ou HfSiON.

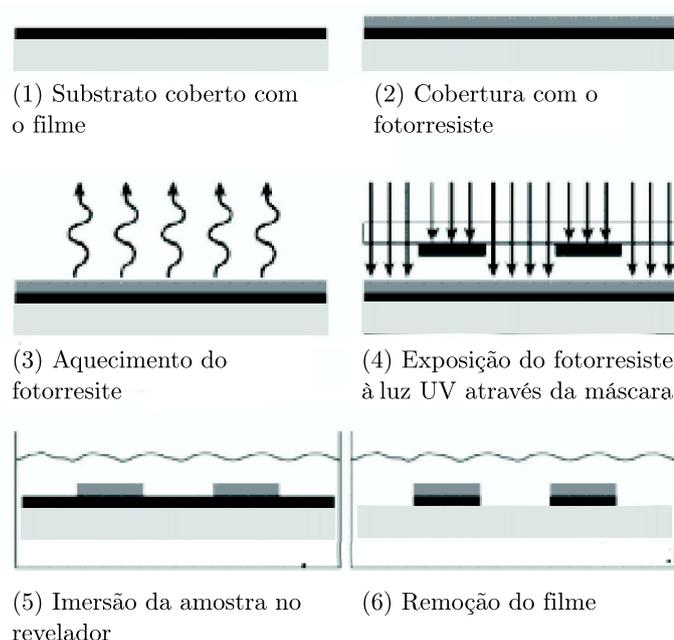


Figura 3.21: Esquema da seqüência de procedimentos utilizados litografia.

Passo (2): O fotorresiste (Microposit Photoresit S1400-25 da empresa Shipley Company) foi colocado sobre o filme. Para que o filme de fotorresiste adquira uma espessura homogênea ($\sim 3 \mu\text{m}$), a amostra foi colocada sobre um suporte giratório e posta para girar a 4000 rpm durante 50 s.

Passo (3): Aquecimento da amostra para a secagem do fotorresiste durante 10 min a 90°C .

Passo (4): O fotorresiste foi irradiado com uma fonte de luz ultravioleta (UV) colimada através de uma máscara, cujo papel é evitar que algumas partes do fotorresiste sejam iluminadas pela radiação UV. A porção do fotorresiste que é protegida da radiação UV pela máscara se torna solúvel ao revelador, e será então removida nas etapas seguintes da litografia. A principal função da radiação UV é tornar as regiões iluminadas do fotorresiste solúveis em um revelador.

Passo (5): Remoção da porção do fotorresiste que não foi protegido pela máscara da radiação UV através da imersão da amostra em um revelador (AZ-

351, também da empresa Shipley Company, em conjunto com H_2O na proporção 1:5). Há ainda um passo intermediário de secagem (que não consta na figura) a 115°C por 15 min do fotorresiste que não foi removido.

Passo (6): Imersão da amostra em uma solução de $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ (28 ml: 113 g: 170 ml) a 26°C por 90 s, a fim de remover o filme nas regiões onde o fotorresiste foi removido previamente pelo revelador. Essa solução não ataca o c-Si (do substrato), nem mesmo o fotorresiste, de forma que o filme adquira o padrão original da máscara.

Na última etapa, não mostrada na figura, a amostra foi imersa em uma solução de acetona para que o fotorresiste seja completamente removido.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Apresentamos neste Capítulo os resultados experimentais organizados em duas seções. A primeira delas está dedicada ao estudo da difusão e incorporação de oxigênio em filmes de HfSiO e HfSiON (~ 50 nm) depositados sobre Si, salientando o papel do N na estabilidade térmica destes filmes, enquanto a segunda dedica-se ao estudo da estabilidade térmica de filmes ultrafinos de HfSiON ($\sim 2,5$ nm) depositados sobre Si.

4.1 Difusão e Incorporação de Oxigênio em Estruturas HfSiO/Si e HfSiON/Si

O estudo da difusão de oxigênio em filmes dielétricos alternativos ao SiO₂ é muito importante, pois tratamentos térmicos em atmosfera contendo O₂ são inerentes ao processo de fabricação dos dispositivos MOSFETs [16]. Nesse estudo foram utilizados filmes com espessura de ~ 50 nm, bastante espessos se comparados com as espessuras de interesse tecnológico (< 5 nm), pois assim é possível estudar a difusão de oxigênio nos filmes, diminuindo a influência da superfície e da interface dielétrico/c-Si.

Os filmes foram depositados sobre Si por *sputtering* reativo e foram submeti-

dos a diferentes tratamentos térmicos, como descrito no Capítulo 2. As condições dos tratamentos foram escolhidas de forma a simular etapas de tratamento do processo de fabricação de dispositivos MOSFETs.

Caracterização dos filmes como depositados

As quantidades totais normalizadas dos elementos presentes nos filmes como depositados e nos submetidos a tratamento em N_2 pós-deposição foram determinadas através de NRA (oxigênio e nitrogênio) e RBS em geometria de canalização (háfio e silício). Os resultados estão mostrados na Tabela 4.1. As análises de NRA foram realizadas conforme descrito na Seção 3.1.2, utilizando padrões de $Si^{16}O_2/Si$ e $Si_3^{15}N_4/Si$ com quantidades totais normalizadas iguais a 610×10^{15} $^{16}O/cm^2$ e 427×10^{15} $^{15}N/cm^2$, respectivamente. As análises de RBS canalizado foram realizadas conforme descrito na Seção 3.1.1 utilizando feixe de He^+ de 2 MeV de energia. O eixo de canalização foi o $Si\langle 001 \rangle$, o ângulo de detecção em relação ao feixe foi de 110° (ver Fig. 3.10) e um padrão de $Si^{18}O_2/Si$ contendo 106×10^{15} $^{18}O/cm^2$ foi utilizado. Podemos ver que o tratamento em N_2 pós-deposição não altera significativamente as quantidades totais normalizadas dos elementos em ambos os filmes. As estequiometrias médias dos filmes como depositados sobre Si são $HfSi_{1,4}O_{3,6}$ e de $HfSi_{1,4}O_{0,1}N_{2,6}$.

Na Figura 4.1 temos os espectros de RBS canalizado das amostras de $HfSiO/Si$ e $HfSiON/Si$ antes e após o tratamento térmico em N_2 . Os resultados indicam que, dentro da resolução em profundidade da análise de RBS (~ 10 nm nessa geometria), os filmes apresentam uma composição homogênea. É possível observar também, além de Hf, Si, O e N, a presença de Zr e Ar nos filmes. A existência de Zr está relacionada a uma contaminação de $\sim 3\%$ de Zr no Hf do alvo de $HfSi$ utilizado na deposição dos filmes, enquanto o Ar presente nos filmes é proveniente do gás de base utilizado para criar o plasma no processo de deposição (ver Seção 2.1).

As espessuras dos filmes como depositados foram determinadas utilizando

Tabela 4.1: Quantidade totais normalizadas (em unidades em $10^{15}/\text{cm}^2$) dos elementos presentes nos filmes de HfSiO e HfSiON sobre Si como depositados e tratados termicamente em N_2 após deposição. A incerteza experimental é de aproximadamente 5% para as quantidades totais normalizadas de Hf, O e N, e de aproximadamente 10% para a quantidade total normalizada de Si.

Amostra	Q_{Hf}	Q_{Si}	Q_{O}	Q_{N}
HfSiO	83	108	284	-
HfSiO- N_2	78	98	294	-
HfSiON	107	139	10	259
HfSiON- N_2	105	137	12	253

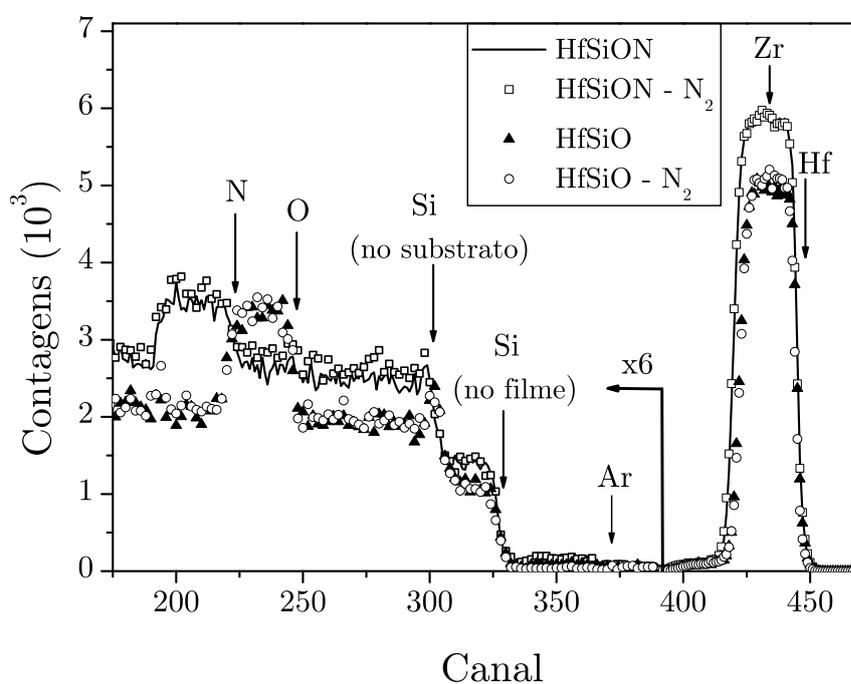


Figura 4.1: Espectros de RBS canalizado das amostras como depositadas e das tratadas em N_2 após deposição. As setas indicam as posições em energia dos elementos na superfície dos filmes.

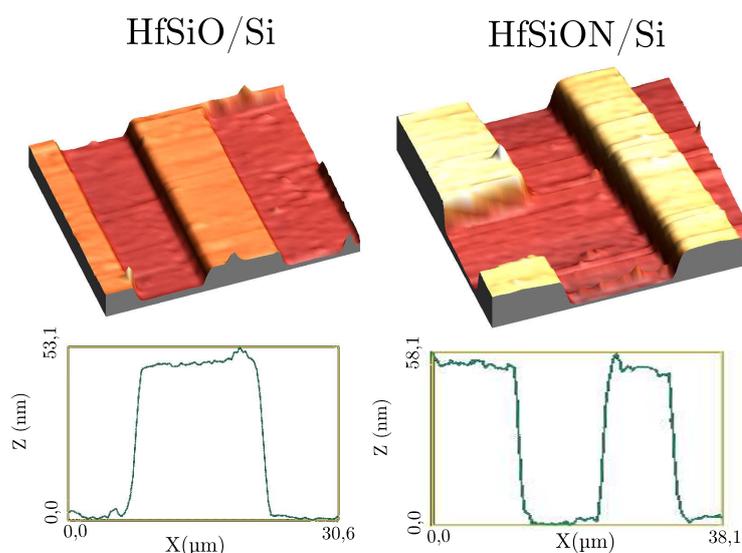


Figura 4.2: Acima, imagens de AFM das amostras de HfSiO/Si e HfSiON/Si submetidas a litografia para expor o substrato de Si. Em baixo, seções retas das imagens acima.

AFM aliada à litografia, conforme descrito na Seção 3.3. As imagens obtidas após a litografia podem ser vistas na Figura 4.2, junto com seções retas destas imagens. Os valores médios das espessuras obtidas foram de 48 e 55 nm para os filmes de HfSiO e HfSiON sobre Si, respectivamente. Conhecendo as espessuras dos filmes e as quantidades totais normalizadas de todos os elementos, pudemos estimar as densidades de massa em $7,8 \text{ g/cm}^3$ para o filme de HfSiO e $8,0 \text{ g/cm}^3$ para o filme HfSiON.

