

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE FILMES  
ULTRAFINOS DE  $\text{HfO}_2$  SOBRE  $\text{Si}^*$**

Karen Paz Bastos

Dissertação realizada sob a orientação dos Professores Doutores Jonder Morais e Israel Jacob Rabin Baumvol e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física

Porto Alegre

2002

\* Trabalho parcialmente financiado por: CNPq, FAPERGS e FINEP

## Agradecimentos

Aos professores Jonder Morais e Israel J. R. Baumvol, pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho;

Ao R. P. Pezzi pela disponibilidade e competência, além do apoio, amizade e muita paciência, o qual contribuiu muito para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos amigos e colegas de laboratório Cristiano Krug, Elisa B. O. da Rosa, Cláudio Radtke, Leonardo Miotti e Gabriel V. Soares, pela amizade e pelos seus conselhos, recebidos nos corriqueiros momentos de desespero e pelo auxílio prestado durante a execução deste trabalho;

À Prof<sup>ta</sup> Fernanda C. Stedile, pela organização e bom andamento dos laboratórios;

Ao Prof. Henri Boudinov, pelo seu empenho e sua disponibilidade nas medidas elétricas no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

Ao Prof. Fernando Lázaro Freire Jr., pelo apoio nas análises envolvendo dêuterons efetuadas no Laboratório Van de Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro;

Aos demais colegas de laboratório;

Aos colegas de sala Daniela Kempf da Silva, Ives Solano Araújo e Luiz Fernando Zagonel pelo companheirismo demonstrado durante o curso;

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS;

Aos funcionários do Instituto de Física;

Ao André, pelo seu amor, carinho, amizade, compreensão, paciência e apoio dedicados no decorrer deste trabalho;

À minha família pelo apoio que sempre me deu;

À Motorola pelo fornecimento das amostras de HfO<sub>2</sub>;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro nos últimos meses deste trabalho.

*Ao André, com amor*

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

**MOSFET:** Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor Metal Óxido Semicondutor por Efeito de Campo)

**DRAM:** Dynamic Random Access Memory (Memória Dinâmica de Acesso Aleatório)

$\epsilon$ : permissividade dielétrica,  $\epsilon = \kappa \epsilon_0$

$\kappa$ : constante dielétrica

$\epsilon_0$ : permissividade dielétrica no vácuo,  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14}$  F/cm

Å: angström (unidade de medida de comprimento,  $1 \text{ Å} = 10^{-10}$  m)

$t_{\text{eq}}$  ou **EOT:** Equivalent Oxide Thickness (espessura equivalente ao  $\text{SiO}_2$ )

**CVD:** Chemical Vapor Deposition (Deposição química na fase vapor)

**MOCVD:** Metal Organic Chemical Vapor Deposition (Deposição química de organometálicos na fase vapor)

**TEM:** Transmission Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de transmissão)

**scaling:** termo utilizado para a demanda de miniaturização dos dispositivos eletrônicos.

**Torr:** unidade de pressão,  $1 \text{ Torr} = 1,33322 \text{ mbar} = 133,322 \text{ Pa}$

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

**barn:** unidade de seção de choque  $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$

**eV:** elétron- volt

**NRA:** Nuclear Reaction Analysis (Análise por reação nuclear)

**NNRP:** Narrow Nuclear Resonance Profiling (Perfilometria usando reações nucleares com ressonâncias estreitas nas curvas de seção de choque)

**SPACES:** (Simulação por Produtos de Autoconvolução de Curvas de Excitação e de Straggling)

**XPS:** X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios -x)

**FWHM:** Full Width at Half Maximum (Largura a meia altura)

**IMFP:** Inelastic Mean Free Path (Caminho Livre Médio Inelástico)

## Resumo

O presente estudo relata a composição, transporte atômico, estabilidade termodinâmica e as reações químicas durante tratamentos térmicos em atmosfera de argônio e oxigênio, de filmes ultrafinos de  $\text{HfO}_2$  depositados pelo método de deposição química de organometálicos na fase vapor (MOCVD) sobre Si, contendo uma camada interfacial oxinitretada em NO (óxido nítrico).

A caracterização foi realizada utilizando-se técnicas de análise por feixes de íons e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Também foram realizadas medidas elétricas sobre os filmes.

Os estudos indicaram que esta estrutura é essencialmente estável aos tratamentos térmicos quando é feito um pré-tratamento térmico em atmosfera inerte de argônio, antes de tratamento em atmosfera reativa de oxigênio, exibindo uma maior resistência à incorporação de oxigênio do que quando foi diretamente exposta à atmosfera de oxigênio. Tal estabilidade é atribuída a um sinergismo entre as propriedades do sistema  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  e a barreira à difusão de oxigênio constituída pela camada interfacial oxinitretada.

A composição química dos filmes após os tratamentos térmicos é bastante complexa, indicando que a interface entre o filme e o substrato tem uma composição do tipo  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ .

Foi observada a migração de Hf para dentro do substrato de Si, podendo esta ser a causa de degradação das características elétricas do filme.

## Abstract

The present work reports on the atomic composition, atomic transport, thermodynamic stability and chemical reactions against thermal annealings in argon or oxygen atmospheres of ultrathin HfO<sub>2</sub> films deposited by MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) on Si with an interfacial oxynitrided layer in NO (nitric oxide)

The characterization has been done with ion beam analysis, x-ray photoelectron spectroscopy and electrical measurements.

The studies indicated that this structure is essentially stable against thermal annealings for samples preannealed in inert argon atmosphere, exhibiting a better resistance to the oxygen incorporation than those directly annealed in oxygen atmosphere. This stability is attributed to a synergism between the properties of HfO<sub>2</sub> films on Si and the reaction-diffusion barrier constituted by the oxynitrided interfacial layer.

The chemical composition of the film is complex and indicating that the interface composition is HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>

The Hf migration was observed and may degrade the electrical characteristics of the film.

## Sumário

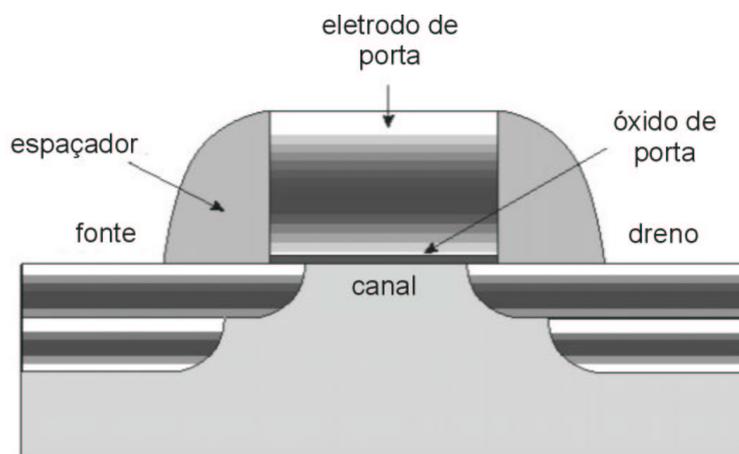
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	MOTIVAÇÃO DO TRABALHO .....	11
<b>2</b>	<b>DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>12</b>
2.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	12
2.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	15
<b>3</b>	<b>INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMODINÂMICA .....</b>	<b>18</b>
3.1	ANÁLISES COM FEIXES DE ÍONS.....	18
3.1.1	<i>Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford – RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) .....</i>	<i>18</i>
3.1.1.1	Análises dos filmes de HfO <sub>2</sub> por RBS.....	24
3.1.1.2	Dissolução química dos filmes de HfO <sub>2</sub> em ácido fluorídrico (HF) .....	30
3.1.2	<i>Análise por reações nucleares – NRA (Nuclear Reaction Analysis).....</i>	<i>32</i>
3.1.2.1	Análises dos filmes de HfO <sub>2</sub> por NRA.....	36
3.1.2.1.1	Determinação das densidades superficiais de <sup>16</sup> O e <sup>14</sup> N.....	36
3.1.2.1.2	Determinação das densidades superficiais de <sup>18</sup> O e <sup>15</sup> N.....	40
3.1.3	<i>Obtenção de perfis de concentração utilizando reações nucleares com ressonâncias estreitas nas curvas de seção de choque (NNRP – Narrow Nuclear Resonance Profiling) .....</i>	<i>43</i>
3.1.3.1	Análises dos filmes de HfO <sub>2</sub> por NNRP.....	46
3.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDA POR RAIOS-X - XPS (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY) .....	50
3.2.1.1	Análises dos filmes de HfO <sub>2</sub> por XPS.....	60
3.2.1.1.1	Si 2p.....	60
3.2.1.1.2	O 1s.....	63
3.2.1.1.3	Hf 4f.....	67
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....</b>	<b>71</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES DE HfO <sub>2</sub> .....	74
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>

## 1 Introdução

Nos últimos 40 anos, a indústria microeletrônica baseada em silício tem feito um grande progresso no que diz respeito ao aumento no desempenho dos dispositivos eletrônicos, tendo atingido atualmente a chamada tecnologia C-MOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor – metal óxido semiconductor complementar).

O dispositivo eletrônico fundamental de diversos circuitos integrados (como os dos processadores em microcomputadores, por exemplo) é o MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor – transistor de efeito de campo composto de metal, óxido e semiconductor).

O esquema arquitetônico de um MOSFET está ilustrado na Figura 1.



*Figura 1: Esquema arquitetônico do dispositivo MOSFET.*

O MOSFET é composto basicamente de fonte, dreno, eletrodo de porta, canal e óxido de porta. Em particular as estruturas metal-óxido-semiconductor, sejam as usadas em memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAM), ou em dispositivos lógicos, são construídas com substrato de silício monocristalino (Si-c), eletrodo de porta de silício policristalino fortemente dopado (Si-poli), e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) amorfo crescido termicamente como isolante entre o eletrodo de porta e o canal.

O dióxido de silício tem sido o material utilizado desde a década de 60, pois é capaz de controlar e estabilizar a atividade eletrônica (passivação) na superfície do

semicondutor (Si-c) e, além disso, tem a vantagem de ser um óxido crescido pela simples exposição do substrato de Si a tratamento térmico em atmosfera oxidante. O óxido crescido termicamente mostrou, entre outras características, uma interface  $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$  praticamente perfeita no que diz respeito a características elétricas e estruturais, pontos imprescindíveis para seu uso como dielétrico de porta. Entretanto, o intenso avanço tecnológico a que vêm sendo submetidos os microcomputadores, na busca por equipamentos cada vez mais velozes, faz com que as dimensões dos transistores MOSFET sejam diminuídas drasticamente, o que implica na diminuição da espessura do dielétrico de porta, ou seja, da camada de óxido de silício segundo as chamadas regras de escala [1].

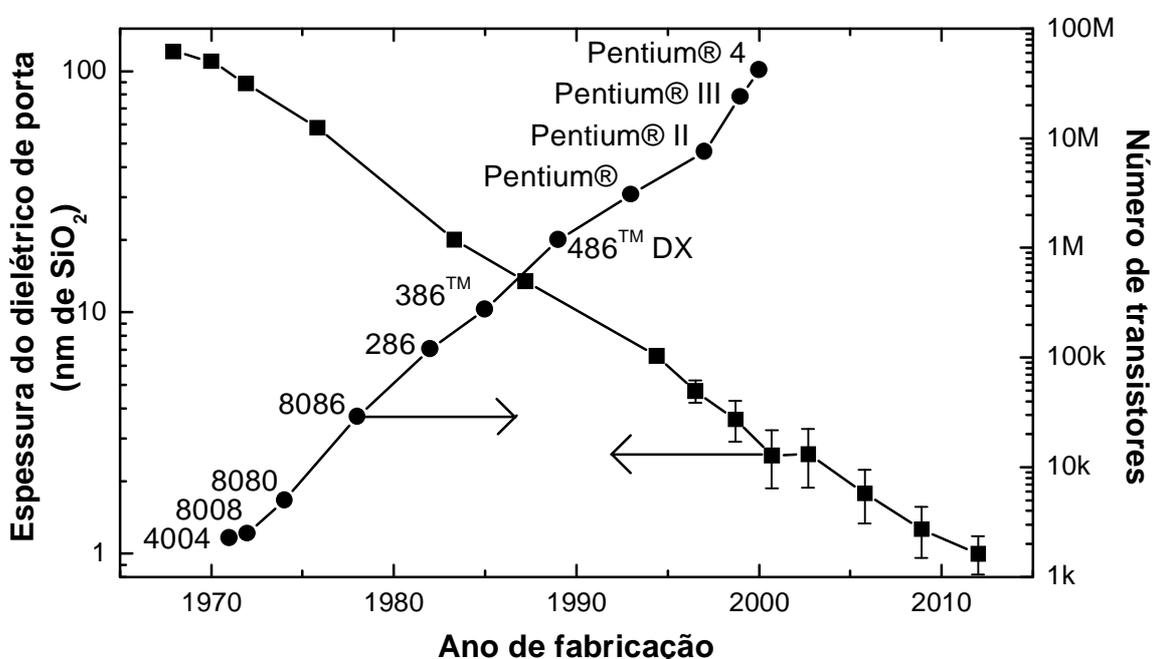


Figura 2: Gráfico da Lei de Moore, evidenciando a evolução na complexidade dos circuitos integrados (aqui representado pelo número de transistores) e a diminuição da espessura do óxido de porta utilizado nos dispositivos.

A evolução na miniaturização dos transistores MOSFET em função do tempo está representada na chamada Lei de Moore, ilustrada na Figura 2, onde pode-se notar que o número de transistores por circuito integrado, ou em outras palavras, capacidade e velocidade de processamento, dobra a cada 12-18 meses. Ao mesmo tempo, nota-se a

diminuição na espessura do dielétrico de porta imposta pela miniaturização dos dispositivos. Enquanto MOSFETs na década de 70 empregavam filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras de 100 nm, atualmente são exigidas espessuras de aproximadamente 2-3 nm [2].

Os elementos principais para tornar possível a miniaturização dos MOSFETs são os materiais e as propriedades elétricas associadas ao dielétrico empregado no transistor para isolar a porta do canal [3].

Em circuitos integrados avançados, os dielétricos de porta de  $\text{SiO}_2$  são produzidos com densidades de carga de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , densidade de estados interfaciais de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ , e rigidez dielétrica de  $15 \text{ MV cm}^{-1}$  [4,5]. De fato, pode-se dizer que a “era do silício” deve sua existência graças à ótima qualidade do filme de óxido de silício produzido sobre Si, visto que até os dias atuais não se conhece nenhuma outra interface com características comparáveis às da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

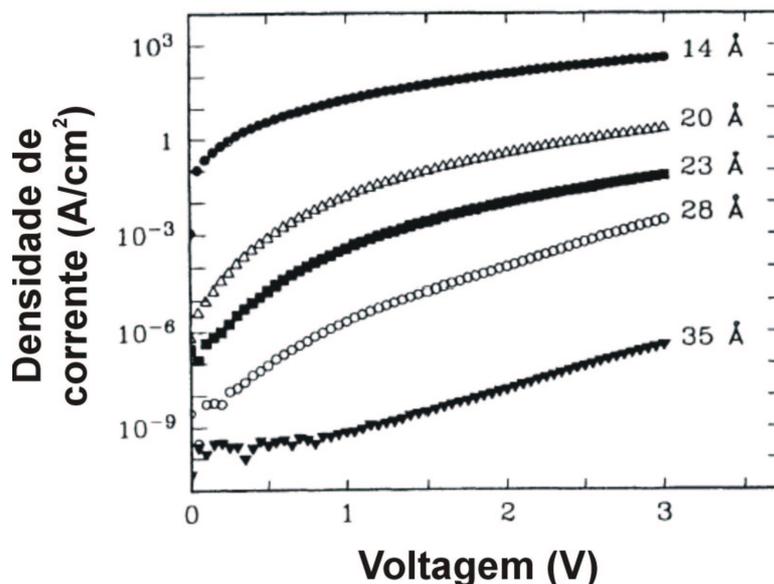


Figura 3: Densidade de corrente de fuga em função da tensão aplicada na porta do dispositivo. Adaptado de [6].

O progresso dos circuitos eletrônicos, representado pela lei de Moore, foi um processo sem grandes mudanças na estrutura fundamental dos dispositivos. No entanto, esse desenvolvimento contínuo ocorrido nos últimos 40 anos está rapidamente se

aproximando de um ponto de saturação, onde o dispositivo não pode mais ser miniaturizado.

Pesquisas recentes têm demonstrado que, conforme a espessura da camada de  $\text{SiO}_2$  se aproxima de 1,5 nm, problemas fundamentais passam a ocorrer. O que tem recebido maior atenção é a alta corrente no eletrodo de porta (corrente de fuga) devido ao tunelamento de elétrons através do óxido de silício, o que provoca um aumento na dissipação de energia e a diminuição da confiabilidade do dispositivo [7].

As características  $I \times V$  (densidade de corrente no eletrodo de porta em função da voltagem aplicada) estão mostradas na Figura 3 para transistores com dielétricos de porta de espessuras de 3,5 nm e menores, onde se observa um aumento exponencial da corrente de fuga conforme a espessura de óxido diminui.

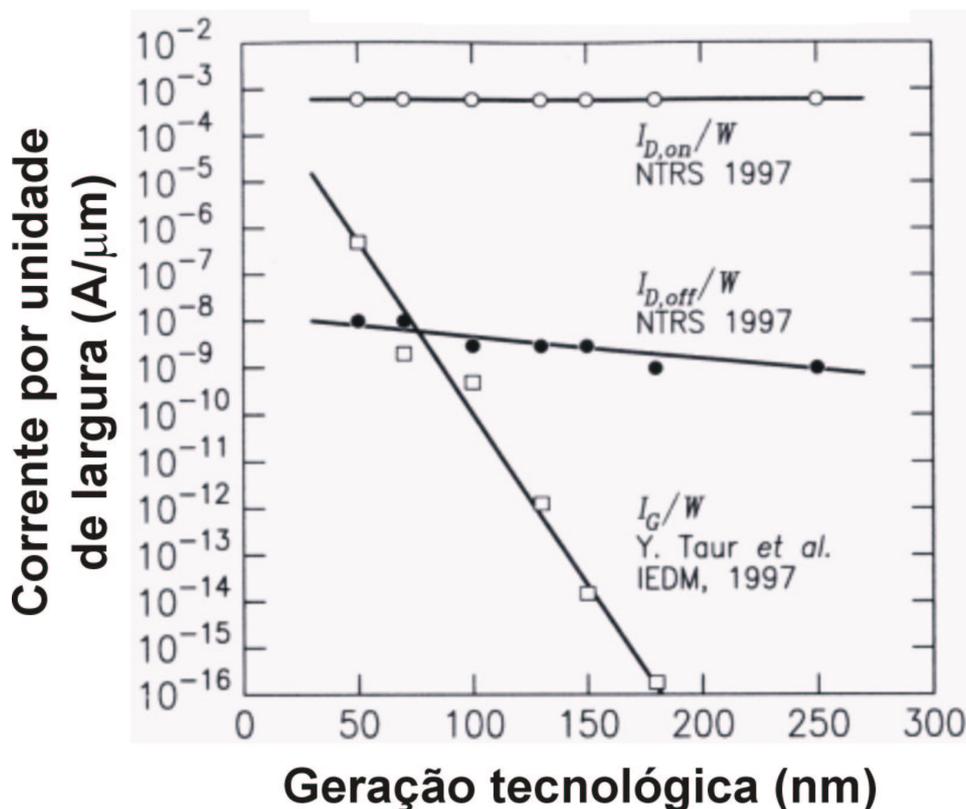


Figura 4: Corrente de dreno e de fuga dos dispositivos MOSFETs nos seus estados ligado e desligado a medida que os dispositivos são miniaturizados. Adaptado de [9].

Alguns trabalhos independentes [8,9] mostraram a inconveniência de fabricar dispositivos com espessuras de óxido de porta menores que 1,5 nm. Um estudo

realizado por Massoud et al.[9] mostrou que as correntes de fuga destróem o efeito transistor devido a não existência de uma distinção aceitável entre os estados ligado (“ON”) e desligado (“OFF”), que é a base lógica de operação do transistor, conforme ilustrado na Figura 4, pelas correntes de dreno.

A existência de um limite físico para a espessura do óxido de silício em torno de 10 Å - 12 Å foi demonstrada [10] pela análise de duas estruturas MOS com óxidos de espessuras de 13 e 18 Å usando espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy) conforme ilustra a Figura 5.

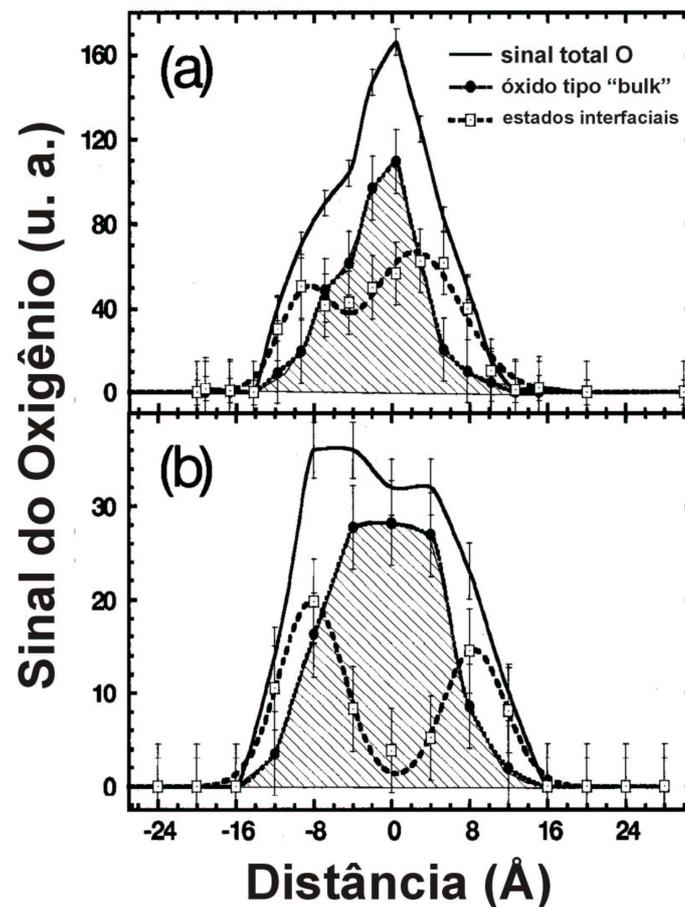


Figura 5: Resultados da análise de filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras de (a) 13 Å e (b) 18 Å utilizando EELS. Os pontos cheios representam a contribuição de átomos de oxigênio em uma configuração do tipo  $\text{SiO}_2$  no espectro original de EELS, enquanto os pontos vazios representam a contribuição de átomos de oxigênio em uma configuração do tipo  $\text{SiO}_{x<2}$ . A linha cheia representa a soma dessas duas componentes. Adaptado de [10].

As componentes analisadas no espectro de EELS são provenientes de dois estados distintos para os átomos de oxigênio: um de átomos de oxigênio numa configuração do tipo  $\text{SiO}_2$  (existentes no volume do filme de  $\text{SiO}_2$ ) e outra de átomos de oxigênio em configurações do tipo  $\text{SiO}_{x<2}$  (existentes em sua maioria nas interfaces  $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$  e  $\text{Si-poli}/\text{SiO}_2$ ). Os pontos na figura representam as contribuições de cada um desses estados em cada espectro de EELS adquirido. Pode-se notar que o óxido com espessura de 18 Å, apresenta uma região distinta dominada pelo filme de  $\text{SiO}_2$ , enquanto o óxido com 13 Å, apresenta uma maior sobreposição dos dois sinais, indicando a presença de estados interfaciais ao longo de todo o filme. A consequência disto é que os transistores correspondentes apresentam correntes de fuga que diferem em até seis ordens de magnitude.

Um outro aspecto limitante à diminuição da espessura do óxido de porta é a confiabilidade dos dispositivos, uma vez que a degradação devida a “elétrons quentes” (denominação utilizada para elétrons que atravessam o canal do transistor, da fonte para o dreno) na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$  leva a uma sucessão de fenômenos físicos e químicos, que aceleram a ruptura dielétrica, diminuindo a confiabilidade.

Outro problema que é visto como fator limitante é a difusão de dopantes (usualmente boro) através do óxido de porta devido ao gradiente de concentração que existe entre o eletrodo de porta (Si-poli fortemente dopado), óxido de porta e o canal de silício (Si-c fracamente dopado). Com a diminuição da espessura do óxido de porta tem-se uma fraca barreira à difusão de boro, o que provavelmente resultará em uma alta concentração de boro na região do canal [11]. A consequência é um deslocamento na voltagem de limiar do transistor, alterando totalmente as propriedades do dispositivo.

Em vista dos fatores limitantes descritos acima, a indústria de semicondutores tem buscado soluções, para que o progresso contínuo dos dispositivos baseados em Si continue sua evolução. Uma primeira alternativa encontrada foi o uso de filmes de oxinitretos de silício ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) como dielétricos de porta [12], pois a introdução de nitrogênio no óxido de silício melhora sua condição como barreira à difusão de boro. Além disso, pequenas quantidades de nitrogênio próximo à interface dielétrico/Si-c torna a interface mais resistente à irradiação por elétrons quentes, aumentando o desempenho e a confiabilidade do dispositivo.

Assim, os oxinitretos de silício são vistos como uma solução provisória para espessuras de óxido de porta entre 10 e 20 Å, uma vez que eles são melhores barreiras à difusão de boro e além disso, preservam as excelentes características da interface

SiO<sub>2</sub>/Si-c. Com esta solução provisória no que diz respeito à confiabilidade, o crescimento exponencial da corrente de fuga, à medida que ocorre a diminuição da espessura do óxido de porta, torna-se o maior desafio para continuar a miniaturização dos dispositivos.

O capacitor MOS pode ser tratado como um capacitor de placas paralelas, cuja capacitância pode ser escrita como  $C = \epsilon A/t$ , onde  $\epsilon = k\epsilon_0$  é a permissividade do dielétrico do capacitor ( $k$  é a constante dielétrica e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo) e  $A$  e  $t$  são a área das placas do capacitor e a espessura do dielétrico, respectivamente. Como a espessura  $t$  não pode mais ser diminuída devido à corrente de fuga, a única maneira que resta para prevenir a diminuição da capacitância, é aumentar a permissividade  $\epsilon$  do dielétrico [13]. Então, é necessário um material alternativo para substituir o SiO<sub>2</sub> que tenha uma constante dielétrica ( $k$ ), maior que os 3,9 atribuídos ao SiO<sub>2</sub>. Esse tipo de material tem sido chamado comumente de “*high-k*”.

Quando materiais com “*high-k*” são utilizados como dielétrico de porta, a quantidade relevante não é mais a espessura do filme dielétrico, mas uma quantidade associada a ela que é a chamada espessura equivalente à espessura do óxido de silício ( $t_{eq}$  ou *EOT*), definida como

$$t_{eq} = \frac{k_{ox}}{k_{high-k}} t_{high-k}$$

onde  $k_{ox}$  é a constante dielétrica do óxido de silício,  $k_{high-k}$  e  $t_{high-k}$  são a constante dielétrica e a espessura do material alternativo, respectivamente.

A relação acima mostra que é possível evitar a corrente de fuga simplesmente aumentando a espessura física do dielétrico de porta, sem diminuir a capacitância associada.

As previsões sobre a evolução no desenvolvimento tecnológico dos dispositivos eletrônicos são publicadas anualmente (International Technology Roadmap for Semiconductors [14]) pela Associação das Indústrias de Semicondutores (SIA). O último relatório coloca a solução provisória (oxinitretos de silício) como útil pelos próximos 3 a 5 anos, implicando na necessidade do uso de dielétricos alternativos com constantes dielétricas maiores que as do óxido e oxinitreto de silício para o

desenvolvimento futuro de circuitos integrados baseados em Si, conforme mostrado na Figura 6.