Cinética de incorporação de ^{18}O

As quantidades totais normalizadas de ^{16}O , ^{18}O e N nas amostras tratadas em $^{18}\text{O}_2$ foram obtidas com a técnica NRA (Seção 3.1.2) e os resultados estão mostrados na Figura 4.3. As quantidades totais normalizadas de N foram calculadas a partir das quantidades totais normalizadas de ^{15}N medidas, fazendo a correção pela abundância isotópica do ^{15}N no N natural. Podemos ver que a incorporação de ^{18}O nesses filmes é linear, ao menos na faixa de tempo de tratamento e nas condições de pressão e temperatura utilizadas. Além disso, vemos que a quantidade de ^{18}O incorporada nos filmes de HfSiON sobre Si é aproximadamente o

dobro do que a quantidade incorporada na estrutura HfSiO/Si para as mesmas condições de tratamento.

Vemos também que, enquanto ^{18}O é incorporado nos filmes, ^{16}O é perdido nos filmes de HfSiO sobre Si e N é perdido dos filmes de HfSiON sobre Si. As perdas de ^{16}O e N são equivalentes (dentro da incerteza experimental) aos ganhos de ^{18}O de modo que: *i*) não há incorporação líquida de O nos filmes de HfSiO sobre Si; e *ii*) a soma das quantidades totais normalizadas de N e O se mantém constante nos filmes de HfSiON sobre Si. Isso indica a existência de um mecanismo de troca entre ^{18}O e N nas estruturas de HfSiON/Si e entre ^{16}O e ^{18}O nos filmes de HfSiO sobre Si. A troca entre N (ou O) do filme por ^{18}O da fase gasosa durante tratamentos térmicos já foi observada em filmes de outros materiais dielétricos como Si_3N_4 , HfO_2 , ZrO_2 , ZrSi_xO_y , ZrAl_xO_y , Al_2O_3 e Gd_2O_5 , entre outros [12, 13, 15, 16, 51].

O tratamento em N_2 pós-deposição não altera significativamente as quantidades de ^{18}O incorporadas nos filmes durante os tratamentos em $^{18}\text{O}_2$, nem mesmo as quantidades de ^{16}O ou N que são perdidas pelos filmes de HfSiO e HfSiON sobre Si, respectivamente.

Perfis de concentração nos filmes de HfSiO

A distribuição em profundidade de Hf nas amostras após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ foi estimada a partir de RBS utilizando um feixe de He^+ de 1 MeV. A normal da amostra foi inclinada $\varphi = 70^\circ$ em relação ao eixo de incidência do feixe, e a detecção das partículas retroespalhadas foi a $\theta = 165^\circ$, em relação a incidência (Fig. 3.3), permitindo obter uma melhor resolução em profundidade (~ 6 nm). As regiões correspondentes aos sinais do Hf nos espectros de RBS das amostras como depositada e da tratada termicamente em $^{18}\text{O}_2$ por 480 s são mostradas na Figura 4.4. Verificamos que, mesmo para os tratamentos mais agressivos (maiores tempos de tratamento), o Hf permanece imóvel dentro da resolução e sensibilidade da técnica.

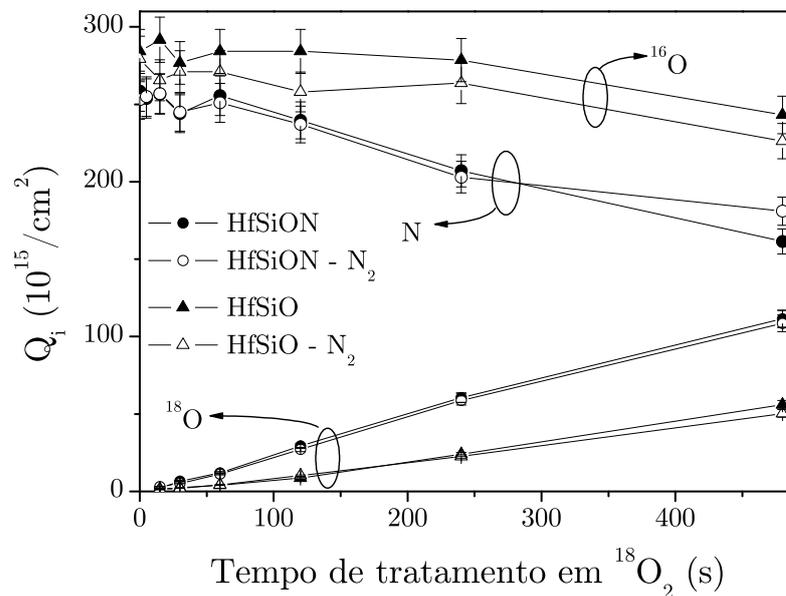


Figura 4.3: Quantidades totais normalizadas de ^{16}O , ^{18}O e N nos filmes de HfSiO e HfSiON sobre Si, com ou sem pós-tratamento em N_2 , em função do tempo de tratamento em 10 mbar de $^{18}\text{O}_2$ a 1000°C .

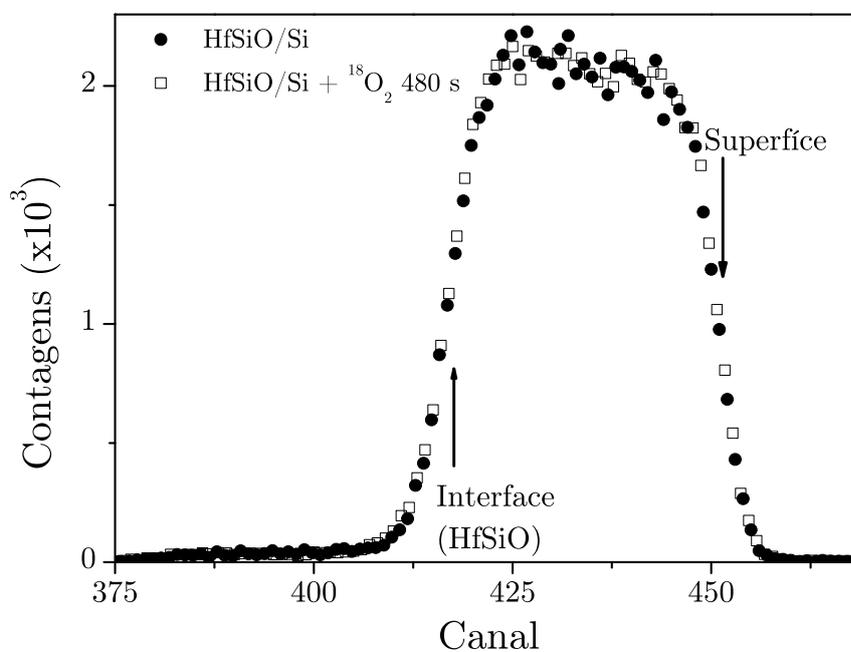


Figura 4.4: Região correspondente ao Hf nos espectros de RBS das amostras de HfSiO/Si como depositada e tratada durante 480 s em $^{18}\text{O}_2$. O sinal proveniente do Hf está sobreposto com o sinal do Zr, contaminante natural do Hf.

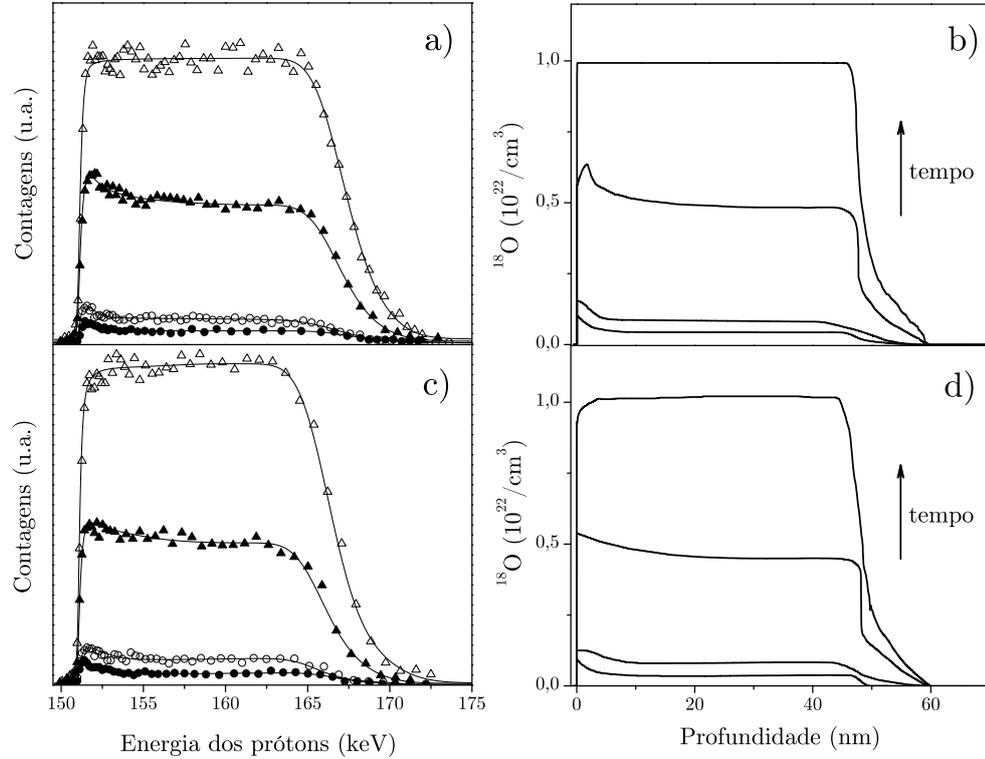


Figura 4.5: Curvas de excitação das amostras HfSiO/Si obtidas utilizando a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ao redor de $E_R=151$ keV. a) Amostras como depositadas submetidas a tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ por 30 (círculos cheios), 60 (círculos vazios), 240 (triângulos cheios) e 480 s (triângulos vazios). As linhas cheias correspondem à simulação obtida considerando os perfis mostrados em b). c) Amostras depositadas, tratadas em N_2 após deposição e submetidas aos mesmos tratamentos descritos em a) (mesma simbologia). Os perfis considerados nas simulações são mostrados em d).

Os perfis de incorporação de ^{18}O foram determinados a partir de NRP. As curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ao redor de 151 keV nas amostras de HfSiO/Si tratadas em $^{18}\text{O}_2$ e os seus respectivos perfis de concentração de ^{18}O após simulação são mostrados na Figura 4.5. Podemos ver que nestes filmes o ^{18}O é incorporado ao longo de todo o filme, mesmo para os tempos mais curtos de tratamento (30 s), e que essa incorporação acontece de forma uniforme em praticamente toda a espessura do filme. Um possível mecanismo de incorporação que resultaria nesse tipo de perfil de ^{18}O seria a rápida difusão de ^{18}O (ou $^{18}\text{O}_2$) da fase gasosa a partir da superfície através do filme, chegando à interface em um

tempo muito menor do que o necessário para que a espécie difusiva reagisse e se fixasse na rede. Assim, rapidamente a densidade de ^{18}O passível a reagir e se fixar seria constante ao longo do filme. Com base nesse resultado é possível afirmar que a etapa de reação do ^{18}O com a rede é o processo limitante na incorporação de ^{18}O nesses filmes. Tanto o processo de troca entre o oxigênio do filme e o da fase gasosa quanto a sua rápida difusão já foram observados anteriormente em estruturas HfSiO/Si [52]. Além disso, a presença de ^{18}O próximo à interface do filme com o substrato de Si, mesmo para os tempos mais curtos de tratamento, pode ter provocado a formação de uma fina camada interfacial de SiO_x , efeito já observado em outros materiais [52–54]. A formação dessa camada interfacial deve ser controlada, pois por um lado isso leva a diminuição na capacitância total do MOS-C e por outro pode melhorar a qualidade da interface dielétrico/Si.

A Figura 4.5.b evidencia também que há uma maior incorporação de ^{18}O na região próxima à superfície das amostras para os tempos de tratamento menores que 480 s. Possivelmente essa diferença deve-se à presença de dois mecanismos de incorporação de ^{18}O . Um deles ocorrendo ao longo de todo o filme, com a troca de ^{16}O previamente existente no filme por ^{18}O , como descrito acima. E um segundo mecanismo ocorrendo preferencialmente próximo a superfície. O processo de incorporação de ^{18}O que leva a incorporação preferencialmente na região próxima a superfície possivelmente deve-se a difusão de defeitos da superfície envolvendo ^{18}O em direção ao interior do filme, a exemplo do crescimento térmico de SiO_2/Si em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ [41]. Essa foi a primeira vez, de nosso conhecimento, que essa incorporação de ^{18}O na região próxima à superfície foi observada em filmes de HfSiO/Si. Provavelmente nos estudos anteriores de incorporação de ^{18}O em filmes de HfSiO/Si não foi possível distinguir a região próxima à superfície da região central dos filmes devido à pequena espessura dos mesmos.

Os filmes que foram submetidos a pré-tratamento em N_2 (ver Figura 4.5.d) também apresentam esse efeito, mas em menor escala, o que pode ser uma in-

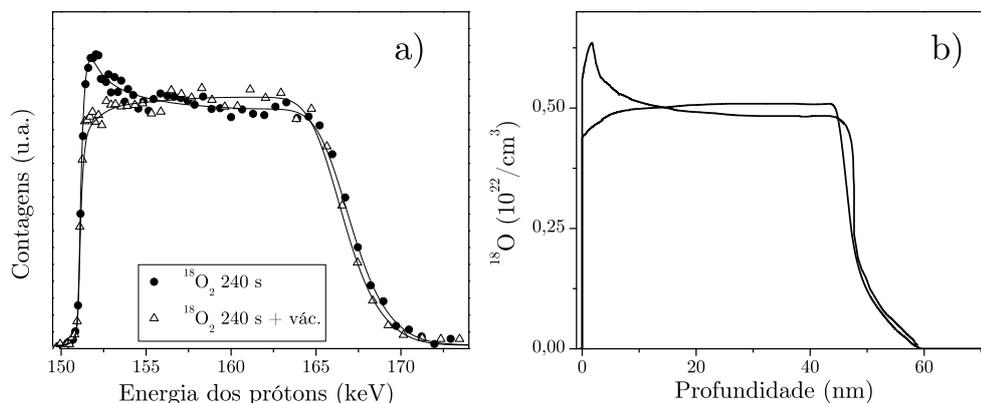


Figura 4.6: a) Curvas de excitação das amostras de HfSiO/Si obtidas utilizando a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em torno de E_R 151 keV após os tratamentos conforme indicado. Os pontos são os dados experimentais e as linhas são simulações considerando os perfis mostrados em b).

dicação que o tratamento em N_2 diminui a densidade de defeitos próximos à superfície. Quando as amostras como depositadas são tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ por 240 s seguido de um tratamento em vácuo por 240 s, o acúmulo de ^{18}O na região próxima à superfície desaparece, como pode ser visto na Figura 4.6. Esse acúmulo de ^{18}O na superfície pode difundir pelo filme ou ser perdido através da superfície durante o tratamento térmico em vácuo.

Perfis de concentração nas estruturas HfSiON/Si

Os perfis de Hf foram estimados a partir de RBS como realizado para as amostras de HfSiO/Si. O resultado pode ser visto na Figura 4.7, evidenciando novamente imobilidade do Hf após tratamento em $^{18}\text{O}_2$ por 480 s dentro da resolução desta técnica.

Na seção relativa a cinética de incorporação de ^{18}O (ver página 53) observamos que ao mesmo tempo que ^{18}O é incorporado nessas amostras, N é perdido dos filmes (ver Fig. 4.3), o que sugere que há um processo de troca entre ^{18}O da fase gasosa e N do filme. Para verificar essa possibilidade, determinamos os perfis de concentração de ^{18}O e ^{15}N nas amostras por NRP antes e após tratamentos em $^{18}\text{O}_2$. As curvas de excitação de ^{15}N foram obtidas a partir da abundância

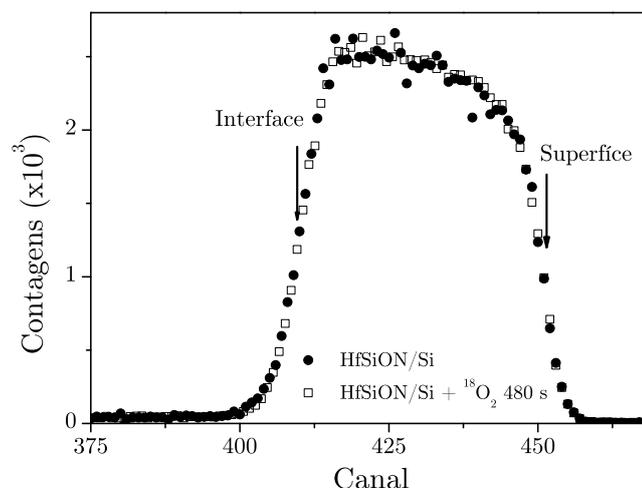


Figura 4.7: Região correspondente ao Hf nos espectros de RBS das amostras de HfSiON/Si como depositada e tratada durante 480 s em $^{18}\text{O}_2$. O sinal proveniente do Hf está sobreposto com o sinal do Zr, contaminante natural do Hf.

isotópica de ^{15}N no N natural (utilizado na deposição dos filmes), que é de apenas 0,37%.

As curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ao redor da ressonância em 429 keV e os respectivos perfis de concentração de N nas amostras como depositada e tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ estão mostrados na Figura 4.8. Vemos que o perfil de N na amostra como depositada é constante no filme, apresentando uma interface abrupta entre o filme e o substrato (dentro da resolução da técnica). Além disso, a concentração de N na região próxima à superfície é levemente inferior àquela no interior do filme. Após o tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ por tempos que variam de 15 a 480 s (Fig. 4.8.b), vemos uma gradual diminuição da concentração de N na região próxima à superfície dos filmes conforme o tempo de tratamento aumenta, até que regiões mais profundas do filme passem a apresentar o mesmo efeito. Além disso, no caso dos tempos mais longos de tratamento é possível notar difusão de N para o substrato.

Esse efeito de difusão de N indicado pelas simulações obtidas do programa FLATUS foi analisado cuidadosamente, uma vez que a diferença na região de alta energia das curvas de excitação poderia ser apenas um artifício devido à

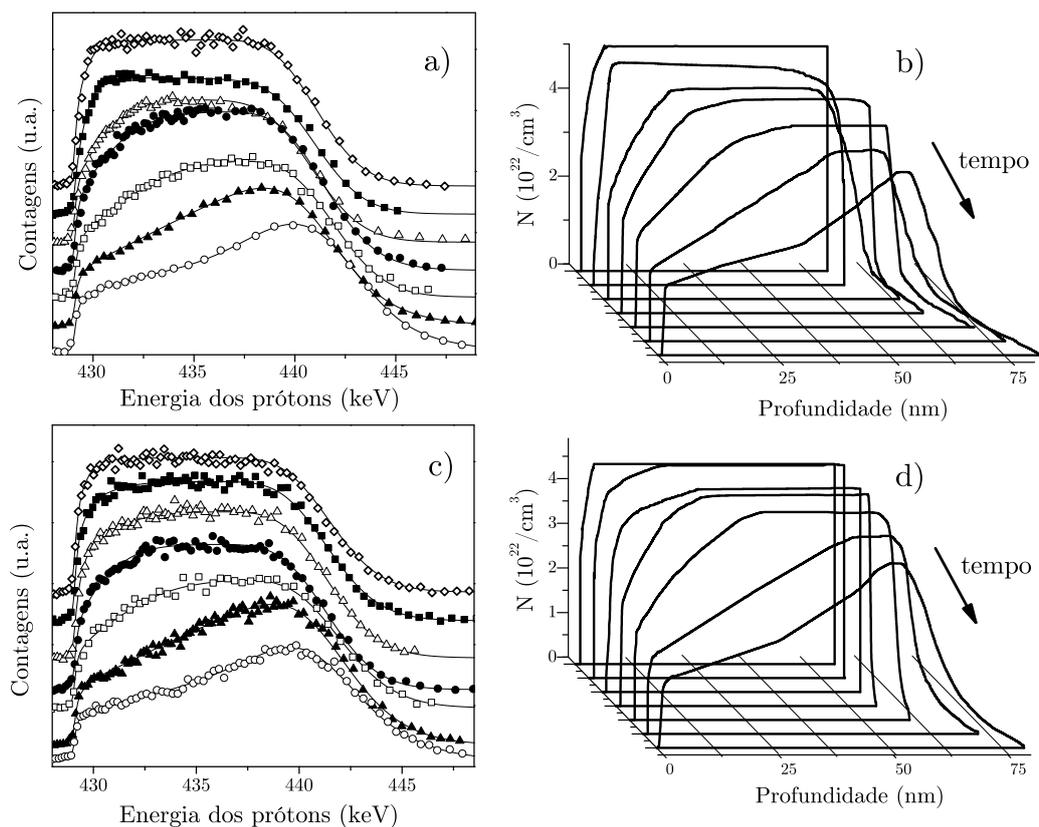


Figura 4.8: Curvas de excitação das amostras HfSiON/Si obtidas utilizando a reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ao redor de $E_R=429$ keV. a) Amostra como depositada (losango vazado) e após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ por 15 (quadrados cheios), 30 (triângulos vazados), 60 (círculos cheios), 120 (quadrados vazios), 240 (triângulos cheios) e 480 s (círculos vazios). As linhas cheias correspondem à simulação obtida considerando os perfis mostrados em b). c) Amostra como depositada e tratada em N_2 após deposição e após tratamentos térmicos conforme descrito em a) (mesma simbologia). Os perfis considerados nas simulações são mostrados em d).

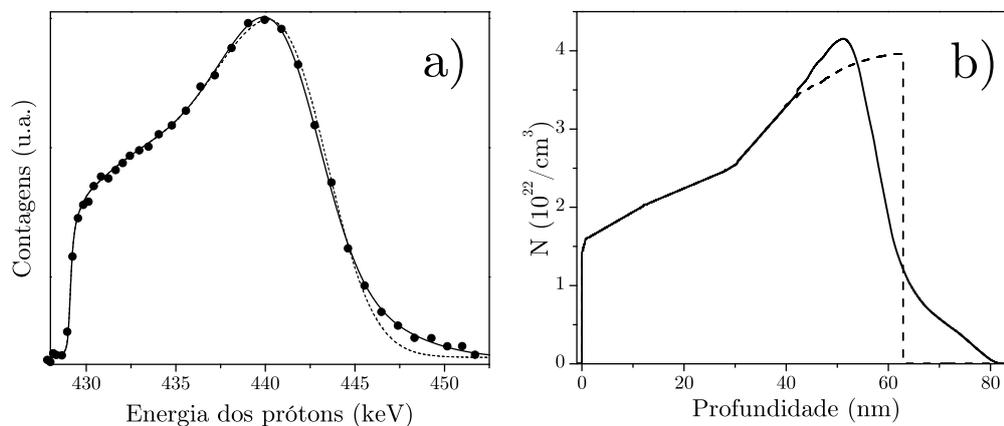


Figura 4.9: a) Curva de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ da amostra HfSiON/Si tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 480 s (pontos) e as simulações supondo os dois perfis de concentração de N mostrados em b). Claramente, a simulação supondo um perfil abrupto (linha tracejada) não corresponde à curva de excitação experimental.

deterioração da resolução em profundidade na análise da região próxima à interface. Para isso simulamos uma das curvas de excitação que indicava difusão de N para o substrato ($^{18}\text{O}_2$ 480 s) com um perfil com interface abrupta. O resultado pode ser visto na Figura 4.9, evidenciando que um melhor ajuste aos dados experimentais é somente obtido quando consideramos o efeito da difusão. Já a simulação da curva de excitação obtida da amostra como depositada pode ser ajustada supondo-se uma interface abrupta com o substrato, como mostra a figura 4.8. Esses resultados indicam que, apesar da diminuição na resolução em profundidade da técnica conforme camadas mais profundas são analisadas, nesse caso é ainda possível diferenciar os dois tipos de interface, confirmando a difusão de N para o substrato.

As curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ e os respectivos perfis de concentração de ^{18}O nas amostras após tratamento em $^{18}\text{O}_2$ durante tempos de 15 a 480 s podem ser vistos na Figura 4.10. Podemos ver que ^{18}O é incorporado preferencialmente na região próxima à superfície dos filmes. O aumento no tempo de tratamento leva não só a uma maior quantidade incorporada, mas também a

um maior alcance do ^{18}O incorporado. A região da interface dielétrico/Si só é atingida quando a frente propagante de ^{18}O atinge essa região, o que aconteceu para as amostras tratadas durante 480 s.

Comparando os perfis de concentração de ^{18}O com os de N, verifica-se que na mesma região onde ocorre perda de N, ocorre também uma incorporação equivalente de ^{18}O , corroborando a hipótese de troca de N por ^{18}O durante o tratamento térmico. De resultados anteriores publicados na literatura [41, 55], sabemos que um dos papéis do N é inibir a difusão de oxigênio no filme, o que é claramente observado nos perfis de ^{18}O . Com relação à migração de N para o substrato durante alguns tratamentos térmicos isso pode levar à formação de compostos do tipo SiN_x e SiO_xN_y , como já foi observado em tratamentos térmicos de Si e SiO_2/Si em atmosferas de NO [41, 56] e em tratamentos térmicos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ em atmosfera de O_2 [41, 55].

Comparando agora esse resultado com os perfis de ^{18}O incorporado nos filmes de HfSiO sobre Si, vemos que o comportamento é diferente: no caso de HfSiON/Si a etapa limitante para incorporação de O é a difusão (uma vez que o oxigênio tem tempo suficiente para reagir na região próxima à superfície antes que consiga atingir a região da interface), o que está diretamente relacionado com a presença de N no filme.

As amostras que foram submetidas a pré-tratamento em N_2 não apresentaram diferenças significativas na incorporação de ^{18}O e nos perfis de N, diferentemente do que foi observado anteriormente em filmes de Gd_2O_3 , ZrSiO, HfO₂ e HfSiO depositados sobre Si [14–16, 52], onde o pré-tratamento em atmosfera inerte diminuiu os efeitos de tratamentos térmicos subsequentes. O fato deste efeito não ter sido observado nestes filmes pode ser atribuído tanto a diferenças do material quanto ao método de deposição ou mesmo na diferenças de espessura das amostras.

Para verificar se a difusão e perda de N nestes filmes ocorre exclusivamente

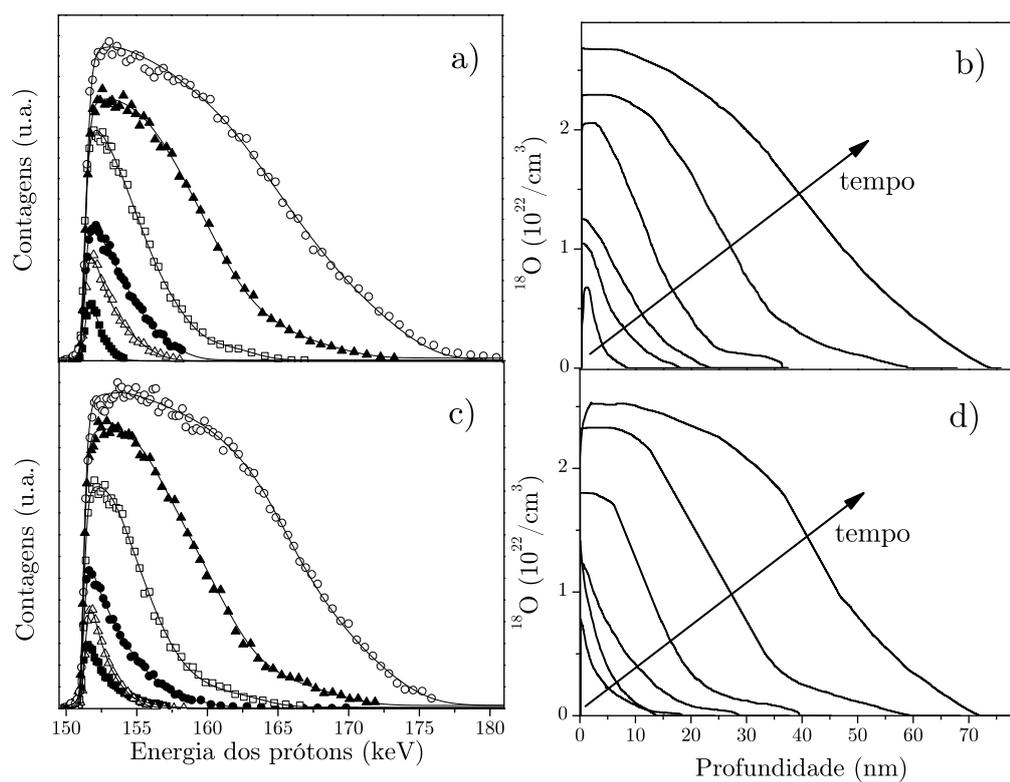


Figura 4.10: Curvas de excitação das amostras HfSiON/Si obtidas utilizando a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ao redor de $E_R=151$ keV. a) Amostras como depositada submetidas a tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ por 15 (quadrados cheios), 30 (triângulos vazados), 60 (círculos cheios), 120 (quadrados vazios), 240 (triângulos cheios) e 480 s (círculos vazios). As linhas cheias correspondem à simulação obtida considerando os perfis mostrados em b). c) Amostras depositadas, tratadas em N_2 após deposição e submetidas aos mesmos tratamentos descritos em a) (mesma simbologia). Os perfis considerados nas simulações são mostrados em d).

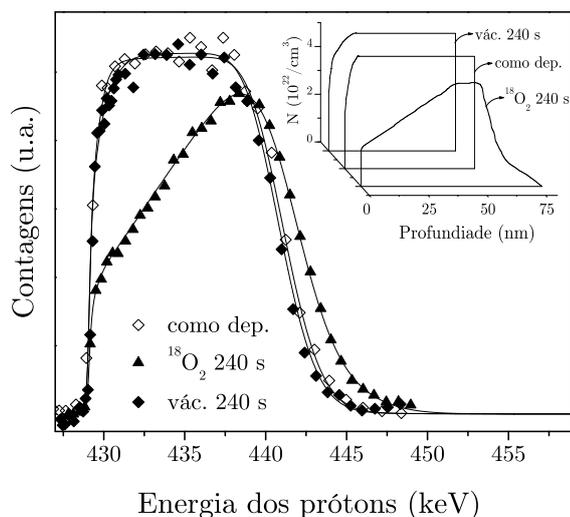


Figura 4.11: Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nas amostras de HfSiON/Si como depositada, tratadas durante 240 s em vácuo ou em $^{18}\text{O}_2$. No detalhe os perfis de concentração correspondentes.

na presença de oxigênio, algumas amostras foram tratadas termicamente somente em vácuo durante 240 s ou em $^{18}\text{O}_2$ durante 120 s (240 s) e em seguida em vácuo durante 120 s (240 s). A Figura 4.11 compara os perfis de N nas amostras como depositada, tratada em vácuo por 240 s e na tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 240 s. Podemos ver que perda e difusão de N está fortemente ligada à presença de oxigênio durante o tratamento térmico. Na Figura 4.12 podemos comparar os perfis de ^{18}O nas amostras tratadas apenas em $^{18}\text{O}_2$ com aquelas tratadas em $^{18}\text{O}_2 +$ vácuo. Nota-se que há uma perda de ^{18}O na região próxima a superfície durante o tratamento térmico em vácuo, acompanhada de um aumento na concentração de N, enquanto na região próxima da interface há uma diminuição na concentração de N.

O tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ possivelmente promove reações do tipo Si-N + $^{18}\text{O}_2 \rightarrow \text{Si-}^{18}\text{O} + \text{N-}^{18}\text{O}$ [41], fixando ^{18}O no lugar de N e criando N^{18}O ou outra espécie nitrogenosa que difunde. A maior parte do N é perdido através da superfície do filme, enquanto uma pequena parte é incorporada na região da interface. Para os tempos mais longos de tratamento, a presença de N e O na interface pode ter levado à formação de compostos envolvendo Si, O e N junto ao

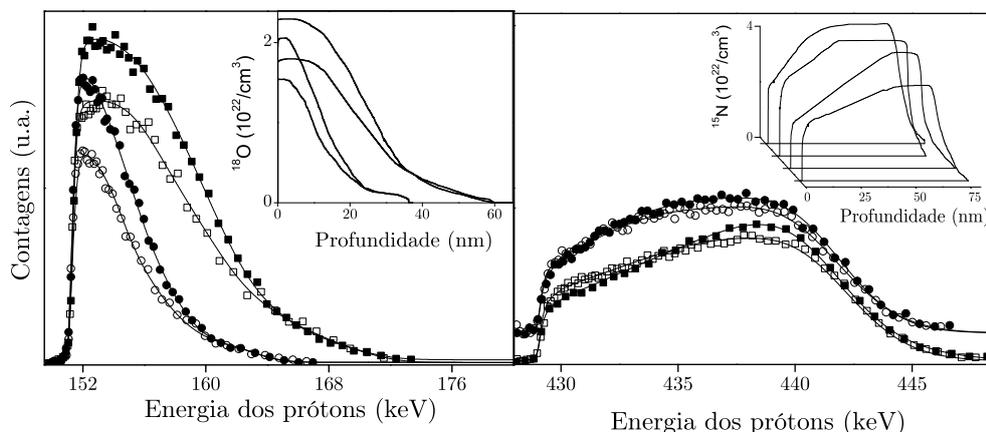


Figura 4.12: Curvas de excitação (pontos) e simulação (linhas) nas amostras de HfSiON/Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ durante 120 s (círculo cheio), $^{18}\text{O}_2$ 120 s + vácuo 120 s (círculo vazado), $^{18}\text{O}_2$ 240 s (quadrado cheio) e $^{18}\text{O}_2$ 240 s + vácuo 240 s (quadrado vazado) a partir das reações nucleares a) $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em torno de 151 keV e b) $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno de 429 keV. Nos detalhes estão os respectivos perfis de concentração de ^{18}O e N. As curvas de excitação de ^{15}N estão deslocadas no eixo vertical para melhor visualização.

substrato. O tratamento térmico em vácuo, nas amostras previamente tratadas em $^{18}\text{O}_2$, promove a perda de ^{18}O da região próxima a superfície possivelmente por um processo inverso ao que ocorre durante a perda de N. Nesse caso, N proveniente da região da interface reage com o oxigênio promovendo um aumento na concentração de N e perda de ^{18}O próximo à superfície. A estabilidade no perfil de N na amostra tratada somente em vácuo (Fig. 4.11), mostra que a difusão de N é inibida pela ausência de O no filme. O fato de que o perfil de N na amostra tratada somente em vácuo ser estável, bem como a homogeneização do perfil de N da amostra previamente tratada em $^{18}\text{O}_2$ podem ser explicados se imaginarmos que o nitrogênio difunde em ambos os casos, havendo uma barreira a difusão das espécies nitrogenosas na superfície e na interface dos filmes. Portanto, o perfil de N da amostra previamente tratada em $^{18}\text{O}_2$ tende a homogeneizar-se por difusão de N durante o tratamento em vácuo, enquanto que para a amostra tratada em vácuo somente o perfil de N apenas se mantém homogêneo.

Conclusões parciais

Verificamos que a incorporação de O da fase gasosa tanto em filmes de HfSiO/Si quanto em estruturas HfSiON/Si é linear com o tempo de tratamento térmico dentro da faixa de tempo e nas condições de temperatura e pressão utilizadas nesse trabalho.

Nos filmes de HfSiO sobre Si a incorporação de ^{18}O acontece através da troca isotópica entre ^{18}O da fase gasosa e O originalmente no filme. A difusão de oxigênio é suficientemente rápida para que ele seja incorporado ao longo de todo o filme de forma homogênea, mesmo para os tempos mais curtos de tratamento. A incorporação de ^{18}O na interface pode levar à formação de uma camada interfacial de SiO_x o que degradaria a capacitância total do MOS-C. Um pré-tratamento térmico em N_2 após a deposição não altera significativamente as quantidades de ^{18}O incorporadas nos filmes, embora aparentemente ocorra uma diminuição na incorporação de ^{18}O na região próxima a superfície, possivelmente pela redução da densidade de defeitos na superfície durante o tratamento térmico em N_2 .