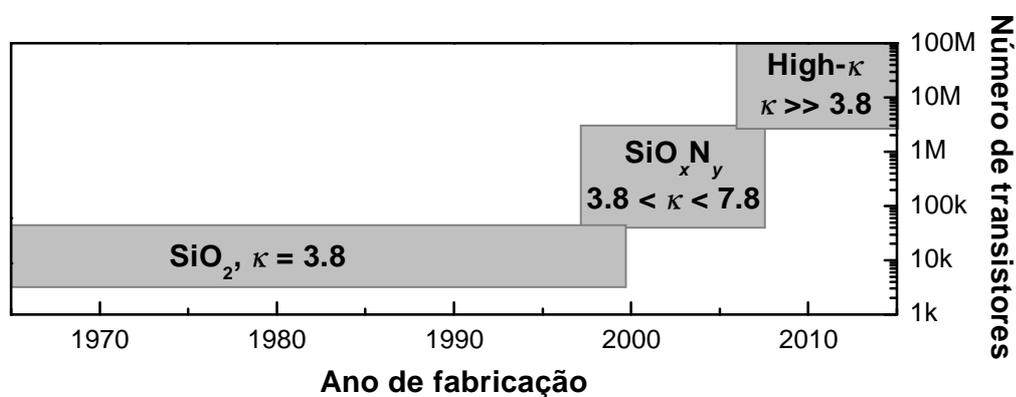


Figura 6: Estimativa e evolução dos dielétricos de porta necessitados pela tecnologia em função do ano de fabricação.

Os possíveis candidatos a dielétricos alternativos incluem um grande número de óxidos, silicatos e aluminatos depositados sobre silício. A busca por este material inclui, além da alta constante dielétrica, a necessidade de que possua uma elevada resistência à ruptura dielétrica, e estabilidade termodinâmica em contato com o substrato de Si, após etapas de processamento térmico, além da alta qualidade na interface dielétrico/Si-c. Tratamentos térmicos de estruturas MOS podem ser feitos em atmosferas que contém oxigênio (quando o tratamento térmico é feito intencionalmente em atmosfera oxidante à pressões parciais de oxigênio na faixa de 1 a 1000 mbar). Quando a intenção é tratamento térmico em atmosfera não reativa as pressões parciais de oxigênio não são nulas, podendo estar na faixa  $10^{-7}$  a  $10^{-2}$  mbar.

Por tudo isso, a procura por um dielétrico alternativo ao  $\text{SiO}_2$  é um tema de grande interesse científico atualmente, resultando na intensa pesquisa de novos materiais que possuam as características já descritas acima. A introdução de um novo material acarretará uma revolução nos quarenta anos de sucesso da tecnologia baseada no conjunto  $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$ .

Na Tabela 1 estão listados alguns candidatos à substituição do  $\text{SiO}_2$  como óxido de porta nos dispositivos MOSFET estudados atualmente, bem como suas constantes dielétricas.

<b>Material</b>	<b>Constante Dielétrica</b>
TiO <sub>2</sub>	40
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25
ZrO <sub>2</sub>	23
HfO <sub>2</sub>	20
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
silicatos de Hf e Zr	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10

*Tabela 1: Dielétricos candidatos a substitutos do SiO<sub>2</sub> e suas constantes dielétricas estimadas.*

Embora para alguns materiais descritos acima, baixas correntes de fuga tenham sido medidas para espessuras equivalentes ao SiO<sub>2</sub> ( $t_{eq}$ ) abaixo de 10 Å [15], existem muitos aspectos que podem evitar a introdução desses novos dielétricos na fabricação dos MOSFETs, tais como a complexidade de deposição, comparada com a simplicidade do crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre Si, e o custo da deposição, acompanhado de um controle satisfatório de estequiometria e composição, em todas as etapas de fabricação na produção em larga escala. Além disso, depois do processo de preparação o material candidato deve possuir constante dielétrica significativamente maior que a dos dielétricos SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e baixa densidade de estados interfaciais, que são características extremamente difíceis de se obter.

Devido a esse fato, muitos estudos mostraram que uma das maneiras de se obter boas características interfaciais é a utilização de camadas finas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> como camadas intermediárias entre o Si-c e o dielétrico alternativo. Isso auxilia na preservação das qualidades elétricas e estruturais da interface SiO<sub>2</sub>/Si-c. A espessura da camada intermediária, e a composição do dielétrico alternativo devem ser controladas durante todas as etapas de processamento do dispositivo, pois um aumento na espessura dessa camada intermediária pode diminuir o valor da constante dielétrica, devido a associação em série de dois capacitores (aquele relativo ao dielétrico alternativo e aquele relativo à camada intermediária de SiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>).

A Figura 7 ilustra as características elétricas no caso de um filme de HfO<sub>2</sub> [16] depositado sobre o substrato de silício em duas configurações distintas, com a presença de uma camada interfacial de SiN<sub>x</sub> e sem a presença da camada interfacial. Como pode-

se notar, a presença da camada interfacial melhora a qualidade elétrica dos filmes, aumentando a capacitância na saturação e diminuindo a densidade de corrente de fuga.

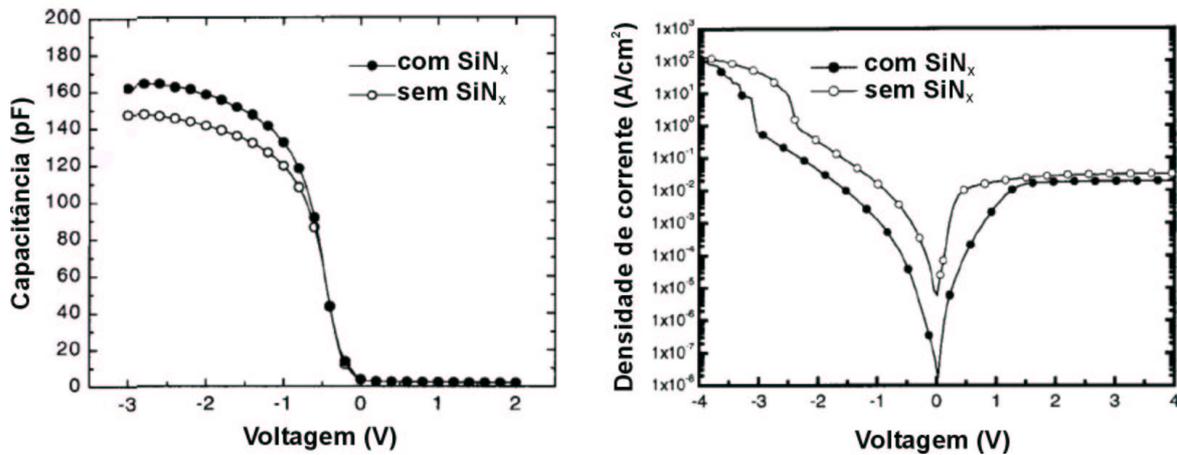


Figura 7: Curvas de capacitância em função da voltagem e densidade de corrente em função da voltagem para filmes de  $\text{HfO}_2$  depositados diretamente sobre Si e filmes de  $\text{HfO}_2$  com a presença de uma camada interfacial de  $\text{SiN}_x$ . Adaptado de [16].

Como já explicado, os materiais alternativos devem possuir estabilidade termodinâmica em contato com Si (ou com as camadas interfaciais de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Para isso, é preciso evitar reações químicas na interface dielétrico/Si-c, assim como a difusão do oxigênio através do dielétrico e a migração de elementos químicos nas interfaces eletrodo de porta/dielétrico e dielétrico/Si-c.

## **1.1 Motivação do Trabalho**

O estudo de filmes de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  e de seus silicatos [17], tem grande importância no desenvolvimento das próximas gerações de circuitos integrados em microeletrônica, no que diz respeito a procura de um novo material para substituir o óxido de silício, como dielétrico de porta nos dispositivos MOSFETs. Para que isso seja possível, é preciso que o novo material possua várias características, tais como: alta constante dielétrica, estabilidade termodinâmica em contato com o substrato [18], estrutura amorfa após passar pelos processamentos de fabricação (processamentos térmicos), baixa condutividade elétrica, interface com baixa concentração de estados interfaciais [19], resistência à ruptura dielétrica, e confiabilidade.

Os filmes de  $\text{HfO}_2$  são apontados como uma boa alternativa por possuírem algumas dessas características [20,21] e o objetivo deste trabalho é realizar um estudo das características que ainda estão sob discussão atualmente.

Uma dessas discussões diz respeito ao estudo do transporte atômico de certas espécies químicas quando o  $\text{HfO}_2$  é submetido a tratamentos térmicos em atmosfera de gases reativos, como o oxigênio, além do estudo das mudanças estruturais induzidas nos filmes.

No desenvolvimento deste trabalho é almejada uma compreensão dos comportamentos químico e estrutural dos filmes de óxido de háfnio sobre silício submetidos a vários tratamentos térmicos em diferentes condições. Como parte do estudo é feita a dissolução do filme para investigação de transporte atômico de Hf para o interior do substrato de silício.

No capítulo 2, é feita uma descrição da deposição das amostras utilizadas e dos tratamentos térmicos aos quais foram submetidas. A seguir, no capítulo 3, é feita uma descrição das técnicas RBS, NRA, NNRP e XPS, que consiste na descrição das técnicas e dos aparatos experimentais, seguido dos resultados experimentais obtidos com cada técnica e a discussão dos mesmos.

No capítulo 4 é descrita uma caracterização elétrica preliminar dos filmes de  $\text{HfO}_2$ .

Finalmente, no capítulo 5, estão resumidas as principais conclusões deste trabalho, assim como as perspectivas para a sua continuidade.

As referências citadas neste trabalho estão disponíveis no capítulo 6.

## 2 Descrição das Amostras

Neste capítulo será discutido o processo de deposição das amostras utilizadas neste trabalho, bem como os tratamentos térmicos realizados nas mesmas.

### 2.1 Preparação das amostras

As amostras de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa norte-americana MOTOROLA<sup>®</sup>, que está, como todas as empresas do ramo de microeletrônica atualmente, buscando um óxido alternativo ao óxido de silício para a utilização como óxido de porta do dispositivo eletrônico MOSFET.

Todo o processo de deposição das amostras foi realizado no laboratório Advanced Process Development and External Research, Digital DNA Laboratories, MOTOROLA, em Austin, Texas (EUA), em colaboração com os pesquisadores H.-H. Tseng, R. I. Hegde e P. J. Tobin.

A descrição a seguir refere-se à preparação da amostra denominada “como depositada”.

Os filmes foram depositados sobre um substrato de silício com orientação (100). Logo antes da deposição, foi realizado um processo de limpeza do substrato utilizando-se uma solução de ácido fluorídrico para eliminar o óxido nativo, e a seguir foi feito um tratamento térmico em atmosfera de NO a uma temperatura de 800 °C durante 5 segundos.

Em seguida, um filme do óxido de háfnio foi depositado com a técnica MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), conforme esquema mostrado na Figura 8. Esta técnica consiste em depositar filmes finos sobre um substrato via reações químicas na fase de vapor. Gases reativos, chamados de precursores, são introduzidos em uma câmara evacuada e reagem com o substrato aquecido, sobre o qual é formado o filme. O controle dos gases introduzidos é feito através de controladores de fluxo de massa (CFM).

O MOCVD permite a deposição de filmes aquecendo-se o substrato em uma temperatura relativamente baixa, evitando danos estruturais no substrato durante o processo.

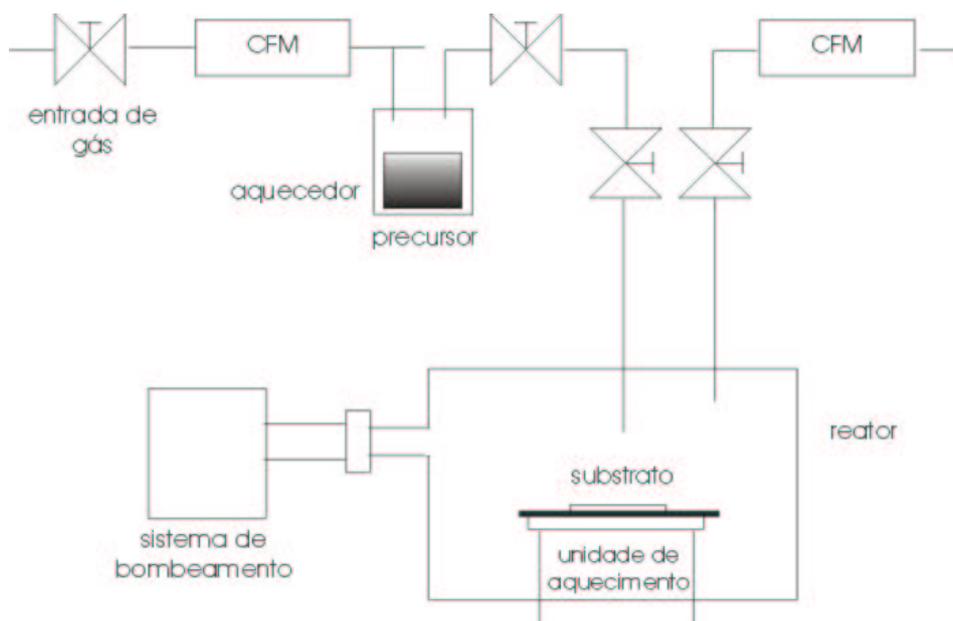


Figura 8: Esquema do método de deposição MOCVD.

No caso dos filmes deste trabalho, a temperatura de deposição foi de 550<sup>0</sup>C.

O precursor utilizado na preparação das amostras foi o háfnio t-butóxido  $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ , cuja estrutura química está mostrada na Figura 9 .

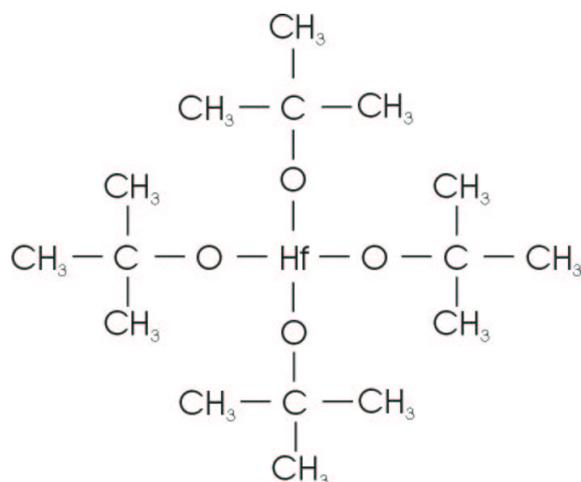
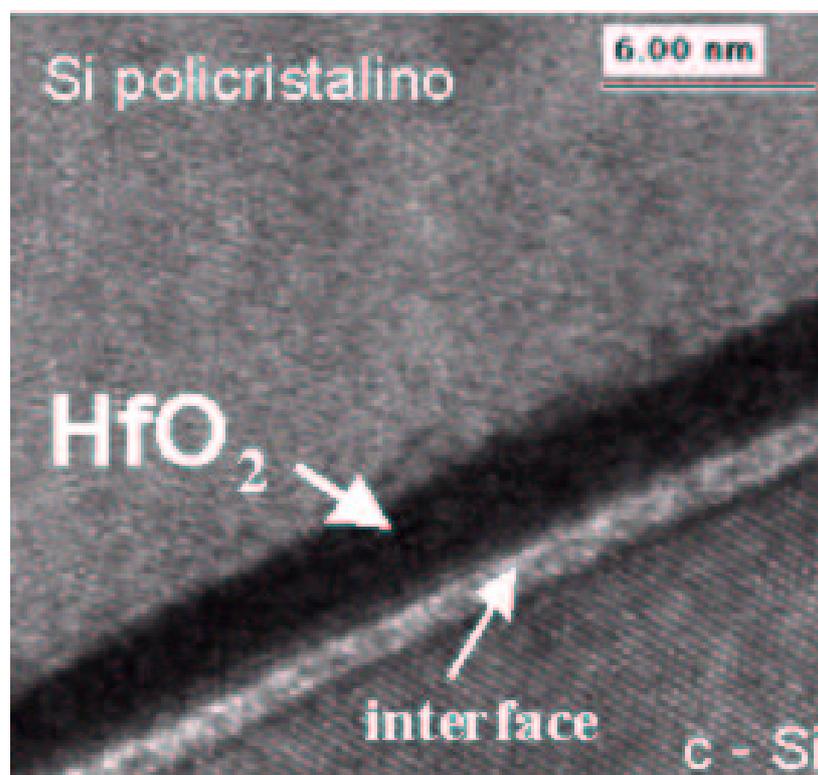


Figura 9: Estrutura química do precursor háfnio t-butóxido

O filme resultante deste processo tem uma espessura nominal de ~ 54 Å, medido por elipsometria. Outros parâmetros sobre a preparação dos filmes, tais como a

concentração do ácido utilizado na limpeza, pressão de gás e temperaturas não foram fornecidas devido ao segredo industrial envolvido.

A Figura 10 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), fornecida pela MOTOROLA<sup>®</sup>. A imagem mostra a seção transversal de uma amostra de HfO<sub>2</sub> como depositada, coberta com uma camada de silício policristalino. Observa-se a presença de uma camada interfacial, que é provavelmente originada do tratamento térmico em NO feito sobre o substrato de silício logo após a limpeza.



*Figura 10: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da seção transversal do filme de HfO<sub>2</sub> como depositado.*

## 2.2 Tratamentos Térmicos

Em particular, a estabilidade físico-química do dielétrico alternativo com o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio é de grande interesse. Nas etapas de processamento industrial dos dispositivos, esse tipo de tratamento é realizado propositalmente para melhorar suas características elétricas, ou mesmo sem intenção, uma vez que o oxigênio está quase sempre presente mesmo em pequena quantidade em qualquer ambiente.

Os tratamentos térmicos foram realizados em duas etapas:

A primeira etapa foi realizada na própria MOTOROLA<sup>®</sup>, onde foram seguidas as seguintes seqüências de tratamentos sobre as amostras como depositadas:

- **Tratamento T24:** As amostras foram submetidas a um tratamento térmico com um forno de fluxo em uma atmosfera de gases inertes (Ar:N<sub>2</sub>) à uma pressão de 10 Torr e temperatura de 1000 °C durante 10 segundos (pré-tratamento térmico) e em seguida um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) em uma pressão de 760 Torr na temperatura de 800 °C durante 10 segundos.

- **Tratamento T25:** As amostras como depositadas foram submetidas ao mesmo tratamento em (Ar:N<sub>2</sub>) descrito acima, e em seguida submetidas a tratamento térmico em atmosfera de <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, nas mesmas condições, o que diferencia é o tempo de tratamento em <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, que foi de 60 segundos.

Várias espécies químicas podem ser transportadas durante o processamento térmico após a deposição, como oxigênio, silício e espécies metálicas, alterando as concentrações atômicas bem como a composição química do sistema [22]. Em filmes ultrafinos, o transporte atômico tem grande importância devido à proximidade da superfície com a interface.

Para uma melhor observação da mobilidade atômica, é de grande utilidade a técnica de traçagem isotópica, onde se substitui um elemento de interesse por seu isótopo, possibilitando assim acompanhar o seu comportamento químico, mesmo entre outros átomos da mesma espécie química. Neste trabalho foi feita a utilização da traçagem isotópica do oxigênio enriquecido isotopicamente em <sup>18</sup>O [23].

A segunda etapa consiste em uma seqüência de tratamentos térmicos sobre as amostras como depositadas realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFRGS.

Os tratamentos térmicos foram efetuados em atmosfera de oxigênio enriquecido em seu isótopo  $^{18}\text{O}_2$ , com 97% de pureza (o oxigênio possui em sua composição uma abundância natural de 0,204% de  $^{18}\text{O}_2$ ).

Foi utilizado um forno de tratamento térmico rápido, que alcança temperaturas de até  $1200^{\circ}\text{C}$ , em um curto espaço de tempo, através da irradiação térmica de lâmpadas halógenas, conforme esquematizado na Figura 11.

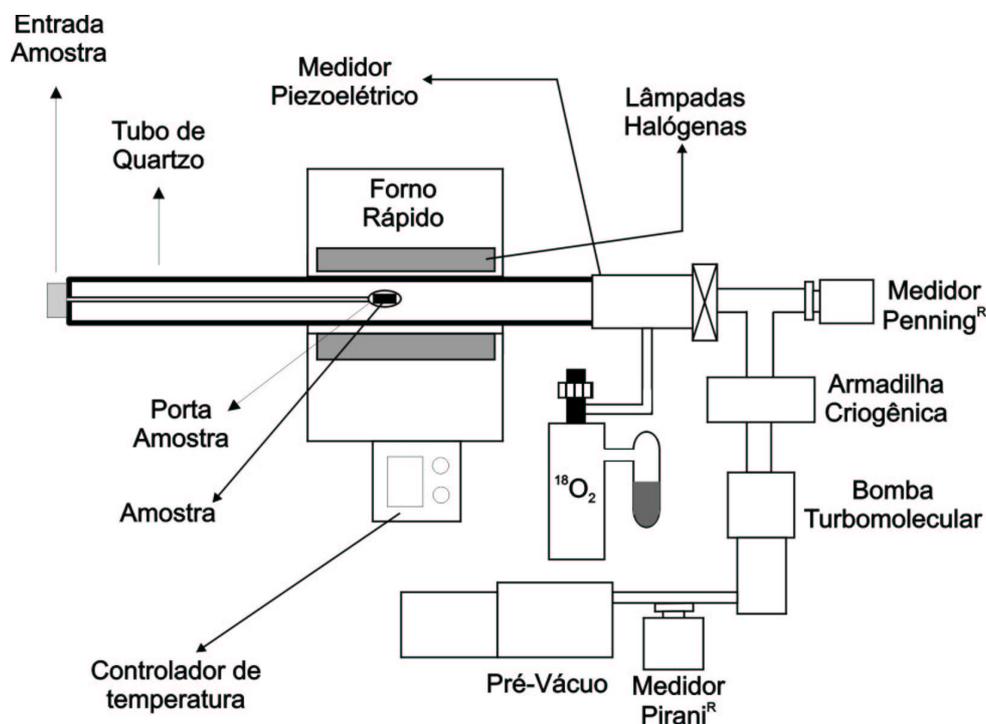


Figura 11: Esquema do forno utilizado nos tratamentos térmicos realizados na UFRGS.

O forno permite o controle de temperatura e pressão durante todo o processo de tratamento, além de permitir a recuperação do gás ao final do tratamento.

Foram realizados cinco tratamentos térmicos, diferenciados pelo tempo e presença ou não de pré-tratamento. Eles serão chamados de T1, T2, T3, T4 e T5 para

facilitar suas descrições. Todos os tratamentos foram realizados a uma pressão de gás ( $^{18}\text{O}_2$ ) de 10 Torr.

- **Tratamento T1:** tratamento térmico em atmosfera de Ar a uma temperatura de 1000 °C durante 10 segundos.
- **Tratamento T2:** tratamento térmico em atmosfera de Ar a uma temperatura de 1000 °C durante 10 segundos, seguido de um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio enriquecido isotópicamente em  $^{18}\text{O}_2$  a uma temperatura de 800 °C durante 10 segundos.
- **Tratamento T3:** tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ , a uma temperatura de 800 °C durante 10 segundos.
- **Tratamento T4:** tratamento térmico em atmosfera de Ar a uma temperatura de 1000 °C durante 10 segundos seguido de um tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  a uma temperatura de 800 °C durante 60 segundos.
- **Tratamento T5:** tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ , a uma temperatura de 800 °C durante 60 segundos.

### 3 Investigação da estabilidade termodinâmica

Para a caracterização estrutural e química dos filmes de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ , antes e depois dos tratamentos térmicos descritos anteriormente, foram utilizadas várias técnicas que serão descritas a seguir.

#### 3.1 Análises com feixes de íons

Quando uma partícula carregada, que se move em grande velocidade, atravessa um material, ocorrem interações eletrônicas e nucleares que podem resultar na perda de energia e no desvio de sua trajetória inicial, ou na emissão de partículas e de radiação que podem ser detectadas. A natureza e a energia desses produtos da colisão podem ser relacionados com os elementos que constituem o material analisado.

##### 3.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford – RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

Esta é uma técnica espectrométrica muito utilizada na análise elementar de materiais. Nela, um feixe de íons (usualmente  $^4\text{He}^+$ ), com energias na faixa de MeV, é acelerado na direção de um alvo, colidindo elasticamente com os átomos do mesmo. As partículas que são retroespalhadas pelo material do alvo são então detectadas, selecionadas em energia e contadas, dando assim informações sobre a massa e a distribuição dos elementos que compõem o alvo [24]. Um esquema desta técnica está ilustrado na Figura 12.

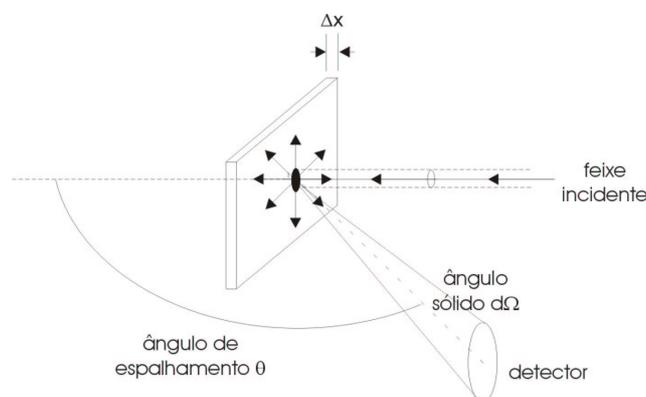


Figura 12: Esquema básico de um experimento de RBS.

Os elementos da amostra podem ser identificados através da energia transferida do projétil para os átomos da amostra, mediante o cálculo da cinemática de uma colisão elástica, exemplificada na Figura 13. Quando ocorre a colisão com um átomo do alvo, a partícula retroespalhada sofre uma perda de energia cinética, que depende da sua energia cinética inicial ( $E_0$ ), de sua massa  $m$ , da massa  $M$  do átomo da amostra e do ângulo  $\theta$  de espalhamento.

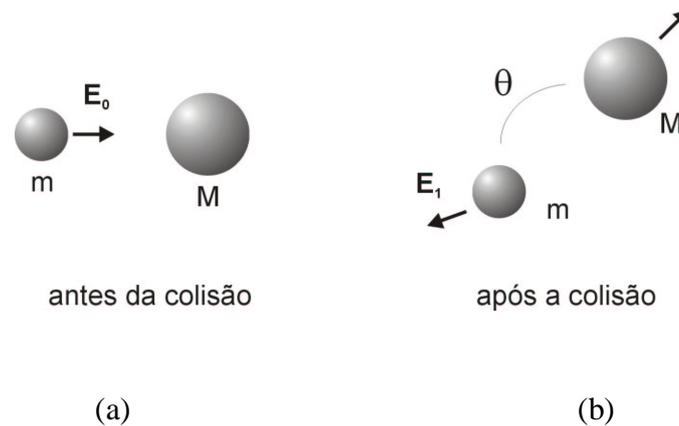


Figura 13: Esquema de uma colisão elástica, sendo  $E_0$  a energia da partícula incidente,  $E_1$  a energia da partícula retroespalhada,  $m$  a massa da partícula incidente,  $M$  a massa do alvo e  $\theta$  o ângulo de espalhamento. (a) antes da colisão e (b) após a colisão.

A energia cinética com que a partícula incidente é retroespalhada é dada por  $E_1 = K E_0$ , onde aparece então o fator cinemático  $K$ , que é dado pela razão  $E_1/E_0$ .

Das leis de conservação de energia e momento, obtém-se [24]

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2$$

Supondo um alvo constituído de dois elementos de massas  $A$  e  $B$ , quando incide-se um feixe de energia  $E_0$ , partículas são retroespalhadas da superfície da amostra com energias cinéticas  $E_A$  e  $E_B$ , para partículas retroespalhadas dos alvos de massa  $A$  e  $B$ , respectivamente. Os fatores cinemáticos, que dependem da massa do alvo, e da geometria do experimento, no caso dos dois tipos de partículas são,  $K_A$  e  $K_B$ .

A Figura 14 mostra uma ilustração deste caso. Os fatores  $K_A$  e  $K_B$  podem ser calculados para uma dada combinação de projétil/alvo, conseqüentemente os sinais na escala de energia podem ser identificados como provenientes das massas  $A$  e  $B$ . Pode-se notar que o espalhamento de átomos de massas  $A$  e  $B$ , que estão abaixo da superfície, fornecem sinais menores que  $K_A E_0$  e  $K_B E_0$ , respectivamente, conforme mostrado na escala de profundidade.