Nas estruturas HfSiON/Si, a incorporação de ^{18}O acontece através da troca entre ^{18}O da fase gasosa e N existente previamente no filme. A difusão é a etapa limitante no processo de incorporação, de modo que os perfis aparecem como uma frente propagante de ^{18}O em direção à interface. Ao mesmo tempo, os perfis de N indicam perda de N nas regiões onde ^{18}O é incorporado. Após os tratamentos mais longos, o oxigênio da fase gasosa atinge a região da interface e N também difunde em direção ao substrato, o que pode levar a formação de compostos envolvendo Si, O e N na interface. Esse efeito poderá limitar as condições de tratamento térmico que esses filmes deverão ser submetidos durante o processo de fabricação dos dispositivos MOSFETs a fim de não prejudicar a mobilidade dos portadores de carga na região do canal do transistor.

Um pré-tratamento em N_2 após a deposição não altera significativamente as quantidades de ^{18}O incorporadas nem mesmo a quantidade de N perdidas nos filmes de HfSiON. A perda de N está fortemente relacionada à presença de

oxigênio no ambiente de tratamento, uma vez que tratamentos em vácuo não alteram a quantidade de N nos filmes. Essas observações estão de acordo com a idéia que um dos papéis do N nos filmes é evitar a difusão de O, já verificada para o caso do sistema SiO₂/Si [41]. Se um tratamento térmico em vácuo é realizado, o processo inverso parece ocorrer, ou seja, ¹⁸O é perdido da região próxima à superfície enquanto a quantidade de N nesta região aumenta devido ao gradiente de concentração de N resultante do tratamento em ¹⁸O₂ anterior.

4.2 Estabilidade Térmica de HfSiON/Si Ultrafinos

Para que qualquer dielétrico alternativo possa ser utilizado na fabricação de dispositivos MOSFET é necessário que se obtenha uma caracterização completa da interface dielétrico/c-Si, pois logo abaixo dela é formado o canal do transistor. É nele que efetivamente há o transporte de carga entre a fonte e o dreno. A interface entre o SiO₂ crescido termicamente e o Si possui excelentes características elétricas e estruturais que dificilmente serão obtidas em outra interface dielétrico/c-Si [4, 8]. Características estas como a baixa densidade de estados de interface, pequena rugosidade e baixa densidade de carga fixa no óxido. Esses são alguns dos requisitos fundamentais para que uma mobilidade aceitável dos portadores de carga na região do canal seja obtida [4, 8].

O crescimento de uma camada intermediária de SiO₂ entre o dielétrico alternativo e o substrato de Si seria uma maneira de manter as qualidades da interface SiO₂/Si. Entretanto, a existência dessa camada intermediária com menor constante dielétrica provocará a redução da capacitância total do sistema devido a associação em série de dois dielétricos. Muitos candidatos a óxido de porta já estudados (alternativos ao SiO₂), tais como ZrO₂, HfO₂, Gd₂O₃, Ta₂O₅ e seus silicatos, quando tratados termicamente em atmosfera de O₂ mostraram a formação de uma espessa camada interfacial de SiO_x e em alguns casos, até mesmo

migração de Si do substrato [4, 11, 12, 14, 16, 52]. A introdução de N nestes materiais, como visto anteriormente, pode inibir a formação desta camada interfacial, pois o N age como uma barreira à difusão tanto de oxigênio, quanto de outras espécies como o Si do substrato e os dopantes de porta [16–19] tornando o HfSiON um ótimo candidato à dielétrico de porta.

Filmes ultrafinos de HfSiON/Si(100) foram preparados com espessura de aproximadamente 2,5 nm (obtida por elipsometria) como descrito na Seção 2.1 para o estudo da estabilidade térmica. Nesses filmes, a interface é acessível a técnica de XPS. Outra vantagem no estudo destes filmes é que aproximadamente é essa a espessura de interesse para os filmes dielétricos alternativos. Algumas destas amostras foram submetidas a RTA a 1000°C em $^{18}\text{O}_2$ ou em vácuo durante 15 s nas condições descritas na Seção 2.2. Os ambientes químicos dos elementos presentes na interface HfSiON/Si(100) foram investigados com a técnica de XPS, enquanto RBS e NRA foram utilizadas para obter as quantidades totais normalizadas de Hf, O e N. Além disso, a composição da camada mais externa das amostras, podendo evidenciar a troca de N por ^{18}O durante tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ e/ou a possível migração de Si proveniente do substrato, foi investigada com a técnica de LEIS.

Caracterização do filme como depositado

As quantidades totais normalizadas de Hf, O e N foram obtidas com a técnica de RBS canalizado utilizando um feixe de He^+ de 1 MeV. Como estes filmes são mais finos que os estudados anteriormente, a energia do feixe foi reduzida, pois assim obtemos um aumento na seção de choque de espalhamento sem perder qualidade na canalização do feixe. O eixo de canalização escolhido foi o Si<100>, o ângulo de detecção em relação ao feixe foi de 110° (ver Fig. 3.10) e foi utilizado um padrão de $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$ contendo $26,5 \times 10^{15}$ $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$. O resultado obtido pode ser visto na Figura 4.13. Podemos ver a superposição dos sinais relativos a Si no filme e Si na interface com o substrato (ver Seção 3.1.1) e novamente um

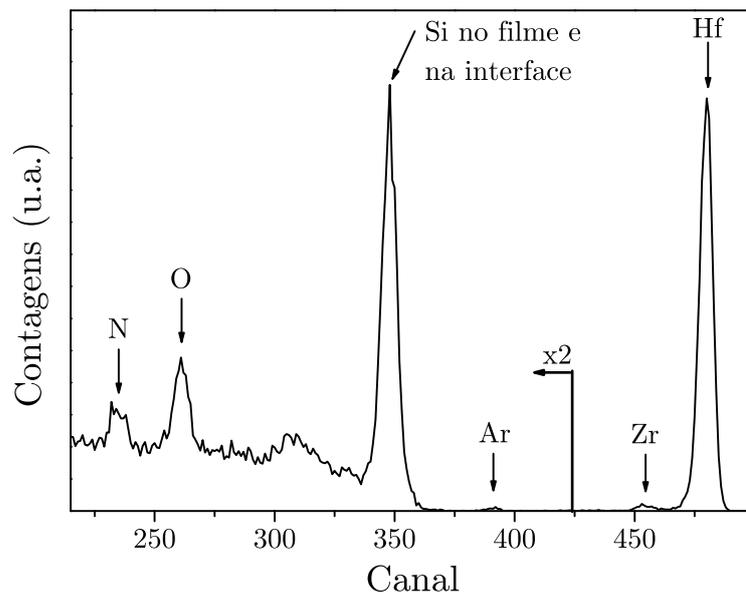


Figura 4.13: Espectro de RBS canalizado do filme de HfSiON ($\sim 2,5$ nm de espessura) depositado sobre Si(100). As setas indicam a posição em energia correspondentes a cada um dos elementos presentes no filme.

sinais relativos à Zr e Ar, correspondentes à contaminação de Zr no Hf do alvo de HfSi e ao gás reativo usados na deposição. As quantidades totais normalizadas determinadas são de $1,5 \times 10^{15}$ Hf/cm², 13×10^{15} N/cm² e $6,3 \times 10^{15}$ O/cm².

As quantidades totais normalizadas de O e N também foram obtidas com a técnica de NRA. Os padrões utilizados foram filmes de Si¹⁶O₂/Si contendo $34,8 \times 10^{15}$ ¹⁶O/cm² e Si₃N₄/Si contendo $26,5 \times 10^{15}$ ¹⁵N/cm². As quantidades totais normalizadas de O e N, obtidas em unidades de 10¹⁵/cm², são respectivamente de 12 e 5,6. Diferentemente dos filmes de HfSiON/Si estudados na primeira etapa deste trabalho, a quantidade total normalizada de O no filme como depositado é comparável a dos outros elementos presentes no filme.

Efeito dos tratamentos térmicos na superfície e na interface dos filmes

A composição da monocamada mais externa das amostras foi analisada a partir de LEIS utilizando um feixe He⁺ com 1 keV e com o analisador de energia ajustado no modo FRR. A pressão de He no interior da câmara de análise durante

as medidas era de 5×10^{-8} mbar. A geometria de análise está indicada na Figura 3.14 e a pressão de base na câmara era de 5×10^{-10} mbar. O resultado obtido pode ser visto na Figura 4.14 para as amostras como depositada e tratada termicamente em $^{18}\text{O}_2$.

A ausência do sinal de N no espectro da amostra como depositada pode se devido à troca de N por O na superfície desse filme durante exposição da amostra ao ar, como anteriormente observado em diferentes filmes de nitretos como Si_3N_4 , HfN e HfSiN [19, 41, 57]. É possível também que o N não seja estável na camada mais externa desses filmes. Esse efeito já foi observado no crescimento térmico de filmes de Si_3N_4 e SiO_xN_y crescidos termicamente em condições de UHV [58].

Na amostra tratada em $^{18}\text{O}_2$ a diminuição do sinal do ^{16}O , aliada ao surgimento do sinal correspondente a ^{18}O , indica a troca de ^{16}O por ^{18}O durante o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. Ao contrário do que foi observado em estruturas de $\text{ZrSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ e $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$, esse espectro não indica a migração de Si do substrato para a superfície durante o tratamento térmico [11–13]. A eventual migração de Si para o filmes dielétricos poderia alterar as características dos mesmos durante o processo de fabricação dos dispositivos MOSFETs, dificultando o emprego deste material como dielétrico de porta [4, 16].

O ambiente químico do Si, N e Hf em cada uma das amostras foi analisado por XPS em 2 diferentes modos: *i*) ângulo de detecção dos fotoelétrons em relação à normal da amostra igual a 45° ($\theta = 45^\circ$), que chamaremos de modo sensível à região da interface, e *ii*) $\theta = 60^\circ$, que chamaremos de modo sensível à superfície (ver Fig. 3.17.b). Os raios-X foram gerados a partir de uma fonte de Mg, tendo energia de 1253,6 eV. A energia de passagem dos fotoelétrons pelo analisador eletrostático foi mantida constante e igual a 15 eV. O porta-amostras possuía uma folha de Au, que foi utilizada no ajuste da escala em energia dos fotoelétrons à energia de ligação dos fotoelétrons provenientes do nível $4f_{7/2}$ do Au (usaremos, a partir de agora, a notação simplificada Au $4f_{7/2}$), que tem energia de ligação

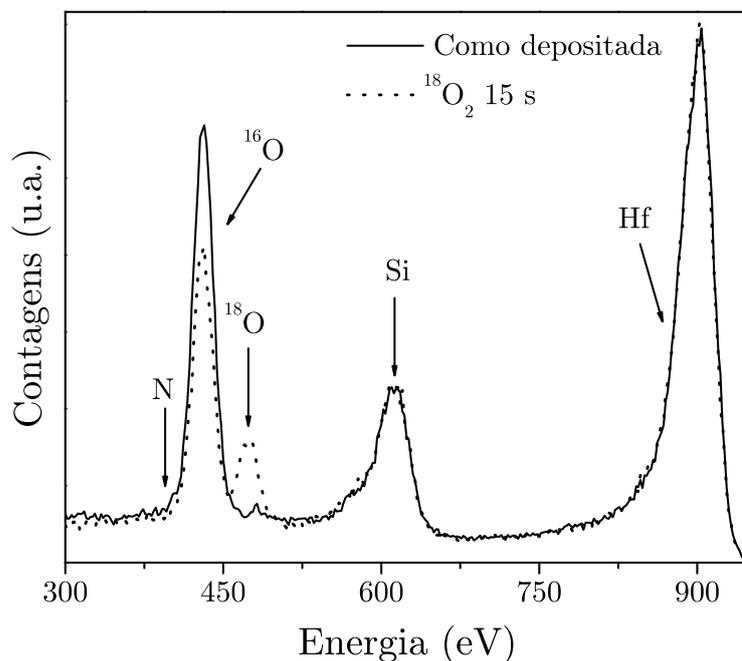


Figura 4.14: Espectros de LEIS dos filmes finos ($\sim 2,5$ nm) de HfSiON depositados sobre Si com e sem o tratamento em $^{18}\text{O}_2$ durante 15 s. As setas indicam os sinais provenientes de cada elemento.

de 83,8 eV. A posição em energia do C 1s foi utilizada para verificar se havia carregamento das amostras durante a medida (como descrito na Seção 3.2), o que não foi observado. Os sinais correspondentes ao Si 2p, N 1s e Hf 4f nos espectros de XPS foram ajustados com componentes de largura fixa sobrepostas a um fundo do tipo Shirley [59]. A posição em energia de cada componente, correspondentes a diferentes ambientes químicos, foi comparada com resultados publicados na literatura. A área sobre cada região foi normalizada, de forma que somente a razão entre as componentes guarda sentido físico.