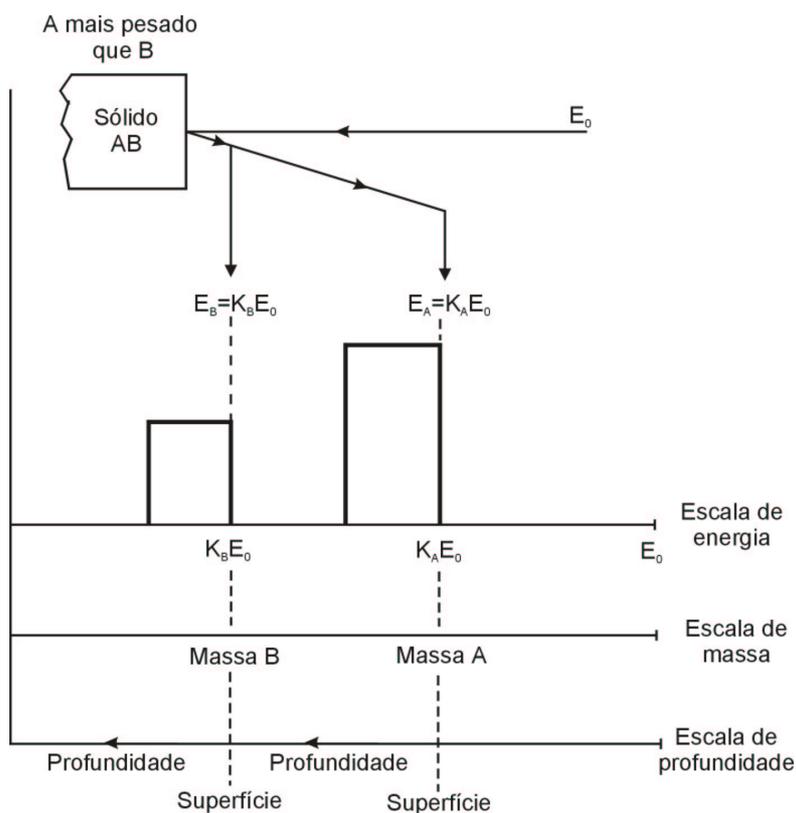


Figura 14: Retroespalhamento de Rutherford de um sólido composto de massas  $A$  e  $B$ .

Adaptado de [25].

Somente uma pequena parte do feixe de íons é retroespalhada e detectada para análise, e o número total de partículas detectadas  $N$  pode ser escrito como

$$N = \Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} Q(nt)$$

onde,

$\Omega$  : ângulo sólido de detecção (estereorradianos),

$d\sigma/d\Omega$  : seção de choque diferencial de espalhamento ( $\text{cm}^2$ ),

$Q$  : número total de projéteis incidentes,

$n$  : densidade volumétrica de átomos do alvo (átomos/ $\text{cm}^3$ ) e

$t$  : espessura da amostra (cm).

O número de átomos por unidade de área ( $nt$ ), ou seja, a densidade superficial, pode então ser determinada.

A probabilidade de colisão elástica entre o projétil e os átomos do alvo, quando a força de interação é do tipo coulombiana, é dada pela fórmula de Rutherford, conforme a relação abaixo [24]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 \left[ (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M \cos \theta \right]^2}{M \sin^4 \theta (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos da partícula incidente e do alvo, respectivamente,  $E$  é a energia do projétil imediatamente antes da colisão e  $\theta$  é o ângulo de detecção.

As partículas detectadas perdem energia essencialmente via três mecanismos: 1) com a pura transferência de energia para os átomos do alvo na colisão elástica; 2) quando sofrem interações com os elétrons do alvo, o chamado freamento eletrônico e 3) quando sofrem interações com a blindagem do núcleo levando ao freamento nuclear.

A taxa com que as partículas perdem energia, a medida que penetram no material, ou taxa de freamento, é representada por  $dE/dx$ . A energia  $E$  da partícula em uma profundidade  $x$  é dada por [24]:

$$E = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx$$

Através da relação anterior pode se escrever:

$$E_0 - E = \int \frac{dE}{dx} dx \Rightarrow \Delta E = \int \frac{dE}{dx} dx \Rightarrow \Delta x = \int \frac{1}{dE/dx} dE$$

e com ela transformar a escala de energia em uma escala de espessura (ou profundidade).

O freamento do projétil em um meio, devido a perda de energia em uma sucessão de colisões individuais inelásticas, pode ser tratado como um processo contínuo, levando à identificação da profundidade em que ocorreu determinada colisão. Porém, os processos de perda de energia estão sujeitos a flutuações estatísticas, e como resultado, partículas energeticamente idênticas não chegam com a mesma energia depois de viajar a mesma distância. Este fenômeno é chamado de dispersão ou “straggling” na energia, e leva a uma redução na precisão da medida.

Para resolver este problema, é preciso ter informações quantitativas da magnitude do “straggling” para uma dada combinação de energia, material do alvo, espessura do alvo e tipo de projétil incidente.

Um espectro de RBS é o número de contagens por canal de energia em função do número do canal de energia. O número do canal está linearmente relacionado a energia da partícula retroespalhada, e é determinado através de uma calibração inicial realizada com amostras-padrão conhecidas.

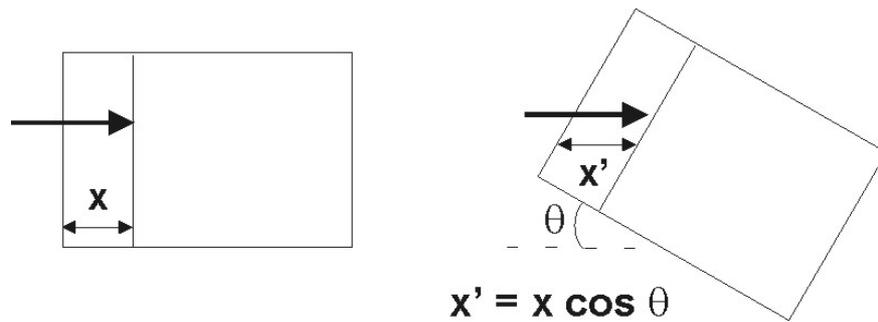
O termo canal é proveniente da eletrônica de detecção do sinal, onde um equipamento, chamado multicanal, associa uma ordem crescente de pulso de uma certa amplitude com uma ordem crescente de posição em uma memória dividida em 512, 1024 ou 2048 partes (canais).

O alargamento dos picos ( $\Delta E$ ) ou “straggling” é causado essencialmente pela perda de energia dos íons que sofrem interações com os elétrons do alvo a medida que penetram no material.

### **RBS inclinado com detecção em ângulos rasantes**

No caso de filmes muito finos (espessuras  $\leq 100 \text{ \AA}$ ), a resolução em energia do arranjo experimental é, na maioria das vezes, maior do que a largura do pico obtido, prejudicando a resolução em profundidade da medida.

Para resolver este problema, inclina-se a amostra em relação ao feixe de íons, de modo a obter uma espessura aparente suficientemente maior do que a resolução em profundidade do sistema de medida, conforme exemplificado na Figura 15 .



*Figura 15: A espessura da amostra é uma espessura aparente que depende do ângulo de inclinação da amostra em relação ao eixo de incidência do feixe.*

### **RBS canalizado**

Quando o material a ser analisado é composto de um filme amorfo (objeto de análise) sobre um substrato cristalino conhecido, é possível minimizar a contribuição do substrato, e assim isolar o objeto de análise, incidindo-se o feixe de íons paralelamente aos eixos ou planos cristalinos do mesmo.

Com isso, o potencial repulsivo devido ao arranjo linear dos átomos, ou planos de átomos, pode direcionar o feixe de íons incidentes tornando a probabilidade de espalhamento frontal bastante reduzida, produzindo um efeito chamado de canalização (“channeling”). Quando ocorre a canalização do feixe, o sinal das partículas retroespalhadas detectadas será na sua grande maioria proveniente das primeiras camadas do material, ou seja, do filme amorfo que está sobre o substrato cristalino.

### 3.1.1.1 Análises dos filmes de $HfO_2$ por RBS

As análises por RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre.

O equipamento utilizado é composto basicamente de: uma fonte de íons de hélio, um acelerador de partículas do tipo Tandetron<sup>®</sup> de 3MV, (High-Voltage Engineering Europe), uma câmara cuja pressão alcança cerca de  $10^{-7}$  Torr, um detector de partículas, que no caso foi um do tipo barreira de superfície, além de toda a infra-estrutura eletrônica necessária para que o feixe retroespalhado seja detectado e contado eletronicamente. No caso de experimento com canalização foi utilizado ainda um goniômetro de três eixos. A Figura 16 ilustra um esquema simplificado do equipamento utilizado.

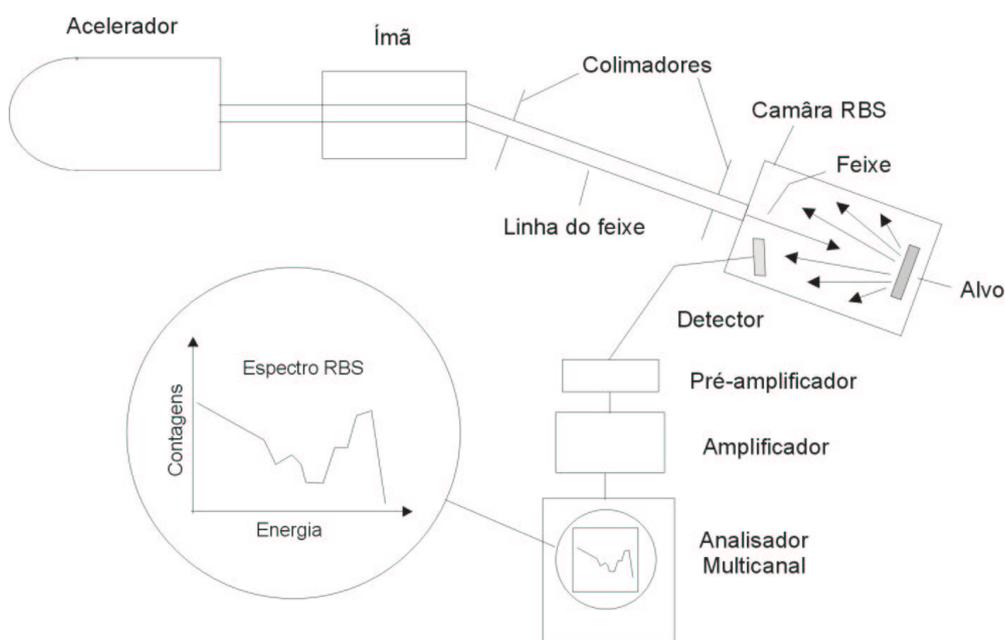
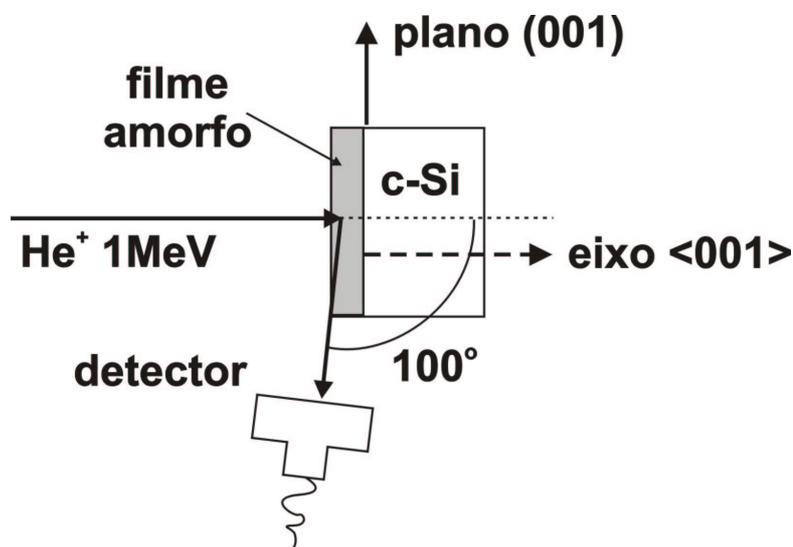


Figura 16: Esquema simplificado do acelerador de partículas.

O feixe incidente é constituído de íons de  $^4He^+$  acelerados. As energias medidas são as das partículas que são retroespalhadas e alcançam o detector. Os detectores utilizados são do tipo barreira de superfície. Ao atingirem o detector (material semiconductor), as partículas carregadas de alta energia produzem pares elétron-lacuna.

O detector é operado com um potencial elétrico, aplicado entre as superfícies inferior e exterior, produzindo um campo elétrico, e os pares elétron–lacuna produzem uma corrente elétrica que é proporcional a energia das partículas.

As análises nos filmes de  $\text{HfO}_2$  sobre Si foram feitas em geometria canalizada, para que a contribuição do Si do substrato fosse a mínima possível, de modo que o sinal detectado fosse proveniente, na sua maior parte, do filme analisado. As medidas foram realizadas com feixe incidente de  $\text{He}^+$ , com energia de 1 MeV, e as partículas retroespalhadas foram detectadas em ângulo rasante, para aumentar a resolução em profundidade. A geometria utilizada nas análises está esquematizada na Figura 17.



*Figura 17: Arranjo experimental utilizado na análise por RBS canalizado com detecção em ângulo rasante.*

Os parâmetros do experimento, tais como ângulo de detecção, detector utilizado, etc., foram mantidos fixos para todas as análises, possibilitando uma comparação dos dados das diferentes amostras.

A Figura 18 mostra os sinais de nitrogênio, oxigênio e silício para as amostras como depositada, T24 e T25 (conforme descrição anterior).

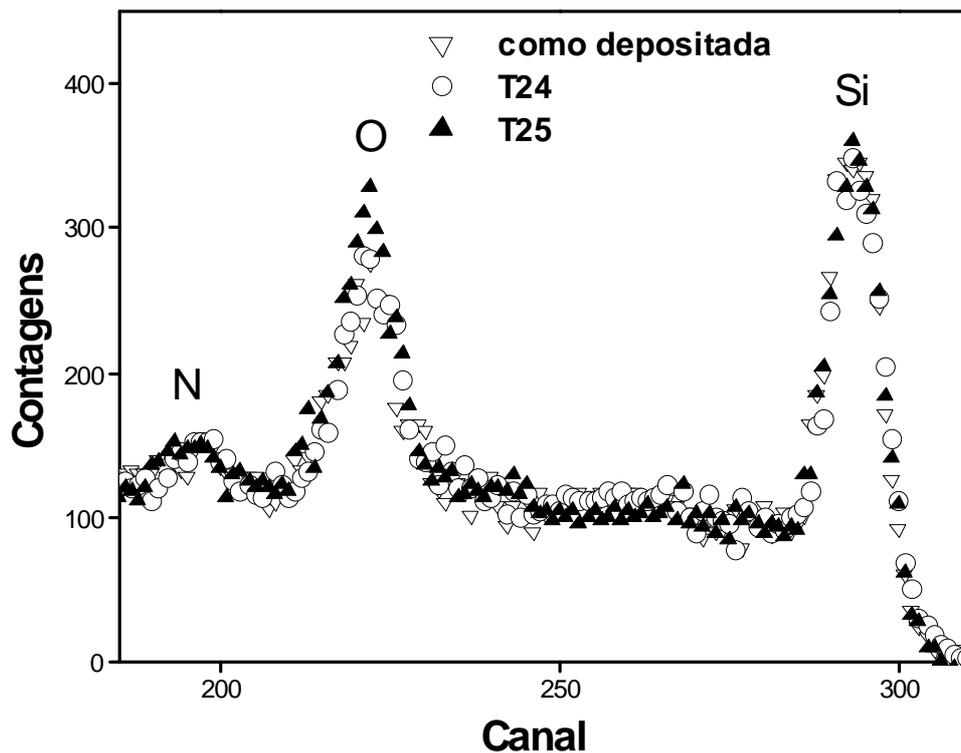


Figura 18: Espectro de RBS canalizado com detecção em ângulo rasante das amostras como depositada, T24 e T25.

Na Figura 18, pode-se observar um aumento do pico de oxigênio das amostras T24 e T25 em relação a amostra como depositada, evidenciando uma maior incorporação de oxigênio com um maior tempo de tratamento térmico. O sinal do silício e do nitrogênio não apresentaram mudanças.

O sinal do háfnio para as amostras como depositada, T24 e T25 está mostrado na Figura 19 e permanece praticamente constante em todos os tratamentos térmicos realizados.

No caso das amostras tratadas em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  por 10 s, o efeito da presença ou não de pré-tratamento em argônio no comportamento dos elementos  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  e Si está mostrado na Figura 20.

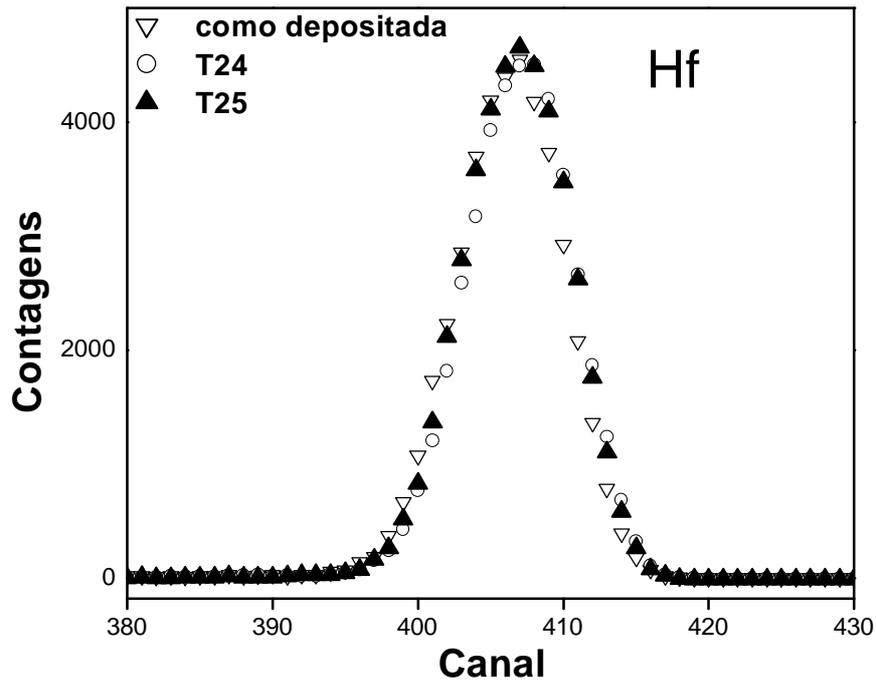


Figura 19: Sinal do háfnio no espectro de RBS canalizado com detecção em ângulo rasante.

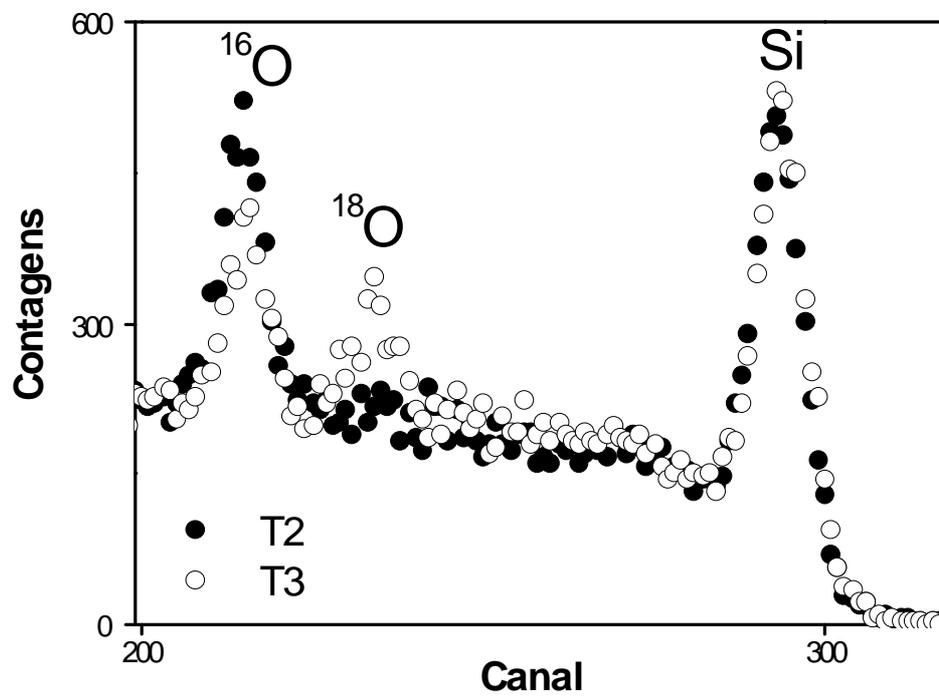


Figura 20: Espectro de RBS canalizado com detecção em ângulo rasante das amostras T2 (com pré- tratamento) e T3 (sem pré-tratamento).

Observando a Figura 20 nota-se um maior sinal de  $^{18}\text{O}$  na amostra T3, que é a tratada diretamente em  $^{18}\text{O}$ , ao mesmo tempo ocorre uma diminuição do sinal de  $^{16}\text{O}$ , em relação a amostra T2.

A diminuição do sinal de  $^{16}\text{O}$  da amostra T3 em relação a amostra T2 indica que está ocorrendo troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  [22].

Na amostra T2 o sinal de  $^{18}\text{O}$  é muito pequeno e se confunde com o ruído de fundo, indicando então que o pré-tratamento em argônio inibiu a incorporação de  $^{18}\text{O}$  no filme.

No caso dos tratamentos das amostras T4 e T5, que são diferenciados das amostras T2 e T3 apenas pelo tempo de tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}$ , o espectro de RBS está mostrado na Figura 21.

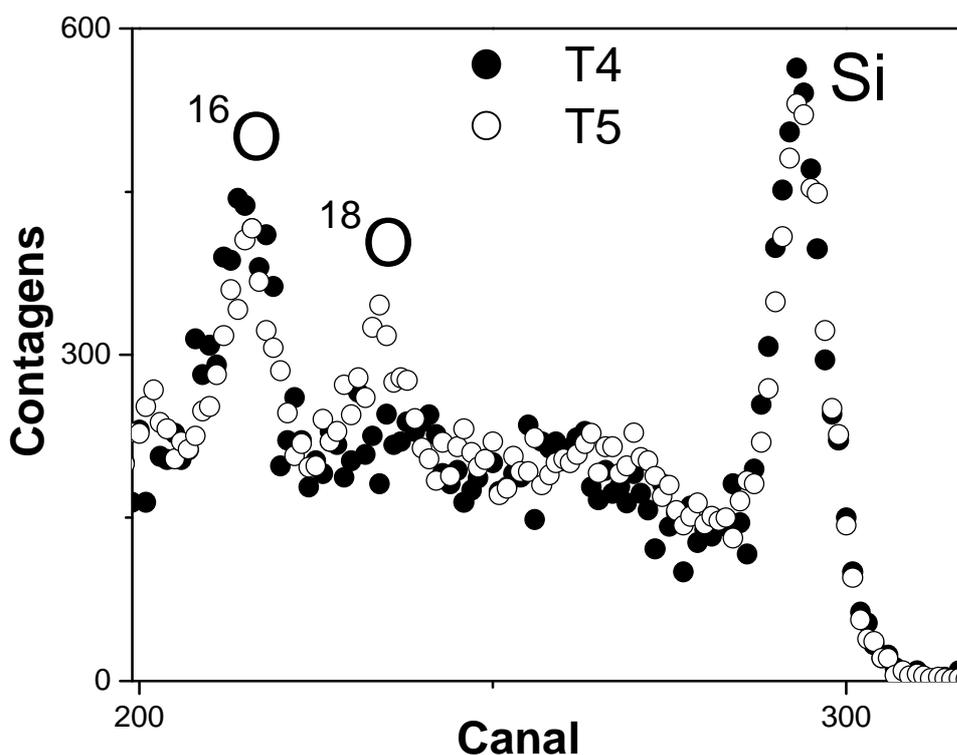


Figura 21: Espectro de RBS canalizado com detecção em ângulo rasante das amostras T4 (com pré- tratamento) e T5 (sem pré-tratamento).

Na Figura 21 é notado, assim como na Figura 20, um aumento do pico de  $^{18}\text{O}$  da amostra T5, indicando que há uma maior incorporação de  $^{18}\text{O}$  neste filme em

comparação com o pico de  $^{18}\text{O}$  da amostra T4, além de haver uma diminuição do pico de  $^{16}\text{O}$ , indicando novamente a ocorrência de troca isotópica.

Com base na análise da Figura 20 e da Figura 21, pode-se afirmar que a presença de um pré-tratamento em atmosfera inerte torna o filme mais resistente à incorporação de oxigênio e à troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

As densidades superficiais (átomos/cm<sup>2</sup>) dos elementos Si e Hf nos filmes foram determinadas através das áreas sob as curvas desses elementos. As densidades superficiais dos outros elementos foram determinadas via análise por reação nuclear, mostrada no item 3.1.2.1.

Para o cálculo das densidades superficiais do silício presente no filme, é preciso considerar que a área sob o pico do silício, é composto da contribuição do Si no filme amorfo, da contribuição do silício cristalino (substrato), que mesmo com feixe canalizado, ainda contribui ( $\approx 3\%$ ) para o espectro, além da contribuição do chamado pico de interface, que é proveniente dos átomos da superfície do substrato, que estão desalinhados dos átomos da rede cristalina.

As densidades superficiais de Si e Hf nos filmes estão mostradas na Tabela 2.

<b>Amostra</b>	<b>Hf</b> <b>(<math>10^{15}</math> átomos/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Si</b> <b>(<math>10^{15}</math> átomos/cm<sup>2</sup>)</b>
como depositada	9,5	1,4
T24	9,6	1,4
T25	9,8	1,8
T1	9,6	1,5
T2	9,6	1,5
T3	9,8	1,7
T4	9,5	1,7
T5	9,6	2,2

*Tabela 2: Densidades superficiais de Si e Hf nos filmes de HfO<sub>2</sub>/Si (em unidades de  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>). A margem de erro para tais medidas é de 5% para o háfnio e 10% no caso do silício.*

Pode-se observar na Tabela 2 que as densidades superficiais de Hf praticamente não variam, indicando que não há uma mudança na quantidade de háfnio presente nos filmes.

As densidades superficiais do silício têm um pequeno aumento em relação à amostra como depositada, sendo o maior crescimento observado nas amostras que não sofreram pré-tratamento ou que foram tratadas no tempo máximo (60 s), indicando a presença de uma maior quantidade de Si nesses filmes. Para uma melhor análise desses resultados, é preciso observar também os resultados das análises realizadas por reações nucleares, que será o próximo tópico de análise abordado neste trabalho.

### ***3.1.1.2 Dissolução química dos filmes de $HfO_2$ em ácido fluorídrico (HF)***

O desempenho elétrico dos transistores é muito sensível à presença de impurezas na região do canal. Como o processamento dos dispositivos envolve tratamentos térmicos em altas temperaturas, da ordem de 1050 °C, é importante estudar as propriedades de difusão de qualquer metal associado ao dielétrico de porta para o interior do substrato.

No caso de filmes de  $HfO_2$ , a difusão do háfnio resultaria em danos para a mobilidade do canal do transistor.

Para uma investigação da difusão do háfnio para o substrato nos filmes de  $HfO_2$ , foi feita a dissolução química dos filmes e análise do substrato por RBS.

A dissolução do filme foi realizada utilizando-se uma solução ácida, composta de ácido fluorídrico (HF) dissolvido em água deionizada com uma concentração de 1:10.

Segundo Chambers et al. [26], a taxa de ataque químico de um filme de  $HfO_2$  é de 33 Å/min, passando para uma taxa de 0.1 Å/min quando o filme é tratado termicamente em atmosfera de  $N_2$ . além disso, sabe-se que o HF não ataca o silício em períodos relativamente pequenos de tempo.

Os filmes de  $HfO_2$  utilizados neste trabalho foram deixados na solução ácida por 5 horas. Logo em seguida foram analisados por RBS, com feixe incidente de 1.2 MeV de  $He^+$ . O resultado da análise está mostrado na Figura 22.

A partir da observação da figura mostrada no canto superior esquerdo, nota-se que não há sinal de oxigênio e silício nas amostras analisadas. Portanto, aparentemente o filme foi removido totalmente.

Os sinais do háfnio mostram que ocorreu uma migração do metal para o interior do substrato de silício com os tratamentos térmicos. Este resultado é consistente com observações semelhantes feitas em filmes de silicatos de háfnio e de zircônio [27, 28].

Um maior transporte de Hf ocorreu no filme que foi apenas pré-tratado em atmosfera de argônio, indicando que o pré-tratamento térmico é o maior responsável pela migração do metal.

Para mostrar que a medida foi realizada dentro dos limites de detecção, a amostra T1 foi medida em dois ângulos distintos, e essa variação no ângulo foi detectada no espectro.