As regiões dos espectros dos fotoelétrons do Si 2p nas amostras como depositadas e tratadas termicamente em vácuo e $^{18}\text{O}_2$ foram ajustadas com três componentes (indicando Si em 3 ambientes químicos diferentes), cada uma delas composta por um dubleto correspondente a Si $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ (desdobramento spin-orbita), cuja razão de intensidade é de 0,5 e separação em energia de 0,6 eV. A partir de agora, quando nos referirmos a posição em energia de uma componente

do Si $2p$, estaremos nos referindo a energia do nível $2p_{3/2}$ do Si. A primeira componente corresponde a Si no substrato e está centrada em 99,3 eV [60], com FWHM de 1,0 eV (identificada como Si-Si). A resolução em energia obtida ($\sim 0,9$ eV) não permite que os diferentes estados químicos do Si correspondente a Si ligado com um número variável de N e O sejam distinguidos nos espectros de XPS. Mesmo assim, é possível atribuir aos espectros duas componentes relativas a Si ligado a um número variado de O e N, uma delas mais rica em ligações com O (N-Si-O+), e a outra mais rica em ligações com N (+N-Si-O). Sabe-se que em filmes de SiO_xN_y a maior concentração de O (ou seja, mais ligações do tipo Si-O) aumenta o valor da energia de ligação do Si $2p$ [61, 62]. Durante os ajustes dos espectros do Si $2p$ as posições em energias dessas componentes foram fixas em 102,9 (N-Si-O+) e 102,5 eV (+N-Si-O), ambas com FWHM de 1,9 eV.

Os espectros obtidos detectando-se os fotoelétrons com $\theta = 45^\circ$ podem ser vistos na Figura 4.15. Vemos que o ambiente químico do Si se mantém inalterado após o tratamento térmico em vácuo, apresentando apenas as componentes Si-Si e +N-Si-O. Após o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ vemos ainda duas componentes, mas agora Si-Si e N-Si-O+, ao invés de +N-Si-O. Isso se deve a incorporação de oxigênio pelo filme, levando o Si para um estado mais oxidado. Esse resultado está de acordo como a troca entre N e O observada nos filmes de silicato de nitrogênio háfnio espessos estudados na primeira etapa deste trabalho. O deslocamento desta componente também poderia ser resultado da oxidação do substrato na eventual formação de uma camada interfacial de SiO_x . Essa hipótese é descartada nesse caso, pois a razão entre as intensidades das componentes provenientes do filme (102,9 e 102,5 eV) e do substrato (99,3 eV) se mantém aproximadamente a mesma após o tratamento térmico. A criação de uma camada interfacial levaria ao aumento da espessura total do filme, atenuando o sinal proveniente do substrato.

A Figura 4.16 mostra a contribuição de cada componente na região do Si $2p$ nos espectros dos fotoelétrons detectados com $\theta = 60^\circ$. No caso das amostras

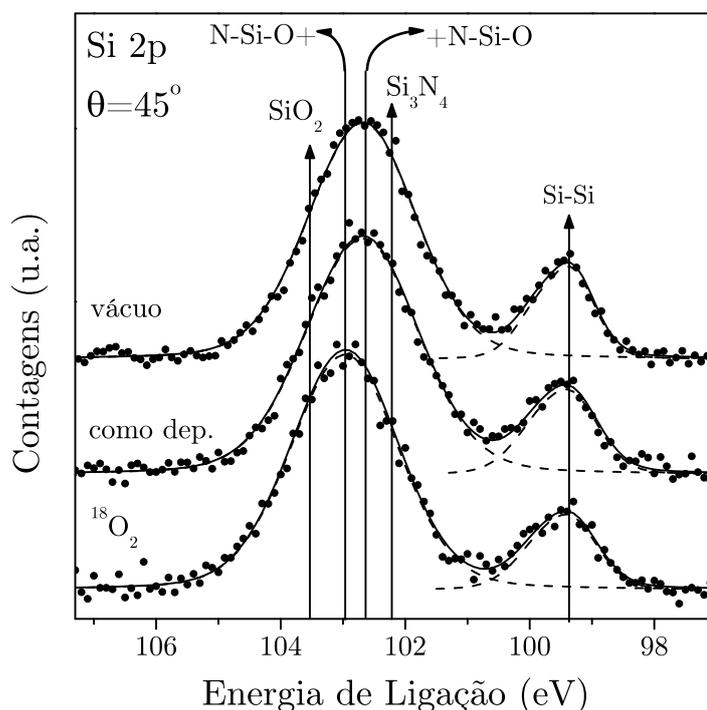


Figura 4.15: Região do Si 2p nos espectros de fotoelétrons detectados com $\theta = 45^\circ$ das amostras como depositada, tratada termicamente em vácuo durante 15 s e tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 15 s, conforme indicado. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes das componentes e a linha cheia corresponde a soma das componentes. As posições do sinal do Si 2p em SiO_2 e Si_3N_4 estão indicadas junto com as posições das componentes para melhor visualização. Foi subtraído um fundo do tipo Shirley de cada espectro.

como depositada e tratada termicamente em vácuo os espectros são muito parecidos, uma vez que a razão entre as intensidades é aproximadamente a mesma nas duas amostras. Além disso, a componente com maior energia de ligação (N-Si-O+) contribuiu significativamente nos espectros obtidos com $\theta = 60^\circ$, enquanto nos obtidos com $\theta = 45^\circ$ essa componente não havia contribuído para o espectro. Isso indica que o Si, na região próxima à superfície das amostras como depositada e tratada termicamente em vácuo, encontra-se num estado mais oxidado (mais ligações com O) que o Si na região próxima à interface. Na amostra tratada em $^{18}\text{O}_2$, novamente observamos somente as componentes Si-Si e N-Si-O+, assim como para $\theta = 45^\circ$. Isso mostra que durante o tratamento térmico deve ter havido incorporação de ^{18}O ao longo de todo o filme. Isso já era esperado, pois com

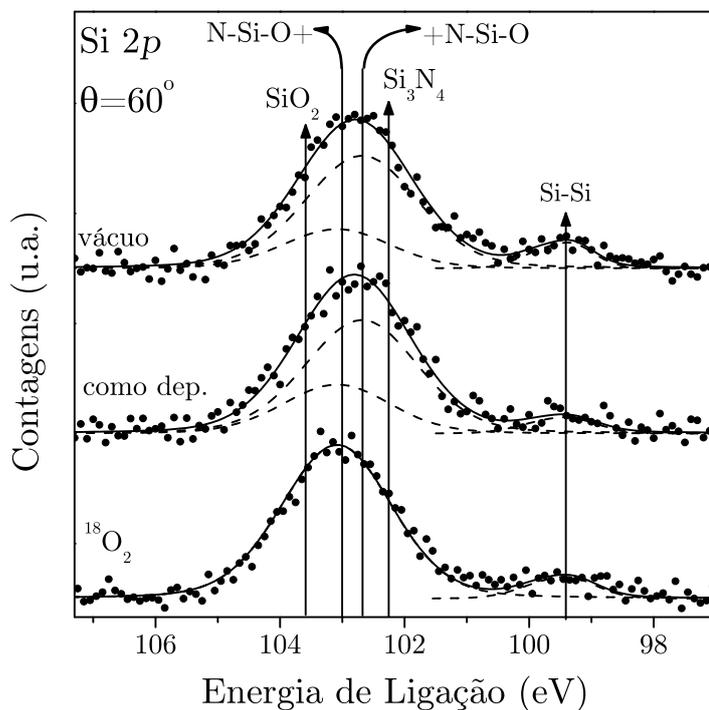


Figura 4.16: Região do Si 2p nos espectros de XPS detectados com $\theta = 60^\circ$ das amostras como depositada, tratada termicamente em vácuo durante 15 s e tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 15 s, conforme indicado. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes das componentes e a linha cheia corresponde a soma das componentes. As posições do sinal do Si 2p em SiO₂ e Si₃N₄ estão indicadas indicadas junto com as posições das componentes para melhor visualização. Foi subtraído um fundo do tipo Shirley de cada espectro.

base nos resultados do estudo anterior, um tratamento térmico durante 15 s em 10 mbar de $^{18}\text{O}_2$ a 1000°C é suficiente para incorporar ^{18}O ao longo de todo um filme de 2,5 nm de espessura, mesmo em filmes ricos em N como os utilizados naquele estudo.

A região do N 1s dos espectros de fotoelétrons foi ajustada com apenas duas componentes. A primeira delas, centrada em 397,7 eV e com FWHM de 2,0 eV, corresponde a ligações do tipo N-Si₃. A segunda componente, centrada em 399,6 eV e com FWHM de 2,6 eV, corresponde a ligações do tipo O-N-Si₂ [47, 63]. A grande largura destas componentes é devida às pequenas diferenças nas distâncias e direções dos átomos vizinhos e a diferentes segundos vizinhos [47]. A ausência de componentes com energia de ligação em torno de 396,0 eV indica que não há ligações do tipo N-Hf nesses filmes [63].

Os resultados obtidos para as amostras como depositada, tratada em vácuo e tratada $^{18}\text{O}_2$ com $\theta = 45^\circ$ e $\theta = 60^\circ$ podem ser vistos nas Figuras 4.17.a e 4.17.b, respectivamente. O aumento na intensidade da componente centrada em 399,7 eV (O-N-Si₂) no espectro da amostra como depositada obtido com $\theta = 60^\circ$, em relação ao obtido com $\theta = 45^\circ$, mostra que esse ambiente químico está presente principalmente na região próxima a superfície. Na amostra tratada termicamente em vácuo esse ambiente também aparece de forma mais pronunciada na região próxima a superfície, apesar da componente apresentar menor intensidade. A diminuição na intensidade da componente relacionada a ligações do tipo O-N-Si₂ durante o tratamento térmico em vácuo mostra que esse ambiente químico não é estável quando submetido a alta temperatura (1000°C). O tratamento em $^{18}\text{O}_2$ também leva à diminuição da intensidade desta componente, principalmente no espectro obtido com $\theta = 60^\circ$.