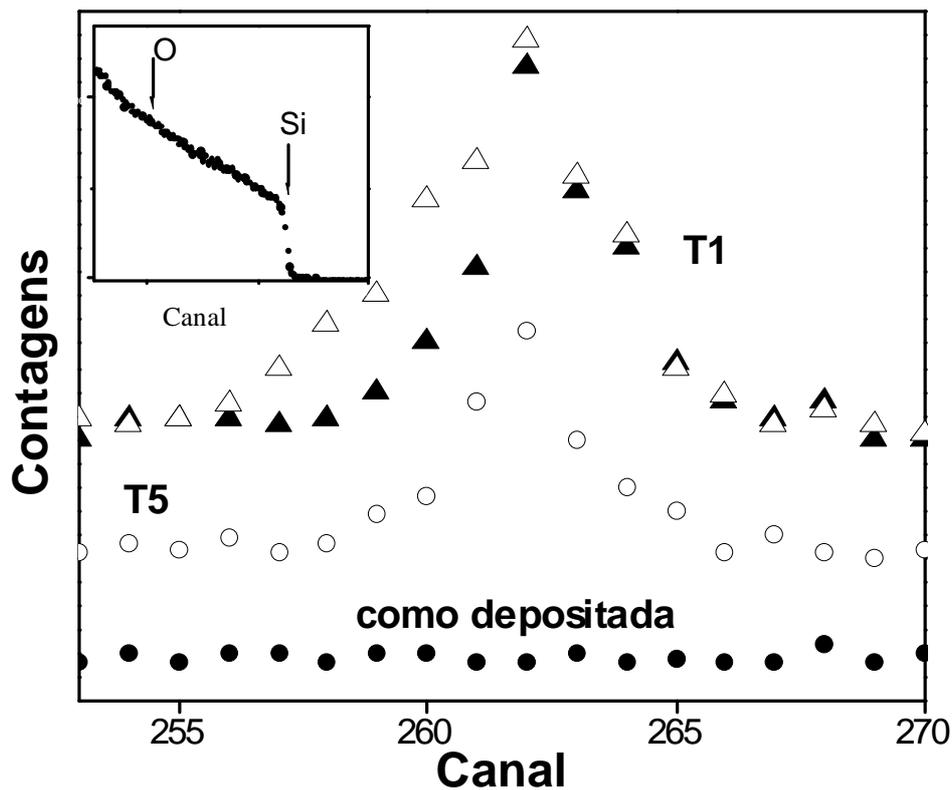
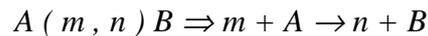


Figura 22: Espectro de RBS das amostras T1, T5 e como depositada, mostrando o sinal do háfnio e no canto superior esquerdo a região correspondente aos sinais do oxigênio e do silício.

### 3.1.2 Análise por reações nucleares – NRA (Nuclear Reaction Analysis)

Este tipo de análise consiste em irradiar o material de interesse com partículas carregadas que possuam energia suficiente para penetrar a barreira coulombiana do núcleo atômico, produzindo assim reações nucleares [29]. As reações nucleares são representadas da seguinte maneira:



onde

$A$  é o núcleo original que está sendo bombardeado;

$m$  é a partícula incidente, que pode ser prótons, dêuterons, etc.;

$n$  é a partícula produto, que pode ser prótons, alfas, radiação gama, etc. e

$B$  é o núcleo resultante da reação.

Cada reação tem o seu balanço de energia, o chamado  $Q$  da reação, que é a diferença entre a energia cinética dos produtos da reação e da partícula incidente. O valor de  $Q$  geralmente é positivo, ou seja, a energia cinética dos produtos da reação é maior que a energia cinética do feixe incidente.

Este método é usado na detecção de elementos leves, com números atômicos inferiores a 14 ( $Z < 14$ ) e permite distinguir dois isótopos do mesmo elemento.

Em uma determinada reação, a dependência da seção de choque diferencial ( $d\sigma/d\Omega$ ) da reação com a energia do feixe incidente é única, para um determinado ângulo de detecção. Assim, é possível determinar a quantidade de um dado elemento no material.

Na análise específica de um determinado elemento, é a dependência da seção de choque diferencial da reação com a energia do feixe incidente que determina a energia das partículas incidentes e o tipo de reação que deve ser utilizado.

Para determinar as densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$ , as reações nucleares mais comumente utilizadas [30] estão indicadas na Tabela 3.

Elemento	Reação Nuclear	Energia do feixe
$^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	0,73 MeV
$^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$	0,81 MeV
$^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	1 MeV
$^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$	1,3 MeV

Tabela 3: Reações nucleares utilizadas na determinação da densidade superficial dos elementos  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$ .

As curvas de seção de choque em função da energia da partícula incidente para as reações  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ , estão indicadas na Figura 23 e na Figura 24, respectivamente.

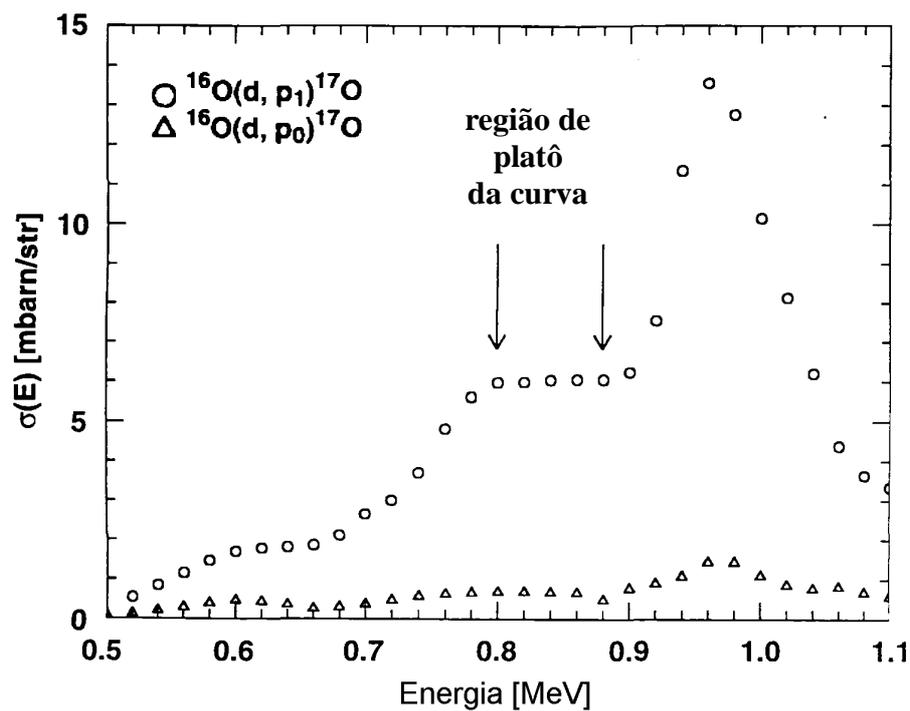


Figura 23: Seção de choque diferencial para a reação  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ . Adaptado de [30].

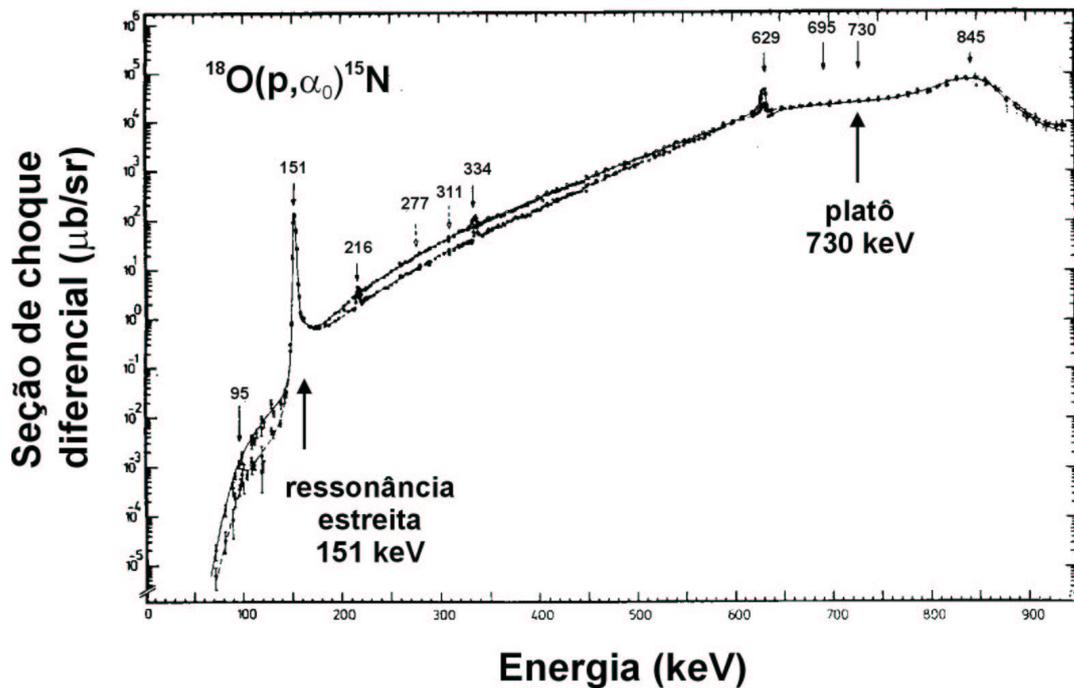


Figura 24: Seção de choque diferencial para a reação  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ . Adaptado de [22].

A medida que as partículas incidentes penetram no filme, ocorre uma perda de energia do feixe incidente. A análise deve ser realizada em um intervalo mostrado nas figuras 22 e 23, onde a seção de choque diferencial permaneça constante, para que a probabilidade da reação ocorrer seja a mesma tanto na superfície quanto ao longo da espessura do filme.

Se a seção de choque de um núcleo muda suavemente com a energia em uma vizinhança de  $E_0$  (uma região de platô na curva), o valor absoluto de núcleos por  $\text{cm}^2$  pode ser determinado, independentemente do perfil de concentração e dos outros componentes do alvo.

Considerando um feixe incidente de energia  $E_0$ , que penetra em uma camada de material ( $<1000 \text{ \AA}$ ), a perda de energia nesta camada é dada por  $\Delta E$ . Se  $\sigma(E) \approx \sigma(E_0)$  para  $E_0 > E > E - \Delta E$ , o número de contagens em um pico de área  $A$  é:

$$A = \frac{Q_c \Omega \sigma(E_0) N t}{\cos \alpha}$$

onde  $Q_c$  é a carga coletada,  $\Omega$  é o ângulo sólido,  $Nt$  é o número de núcleos por  $\text{cm}^2$  e  $\alpha$  é o ângulo entre o feixe incidente e a normal à superfície da amostra.

Quando todas as quantidades da equação acima são conhecidas, o valor absoluto de núcleos por  $\text{cm}^2$  é facilmente calculado, mas na realidade nenhum dos valores acima (a não ser o número de contagens), é conhecido com muita precisão.

Como a área do pico  $A$  depende somente do número de núcleos por  $\text{cm}^2$ , a medida pode ser comparada com uma referência padrão bem conhecida, desde que as medidas da referência e da amostra sejam realizadas nas mesmas condições.

Neste caso, a densidade superficial de um dado elemento presente na amostra é:

$$Nt = Nt_{(padrao)} \frac{A}{A_{padrao}} \frac{Q_c^{padrao}}{Qc}$$

A análise por reação nuclear é suficientemente precisa quando se usa uma amostra padrão bem calibrada como referência.

O detector de partículas empregado na análise por reação nuclear é do tipo barreira de superfície. Este tipo de detector é sensível também ao dêuterons utilizados na indução de reações nucleares, que podem ser elasticamente retroespalhados e alcançar o detector.

Um outro problema é a detecção de partículas provenientes da produção de mais de uma reação em um certo núcleo, ou mesmo de partículas com diferentes energias, como por exemplo no caso em que o núcleo alvo tem um estado excitado próximo ao estado fundamental e parte da energia é tomada para a produção de raios gama.

Tudo isso torna o espectro difícil de ser interpretado porque os picos das contribuições citadas acima podem se sobrepor. Para evitar isso, usa-se um filtro apropriado de uma certa espessura como absorvedor.

O filtro geralmente utilizado é uma folha de Mylar<sup>®</sup>, cuja espessura é determinada a partir do alcance das partículas no material [30]. A espessura é escolhida tal que seja a mínima necessária para frear as partículas indesejáveis e, ao mesmo tempo, não alargar demais os picos do espectro, ou seja, sem aumentar demais as flutuações na perda de energia (“straggling”) das partículas detectadas.

### 3.1.2.1 Análises dos filmes de $\text{HfO}_2$ por NRA

As reações nucleares utilizando prótons como feixe incidente foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, enquanto que as reações utilizando dêuterons como partículas incidentes foram realizadas no Laboratório Van de Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

#### 3.1.2.1.1 Determinação das densidades superficiais de $^{16}\text{O}$ e $^{14}\text{N}$

As densidades superficiais de  $^{16}\text{O}$  e  $^{14}\text{N}$  foram determinadas pelas reações nucleares  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$  e  $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ , respectivamente, utilizando um acelerador Van De Graaff 4 MV.

A reação nuclear  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$  foi induzida utilizando um feixe de dêuterons de 0,81 MeV e o esquema da geometria de análise utilizada está mostrado na Figura 25. Esta reação tem como produto dois prótons  $p_0$  e  $p_1$ , com energias cinéticas distintas. A curva de seção de choque para a reação  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$  em função da energia dos dêuterons incidentes está mostrada na Figura 23, e nela pode-se notar que para  $p_0$ , a seção de choque praticamente não varia com a energia das partículas incidentes.

A Figura 26 e a Figura 27 mostram o espectro obtido para a reação nuclear  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ , em duas amostras de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  distintas (T2 e T5).

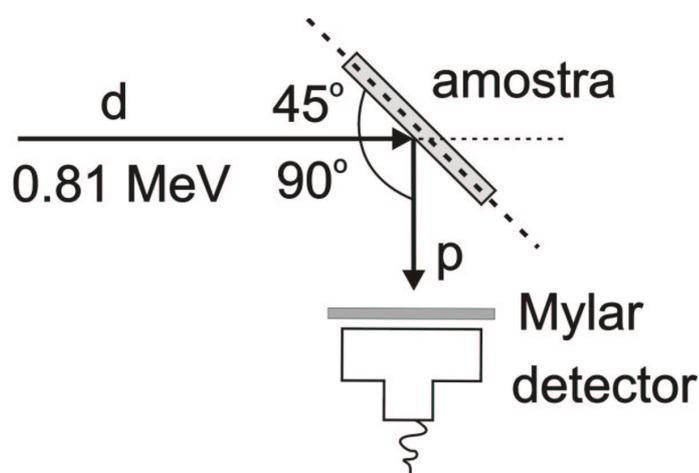


Figura 25: Arranjo experimental utilizado na realização da reação nuclear  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ . O detector é colocado a  $90^\circ$  com relação a direção de incidência do feixe.

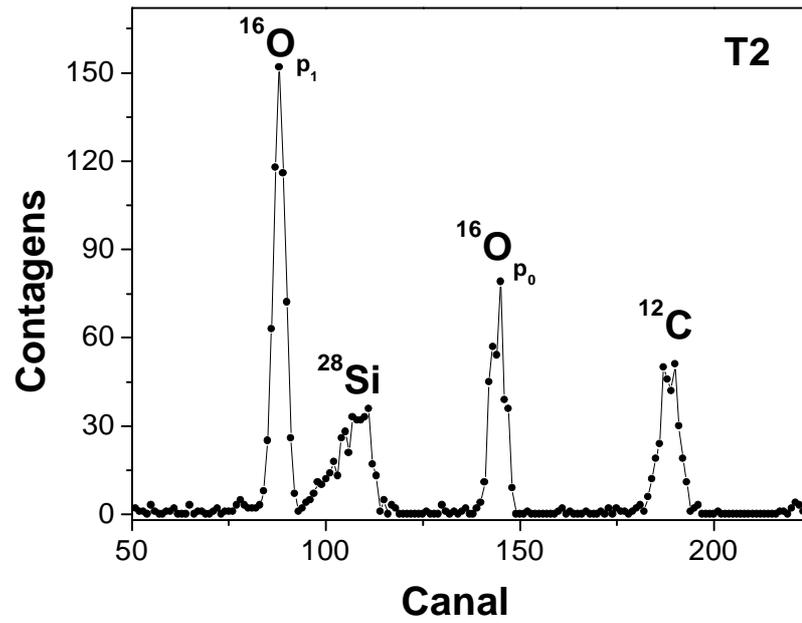


Figura 26: Espectro dos prótons detectados devido à incidência de dêuterons de 0,81 MeV sobre a amostra T2.

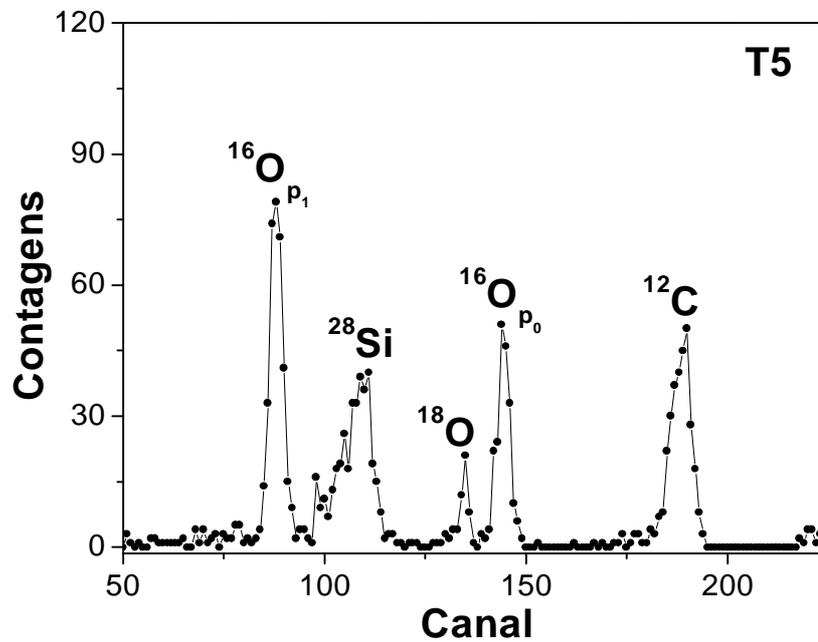


Figura 27: Espectro dos prótons detectados devido à incidência de dêuterons de 0,81 MeV sobre a amostra T5.

A reação nuclear  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  não é muito seletiva, pois outros elementos presentes no filme também sofrem reação induzida por dêuterons de 810 keV, como é o caso das reações nucleares  $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$ ,  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}(d,p)^{19}\text{O}$ , que contribuem com picos para o espectro de partículas detectadas, como mostrado na Figura 26 e na Figura 27.

O detector utilizado foi do tipo barreira de superfície, e para que os sinais detectados fossem somente dos picos de interesse, utilizou-se uma folha de Mylar<sup>®</sup> de 13  $\mu\text{m}$  como absorvedor.

Para obter as densidades superficiais de  $^{14}\text{N}$  presente nas amostras, foi utilizada a reação nuclear  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ , com dêuterons incidentes de energia 1,4 MeV. A curva de seção de choque em função da energia dos dêuterons incidentes da reação  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  está mostrada na Figura 28 e a representação da geometria utilizada nessas medidas, está mostrada na Figura 29. O ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe é de  $150^\circ$ .

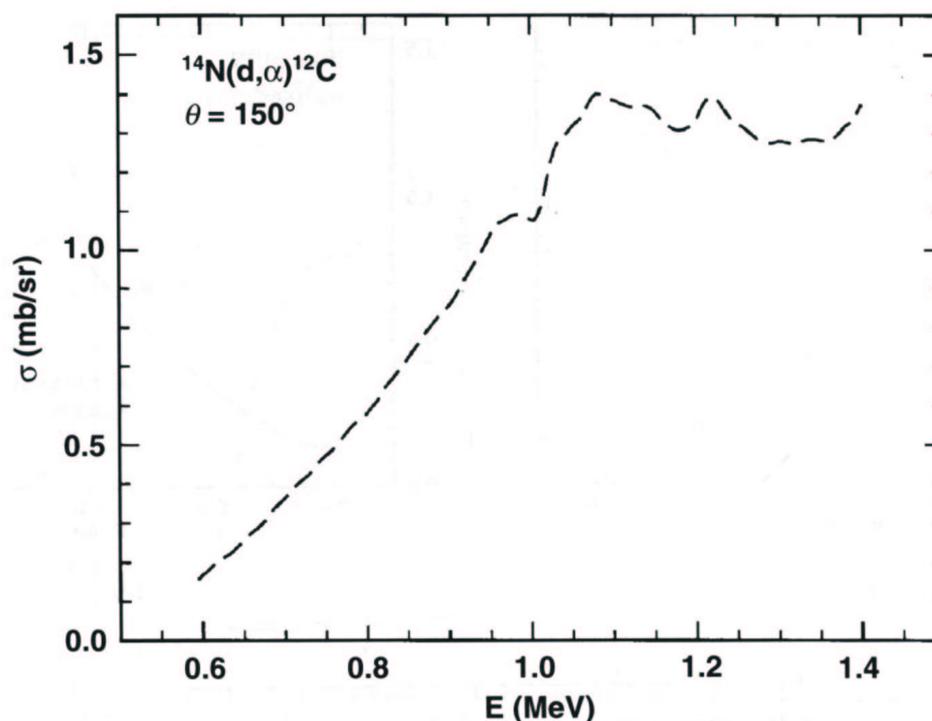


Figura 28 Curva de seção de choque em função da energia da energia da partícula incidente da reação  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ .

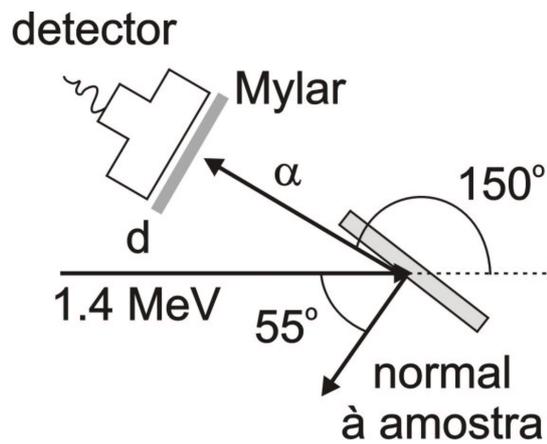


Figura 29: Arranjo experimental utilizado na realização da reação nuclear  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$ . O detector é colocado a  $150^\circ$  com relação a direção de incidência do feixe.

A reação nuclear  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  apresenta uma boa seletividade, como pode-se notar na Figura 30, onde é mostrado um espectro obtido da amostra utilizada como padrão. O pico que representa as partículas alfas detectadas provenientes da referida reação está localizado muito separado dos demais produtos da reação.

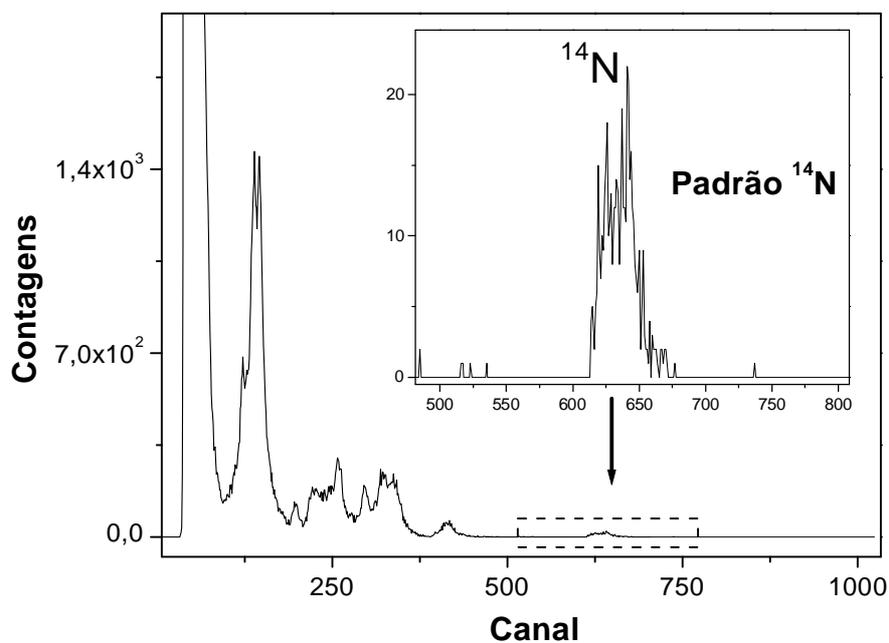


Figura 30: Espectro das partículas alfas ( $\alpha$ ) provenientes da reação  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  para a amostra padrão.

As densidades superficiais de  $^{16}\text{O}$  e  $^{14}\text{N}$  nos filmes estão mostradas na Tabela 4.

Amostra	$^{16}\text{O}$ ( $10^{15}$ átomos/cm $^2$ )	$^{14}\text{N}$ ( $10^{15}$ átomos/cm $^2$ )
como depositada	22,2	1,6
T24	24,3	1,5
T25	28,5	1,2
T1	23,2	1,6
T2	22,4	1,5
T3	19,1	1,4
T4	22,3	1,2
T5	15,4	1,1

*Tabela 4: Densidades Superficiais de  $^{16}\text{O}$  e  $^{14}\text{N}$  nos filmes de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  (em unidades de  $10^{15}$  átomos/cm $^2$ ). A margem de erro para tais medidas é de 5% para o  $^{16}\text{O}$  e 10% no caso do  $^{14}\text{N}$ .*

Observando a Tabela 4, pode-se notar que a densidade superficial do  $^{14}\text{N}$  é pequena em todas as amostras, indicando a presença de pouco nitrogênio nas amostras.

As densidades superficiais de  $^{16}\text{O}$  das amostras T24 e T25 aumentam com o tempo de tratamento térmico em atmosfera de  $^{16}\text{O}$ , indicando que há uma incorporação de  $^{16}\text{O}$  nestas amostras.

Para as amostras que foram diretamente tratadas termicamente em atmosfera de  $^{18}\text{O}$ , houve uma diminuição expressiva das densidades superficiais de  $^{16}\text{O}$  em relação à amostra como depositada. E nas amostra que sofreram pré-tratamento esta diminuição é menos expressiva.

Para uma melhor análise é preciso observar também as densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$ , que serão abordadas a seguir.

### **3.1.2.1.2 Determinação das densidades superficiais de $^{18}\text{O}$ e $^{15}\text{N}$**

As análises com as reações nucleares  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  foram feitas utilizando-se o Acelerador TANDETRON<sup>®</sup> de 3 MV, (mesmo utilizado nas análises de

RBS), com uma câmara de reações nucleares acoplada. O detector utilizado é do tipo barreira de superfície.

Para a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ , os prótons incidentes tem energia de 1 MeV. Essa energia está situada em uma região de platô da curva de seção de choque desta reação. As partículas  $\alpha$  geradas nessa reação têm energia de 3,9 MeV.

Na análise dos filmes de  $\text{HfO}_2$ , não foi possível determinar a densidade superficial de  $^{15}\text{N}$  presente nas amostras porque a quantidade presente nos filmes está abaixo do limite de detecção. O isótopo  $^{15}\text{N}$  corresponde a 0,366% do nitrogênio natural ( $^{14}\text{N}$ ), e além disso, como foi notado na Tabela 4, a quantidade de  $^{14}\text{N}$  é muito pequena.

No caso da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , os prótons incidentes têm energia de 0,73 MeV. Essa energia está situada em uma região de platô da curva de seção de choque mostrada na Figura 24. As partículas  $\alpha$  geradas nessa reação têm energia de 3,4 MeV. A geometria utilizada está mostrada na Figura 31.

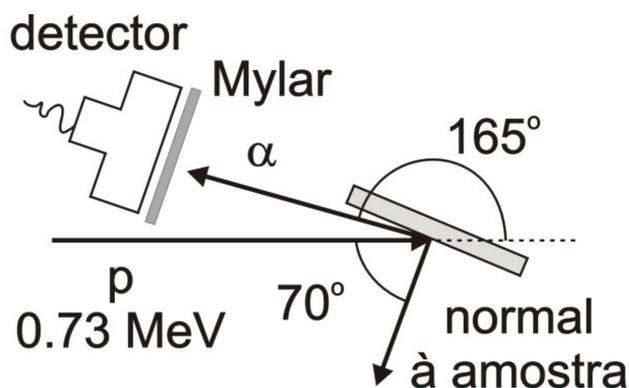


Figura 31: Arranjo experimental utilizado na análise com a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . O ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe é de  $165^\circ$ .

Essa reação apresenta várias características importantes na determinação da densidade superficial de  $^{18}\text{O}$ , que são a alta seletividade (diferentemente da reação  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ ), alta sensibilidade e grande precisão. Como ilustração, a Figura 32 mostra o espectro da amostra de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  utilizada como padrão nas medidas realizadas, onde é possível notar que o pico é bem definido, além de praticamente não apresentar ruído.

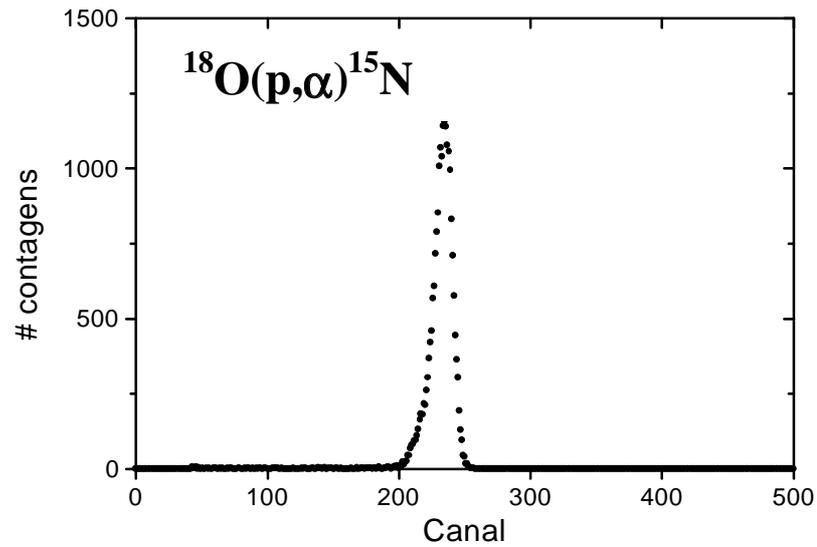


Figura 32: Espectro das partículas  $\alpha$  provenientes da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para a amostra  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  utilizada como padrão.

As densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$  obtidas estão mostradas na Tabela 5.

Amostra	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15}$ átomos/ $\text{cm}^2$ )
como depositada	0,02
T24	0,02
T25	0,02
T1	0,02
T2	0,51
T3	6,54
T4	4,76
T5	11,13

Tabela 5: Densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$  nos filmes de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  (em unidades de  $10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$ ). A margem de erro para tais medidas é de 3%.

Observando a Tabela 5, nota-se primeiramente que as densidades superficiais das amostras T24, T25 e T1, são as mesmas da amostra como depositada, como era de se esperar, uma vez que estas amostras não foram expostas ao  $^{18}\text{O}$ .

A densidade superficial da amostra T2, pré-tratada em atmosfera inerte, seguido de um tratamento em atmosfera de  $^{18}\text{O}$ , por um curto espaço de tempo, foi a que menos incorporou  $^{18}\text{O}$  no filme, assim como a T4, que foi pré-tratada em atmosfera inerte e depois tratada em atmosfera de  $^{18}\text{O}$ , por um tempo mais longo.

Para as amostras que foram expostas diretamente à atmosfera de  $^{18}\text{O}$ , ocorreu uma maior incorporação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes, e o tratamento da amostra T5, que foi tratada por um tempo mais longo levou a uma grande incorporação.

Pode-se então afirmar que a presença de um pré-tratamento em atmosfera inerte leva a uma menor incorporação de oxigênio nos filmes, conforme já visto nas análises por RBS. Além disso, pode-se afirmar também que a incorporação de oxigênio no filme é dependente do tempo de tratamento térmico.

Dos resultados mostrados na Tabela 4 e na Tabela 5, nota-se que há um aumento da quantidade de  $^{18}\text{O}$  à medida que há uma diminuição nas quantidades de  $^{16}\text{O}$ , indicando que está ocorrendo troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

### **3.1.3 Obtenção de perfis de concentração utilizando reações nucleares com ressonâncias estreitas nas curvas de seção de choque (NNRP – Narrow Nuclear Resonance Profiling)**

Algumas reações conhecidas como reações nucleares ressonantes possuem um aumento súbito na seção de choque em energias bem definidas.

A Figura 24 ilustra esse tipo de comportamento na energia de 151 keV para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

Se um feixe de íons com a energia de 151 keV incide sobre uma amostra que contém  $^{18}\text{O}$ , a reação ocorrerá na região superficial da amostra, onde a energia do íon incidente ( $E_0$ ) é a energia de ressonância ( $E_R$ ).

Quando a energia do feixe incidente aumenta, para uma energia acima da energia de ressonância, a reação ocorrerá em uma certa profundidade da amostra. Esta região onde ocorre a reação é onde o feixe, após perder energia através de uma série de

colisões com partículas do meio, alcança a energia de ressonância, como ilustrado na Figura 33.

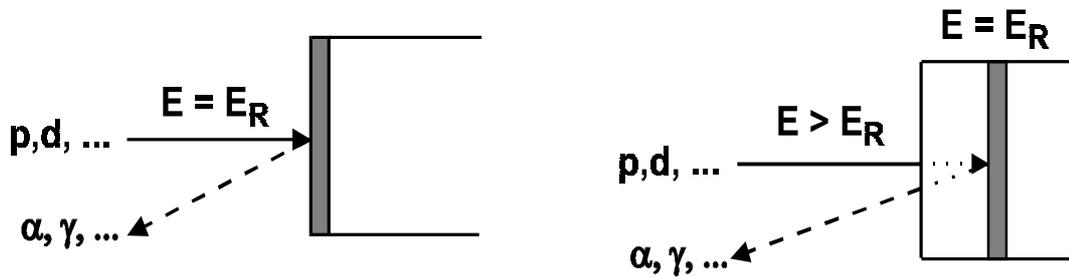


Figura 33: Esquema da perfilometria por reação nuclear com ressonância estreita na curva de seção de choque.

A diferença entre a energia do íon incidente e a energia de ressonância é a energia perdida pelo feixe incidente até chegar a energia de ressonância. Assim, quanto maior é a energia do feixe em relação à energia de ressonância, mais profundamente localizada estará a região de análise. A escala de energia pode ser convertida em uma escala de profundidade usando relações de perda de energia. O processo de perda de energia é um processo aleatório e deve ser tratado com uma teoria estocástica de perda de energia [31].

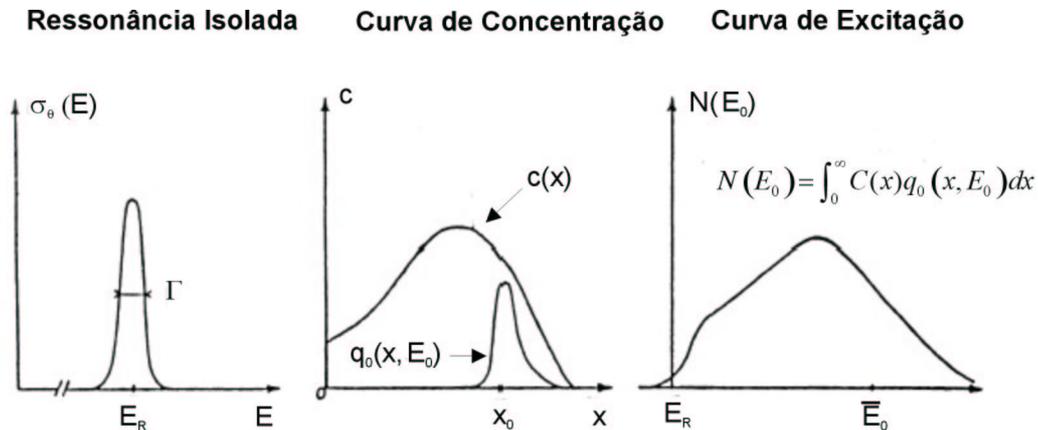
Uma breve discussão do princípio de determinação dos perfis de concentração através das curvas de excitação será abordada à seguir.

A utilização de uma ressonância na curva de seção de choque é um meio de determinar um perfil de concentração  $C(x)$  de um elemento em um filme fino, através da chamada curva de excitação, que é o número de partículas emitidas  $N(E)$  em função da energia  $E$  das partículas incidentes. A Figura 34 ilustra o princípio desta técnica.

A curva de excitação representa o rendimento de partículas produzidas pela reação nuclear em função da energia da partícula incidente, que pode ser escrito como [31].

$$N(E_0) = \int_0^{\infty} C(x) q_0(x, E_0) dx$$

onde  $C(x)$  é a concentração do elemento que depende da profundidade e  $q_0(x, E_0)dx$  é a probabilidade de que uma partícula incidente produza um evento detectável em uma vizinhança  $dx$  de  $x$ .



*Figura 34 : Partículas com energia  $E_0$  superior a energia de ressonância  $E_R$  perdem energia dentro do alvo e alcançam a energia  $E_R$  na vizinhança da profundidade  $x_0$ . O número de partículas emitidas  $N(E_0)$  é função de  $x_0$ .*

A escolha das condições experimentais é tal que a função  $q_0(x, E_0)$  apresente um pico estreito na vizinhança de  $x_0$ , para que a análise de  $C(x)$  ocorra principalmente em torno de  $x_0$ . Conforme mostrado na Figura 34, a resolução em profundidade depende da largura de  $q_0(x, E_0)$ .

A curva de excitação obtida depende da forma da ressonância e de sua largura, do alargamento em energia do feixe de íons (fator instrumental) e do processo de freamento do projétil.

A teoria estocástica de perda de energia foi implementada por um programa chamado SPACES (Simulação por Produtos de Autoconvolução de Curvas de Excitação e de Straggling) [32], que aplica a teoria estocástica de perda de energia na matéria para calcular  $q_0(x, E_0)dx$  e interpretar os dados experimentais.

Após o ajuste dos dados experimentais, o programa fornece um perfil da concentração em função da profundidade do elemento em estudo.

A boa resolução em profundidade, que é da ordem de 1 nm no caso da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , se deve a largura estreita desta ressonância que é  $\Gamma \approx 100$  eV.

### 3.1.3.1 Análises dos filmes de $\text{HfO}_2$ por NNRP

Para a determinação das curvas de excitação com a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , utilizou-se o acelerador de 500 keV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

A reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  possui uma ressonância estreita em 151 keV na curva de seção de choque, conforme ilustra a Figura 24. Na realização da medida, ajusta-se a energia do feixe um pouco abaixo da energia de ressonância e faz-se uma varredura aumentando a energia passo a passo, cada passo sendo de aproximadamente 0,3 eV.

Para aumentar o percurso do próton incidente dentro do material e, assim, aumentar a resolução em profundidade, inclina-se a amostra de um ângulo  $\theta$  em relação à direção de incidência do feixe de prótons.

Nas análises deste trabalho, inclinou-se a amostra  $60^\circ$ , obtendo assim um fator de magnificação geométrica de  $(\cos 60^\circ)^{-1} = 2$ .

A geometria utilizada nas análises está mostrada na Figura 35. O detector utilizado é do tipo barreira de superfície.

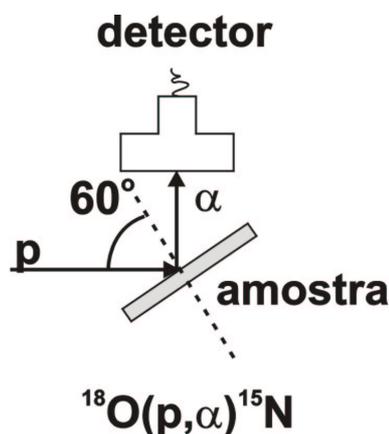


Figura 35: Arranjo experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação com a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

As curvas de excitação obtidas para o caso da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  das amostras como depositada, T2, T3, T4 e T5, estão mostradas na Figura 36.

A resolução em profundidade no caso deste experimento é de aproximadamente 0,7 nm próximo a superfície [22].

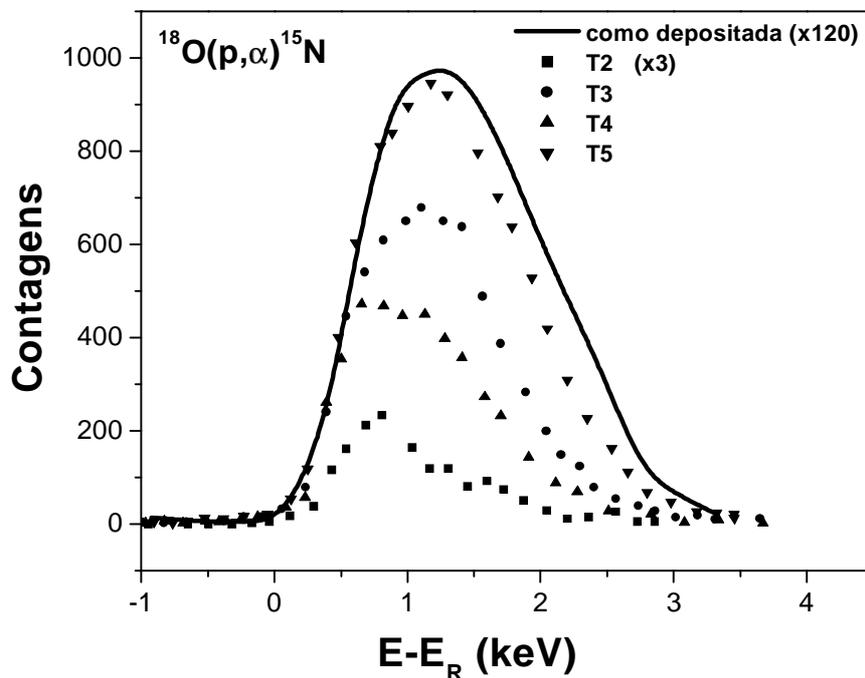


Figura 36: Curvas de excitação obtidas com reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , das amostras como depositada, T2, T3, T4 e T5.

Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  em função da profundidade, obtidos à partir das curvas de excitação da Figura 36 estão mostrados na Figura 37.

O perfil de concentração mostra um comportamento similar para as duas amostras pré-tratadas, assim como para as duas amostras que foram diretamente expostas a oxigênio.

A amostra T5 tratada em atmosfera de oxigênio por um tempo mais longo mostra uma maior incorporação de oxigênio, conforme já foi visto nas análises por RBS e NRA, além de apresentar um alcance maior em profundidade do filme.

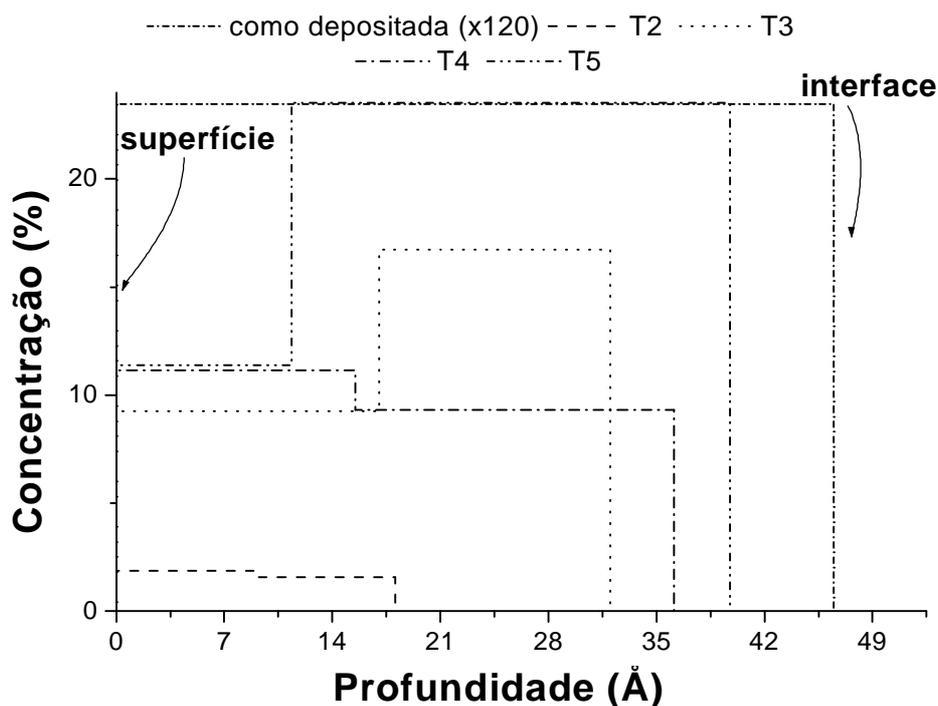


Figura 37: Perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  obtidos à partir das curvas de excitação com a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  das amostras como depositada, T2, T3, T4 e T5.

No caso do silício é possível obter as curvas de excitação do  $^{29}\text{Si}$ , isótopo natural do  $^{28}\text{Si}$ , com a reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ , que apresenta uma ressonância muito estreita ( $\Gamma=30$  eV) na energia de 414 keV [33].

As curvas de excitação obtidas com a reação  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  estão mostradas na Figura 38.

Na análise destes dados obtém-se que o silício permanece imóvel mesmo depois de sofrer os tratamentos térmicos, diferentemente de outros materiais estudados [43], ou seja, não se observou a difusão de silício do substrato para o filme.

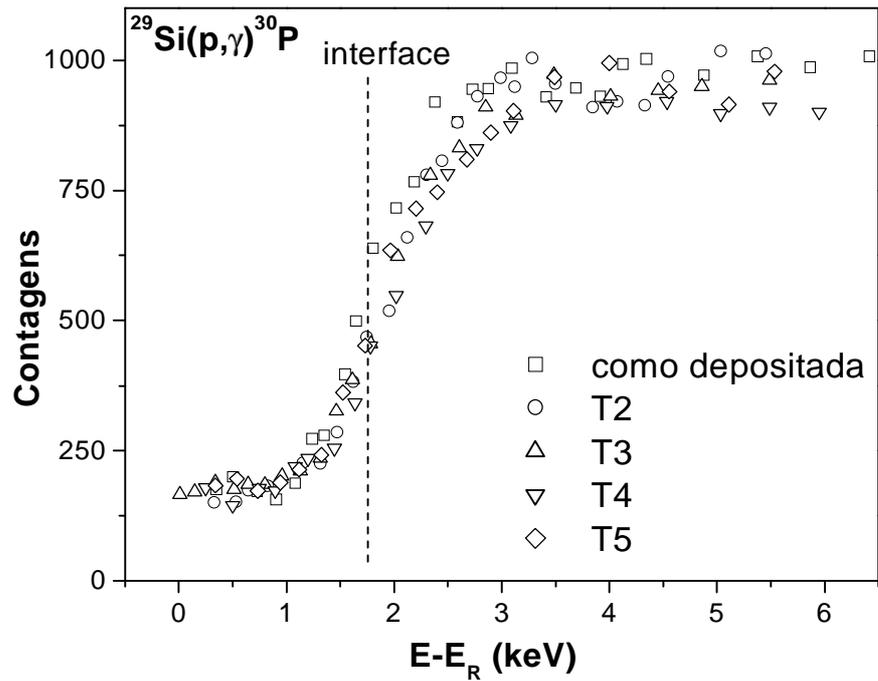


Figura 38: Curvas de excitação obtidas com reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  para as amostras como depositada, T2, T3, T4 e T5.

Para entender as mudanças físico-químicas induzidas pelos tratamentos térmicos, além de uma melhor investigação do comportamento estrutural na interface filme/substrato de silício com os diferentes tratamentos térmicos realizados, utilizou-se análises por espectroscopia de fotoelétrons que será o próximo tópico abordado neste trabalho.

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

A espectroscopia de fotoelétrons (XPS) é uma técnica de análise baseada no efeito fotoelétrico [34], com a qual obtém-se várias características do material analisado, tais como os elementos presentes na superfície da amostra, assim como seus estados químicos.

A técnica de XPS consiste em irradiar fótons no material com uma energia bem conhecida ( $h\nu$ ), fazendo com que seja emitido um elétron (fotoelétron) para o vácuo com determinada energia cinética ( $E_C$ ), que depende da energia de ligação do elétron ( $E_B$ ). Esses fótons têm um poder de penetração da ordem de 1 a 10  $\mu\text{m}$  em sólidos, interagindo assim, com átomos da superfície do material. Um esquema básico da técnica está mostrado na Figura 39 .

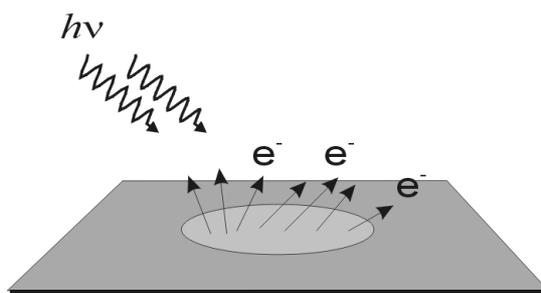


Figura 39: Esquema básico da técnica de espectroscopia de fotoelétrons.

As ligações químicas dos átomos em moléculas ou sólidos induzem uma redistribuição dos elétrons de valência, alterando todas as energias de ligação dos elétrons, inclusive os níveis eletrônicos mais internos. Estas pequenas mudanças nas energias de ligação destes níveis mais internos devido a mudanças no estado químico dos átomos são denominados deslocamentos químicos.

Em se obtendo o valor energia do fotoelétron emitido, extraímos então informações sobre o ambiente atômico e molecular do átomo do qual ele foi originado, como por exemplo o seu estado de oxidação.

O processo de fotoemissão pode ser descrito basicamente através da equação de conservação de energia:

$$E_B = h\nu - E_C$$

onde  $E_B$  é a energia com que o elétron está ligado ao átomo, que está relacionada ao tipo de átomo e seu ambiente químico,  $h\nu$  ( $h$  = constante de Planck e  $\nu$  = frequência da radiação incidente) é o valor conhecido de energia da fonte de raios-X utilizada no experimento e  $E_C$  é a energia cinética do fotoelétron resultante, medida experimentalmente.

Esta técnica, como toda técnica de análise de superfícies, requer um ambiente de ultra alto vácuo (pressões abaixo de  $7,5 \times 10^{-8}$  Torr). Tal exigência se deve principalmente ao tempo necessário para uma monocamada de contaminação se formar, que passa de algumas frações de segundos em alto vácuo, para algo em torno de minutos ou horas em ultra alto vácuo [35].

Antes de escaparem da amostra analisada, os fotoelétrons podem ser recapturados, ou ainda podem ser emitidos em alguma direção de forma a permanecer dentro do material sem nunca alcançar a superfície. Os fotoelétrons podem ainda alcançar a superfície com uma energia menor que a energia inicial. O processo de perda de energia que o elétron sofre ao percorrer o interior do material ocorre através de espalhamentos inelásticos.

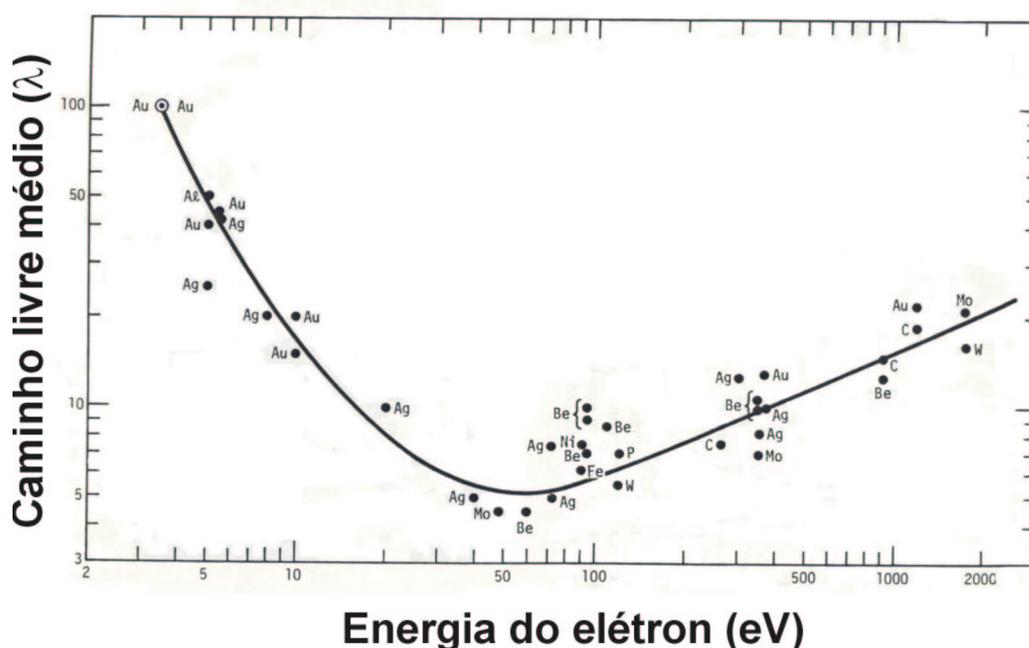


Figura 40 : Dependência de  $\lambda$  com a energia ( $\lambda$  em Å). Extraído de [36].

A probabilidade de escape dos elétrons de uma dada profundidade é determinada através do caminho livre médio inelástico (IMFP) que é a medida da distância média que um elétron percorre em um sólido antes de ser inelasticamente espalhado. Ele depende da energia cinética inicial do elétron e da natureza do sólido, podendo ser descrito pela seguinte equação:

$$P(x) = e^{(-x/\lambda)}$$

onde  $\lambda = \lambda(E)$  é o IMFP dos elétrons com energia  $E$  que viajam no sólido e  $x$  é a distância percorrida pelo elétron. A curva característica do caminho livre médio inelástico em função da energia, está mostrada na Figura 40.

O caminho livre médio inelástico exibe um mínimo para elétrons com energias na faixa de 50 eV a 100 eV, e em energias mais baixas, a probabilidade de espalhamento inelástico decresce, devido a falta de energia para excitar um nível atômico. Como consequência, a distância entre colisões inelásticas e  $\lambda$  aumentam. Como  $\lambda$  é muito pequeno, os fotoelétrons detectados são originados das primeiras camadas superficiais do material e é esse fato que faz do XPS uma técnica de análise superficial.

As espessuras dos dielétricos de porta, que são da ordem de dezenas de angströms, fazem do XPS uma excelente técnica de análise, possibilitando a análise do filme, do substrato e da interface filme/substrato, uma vez que a espessura do filme é comparável ao comprimento de escape dos fotoelétrons.

Para obter uma análise mais superficial ou mais profunda, inclina-se a amostra de maneira a aumentar ou diminuir o percurso do fotoelétron dentro do material, como esquematizado na Figura 41.

A fonte geralmente utilizada em XPS é um tubo de raios-X com ânodos de alumínio e magnésio, com energias de 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente, e cujas larguras de emissão são de 0,85 eV para o alumínio e 0,7 eV para o magnésio.

Para medirmos  $E_C$ , utilizamos um analisador eletrostático de elétrons juntamente com um detector e um multiplicador de elétrons do tipo Channeltron<sup>®</sup>.

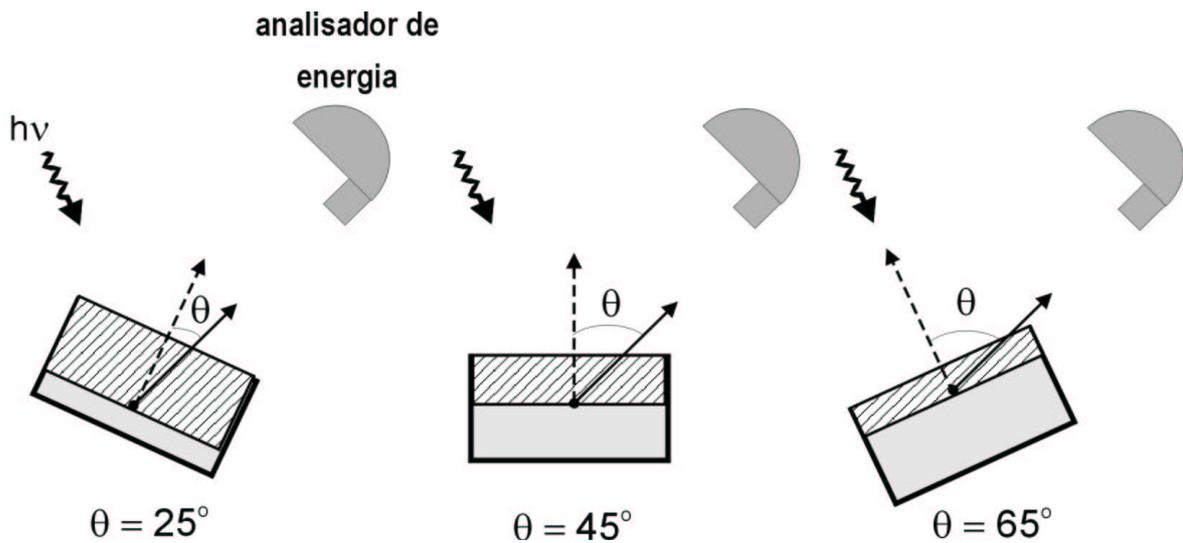


Figura 41: Variação da região de análise (região hachurada) com a mudança do ângulo entre a normal à superfície da amostra e a direção de saída dos fotoelétrons.