Como observado anteriormente, o ^{18}O deve ter alcançado a interface destes filmes durante o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. Assim, a troca de N por ^{18}O (em paralelo com a troca ^{16}O por ^{18}O) deve ter ocorrido ao longo de todo o

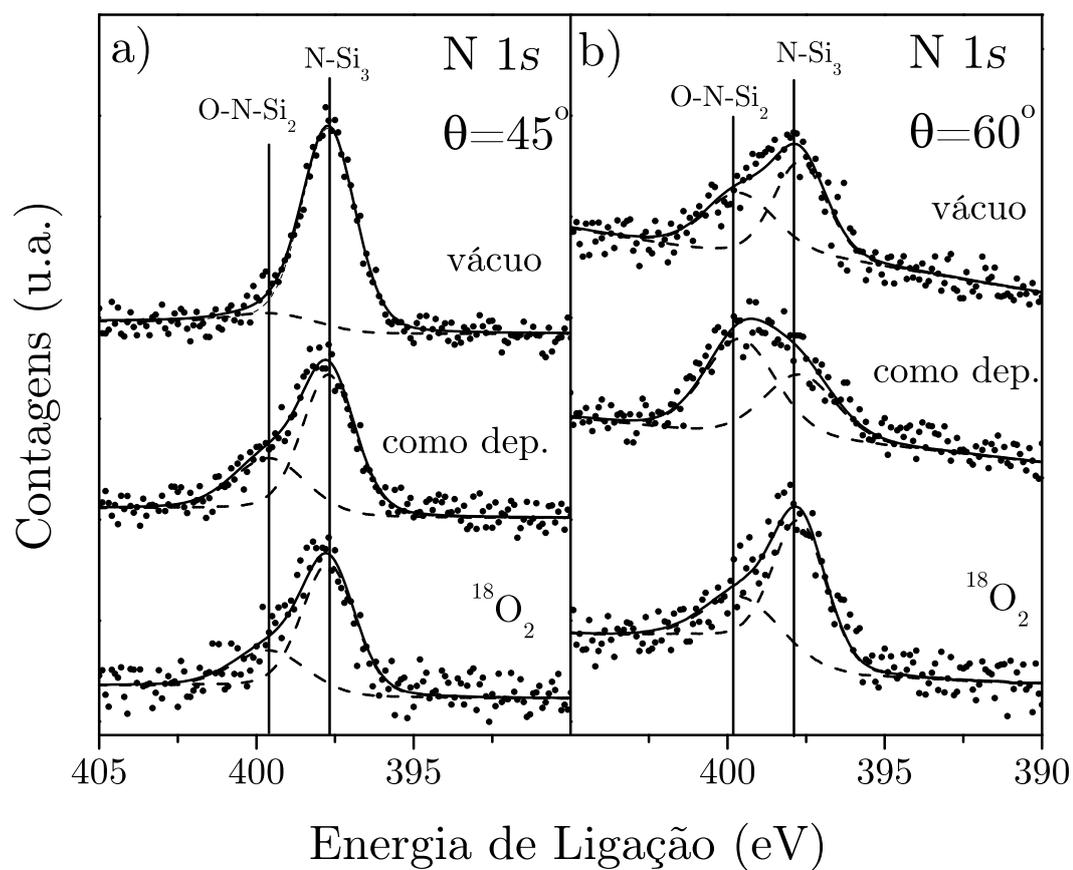


Figura 4.17: Região do N 1s nos espectros de XPS detectados com a) $\theta = 45^\circ$ e b) $\theta = 60^\circ$ das amostras como depositada, tratada termicamente em vácuo durante 15 s e tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 15 s, conforme indicado. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes das componentes e a linha cheia corresponde a soma das componentes.

filme. Essa troca pode ocorrer através da criação de ligações do tipo O-N-Si₂, que por não serem estáveis a alta temperatura, são continuamente destruídas ao longo do tratamento com eventual perda de N. Desta forma é possível obter uma distribuição aproximadamente uniforme desta componente (mesma razão de intensidade das componentes nos dois ângulos de detecção), como foi observado.

Se durante o tratamento térmico em ¹⁸O₂ houvesse apenas perda da componente O-N-Si₂ proporcional a sua concentração, a contribuição desta componente deveria ser menor no espectro obtido com $\theta=60^\circ$ comparado com o obtido com $\theta=45^\circ$, a exemplo dos espectros das amostras como depositada e tratada em vácuo.

A região do espectro dos fotoelétrons provenientes do Hf 4*f* das amostras como depositada e tratada termicamente pode ser vista na Figura 4.18. Nesse caso o desdobramento spin-órbita do nível 4*f* em 4*f*_{5/2} e 4*f*_{7/2} é facilmente observado, com separação em energia de 1,6 eV e razão de 3/4 nas intensidades [46]. Como no caso do Si, sempre que nos referirmos a energia de uma componente da região do Hf 4*f* estaremos nos referindo a energia do nível 4*f*_{7/2}. Ligações Hf-Si e Hf-Hf não foram observadas na amostra como depositada nem tratadas termicamente. Essas ligações contribuiriam com uma componente com energia de ligação menor que 14,5 eV. Esse resultado é importante se lembramos que ligações deste tipo não são desejadas, pois são características de materiais condutores (HfSi e Hf metálico) enquanto para o uso como dielétrico de porta é necessário que o material seja isolante [57, 64].

Os espectros dos fotoelétrons na região do Hf 4*f* podem ser ajustados com apenas uma componente com energia de ligação de $17,9 \pm 0,1$ eV e com FWHM de $1,5 \pm 0,1$ eV. Essa energia de ligação está associada a ligações Hf-O [60, 64]. Podemos ver que tanto em $\theta = 45^\circ$ quanto em $\theta = 60^\circ$ essa região do espectro não se altera significativamente nas amostras tratadas termicamente quando comparadas com a amostra como depositada, indicando que o ambiente

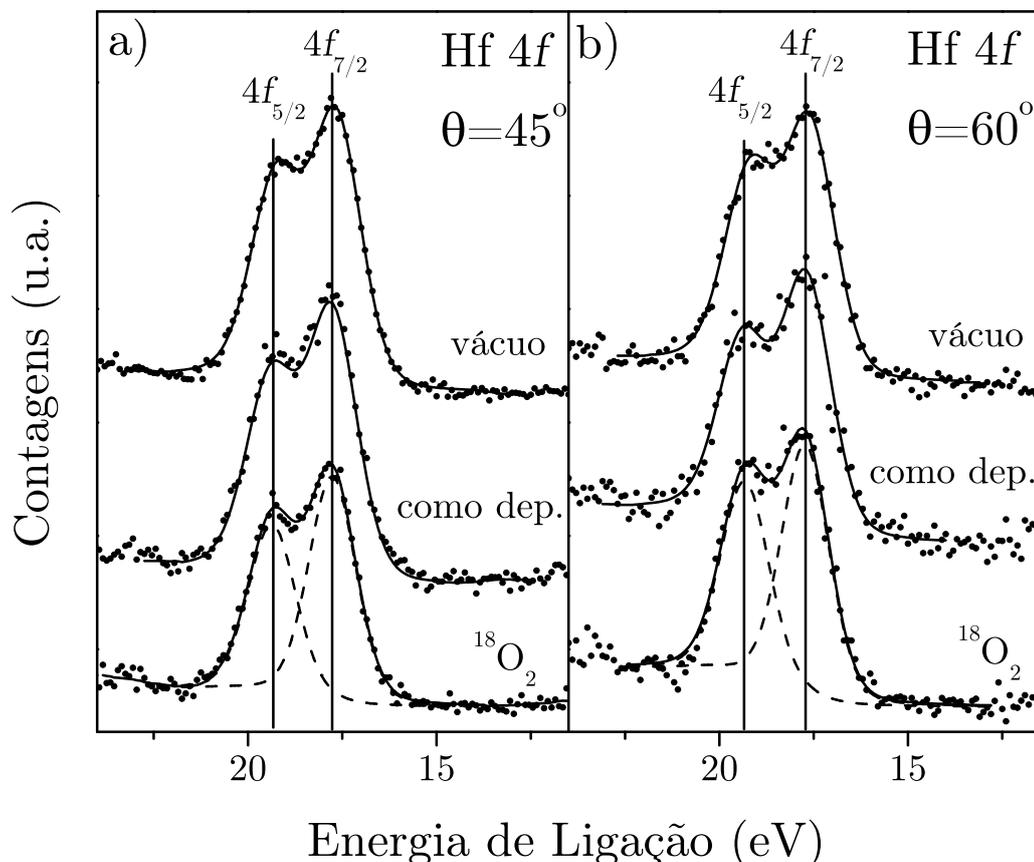


Figura 4.18: Região do Hf 4f nos espectros de XPS detectados com a) $\theta = 45^\circ$ e b) $\theta = 60^\circ$ das amostras como depositada, tratada termicamente em vácuo durante 15 s e tratada em $^{18}\text{O}_2$ por 15 s, conforme indicado. As linhas tracejadas correspondem aos níveis $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ do Hf.

químico do Hf   estável aos tratamentos térmicos realizados.

Conclusões Parciais

A presença de N em filmes de HfSiON apresenta um papel importante no controle das características do material frente ao crescimento de uma camada interfacial. Estudos anteriores mostraram que o tratamento térmico em O_2 de filmes de HfSiO/Si, também depositados por *sputtering* reativo e com aproximadamente $\sim 3,0$ nm de espessura, leva a forma o de uma camada interfacial de SiO_x . Esses resultados foram obtidos comparando-se as intensidades da componente do Si 2p, correspondente ao substrato, na amostra como depositada e tratada termicamente em O_2 [65].

Apesar da presença de N nestes filmes ter sido confirmada pelas análises de RBS, NRA e XPS sua presença na monocamada mais externa da amostra não foi observada. Talvez a exposição desses filmes ao ar leve à perda de N através de troca com O do ambiente na superfície, ou o N se encontra apenas em camadas abaixo a superfície. Isto está de acordo com os espectros de XPS das regiões do Si $2p$, que indicaram uma menor concentração de N próximo a superfície. Além disso, diferentemente do que foi observado em filmes de $ZrSi_xO_y/Si$ e $ZrAl_xO_y/Si$, não foi possível observar migração de Si até a superfície do filme [11–13], o que é uma vantagem em relação a esses outros materiais.

O estudo da região do N $1s$ dos espectros de XPS mostrou que o N se encontra em dois diferentes estados químicos no filme, um deles associado a ligações N-Si₃, e outro associado a ligações O-N-Si₂. Essa última ligação não é estável a alta temperatura, sendo possivelmente um estágio intermediário da troca N por O a altas temperaturas. Não foi possível observar ligações do tipo Hf-Si e Hf-N nesses filmes, e o ambiente químico do Hf se mostrou estável aos tratamentos térmicos.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta dissertação foi estudado o transporte atômico em filmes de HfSiO e HfSiON depositados sobre Si durante tratamentos térmicos em atmosferas inertes e contendo O₂. Os tratamentos térmicos realizados no nosso laboratório visaram submeter esses materiais a condições semelhantes com aquelas que esses materiais deverão ser submetidos nos seus eventuais empregos com dielétricos de porta em dispositivos do tipo MOSFETs.

O estudo da difusão e incorporação de oxigênio revelou que o processo de incorporação de O nesses materiais durante tratamento térmico se dá através da troca com O e/ou N previamente existente nestes filmes. Nos filmes de HfSiO/Si, a incorporação de oxigênio se dá através de dois processos. Um deles, limitado por reação, resulta na incorporação de O ao longo de todo o filme. O segundo processo, limitado por difusão, resulta na incorporação de O na região próxima à superfície. O pré-tratamento em atmosfera inerte (N₂) não altera a incorporação de O no volume do filme durante um posterior tratamento em atmosfera de O₂, mas inibe o processo de incorporação de oxigênio na região próxima à superfície. Em filmes mais finos que aqueles estudados nesse trabalho, onde não é possível fazer uma distinção clara entre a região próxima a superfície e o volume do filme, a inibição do segundo processo de incorporação pode se tornar importante na

quantidade total de O incorporada.

Nos filmes de HfSiON/Si a incorporação de oxigênio durante o tratamento térmico em O₂ é limitada por difusão, resultando na maior incorporação de O na região próxima à superfície. Essa região apresenta também perda de N, devido a troca de N por O da fase gasosa. A maior parte do N do filme é perdida através da superfície, e apenas uma pequena parte migra para o substrato formando SiO_xN_y. O tratamento térmico em vácuo não altera significativamente o perfil de N nesses filmes, apenas uma pequena difusão de N da região da interface em direção a superfície é observada nos filmes previamente tratados em O₂. O pré-tratamento em atmosfera inerte não tem efeito aparente na incorporação de O em um posterior tratamento em O₂.