O analisador de elétrons geralmente utilizado é do tipo hemisférico (Figura 42), que consiste em duas cascas hemisféricas concêntricas. Aplica-se uma voltagem entre os hemisférios de modo a obter uma janela de energia, onde se pode escolher somente os fotoelétrons que possuem energia naquela faixa selecionada (chamada energia de passagem).

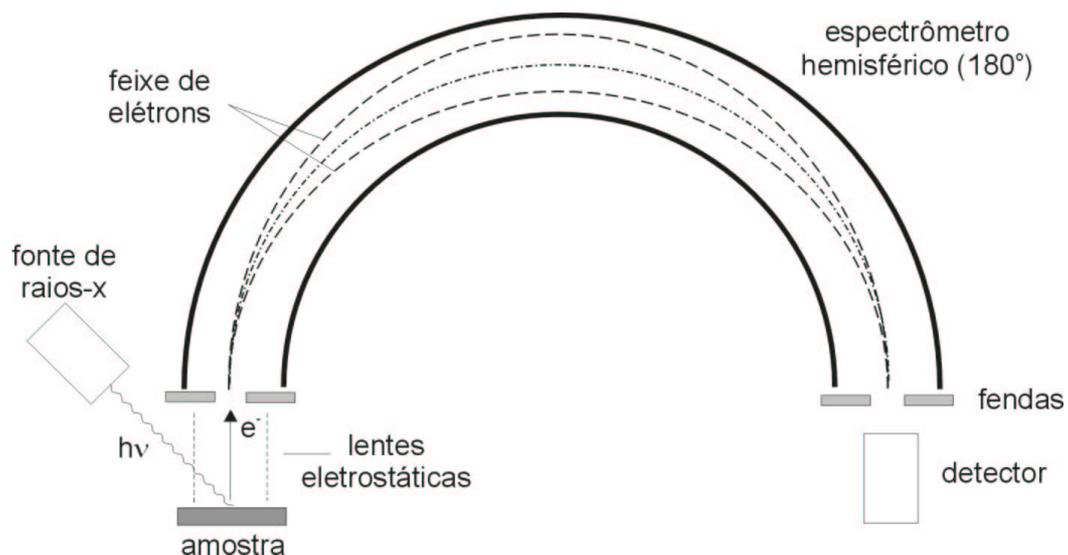


Figura 42: Analisador eletrostático de elétrons do tipo hemisférico.

As lentes eletrostáticas servem para coletar os elétrons da amostra e focá-los na entrada do analisador, enquanto ajustam simultaneamente sua energia cinética para a energia de passagem do analisador através de um campo eletrostático variável. Este modo de análise XPS é geralmente denominada de FAT (Fixed Analyser Transmission).

O detector consiste em um ou mais multiplicadores de elétrons do tipo Channeltron<sup>®</sup>, que gera elétrons secundários que são acelerados ao longo do dispositivo.

O Channeltron<sup>®</sup> amplifica a corrente de um único elétron por um fator de aproximadamente  $10^8$ .

Os analisadores podem possuir fendas de entrada e saída do analisador que são ajustadas de maneira a obter uma boa resolução em energia.

A equação para a descrição da espectroscopia de fotoelétrons pode ser escrita de maneira mais completa, considerando também os termos :

$$E_B = h\nu - E_C - \phi - E_R - \delta E$$

onde  $\phi$  é a função trabalho,  $E_R$  é a energia de recuo do átomo, que é da ordem de 0,1 a 0,01 eV e é desprezível em comparação com outras incertezas do processo e  $\delta E$  é um termo que reflete o carregamento eletrostático no caso de amostras isolantes.

Estes efeitos reduzem a energia cinética do elétrons tornando o espectro deslocado na escala da  $E_B$ , e pode ser corrigido utilizando-se um pico de energia de ligação ( $E_B$ ) conhecida como referência. Os mais utilizados são o Au 4f (83,8 eV) e C 1s (285 eV) [37].

Para todos os elementos, existe uma energia de ligação associada com cada orbital atômico mais interno, ou seja, cada elemento tem um conjunto característico de picos no espectro, e a identificação dos picos é feita por comparação com energias de ligações tabeladas.

Os picos são indexados da mesma maneira que as camadas eletrônicas de onde provém os fotoelétrons, com os números quânticos  $n, l, m, s$  e  $j$  ( $j=l+s$ ). Os níveis p, d e f, quando ionizados, são desdobrados pela interação spin-órbita, levando aos dubletos p(1/2, 3/2), d(3/2, 5/2), f(5/2, 7/2).

Obtém-se uma boa medida da energia cinética do fotoelétron no analisador definindo-se um nível de referência para as energias de ligação.

Para amostras condutoras, pode-se referenciar a energia de ligação através do nível de Fermi ( $E_F$ ). Para isso, é preciso colocar a amostra em contato elétrico com o espectrômetro e aterrará-los, fazendo que o nível de Fermi da amostra ( $E_F^A$ ) seja o mesmo do espectrômetro ( $E_F^{ESP}$ ), ou seja, ( $E_F^A = E_F^{ESP}$ ). A representação deste caso está mostrado na Figura 43.

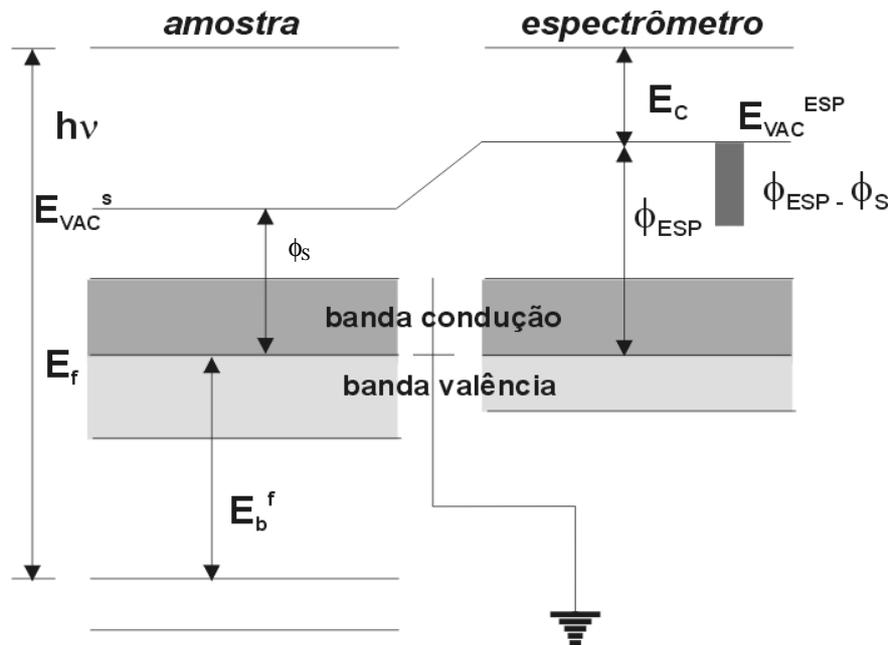


Figura 43: Diagrama de níveis de energia para amostras condutoras aterradas com o espectrômetro. Adaptado de Vickerman et al.[35].

Observando a Figura 43, nota-se que a soma  $E_C + E_B$  não é exatamente igual a energia da radiação incidente, que seria o esperado da conservação de energia. Essa diferença é a função trabalho do espectrômetro ( $\phi_{ESP}$ ).

A função trabalho está relacionada ao nível de Fermi ( $E_F$ ) e ao nível de vácuo ( $E_{VAC}$ ) da seguinte forma:  $\phi = E_F - E_{VAC}$ , assim pode-se notar que  $\phi$  é a mínima energia necessária para ejetar um elétron do nível mais alto ocupado até o vácuo. E a relação de conservação de energia se torna então:

$$E_B^F = h\nu - E_C - \phi_{ESP},$$

onde  $E_B^F$  é a energia de ligação tomando como referência a energia de Fermi. Desta forma, é preciso medir  $E_C$  e  $\phi_{ESP}$  para determinar  $E_B^F$ . O  $\phi_{ESP}$  é uma constante característica do espectrômetro, que pode ser calibrada colocando-se um padrão de  $E_B$  bem conhecida para ser medido e fazendo os devidos ajustes experimentais para que os valores obtidos sejam os mesmos valores conhecidos da literatura.

A escolha do nível de Fermi como referência pode trazer complicações no caso em que a amostra não é condutora, pois não será mais possível estabelecer o contato elétrico da amostra com o espectrômetro, dificultando o alinhamento dos níveis de Fermi. A superfície das amostras é então carregada com cargas positivas devido a emissão dos fotoelétrons, que não são completamente neutralizadas pelos elétrons presentes na amostra ou pelos elétrons secundários produzidos durante o relaxamento atômico, causando a diminuição da energia cinética dos fotoelétrons.

Uma das maneiras de se evitar tal dificuldade é utilizar uma fonte de elétrons monoenergética de baixa energia ( $< 20$  eV), de maneira a compensar a carga positiva da amostra. Mas o que mais se faz na prática é tomar como referência um pico de energia bem conhecida e idêntico para todas as amostras.

Um espectro de XPS é representado pelo número de elétrons contados em um certo intervalo de tempo em função da energia de ligação (ou energia cinética) dos fotoelétrons.

O equipamento utilizado neste trabalho está mostrado na Figura 44, que consiste de uma estação Omicron<sup>®</sup> de ultra alto vácuo, que através de um sistema de bombeamento, composto por bombas turbomoleculares, bomba iônica e bomba sublimadora de titânio, alcança pressões de base da ordem de  $7,5 \times 10^{-11}$  Torr.

O sistema conta também com uma câmara de pré-vácuo para a introdução de amostras, permitindo assim que a pressão dentro da câmara de análise nunca seja superior a  $7,5 \times 10^{-10}$  Torr durante o processo de transferência de amostras. O analisador de energia é do tipo hemisférico (modelo EA125) e o espectrômetro possui apenas um detector do tipo “Channeltron<sup>®</sup>”.

A fonte de raios-X é de Mg/Al  $K\alpha$  de 15 KV, e foi utilizada a radiação Mg  $K\alpha$  com energia característica de 1253,6 eV, devido a sua estreita largura de emissão (0,7 eV).

Uma energia de passagem de 15 eV e uma fenda de entrada do analisador circular com diâmetro de 2 mm foram utilizadas em todas as análises. A resolução em energia final para as condições de análise é estimada em 0,9 eV.

Imediatamente antes da colocação na câmara de análise, todas as amostras passaram por um processo de limpeza em um banho ultra-som imersas em álcool isopropílico.



*Figura 44: Foto do equipamento de XPS existente no Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFRGS.*

Cada amostra foi analisada em três geometrias diferentes, definidas pelo ângulo entre a normal à sua superfície e o eixo de entrada do analisador, conforme ilustra a Figura 41, com ângulos de medida de  $25^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  e  $65^{\circ}$ . permitindo assim uma análise dos fotoelétrons provenientes de diferentes regiões ao longo da espessura das amostras.

A análise a  $25^{\circ}$  observa fotoelétrons provenientes de regiões mais profundas e neste trabalho, será referida como “modo interfacial”, enquanto que a  $65^{\circ}$  é uma análise mais superficial, chamada aqui de “modo superficial”. A análise a  $45^{\circ}$  é uma análise intermediária onde são analisados tanto os fotoelétrons provenientes da região próxima ao substrato quanto o sinal das camadas mais externas do filme.

A calibração da energia de ligação foi feita utilizando-se um porta-amostras coberto por um filme de Au altamente puro, e o pico de referência utilizado foi o Au 4f com energia de ligação de 83,8 eV.

Para a interpretação dos picos do espectro, existem vários programas de ajuste dos dados experimentais. O programa utilizado neste trabalho foi o XPSPEAK<sup>®</sup> - versão 4.1 [38].

Cada pico do espectro é associado a um elemento através de sua energia de ligação. Os picos de um dado elemento são deconvoluídos nas chamadas componentes do pico, sendo cada componente relacionada a uma ligação química do elemento em questão dentro do material, e também associada a uma própria energia de ligação.

Através deste programa é possível escolher e variar parâmetros, tais como a forma da curva, que neste trabalho foi utilizada uma mistura entre curvas do tipo gaussiana e lorentziana, o tipo de fundo a ser subtraído (que no caso foi do tipo Shirley [39]), e largura a meia altura das componentes (FWHM – Full Width at Half Maximum).

Os picos de um certo elemento são ajustados através de suas componentes pelo método de ajuste de curva dos mínimos quadrados.

Na prática, primeiramente é realizado um ajuste geral em todas as curvas, e logo após se faz uma comparação das energias de ligação e das larguras obtidas para cada componente, com padrões que são medidos e com os dados existentes na literatura.

O valor da FWHM medida representa a convolução de várias contribuições de larguras que estão presentes em um pico, como da largura da radiação incidente, do tempo de vida do elétron ligado e, principalmente, do arranjo experimental (resolução em energia do analisador). Desta forma, a FWHM deve ser mantida fixa para uma dada componente.

A título de ilustração, a Figura 45 traz um espectro geral, onde são mostrados todos os picos de interesse. Esta varredura geral é útil para a investigação da ocorrência de carregamento da amostra, mostrando se ocorre deslocamentos nas energias de ligação dos espectros uns em relação aos outros.

O sinal de fundo tem uma forma característica, aumentando para altas energias de ligação, ou seja, para baixas energias cinéticas. A fotoemissão por radiação “Bremsstrahlung” é dominante na região de baixas energias de ligação, enquanto os elétrons secundários resultantes de fotoemissões inelásticas dominam a região de maior energia de ligação (menor energia cinética).

Este espectro é também muito importante porque mostra que em todas as análises a região do pico do N 1s ficou sobreposta pelo pico do Hf 4p, o que

inviabilizou a análise do nitrogênio em todas as amostras. Como se nota na Figura 45, uma componente do Hf 4p está em torno de 400 eV.

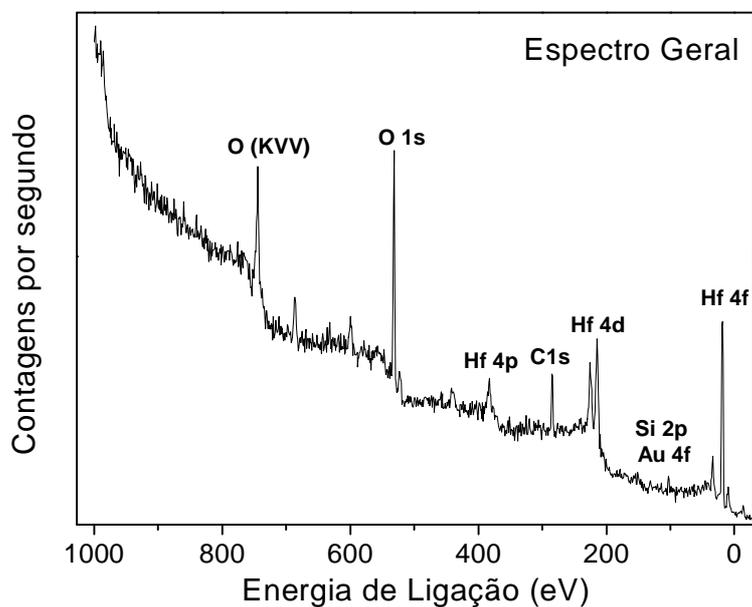


Figura 45: Espectro de varredura geral em uma amostra de  $\text{HfO}_2$  (T25).

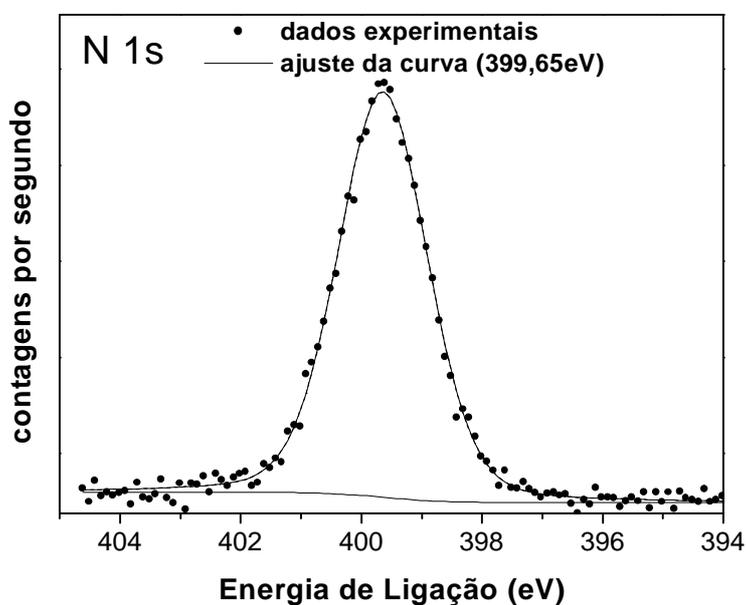


Figura 46: Espectro do N 1s medido em uma amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  medida no modo interfacial.

Foi realizada uma medida em uma amostra padrão de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitreto de silício) e a curva obtida do N 1s está mostrado na Figura 46. O pico do nitrogênio foi ajustado

com uma única componente de energia de ligação 399,6 eV, com largura a meia altura de 1,74 eV. Esta energia de ligação está exatamente sobreposta ao sinal do Hf 4p.

A análise por XPS foi iniciada pela amostra como depositada, que fornece informações sobre as componentes presentes originalmente nas amostras, e a partir delas, foi feita a observação das mudanças nos estados químicos dos elementos presentes induzidas pelos tratamentos térmicos.

### **3.2.1.1 Análises dos filmes de $HfO_2$ por XPS**

Os fotoelétrons analisados são provenientes das regiões do Si 2p, Hf 4f, O 1s e Au 4f. A interpretação da análise dos filmes por espectroscopia de fotoelétrons foi feita com base nas regiões do Si 2p, O 1s e Hf 4f. O espectro da região do Au 4f serviu de referência para as energias de ligação.

As amostras foram analisadas em três ângulos distintos:  $25^\circ$  (modo interfacial),  $45^\circ$  e  $65^\circ$  (modo superficial), conforme estabelecido anteriormente.

A quantidade de um dado elemento, em uma determinada configuração química, está diretamente relacionada a área sob a curva de cada componente do pico.

No ajuste das curvas experimentais, a energia de ligação e a FWHM foram mantidas fixas para uma dada componente, e único parâmetro livre foi a área sob a curva de cada componente.

#### **3.2.1.1.1 Si 2p**

Os dados experimentais e os ajustados da região do Si 2p para as amostras como depositada, tratadas durante 10 s e 60 s, medidas nas três geometrias estão mostrados na Figura 47.

Os dados experimentais foram ajustados com três componentes, com as seguintes energias de ligação: uma em 99,5 eV relacionada a ligações do tipo Si – Si [40], outra em 102,7 eV relacionada a ligações Si – Hf – O – N, que representa o silício ligado ao háfnio e ao oxigênio, em uma região rica em nitrogênio, e uma outra em 103,17 eV relacionada a ligações Si – Hf – O, indicando que o silício está presente no filme em pelo menos três estados químicos diferentes. Tais afirmações estão de acordo com Visokay et al. [41].

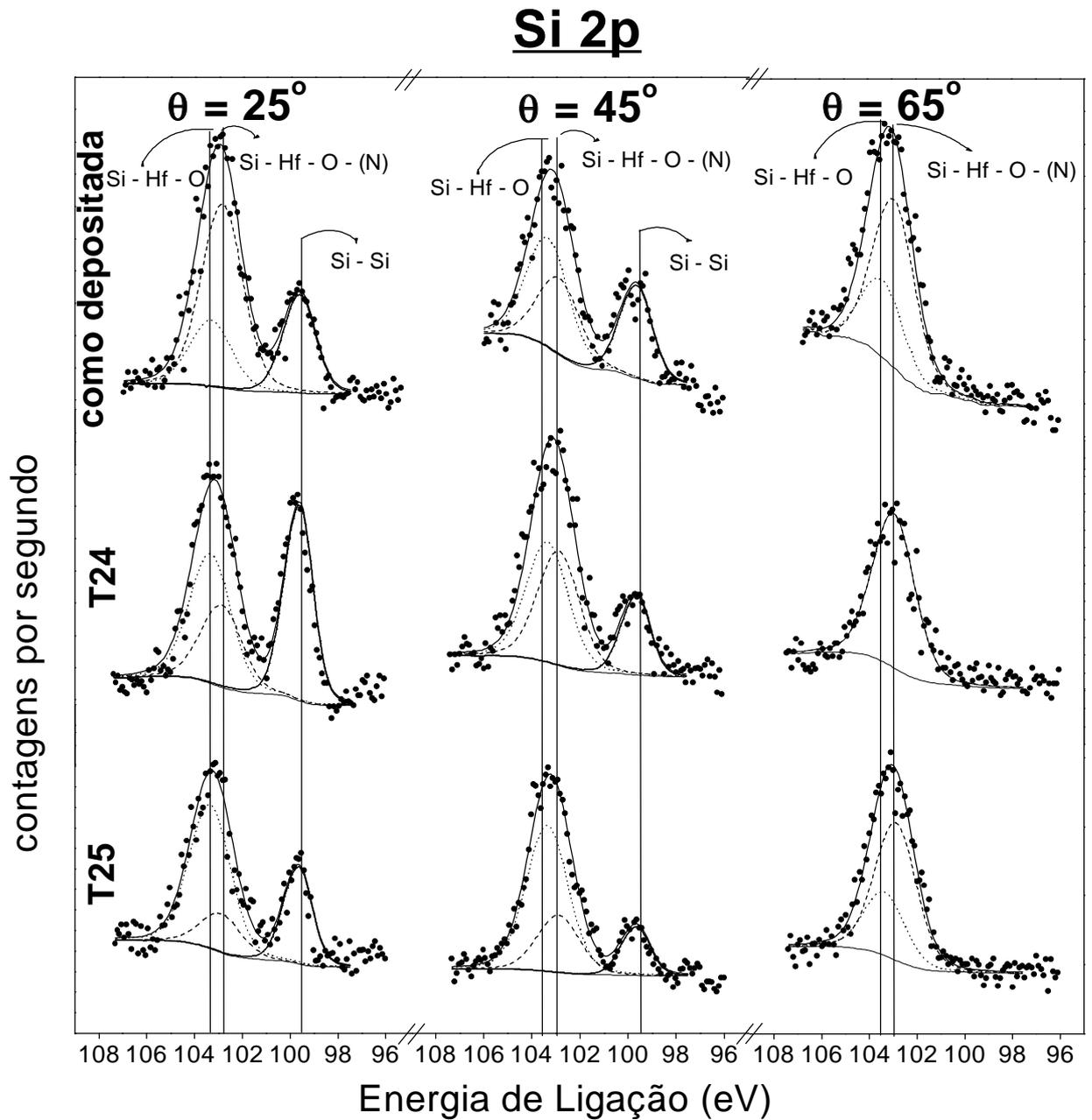


Figura 47: Dados experimentais e suas simulações na região do Si 2p para as amostras como depositada, tratada por 10 s (T24) e tratada por 60 s (T25), com componentes de energias de ligação 102,7 eV (-----), 103,17 eV (.....), e 99,5 eV (. . . .). (Dados experimentais representados por pontos e ajustes representados por linhas).

Em um outro estudo feito em filmes do tipo  $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  com espessura de 30 Å, os valores obtidos de energia de ligação foram 103,7 eV para ligações Si – O, e 103,17 eV para ligações Si – Hf– O [42]. Comparando-se tais dados com os obtidos para o óxido

de háfnio deste trabalho, pode-se afirmar que não ocorreu a formação de ligações do tipo Si – O nestes filmes.

Observando a Figura 47, nota-se a presença de ligações do tipo Si – Si do substrato nas medidas feitas no modo interfacial ( $25^0$ ). Em todas as amostras estes sinais desapareceram ao passo que a medida se tornou mais superficial ( $65^0$ ), demonstrando que não existe ligações do tipo Si – Si na superfície do filme. Isso foi confirmado pela análise de perfilometria por reação nuclear ressonante, conforme mostra a Figura 38. Este resultado é diferente de outros materiais investigados que apresentaram a migração do Si após os tratamentos térmicos [43,44].

Comparando-se as diferentes amostras medidas a  $25^0$ , nota-se um aumento da componente Si – Si na amostra T24, que foi tratada durante 10 s, em relação à amostra como depositada, e esta componente volta a diminuir quando se estende o tratamento por 60 s (T25). Isto indica que ocorreu uma densificação (afinamento) [45,'46] do filme na amostra T24, ao mesmo tempo que o oxigênio penetra apenas no filme. Quando se faz um tratamento em um tempo maior (T25), o oxigênio atravessa o filme, que alcança a interface, reagindo com o substrato e aumentando a componente Si – Hf – O. Tais resultados são confirmados nas análises por reação nuclear.

Quando a análise é feita no modo superficial, os dados experimentais são ajustados com duas componentes de energias de ligação: 102,7 eV e 103,17 eV.

A componente de 102,7 eV predomina totalmente o ajuste da amostra tratada durante 10 s. Esta é a componente Si – Hf – O – N, e o fato de que nesta amostra tem-se somente esta componente parece confirmar a densificação do filme. Esta componente é mais rica em nitrogênio na região interfacial, e com o fato da análise ser superficial, se esperaria que fosse o sinal do Si – Hf – O que predominasse devido à maior presença das ligações Hf – O.

Para fazer uma comparação entre os diferentes estados químicos presentes nas amostras, em diferentes regiões, calcula-se a razão entre as áreas relativas para todas as componentes do pico. A soma das áreas relativas foi normalizada para a unidade.

As componentes do pico do Si 2p da Figura 47 têm energias de ligação de 99,5 eV, 102,7 eV e 103,17 eV. As áreas relativas de cada componente estão indicadas na Tabela 6.

Para uma melhor compreensão dos dados obtidos, é preciso analisar também os dados obtidos da região do O 1s.

	Si – Si	Si – Hf – O– N	Si – Hf – O
amostra/componente	99,5 eV	102,7 eV	103,17 eV
como depositada (25°)	0,233	0,564	0,201
como depositada (45°)	0,264	0,302	0,432
como depositada (65°)	0	0,68	0,32
T24 (25°)	0,39	0,236	0,374
T24 (45°)	0,189	0,395	0,415
T24 (65°)	0	1	0
T25 (25°)	0,265	0,156	0,579
T25 (45°)	0,141	0,241	0,617
T25 (65°)	0	0,685	0,315

*Tabela 6: Áreas relativas das componentes do pico do si 2p.*

### 3.2.1.1.2 O 1s

O ajuste das curvas foi feito com três componentes, com energias de ligação de 531,4 eV, 531,7 eV e 532,9 eV e larguras a meia altura (FWHM) de 1,8 eV, 1,65 eV e 1,8 eV, respectivamente.

Na amostra como depositada, cujos dados são mostrados na Figura 48, as componentes que contribuem no ajuste dos espectros possuem energias de ligação de 531,4 eV e 532,9 eV.

Nos três ângulos de medida nota-se o crescimento de uma das componentes enquanto a outra diminui.

Como na medida a 65°, o sinal proveniente é da superfície, a componente predominante nesta medida, que tem energia de ligação 532,9 eV, é uma componente relativa a oxigênio ligado na região superficial (preferencialmente ligações do tipo O – Hf).