A presença de N nesses materiais reduz a difusão de O, evitando o crescimento de uma camada interfacial de SiO₂ como foi observado no estudo da estabilidade térmica de filmes de HfSiO/Si [52]. Isso explica porque a presença de N evita o aumento da espessura equivalente ao SiO₂ (t_{eq}) durante processos térmicos em atmosfera contendo O₂ na fabricação de dispositivos MOSFET [19, 63]. Outra vantagem deste material em relação a outros materiais *high-κ* estudados anteriormente é que não foi observado migração de Si da interface para a superfície destes filmes.

A região do Hf 4*f* dos espectros de XPS mostra que não há ligações típicas de sólidos condutores (Hf-Hf e Hf-Si), nem de Hf-N. O ambiente químico do Hf permanece inalterado mesmo após o tratamento térmico em O₂. O tratamento térmico em vácuo não altera significativamente a região do Si 2*p*, enquanto após tratamento em O₂ é observado um deslocamento do sinal do Si 2*p* no filme em direção a mais ligações do tipo Si-O. A contribuição da componente correspondente a ligações O-N-Si₂ na região do N 1*s*, concentrada na região próxima a superfície, é reduzida após o tratamento térmico em vácuo, indicando que estas ligações não são estáveis a altas temperaturas nesse material. O tratamento térmico em O₂

cria ligações deste tipo ao longo de todo o filme, e possivelmente é um estágio intermediário na troca de N por O nesses filmes.

Antes do possível emprego de filmes de HfSiON sobre Si como dielétrico de porta, estudos sobre a estabilidade térmica destes materiais em contato com possíveis eletrodos de porta, no que diz respeito estabilidade desta nova interface, a difusão de dopantes, a formação de silicetos metálicos, e o alinhamento de bandas devem ser realizados. Além disso, o estudo da cristalização e características elétricas devem ser investigadas. Será preciso também controlar a difusão de N em direção ao substrato a fim de não inviabilizar a utilização desse material como dielétrico de porta devido a redução da mobilidade dos portadores de carga em direção a região do canal.

Referências

- [1] INTEL CORP. *Moore's law*. Disponível em: <<http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2003.
- [2] GUSEV, E. P. Ultrathin oxide films for advanced gate dielectrics applications: current progress and future challenges. In: PACCHIONI, G. (Ed.). *Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology*. Dordrecht: Kluwer, 2000. p. 557-579. (NATO science series II: Mathematics, physics and chemistry, v. 2).
- [3] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, Cleveland, v. 38, n. 8, p. 114–117, Apr. 1965.
- [4] 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.
- [5] MASSOUD, H. Z.; SHIELY, J. P.; SHANWARE, A. Self-consistent MOSFET tunneling simulations: trends in the gate and substrate currents and the drain current turnaround effect with oxide scaling. In: HUFF, H. R. et al (Eds.). *Ultrathin SiO₂ and high-*k* materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: Materials Research Society, 1999. p. 227–239 (Materials Research Society symposium proceedings, v. 567).
- [6] MULLER, D.; SORSCH, T.; MOCCIO, S.; BAUMANN, F.; EVANS-LUTTERODT, K.; TIMP, G. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, London, v. 399, n. 6738, p. 758–761, June 1999.
- [7] GUSEV, E. P.; LU, H. C.; GARFUNKEL, E. L.; GUSTAFSSON, T.; GREEN, M. L. Growth and characterization of ultrathin nitrided oxide films. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 43, n. 3, p. 265–268, May 1999.
- [8] 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.
- [9] INTERNATIONAL SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION. International technology roadmap for semiconductors. Disponível em: <<http://public.itrs.net>>. Acesso em: 20 nov. 2003.

- [10] ROBERTSON, J. Electronic structure and band offsets of high-dielectric-constant gate oxides. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 27, n. 3, p. 217–221, Mar. 2002.
- [11] 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*, Pennington, v. 148, n. 12, p. G695–G703, Dec. 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*, Melville, v. 78, n. 17, p. 2446–2448, Apr. 2001.
- [13] 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*, Melville, v. 79, n. 13, p. 1998–2000, Sept. 2001.
- [14] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEDGE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO_2 films annealed in O_2 . *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1669–1671, Aug. 2002.
- [15] 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. 70, n. 16, p. 2618–2620, Oct. 2001.
- [16] ALMEIDA, R. C. M. de; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high- κ dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 49, n. 1/3, p. 1–114, Feb. 2003.
- [17] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; EL-BOUANANI, M.; KIM, M. J.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; VISOKAY, M. R.; LI-FATOU, A.; BEVAN, M. J.; COLOMBO, L. Phosphorous and arsenic penetration studies through $HfSiO$ and $HfSiON$ films. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1609–1611, Aug. 2002.
- [18] VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; ROTONDARO, L. P.; COLOMBO, L.; SHANWARE, A. Application of $HfSiON$ as a gate dielectric material. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 80, n. 17, p. 3183–3185, Apr. 2002.
- [19] AKBAR, M. S.; GOPALAN, S.; CHO, H. J.; ONISHI, K.; CHOI, R.; NIEH, R.; KANG, C. S.; KIM, Y. H.; HAN, J.; KRISHNAN, S.; LEE, J. C. High-performance $TaN/HfSiON/Si$ metal-oxide-semiconductor structures prepared by NH_3 post-deposition anneal. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 82, n. 11, p. 1757–1759, Mar. 2003.

- [20] STUART, R. V. (Ed.). *Vacuum technology, thin films, and sputtering*. Orlando: Academic Press, 1983.
- [21] ANDERSON, G. S.; MAYER, W. M.; 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.
- [22] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [23] ZIEGLER, J. P.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985.
- [24] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P. *SRIM 2003*. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 23 jul. 2003.
- [25] GRANT, W. A. Methodos of surface analysis. In: WALL, J. M. (Ed.). *Rutherford backscattering spectrometry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. cap. 9, p. 299–337.
- [26] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. (Eds.). *Modern techniques of surface science*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
- [27] MacDONALD, J. R.; DAVIES, J. A.; JACKMAN, T. E. How well does ^4He backscattering from low- Z nuclei obey the Rutherford formula? *Journal of Applied Physics*, New York, v. 54, n. 4, p. 1800–1803, Apr. 1983.
- [28] KNOLL, G. L. *Radiation detection and measurement*. New York: John Wiley, 1989.
- [29] ROLFS, C. E.; RODNEY, W. S. *Cauldrons in the cosmos*. Chicago: University of Chicago Press, 1988.
- [30] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E.; L'HOIR, A. Multiple scattering induced resolution limits in grazing incidence resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 85, n. 1/4, p. 572–578, Mar. 1994.
- [31] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. (Eds.). *Materials analysis by ion channeling*. New York: Academic Press, 1982.
- [32] AMSEL, G.; HEITZ, C.; MENU, M. MeV ion beam techniques: an outline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 30–37, Jan. 1986.
- [33] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBRODK, P.; TRAUUVETTER, 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.

- [34] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, 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.
- [35] 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.
- [36] 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*, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 1–13, June 1982.
- [37] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 218, n. 1/3, p. 183–196, Dec. 1983.
- [38] VICKRIDGE, I. C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. *Current Applied Physics*, Amsterdam, v. 3, n. 1, p. 51–55, Feb. 2003.
- [39] AMSEL, G.; COHEN, C.; MAUREL, B. A new measurement of the 429 keV $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ resonance. Applications of the very narrow width found to ^{15}N and ^1H depth location. II. Applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 14, n. 2, p. 226–233, Feb. 1986.
- [40] SAWICKI, J. A.; DAVIES, J. A.; JACKMAN, T. E. Absolute calibration of the $^{15}\text{N}(d,\alpha\gamma)^{13}\text{C}$ and $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ reaction cross sections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 15, n. 1/6, p. 530–534, Apr. 1986.
- [41] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 36, n. 1/8, p. 1–166, Dec. 1999.
- [42] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam material analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [43] GANEM, J. J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. LU, G. N.; MOLLE, P. Deuteron beam analysis of rapid thermal nitridation of silicon and thin SiO_2 films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 64, n. 1/4, p. 778–783, Feb. 1992.
- [44] TAGLAUER, E. Low energy ion scattering and Rutherford backscattering. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). *Surface analysis: the principal techniques*. New York: John Wiley, 1997. p. 215–266.

- [45] 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.
- [46] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1979.
- [47] TAKAHASHI, M.; MIZOKURO, T.; NISHIOKA, Y.; KOBAYASHI, H. Experimental and theoretical studies on N 1s levels of silicon oxynitride films. *Surface Science*, Amsterdam, v. 518, n. 1/2, p. 72–80, Oct. 2002.
- [48] HÜFNER, S. *Photoelectron spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [49] SEAH, M. P. Quantification of AES and XPS. In: BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (Eds.). *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. New York: John Wiley, 1985. p. 186.
- [50] LEGGETT, G. J. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). *Surface analysis: the principal techniques*. New York: John Wiley, 1997. p. 393–444.
- [51] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. C. M. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin Al₂O₃ films on Si. *Physical Review Letters*, Melville, v. 85, n. 19, p. 4120–4123, Nov. 2000.
- [52] MORAIS, J.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; TEIXEIRA, S. R.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; CHAMBERS, J. J.; VISOKAY, M. R.; COLOMBO, L. Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 16, p. 2995–2997, Oct. 2002.
- [53] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; EL-BOUANANI, M.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M. Interdiffusion studies for HfSi_xO_y and ZrSi_xO_y on Si. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 7, p. 3540–3550, Oct. 2002.
- [54] HOSHINO, Y.; KIDO, Y.; YAMAMOTO, K.; HAYASHI, S.; NIWA, M. Characterization and control of the HfO₂/Si(001) interfaces. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 14, p. 2650–2652, Sept. 2002.
- [55] BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; RADTKE, C.; KRUG, C.; ANDRADE, J. de. Atomic transport across the interfaces during the formation of ultrathin silicon oxide/nitride/oxide films. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 73, n. 14, p. 1970–1972, Oct. 1998.
- [56] BAUMVOL, I. J. R.; GANEM, J. J.; GOSSET, L. G.; TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Incorporation of oxygen and nitrogen in ultrathin films of SiO₂ annealed in NO. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 72, n. 23, p. 2999–3001, June 1998.

- [57] PERRY, A. J.; SCHLAPBACH, L. An XPS study of hafnium nitride films. *Solid State Communications*, Oxford, v. 56, n. 10, p. 837–841, Dec. 1985.
- [58] AVOURIS, P.; BOZSO, F.; HAMERS, R. J. The reaction of Si(100) 2×1 with NO and NH₃: the role of surface dangling bonds. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 5, n. 5, p. 1387–1392, Sept. 1987.
- [59] 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.
- [60] OPILA, R. L.; WILK, G. D.; ALAM, M. A.; van DOVER, R. B.; BUSH, B. W. Photoemission study of Zr- and Hf-silicates for use as high- κ oxides: Role of second nearest neighbors and interface charge. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 10, p. 1788–1790, Sept. 2002.
- [61] HEDGE, M. S.; CARACCILOLO, R.; HATTON, K. S.; WACHTMAN, J. B. Electronic structure and bonding in silicon oxynitride films: an XPS study. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 37, p. 16–24, 1989.
- [62] GRITSENKO, V. A.; WONGA, H.; KWOK, W. M.; XU, J. B. Bonding and band offset in N₂O-grown oxynitride. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 21, n. 1, p. 241–245, Jan/Feb. 2003.
- [63] KANG, C. S.; CHO, H. J.; ONISHI, K.; NIEH, R.; CHOI, R.; GOPALAN, S.; KRISHNAN, S.; HAN, J. H.; LEE, J. C. Bonding states and electrical properties of ultrathin HfO_xN_y gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 14, p. 2593–2595, Sept. 2002.
- [64] 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.
- [65] PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; DAHMEN, S. R.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; FREIRE Jr, F. L. Thermal behavior of hafnium-based ultrathin films on silicon. *Journal of Vacuum Science Technology A*, Melville, v. 21, n. 4, p. 1424–1430, July/Aug. 2003.