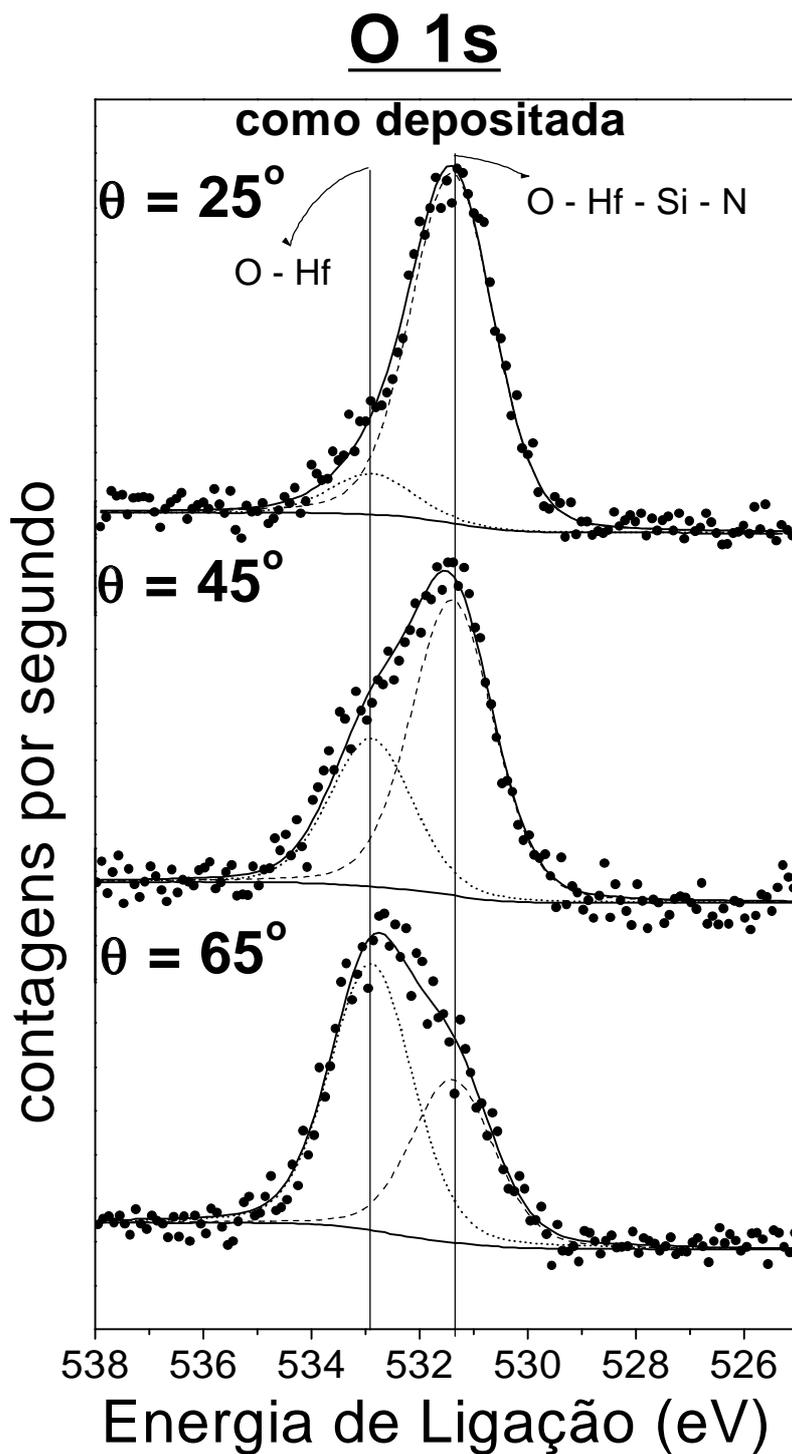


Figura 48: Dados experimentais e suas simulações na região do O 1s para a amostra como depositada medida nos ângulos de  $25^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $65^\circ$ , com componentes de energias de ligação 531,4 eV (-----), 531,7 eV (.....), e 532,9 eV (. . . . .). (Dados experimentais representados por pontos e ajustes representados por linhas).

Uma outra componente, com energia de ligação de 531,4 eV, é maior na medida em modo interfacial, sendo relacionada ao oxigênio com ligações do tipo O – Hf – Si – N. Esta afirmação está de acordo com P. Hoffmann et al. [47], que mostra a presença de nitrogênio deslocando o sinal do oxigênio para regiões de menor energia de ligação.

Na Figura 49 estão mostrados os espectros das amostras como depositada, T24 e T25, analisadas no modo interfacial.

As mesmas componentes utilizadas no ajuste da amostra como depositada foram necessárias para o ajuste nas amostras tratadas. No entanto, uma outra componente com energia de ligação de 531,7 eV é significativa no ajuste dos dados experimentais destas amostras.

Como pode-se notar na Figura 49, a componente de 531,7 eV é a predominante na amostra T24 tratada por 10 s, enquanto que na T25, tratada por 60 s, a componente que continua dominando é a de 531,4 eV, da mesma forma que na amostra como depositada. Assim pode-se dizer que, com o tratamento de 10 s, o O<sub>2</sub> é difundido na camada de HfO<sub>2</sub>, alterando a sua estrutura química e fazendo com que apareça esta componente em 531,7 eV, que é atribuída a ligações do oxigênio do tipo O – Hf – Si – (N), em uma região menos rica em nitrogênio. Isso é confirmado também nas análises por reação nuclear, conforme mostrado na Tabela 4.

Com o tratamento de 60 s, como já visto no espectro do Si 2p, o O<sub>2</sub> parece difundir até o substrato fazendo com que a componente de 531,4 eV volte a predominar em um novo rearranjo químico do filme.

As áreas relativas das componentes no caso do pico de O 1s da Figura 48 e da Figura 49 estão indicadas na Tabela 7.

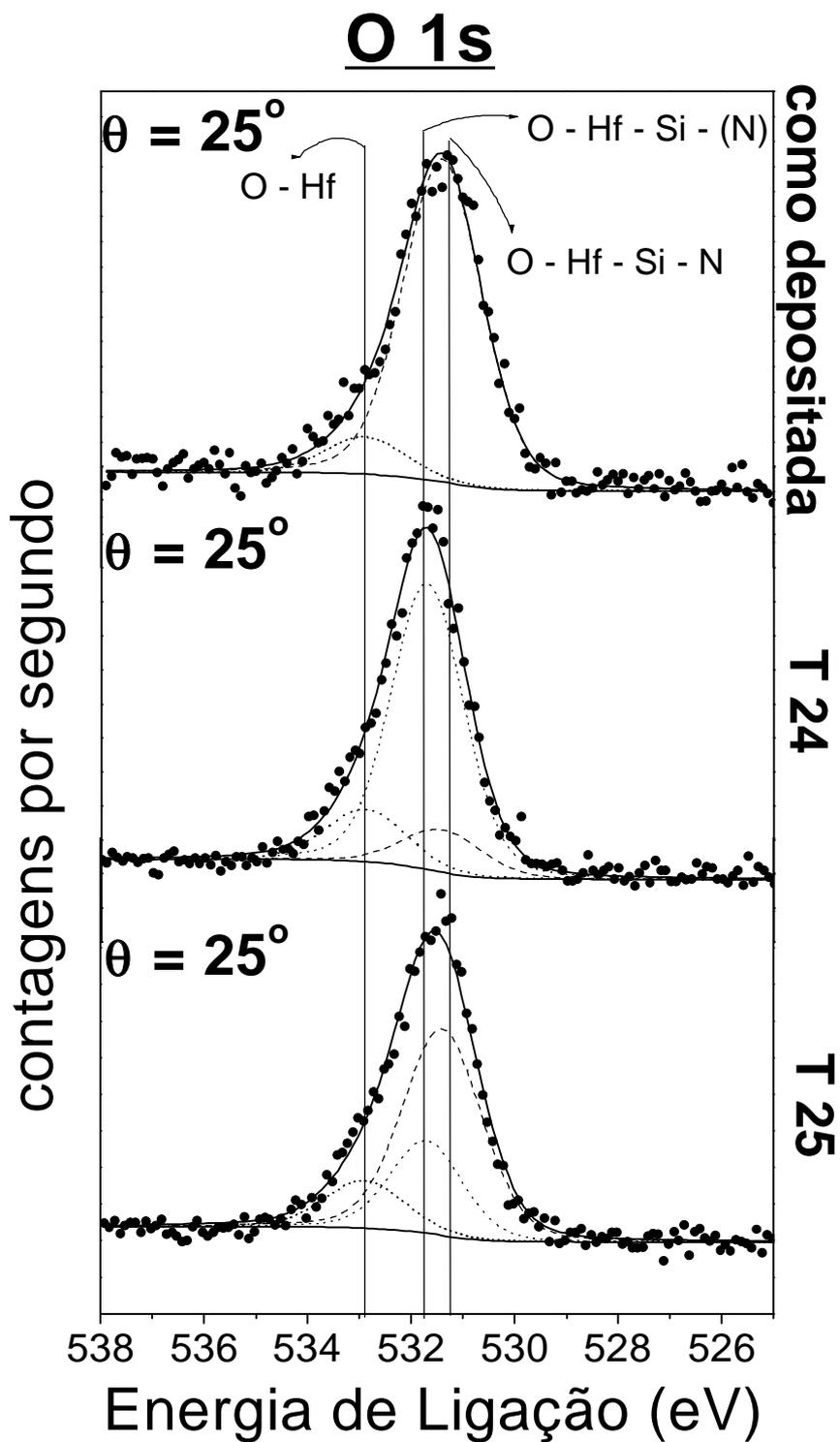


Figura 49: Dados experimentais e suas simulações na região do O 1s para as amostras como depositada, T24 e T25 medidas no modo interfacial, com componentes de energias de ligação 531,4 eV (-----), 531,7 eV (.....), e 532,9 eV (. . . . .). (Dados experimentais representados por pontos e ajustes dos dados representados por linha).

	O – Hf – Si – N	O – Hf – Si – (N)	O – Hf
amostra/componente	531,4 eV	531,7 eV	532,9 eV
como depositada (25°)	0,867	0	0,133
como depositada (45°)	0,631	0	0,369
como depositada (65°)	0,336	0	0,634
T24 (25°)	0,119	0,733	0,146
T25 (25°)	0,61	0,249	0,14

Tabela 7: Áreas relativas das componentes do pico do O 1s.

### 3.2.1.1.3 Hf 4f

Os espectros relativos ao Hf 4f da amostra como depositada nos três ângulos analisados estão mostrados na Figura 50.

As curvas experimentais foram ajustadas com duas componentes: uma em 18,1 eV e outra em 17,7 eV, com FWHM de 1,16 eV. Quando a medida foi feita em modo interfacial, a componente de 17,7 eV foi predominante. Portanto essa componente está associada a ligações do tipo Hf – Si – O – N presentes na interface.

Ao passo que a medida foi se tornando superficial, a componente de 18,1 eV se tornou maior, logo esta componente está relacionada as ligações do tipo Hf – O que estão na superfície.

A componente relacionada a Hf – O aumenta com o tempo de tratamento térmico, chegando a predominar quase que totalmente na amostra T25.

Na análise no modo superficial (não mostrada), a componente relativa a ligações Hf – O domina totalmente o ajuste da curva experimental.

A seqüência de medidas das amostras como depositada T24 e T25, de uma análise em um ângulo intermediário (45°), está mostrada na Figura 51.

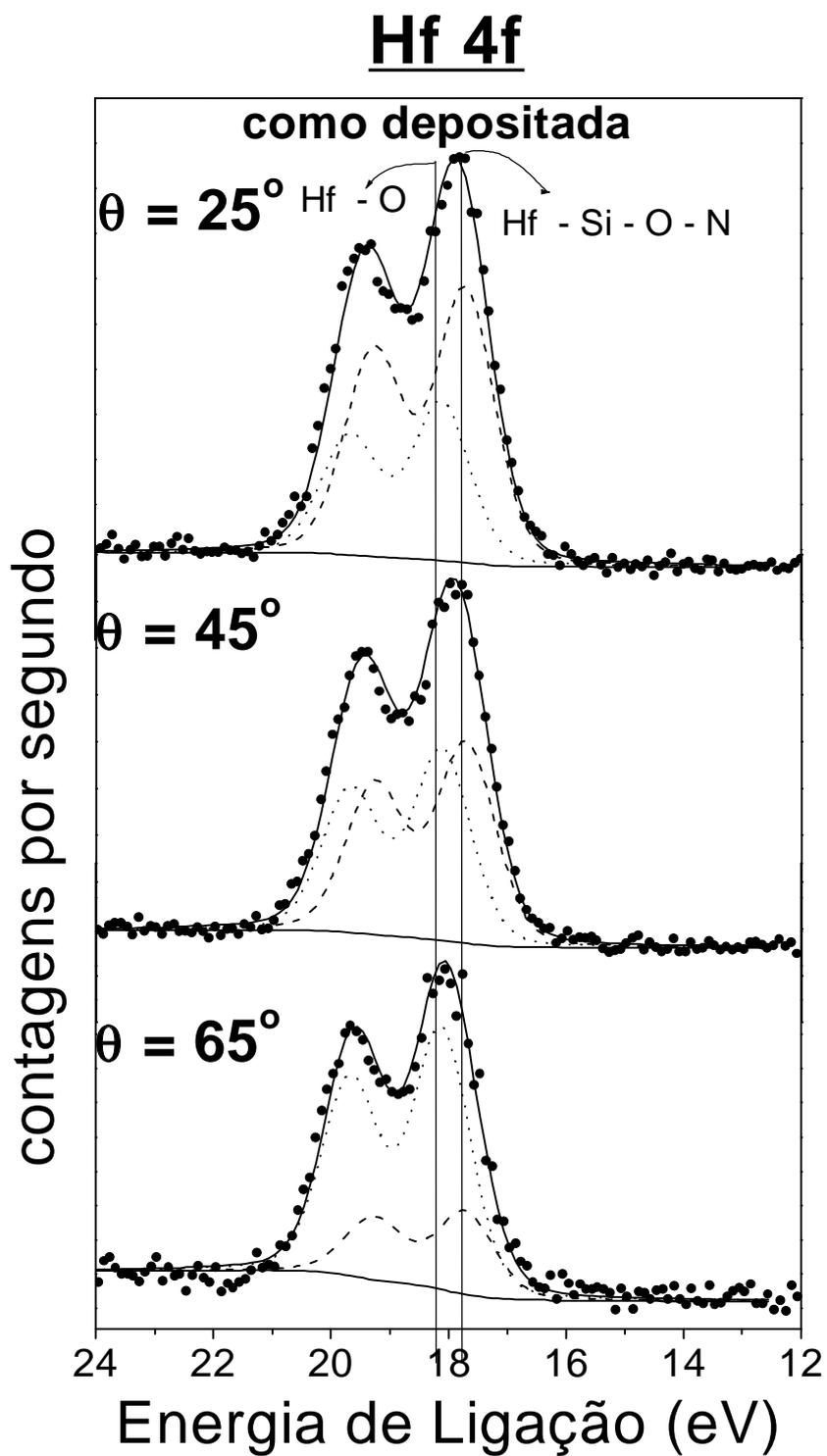


Figura 50: Dados experimentais e suas simulações na região do Hf 4f para a amostra como depositada medida nos ângulos de  $25^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $65^\circ$ , com componentes de energias de ligação 18,1 eV (-----) e 17,7 eV (.....). (Dados experimentais representados por pontos e ajustes representados por linhas).

As áreas relativas das componentes no caso do pico de Hf 4f da Figura 50 e da Figura 51, estão indicadas na Tabela 8.

	Hf – Si – O	Hf – O
amostra/componente	17,7 eV	18,1 eV
como depositada 25°	0,637	0,363
como depositada 45°	0,516	0,484
como depositada 65°	0,242	0,758
T24 45°	0,216	0,784
T25 45°	0,172	0,828

*Tabela 8: Áreas relativas das componentes do pico do Hf 4f.*

Segundo G. D. Wilk et al. [48] a energia de ligação da componente relacionada a Hf – Si é de 14,3 eV, logo pode-se afirmar que não ocorrem ligações químicas deste tipo nos filmes em estudo.

O ajuste do Hf 4f permaneceu quase inalterável com os tratamentos térmicos, mas foi possível observar a presença de duas componentes nos ajustes das curvas, indicando que o Hf está presente no filme em pelo menos dois estados químicos diferentes.

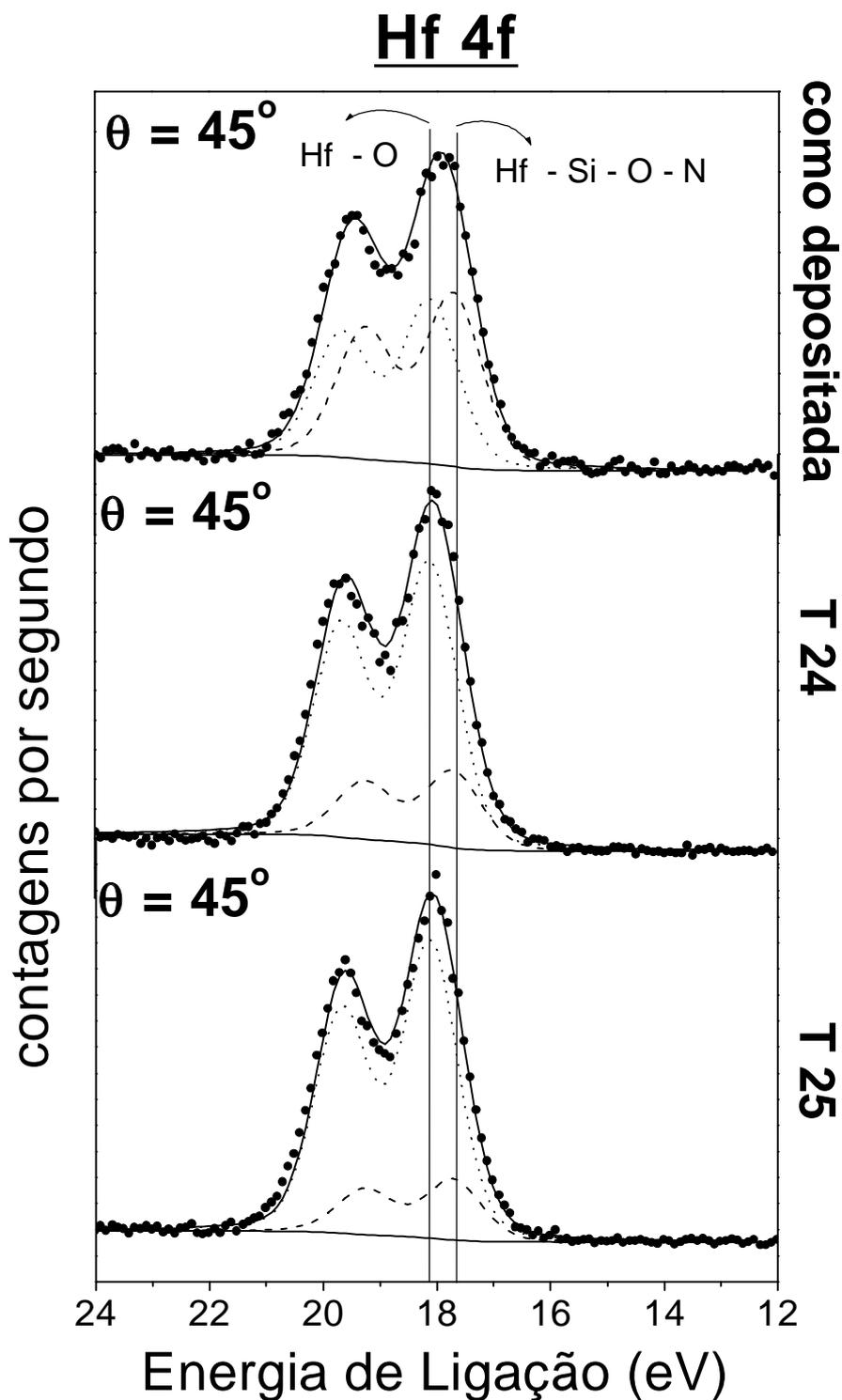
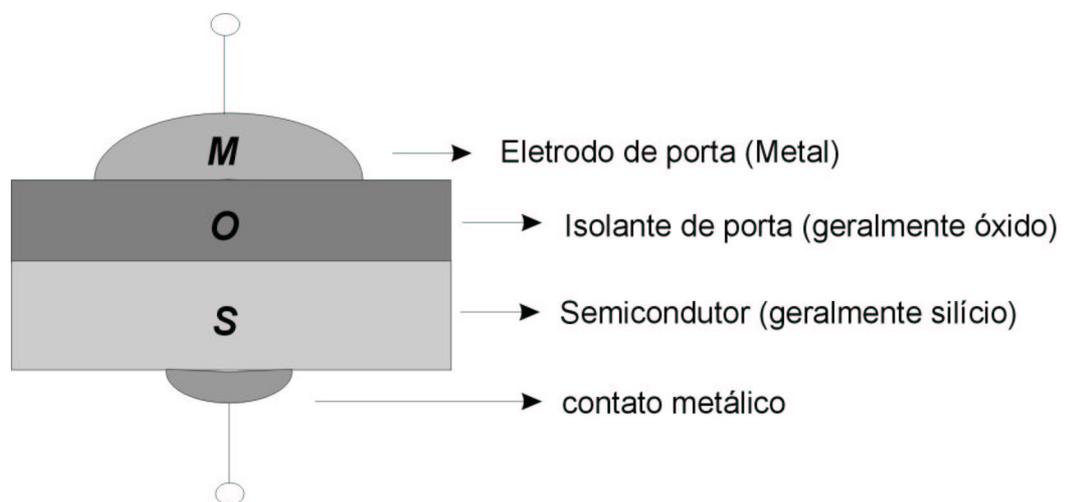


Figura 51: Dados experimentais e suas simulações na região do Hf 4f para as amostras como depositada, T24 e T25 medidas no ângulo de  $45^\circ$ , com componentes de energias de ligação 18,1 eV (-----) e 17,7 eV (.....). (Dados experimentais representados por pontos e ajustes dos dados representados por linhas).

## 4 Caracterização elétrica

Na avaliação do desempenho elétrico de filmes utilizados como óxido de porta em dispositivos MOSFET, é comum o uso de medidas C-V (Capacitância-Voltagem), durante a fabricação do dispositivo. Para tal, é utilizada uma estrutura do tipo MOS (Metal-Oxide-Semiconductor).

Um capacitor MOS consiste em um capacitor de placas paralelas, conforme ilustra a Figura 52 com um eletrodo metálico, chamado porta, e um outro eletrodo semiconductor (Si). Os dois eletrodos são separados pela camada isolante chamada óxido de porta.



*Figura 52: Vista transversal de um capacitor MOS*

Para realizar uma medida C-V, faz-se a superposição de um pequeno sinal de voltagem a. c., de frequência bem definida, sobre uma voltagem d. c. pré-selecionada, e detecta-se a corrente a. c. através da estrutura MOS. A curva resultante tem as características mostradas na Figura 53, onde se observa como as cargas presentes na estrutura respondem ao sinal de voltagem a. c. aplicado à medida que é feita uma variação na voltagem d. c., aplicada no eletrodo de porta. A resposta do sistema muda de acumulação para depleção e finalmente para inversão.

No chamado estado de acumulação, a densidade de carregadores de carga majoritários (lacunas no caso de substrato tipo p, ou elétrons, no caso de substrato tipo n), é maior na interface óxido/semicondutor do que no volume do semicondutor.

Quando a estrutura está em depleção, significa que a concentração de elétrons e lacunas na interface é menor que no volume do semiconductor. E quando o sistema se encontra em inversão, a concentração de carregadores minoritários na interface é maior que a concentração de carregadores majoritários no volume do semiconductor.

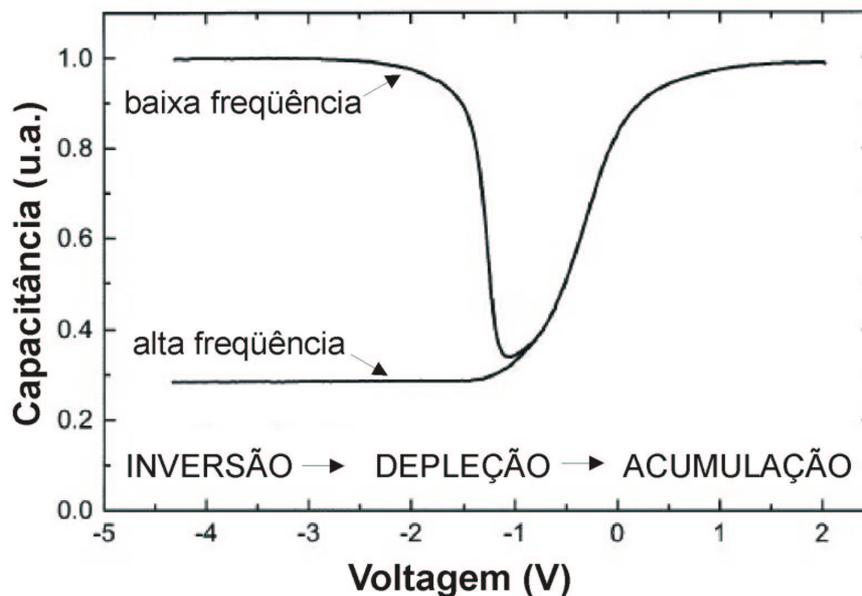


Figura 53: Curva característica de uma medida C-V

As curvas C-V fornecem informações sobre estados interfaciais, cargas fixas próximas à interface e cargas móveis presentes no óxido e as curvas I-V fornecem informações da corrente através do óxido antes e depois dos tratamentos térmicos [49, 50].

As cargas presentes no óxido, que são tecnologicamente importantes porque degradam as características elétricas dos dispositivos eletrônicos, são divididas em três tipos: as cargas fixas, as cargas presas no óxido (ou na interface óxido/semiconductor), e as cargas móveis. Uma ilustração das cargas presentes no óxido está esquematizada na Figura 54.

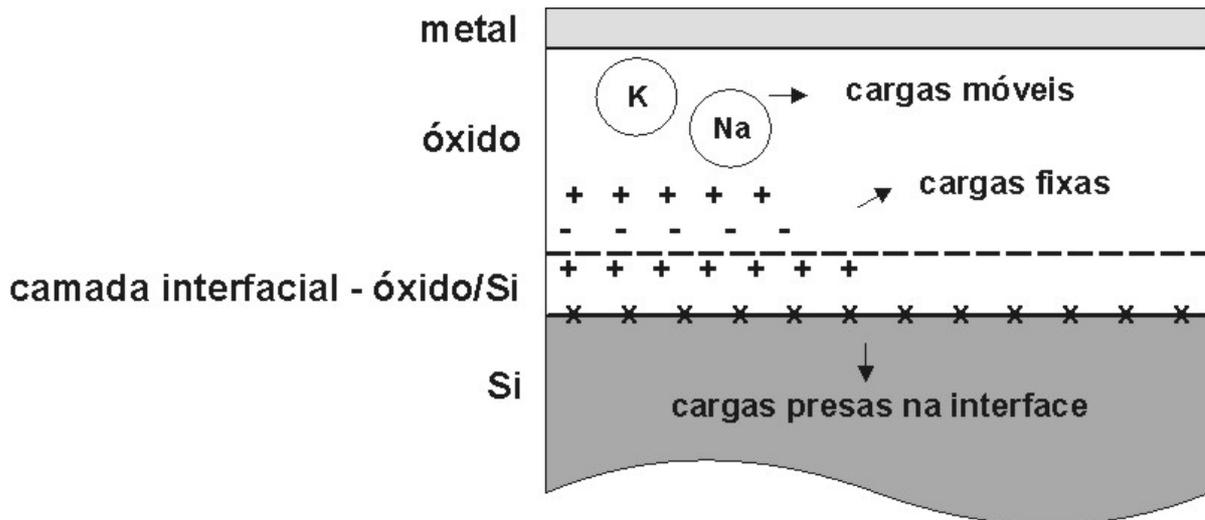


Figura 54: Esquema ilustrando os tipos de carga presentes em uma estrutura MOS.

As cargas fixas são íons que são incorporados no óxido, durante o processo de crescimento ou deposição. A presença de cargas fixas no óxido causa um deslocamento da curva C-V na escala de voltagem.

As cargas móveis são identificadas através da histerese da curva C-V medida em alta frequência, varrendo a voltagem em um ciclo fechado. Íons de sódio incorporados no óxido são cargas móveis frequentemente encontradas em estruturas MOS.

As cargas na interface óxido/semicondutor são também conhecidas como estados interfaciais. Estas cargas são devido a elétrons ocupando estados de interface, e a presença de estados interfaciais torna a medida C-V menos abrupta. A combinação de medidas de capacitância em altas e baixas frequências permite calcular a densidade de estados interfaciais.

#### 4.1 Caracterização elétrica dos filmes de HfO<sub>2</sub>

Neste trabalho, foi possível estudar as várias mudanças que ocorreram na estrutura HfO<sub>2</sub>/Si após tratamentos térmicos. A interface entre o filme e o óxido consiste em uma região particularmente sensível, sendo formada de HfSiON. Uma frente propagante de oxigênio difunde-se pelo filme, porém não ocorre a formação de SiO<sub>2</sub> na interface. Foi notado o transporte atômico de Hf do filme para o interior do substrato de Si, o que seria indesejável para aplicação em dispositivos MOSFET.

Para estudar a influência destas observações nas propriedades de dispositivos utilizando os filmes de HfO<sub>2</sub> deste trabalho, as características elétricas foram investigadas através de medidas de capacitância em função da voltagem (C-V) e densidade de corrente em função da voltagem (I-V) [51]. As medidas elétricas dos filmes de HfO<sub>2</sub>/Si foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

As medidas C-V e I-V foram feitas utilizando estruturas de capacitores constituídos de MOS (metal óxido semiconductor), conforme ilustra a Figura 55.

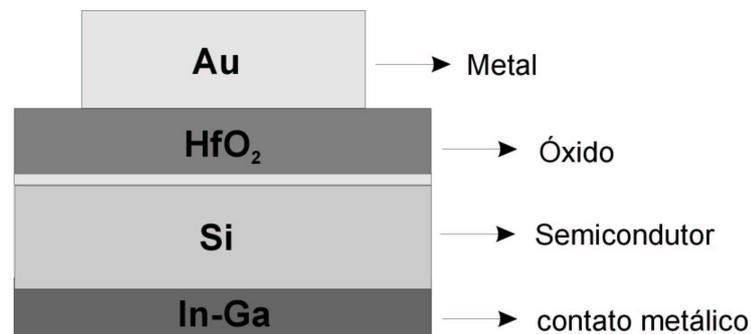


Figura 55: Esquema da estrutura utilizada para a realização das medidas C-V e I-V.

Foram preparados capacitores formados de estruturas Au/(HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)/Si, e as medidas foram realizadas com um medidor do tipo HP4284A LCR. Foi utilizado um contato metálico de InGa sob o substrato de Si. Fez-se o depósito por evaporação térmica de dezenas de contatos circulares de Au, de área  $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ , com a utilização de uma máscara mecânica apropriada.

As medidas de capacitância e corrente foram feitas varrendo-se a voltagem aplicada no eletrodo de porta e a amplitude do sinal de voltagem a. c. utilizado foi de 25

mV. Foram realizadas medidas em diversos capacitores para obter uma melhor estatística.

Na Figura 56 estão ilustradas as curvas de histerese da capacitância, em função da voltagem aplicada no eletrodo de porta, para as amostras como depositada, T24 e T25. O alargamento da curva de histerese C–V informa a existência de cargas móveis, o que indica a ocorrência de um aumento de cargas móveis nas amostras tratadas T24 e T25 em relação a amostra como depositada.

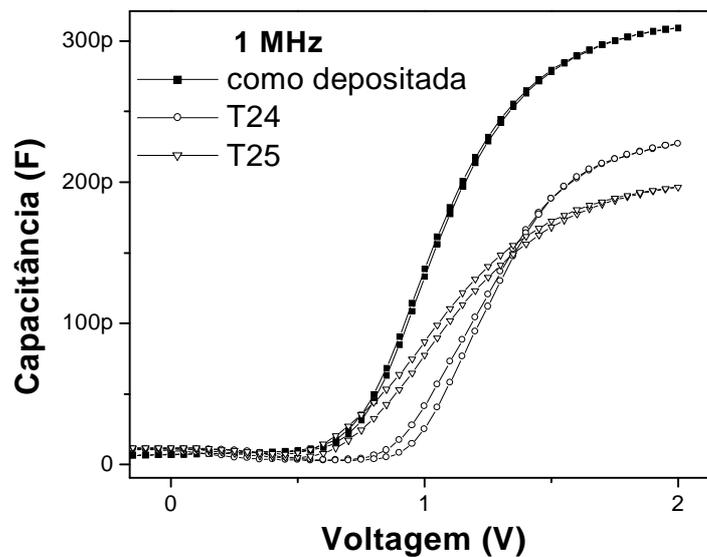


Figura 56: Histerese da curva C–V para as amostras como depositada, T24 e T25.

Além disso, a Figura 56 está indicando uma mudança no valor da capacitância para cada amostra, sendo o maior valor o da amostra como depositada, seguido da T24 e da T25.

Pode-se calcular a constante dielétrica  $k$  do material através da medida de capacitância. O capacitor produzido pela estrutura Au/(HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)/Si, de área  $3 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>, pode ser considerado como um capacitor de placas planas paralelas, logo pode-se escrever a capacitância como

$$C = \epsilon \frac{A}{t} = k\epsilon_0 \frac{A}{t}$$

onde  $A$  é a área do capacitor,  $\epsilon = k\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica,  $k$  é a constante dielétrica e  $t$  é a espessura do dielétrico.

Para a amostra como depositada, a espessura do óxido obtida à partir da imagem de TEM é de  $\sim 54 \text{ \AA}$ , e a capacitância, a partir da Figura 56, para  $V = 2 \text{ V}$  é de  $310 \text{ pF}$ . Logo a constante dielétrica  $k$  do filme de  $\text{HfO}_2$  como depositado é  $k \sim 6,3$ .

Esta espessura de  $\sim 54 \text{ \AA}$  equivale a uma espessura equivalente ao óxido de silício ( $t_{eq}$ ) de  $\sim 33 \text{ \AA}$ .

A presença de uma camada interfacial de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  nestes filmes faz com que a capacitância medida seja a capacitância de uma associação de capacitores em série, dada por  $1/C_{total} = 1/C_{\text{HfO}_2} + 1/C_{\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z}$ , e a capacitância dominante é a da camada com menor capacitância, baixando assim o valor da capacitância total medida [52].

Para as demais amostras, não se tem a medida do valor da espessura dos filmes, portanto não se pode calcular a sua constante dielétrica, mas é possível observar na Figura 56 que as capacitâncias são menores, indicando um aumento da espessura do óxido interfacial com os tratamentos térmicos.

A observação das curvas C–V medidas com diferentes frequências mostradas na Figura 57, fornece informações sobre a presença de estados interfaciais que degradam as características elétricas dos filmes.

Pode-se observar, na Figura 57, que para a amostra como depositada, as medidas em frequências de  $10 \text{ kHz}$ ,  $100 \text{ kHz}$  e  $1 \text{ MHz}$  possuem valores de capacitância que praticamente não variam para tensões entre  $-2 \text{ V}$  e  $0 \text{ V}$ , enquanto que para as amostras T24 e T25 ocorre uma grande variação dos valores de capacitância nessa mesma faixa, indicando a existência de estados interfaciais rápidos que apresentam uma resposta em alta frequência.

O estudo por RBS do substrato, após a remoção do filme de  $\text{HfO}_2$  mostrou que os tratamentos térmicos induzem uma migração do Hf do filme para o substrato, conforme mostra a Figura 22, e os estados interfaciais presentes nas amostras podem ser atribuídos a presença de Hf no substrato, em regiões próximas à interface. A difusão de háfnio para o substrato já havia sido observada no caso de filmes de silicato de háfnio [27].

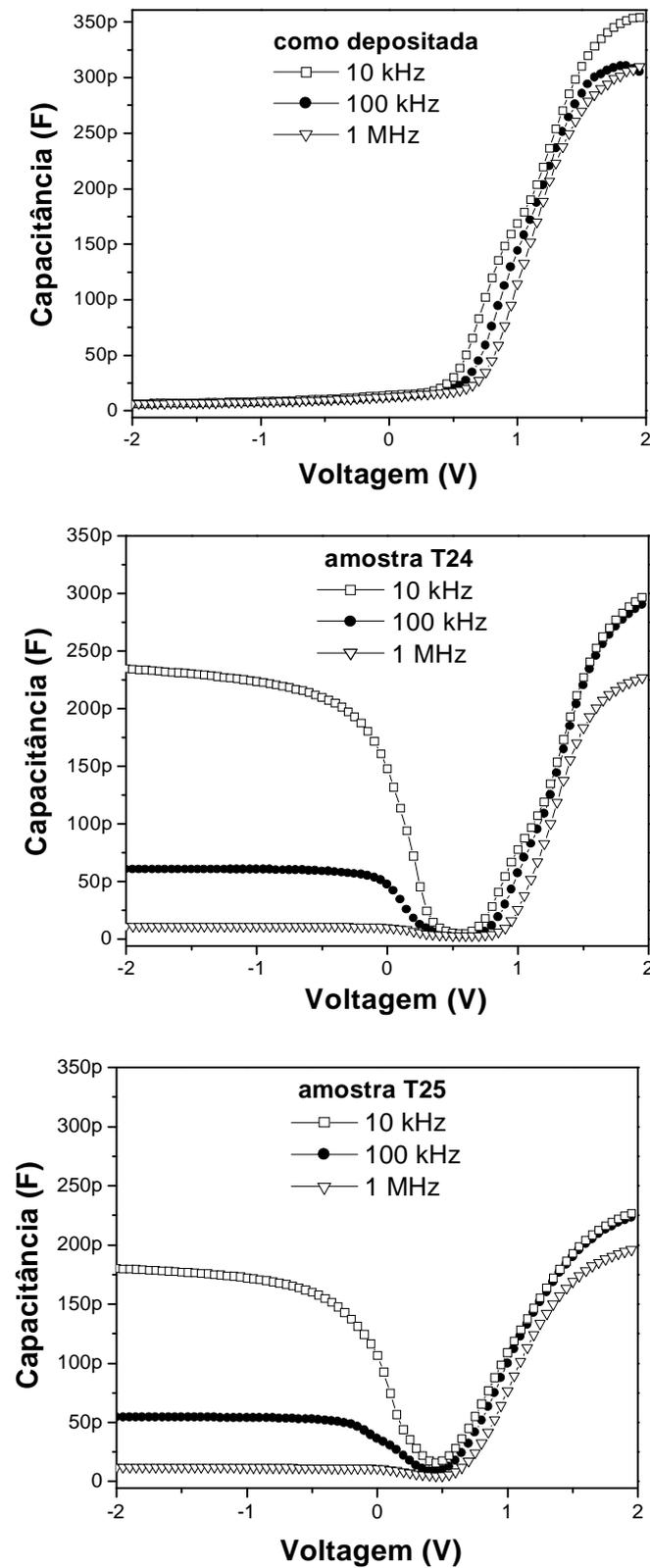


Figura 57: Curvas C-V das amostras como depositada, T24 e T25 medidas nas frequências de 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

O comportamento da densidade de corrente em função da voltagem aplicada para as amostras como depositada, T24 e T25 estão mostradas na Figura 58.

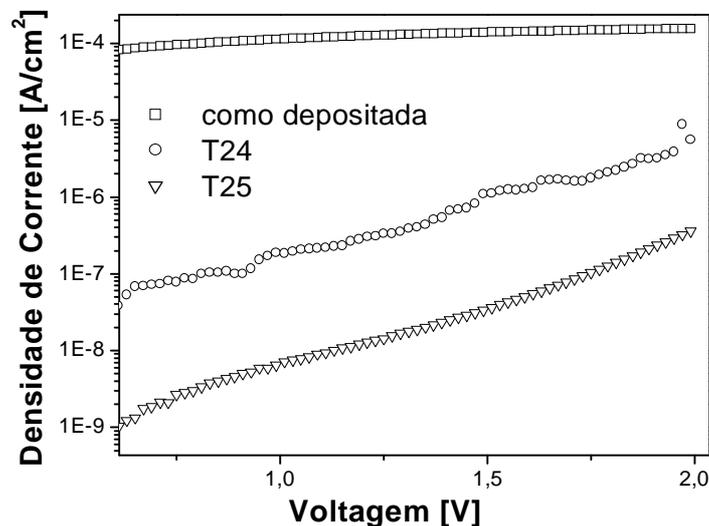


Figura 58: Curvas I-V para as amostras como depositada, T24 e T25.

A densidade de corrente para a amostra como depositada permanece quase constante à medida que se varia a voltagem, com um valor em torno de  $1 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, enquanto para as amostras T24 e T25 as curvas têm um comportamento crescente. Pode-se notar ainda que os tratamentos térmicos induzem uma diminuição da densidade de corrente através do óxido. A amostra T25, que sofreu tratamento durante um maior período de tempo tem uma diminuição maior na densidade de corrente.

A diminuição da densidade de corrente através do óxido com um maior tempo de tratamento térmico indica que os tratamentos térmicos induzem um arranjo no filme que o torna mais resistente a correntes através do óxido.

## 5 Conclusões e perspectivas

Os filmes de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ , com uma camada intermediária contendo nitrogênio, apresentaram razoável estabilidade térmica quando submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera reativa (oxigênio). A incorporação de oxigênio no material diminuiu bastante quando os filmes são expostos a um pré-tratamento térmico em atmosfera inerte (argônio), indicando que a presença desse pré-tratamento torna o filme mais resistente à incorporação de oxigênio e à troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

Na análise por RBS, foi possível notar que o háfnio está presente no filme em quantidade quase invariável com os tratamentos térmicos.

O perfil de silício no filme, obtido com perfilometria de reações nucleares com ressonância estreita na curva de seção de choque, mostrou que o silício permanece imóvel com os tratamentos térmicos, diferentemente de outros materiais em estudo atualmente, que apresentaram uma alta mobilidade do silício do substrato para dentro do óxido.

O perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  no filme mostra comportamentos semelhantes para filmes diretamente expostos a atmosfera de oxigênio, assim como para os filmes que sofreram um pré-tratamento térmico.

A difusão de oxigênio para o substrato, oxidando e formando  $\text{SiO}_2$  na interface, observada em outros materiais parece não ocorrer, indicando que a presença da camada interfacial contendo nitrogênio serve como uma barreira a difusão de oxigênio.

Após a dissolução química do filme, as análises por RBS mostraram que ocorreu uma migração do metal (Hf) para o interior do substrato de silício com os tratamentos térmicos. Um maior transporte de Hf ocorreu no filme que foi apenas pré-tratado em atmosfera de argônio, indicando que o pré-tratamento térmico é o maior responsável pela migração do metal.

As análises por reações nucleares no platô da curva de seção de choque mostraram que as densidades superficiais de  $^{16}\text{O}$  das amostras T24 e T25 (que foram tratadas termicamente em atmosfera de  $^{16}\text{O}$ ) aumentam com o tempo de tratamento térmico, indicando que há uma incorporação de  $^{16}\text{O}$  nestas amostras.

Para as amostras que foram diretamente tratadas termicamente em atmosfera de  $^{18}\text{O}$ , houve uma diminuição das densidades superficiais de  $^{16}\text{O}$  em relação à amostra

como depositada, e nas amostras que sofreram pré-tratamento, em atmosfera inerte, esta diminuição é menos expressiva.

Na caracterização química feita com a análise por espectroscopia de fotoelétrons, nota-se que a composição do material muda bastante quando a análise é feita na superfície ou na interface do filme. Na superfície tem-se essencialmente  $\text{HfO}_2$ , enquanto a composição da interface é muito complexa, e composta de  $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{N}_w$ .

Pela análise dos dados do O 1s obtém-se que o oxigênio está presente nos filmes em pelo menos três estados químicos diferentes, dois destes estados químicos estão relacionados a oxigênio em configurações O – Hf – Si – N, com uma variação na concentração de nitrogênio.

Os dados obtidos na região do Si 2p, indicaram que não ocorreu a formação de ligações do tipo Si – O nestes filmes. Em uma análise superficial, os filmes não apresentaram ligações do tipo Si – Si, indicando que o silício permanece imóvel após os tratamentos térmicos, conforme já confirmado pela análise de perfilometria com reações nucleares.

Comparando-se as medidas das amostras T24 e T25 a 25<sup>0</sup>, nota-se um aumento da componente Si – Si na amostra T24, que foi tratada durante 10 s, em relação a amostra como depositada, e esta componente volta a diminuir quando se estende o tratamento por 60 s (T25), indicando a ocorrência de uma densificação (afinamento) do filme na amostra T24. Quando se faz um tratamento em um tempo maior (T25), o oxigênio atravessa o filme, que alcança a interface, reagindo com o substrato e aumentando a componente Si – Hf – O.

O Hf 4f permaneceu quase inalterável com os tratamentos térmicos, mas foi possível observar a presença de duas componentes nos ajustes das curvas, indicando que o Hf está presente no filme em pelo menos dois estados químicos diferentes. A formação de silicetos de háfnio (Hf – Si) não foi observada.

A degradação das características elétricas dos filmes de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  após os tratamentos térmicos pode ser atribuída a migração de Hf do filme para o substrato, criando defeitos que prejudicam o desempenho elétrico dos filmes. Por outro lado, a corrente de fuga diminuiu com os tratamentos térmicos, evidenciando uma melhora nessa característica.

Como perspectiva de trabalho, pretende-se entender melhor o papel do pré-tratamento térmico nas ligações químicas do material, assim como a influência da presença de nitrogênio na interface, bem como a realização de uma cinética de oxidação

dos filmes de óxido de háfnio sobre silício. Pretende-se também realizar o mesmo tipo de estudo em filmes de  $\text{HfSiO}$  e  $\text{HfSiON/Si}$  para efeito de comparação e melhor entendimento dos processos químicos e de transporte atômico envolvidos. Um outro ponto de estudo importante é a observação da superfície dos filmes através de microscopia de força atômica, para obter a morfologia e a rugosidade da superfície dos filmes, procurando investigar a ocorrência de degradação superficial, como a formação de crateras causada pelos tratamentos térmicos, como já observado em outros tipos de filmes [53].

## 6 Referências

- [1] MAO, A. Y.; SON, K. A.; WHITE, J. M.; KWONG, D. L.; ROBERTS, D. A.; VRTIS, R. N. Effects of vacuum and inert gas annealing of ultrathin tantalum pentoxide films on Si (100). **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Melville, v. 17, n. 3, p. 954-956, May/June 1999.
- [2] BUCHANAN, D. Scaling the gate dielectric: materials, integration and reliability. **IBM Journal of Research and Development**, New York, v. 43, p. 245-264, Jan. 1999.
- [3] FELDMAN, L. C. **Fundamental aspects of silicon oxidation**. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [4] GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E. L. Ultrathin (<4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, Sept. 2001.
- [5] GUSEV, E. P. Ultrathin oxide films for advanced gate dielectrics applications: current progress and future challenges. In: PACHIONNI, G. et al. (Eds.). **Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: science and technology**. Dordrecht: Kluwer, 2000. p. 557-559. (NATO science series. 2. Mathematics, physics and chemistry, v. 2).
- [6] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Ultrathin gate dielectric films for Si-based microelectronic devices. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of thin films materials**. San Diego: Academic Press, 2002. v. 3, p. 169-229.
- [7] FELDMAN, L. C.; GUSEV, E. P.; GARFUNKEL, E. Ultrathin dielectrics in silicon microelectronics. In: GARFUNKEL, E.; GUSEV, E.; VUL', A. (Eds.). **Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices**. Dordrecht: Kluwer, 1998. p.1-24.

- [8] TIMP, G.; BUDE, J.; BOURDELLE, K. K.; GARNO, J.; GHETTI, A.; GOSSMAN, H.; GREEN, M.; FORSYTH, G.; KIM, Y.; KLEIMAN, R.; KLEMENS, F.; KORNBLIT, A.; LOCHSTAMPFOR, C.; MANSFIELD, W.; MOCCIO, S.; SORSCH, T.; TENNANT, D. M.; TIMP, W.; TUNG, R. The ballistic nano-transistor. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1999, Washington. **Technical digest**. New York: IEEE, 1999. p. 55-58.
- [9] 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: ULTRATHIN SiO<sub>2</sub> and high-k materials for ULSI gate dielectrics: symposium held April 5-8, 1999, San Francisco, California. Warrendale: Materials Research Society, c1999. (Materials Research Society Symposium proceedings, v. 567). p. 227-239.
- [10] MULLER, D. A.; SORSCH, T.; MOCCIO, S.; BAUMANN, F. H.; EVANS-LUTTERODT, K.; TIMP, G. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. **Nature**, London, v. 399, p. 758-761, June 1999.
- [11] CHENG, B.; CAO, M.; VOORDE, P. V.; GREENE, W.; STORK, H.; YU, Z.; WOO, J. C. S. The impact of high-K dielectrics on sub-0.1  $\mu\text{m}$  MOSFETs design. **IEEE Transactions on Electron Devices**, New York, v. 46, p. 1537-1544, July 1999.
- [12] GUSEV, E. P.; LU, H.-C.; GARFUNKEL, E. L.; GUSTAFSSON, T.; GREEN, M. L. Growth and characterization of ultrathin nitrated silicon oxide films. **IBM Journal of Research and Development**, New York, v. 43, n. 3, p. 265-286, May 1999.
- [13] 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.
- [14] International roadmap for semiconductors. San Jose: Semiconductor Industry Association, 2001. Disponível em: < <http://public.itrs.net/>>. Acesso em: 10 jul. 2002.

- [15] LEE, B. H.; CHOI, R.; KANG, L.; GOPALAN, S.; NIEH, R.; ONISHI, K.; JEON, Y.; QI, W.-J.; KANG, C.; LEE, J. C. Characteristics of TaN gate MOSFET with ultrathin hafnium oxide (8Å-12Å). In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 2000, San Francisco. **Technical digest**. New York: IEEE, 2000. p. 39-42.
- [16] KIRSCH, P. D.; KANG, C. S.; LOZANO, J.; LEE, J. C.; EKERDT, J. G. Electrical and spectroscopic comparison of HfO<sub>2</sub>/Si interfaces on nitrated and un-nitrated Si (100). **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 91, n. 7, p. 4353-4363, Apr. 2002.
- [17] CALLEGARI, A.; CARTIER, E.; GRIBELYUK, M.; OKORN-SCHIMIDT, H. F.; ZABEL, T. Physical and electrical characterization of hafnium oxide and hafnium silicate sputtered films. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 90, n. 12, p. 6466-6475, Dec. 2001.
- [18] CHO, M.-H.; ROH, Y. S.; WHANG, C. N.; JEONG, K.; NAHM, S. W.; KO, D.-H.; LEE, J. H.; LEE, N. I.; FUJIHARA, K. Thermal stability and structural characteristics of HfO<sub>2</sub> films on Si (100) grown by atomic-layer deposition. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 81, n. 3, p. 472-474, July 2002.
- [19] PARK, B. K.; PARK, J.; CHO, M.; HWANG, C. S.; OH, K.; HAN, Y.; YANG, D. Y. Interfacial reaction between chemically vapor-deposited HfO<sub>2</sub> thin films and a HF-cleaned Si substrate during film growth and postannealing. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 80, n. 13, p. 2368-2370, Apr. 2002.
- [20] XU, Z.; HOUSSA, M.; CARTER, R.; NAILI, M.; GENDT, S. de D.; HEYNS, M. Constant voltage stress induced degradation in HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gate dielectrics stacks. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 91, n. 12, p. 10127-10129, June 2002.
- [21] HARRIS, H.; CHOI, K.; MEHTA, N.; CHANDOLU, A.; BISWAS, N.; KIPSHIDZE, G.; NIKISHIN, S.; GANGOPADHYAY, S.; TEMKIN, H. HfO<sub>2</sub> gate dielectric with 0,5 nm equivalent oxide thickness. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 81, n. 6, p. 1065-1067, Aug. 2002.

- [22] 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.
- [23] ROSENCHER, E.; STRABONI, A.; RIGO, S.; AMSEL, G. An  $^{18}\text{O}$  study of the thermal oxidation of silicon in oxygen. **Applied Physics Letters**, New York, v. 34, n. 4, p. 254-256, Feb. 1979.
- [24] CHU, W.-K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.-A. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- [25] GRANT, W. A. **Methods of surface analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [26] CHAMBERS, J. J.; ROTONDARO, A. L. P.; BEVAN, M. J.; VISOKAY, M. R.; COLOMBO, L. Effect of composition and post-deposition annealing on the etch rate of hafnium and zirconium silicates in dilute HF. In: MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 200, 2001, San Francisco. [Proceedings]. Pennington: The Electrochemical Society, 2001. 1434. Disponível em: <<http://www.electrochem.org/meetings/past/200/abstracts/symposia/01/1434.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2002.
- [27] QUEVEDO-LOPEZ, M.; EL-BOUANANI, M.; ADDEPALLI, S.; DUGGAN, J. L.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; VISOKAY, M. R.; DOUGLAS, M.; COLOMBO, L. Hafnium interdiffusion studies from hafnium silicate into silicon. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 79, n. 25, p. 4192-4194, Dec. 2001.
- [28] QUEVEDO-LOPEZ, M.; EL-BOUANANI, M.; ADDEPALLI, S.; DUGGAN, J. L.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; VISOKAY, M. R.; DOUGLAS, M.; BEVAN, M. J.; COLOMBO, L. Thermally induced Zr incorporation into Si from zirconium silicate thin films. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 79, n. 18, p. 2958-2960, Oct. 2001.

- [29] AMSEL, G.; LANFORD, W. A. Nuclear reactions techniques in materials analysis. **Annual Review of Nuclear and Particle Science**, Palo Alto, v. 34, p. 435 - 460, 1984.
- [30] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). **Handbook of modern ion beam materials analysis**. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] BAUMVOL, I. J. R.; BORUCKI, L.; CHAUMONT, J.; GANEM, J. J.; KAYTASOV, O.; PIEL, N.; RIGO, S.; SCHULTE, W. H.; STEDILE, F. C.; TRIMAILLE, I. Isotopic tracing of Si during thermal growth of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ultrathin films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 118, n. 1/4, p. 499-504, Sept. 1996.
- [34] EINSTEIN, A. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light. In: **The collected papers of Albert Einstein**. Princeton: Princeton University Press, 1989. v. 2, p. 86-103.
- [35] VICKERMAN, J. C. **Surface analysis: the principal techniques**. Chichester: John Wiley, 1997.
- [36] SOMORJAI, G. A. **Chemistry in two dimensions surfaces**, New York: Cornell University Press, 1981.

- [37] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F.; MUILENBERG, G. E. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy**. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1979.
- [38] KWOK, R. XPS Peak fitting program version 4.1. Disponível em: < <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>>. Acesso em: 30 nov. 2000.
- [39] 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.
- [40] National Institute of Standards Technology (NIST). Disponível em: < <http://www.nist.org/>>. Acesso em: 22 jan. 2002.
- [41] VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; ROTONDARO, A. L. P.; SHANWARE, A.; COLOMBO, L. Application of HfSiON as a gate dielectric material. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 80, n. 17, p. 3183-3185, Apr. 2002.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.

- [45] SAYAN, S.; ARAVAMUDHAN, S.; BUSCH, B. W.; SCHULTE, W. H.; COSANDEY, F.; WILK, G. D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Chemical vapor deposition of HfO<sub>2</sub> films on Si (100). **Journal of Vacuum Science and Technology A**, New York, v. 20, n. 2, p. 507-512, Mar./Apr. 2002.
- [46] CHOI, K.-J.; SHIN, W.-C.; YOON, S.-G. Effect of annealing conditions on a hafnium oxide reinforced SiO<sub>2</sub> gate dielectric deposited by plasma-enhanced metallorganic CVD. **Journal of the Electrochemical Society**, Hooksett, v. 149, n. 3, p. F18-F21, Mar. 2002.
- [47] HOFFMANN, P.; MIKALO, R. P.; SCHMEIßER, D. Si (001) surface oxidation by N<sub>2</sub>O. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 303, n. 1, p. 6-11, May 2002.
- [48] WILK, J. 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.
- [49] WILK, G. D.; WALLACE, R. M. Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 74, n. 19, p. 2854-2856, May 1999.
- [50] KANG, L.; ONISHI, K.; JEON, Y.; LEE, B. H.; KANG, C.; QI, W.-J.; NIEH, R.; GOPALAN, S.; CHOI, R.; LEE, J. C. MOSFET devices with polysilicon on single-layer HfO<sub>2</sub> high-K dielectrics. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 2000, San Francisco. **Technical digest**, New York, IEEE, 2000. p.35-38
- [51] NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. **MOS (metal oxide semiconductor physics and technology)**. New York: John Wiley, 1982.
- [52] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; EL-BOUANANI, M.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; VISOKAY, M. R.; DOUGLAS, M.; BEVAN, M. J.; COLOMBO, L.

Interdiffusion studies for  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  and  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  on Si. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 92, n. 7, p. 3540-3550, Oct. 2002.

[53] ROSA, E. B. O. da.; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J.; ALMEIDA, R. M. C. de.; PAPALÉO, R. M.; STEDILE, F. C. Diffusion reaction of oxygen in aluminum oxide films on silicon. **Physical Review B**, Melville, v. 65, n. 12, 121303 4p., Mar. 2002.