

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

Transporte atômico e estabilidade em dielétricos  
alternativos para a tecnologia do Si

†

Leonardo Miotti

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

PORTO ALEGRE  
2007

---

†Trabalho financiado por CNPq, CAPES e FAPERGS.

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

Leonardo da Vinci

# Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram para a conclusão dessa tese, e não foram poucos.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação iônica, da oficina e criogenia da Física. Todos eles possibilitaram o trabalho experimental dessa tese.

A meus colegas de Pós-Graduação, todos eles estavam no mesmo barco que eu.

A todos do Laboratório de Superfície e Interfaces Sólidas, ou melhor, a todos do XPS. Ao Alemão, Cláudio, Karen, Cristiano, Elisa, Felipe, Fernanda, Gabriel, Leonardo, Pee-Wee e a Silma pelo companherismo, amizade, colaboração e paciência. Ao Israel, que apesar de estar sempre mijando, sempre achava e acreditava na parte boa do trabalho, dando incentivo para continuar.

Ao pessoal do laboratório que hoje são grandes amigos, Cláudio, Pee-Wee, Gabriel e Israel. E a Karen, claro, que hoje é muito, muito, mais que uma amiga.

E a toda a minha família, em especial meus pais Lourdes e Miotti, pelo apoio e incentivo incondicional que me deram, mesmo sem entender direito o que eu andei fazendo nestes últimos anos.

VALEU!

# Sumário

Lista de publicações do autor	vi
Lista de símbolos e abreviaturas	ix
Lista de figuras	x
Resumo	xiii
Abstract	xiv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Dielétricos de porta alternativos	4
1.2 Características elétricas de capacitores MOS	6
1.3 Dielétricos do tipo óxido binário	11
1.4 Compostos do tipo silicato e aluminato	14
1.4.1 Separação de fases e cristalização	16
Diagramas de fase de silicatos e aluminatos	17
Cristalização	20
1.5 Apresentação do trabalho	22
<b>2 Metodologia</b>	<b>24</b>
2.1 Obtenção dos filmes dielétricos	27
2.1.1 Deposição por <i>sputtering</i>	27
2.1.2 Deposição por camada atômica (ALD)	29
2.2 Técnicas de caracterização	30
2.2.1 Análises por feixe de íons	31
RBS	32
MEIS	37
NRP e NRA	37
LEIS	47
2.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)	50
<b>3 Estabilidade térmica de filmes nanoscópicos de silicatos e aluminatos sobre Si</b>	<b>56</b>
3.1 Filmes de silicato de Hf sobre Si	56
3.1.1 Crescimento de camada interfacial em $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$	57
3.1.2 Difusão de oxigênio em $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ na presença de N	60

3.1.3	Conclusões parciais . . . . .	63
3.2	Filmes de aluminato de La sobre Si . . . . .	64
3.2.1	Transporte atômico em $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ em temperatura moderada . . . . .	64
3.2.2	Transporte atômico em $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ em alta temperatura . . . . .	71
3.2.3	Conclusões parciais . . . . .	77
3.3	Filmes de aluminato de Hf sobre Si . . . . .	78
3.3.1	Composição de filmes de $\text{HfAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ depositados por ALD . . . . .	78
3.3.2	Transporte atômico em estruturas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Si}$ . . . . .	84
3.3.3	Conclusões parciais . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>90</b>
	<b>Referências</b>	<b>93</b>

# Lista de publicações do autor

- [1] \*MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; M., C.; KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport and integrity of  $\text{Al}_2\text{O}_3(2.0\text{ nm})/\text{HfO}_2(2.5\text{ nm})$  gate stacks on Si. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 5, p. 052913, Jan. 2007.
- [2] \*EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; MIOTTI, L.; RADTKE, C.; TATSCH, F.; GANEM, J. J.; TRIMAILLE, I.; BAUMVOL, I. J. R. Effects of sputter deposition parameters and post-deposition annealing on the electrical characteristics of  $\text{LaAlO}_3$  dielectric films on Si. *Applied Physics A*, v. 83, n. 2, p. 289–293, Maio 2006.
- [3] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 249, p. 278–285, Aug. 2006.
- [4] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; RADTKE, C.; GUSEV, E. P.; KIM, M. J.; WALLACE, R. M. Interaction of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures with deuterium gas. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 4, p. 041918, Jan. 2006.
- [5] \*MIOTTI, L.; TATSCH, F.; DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C. Composition, stability and oxygen transport in lanthanum and hafnium aluminates thin films on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 249, p. 366–369, Aug. 2006.
- [6] \*MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R. Metal transport and loss in ultrathin hafnium aluminate films on silicon studied by low, medium, and high energy ion beam analyses. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 1, p. 012904, Jul. 2006.
- [7] \*MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; VOLDOIRE, O.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport in  $\text{LaAlO}_3$  films on Si induced by thermal annealing. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 9, n. 6, p. F49–F52, 2006.
- [8] DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M. Atomic transport and chemical stability of nitrogen in ultrathin  $\text{HfSiON}$  gate dielectrics. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, v. 80, n. 5, p. 1045–1047, Fev. 2005.
- [9] MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; TEIXEIRA, S. R.; BAUMVOL, I. J. R.; RONTONDARO, A. L. P.; CHAMBERS, J. J.; VISOKAY, M. R.; COLOMBO, L.; ALVES, M. C. M. Environment of hafnium and silicon in  $\text{HF}$ -based dielectric films: An atomistic study by x-ray absorption spectroscopy and x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 21, p. 212906, Maio 2005.
- [10] \*MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; DRIEMEIER, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Effects of post-deposition annealing in  $\text{O}_2$  on the electrical characteristics of  $\text{LaAlO}_3$  films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 2, p. 022901, Jul. 2005.
- [11] \*DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; NGUYEN, N. V.; SAYAN, S.; KRUG, C. Compositional stability of hafnium aluminates thin films deposited

- on Si by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 22, p. 221911, Maio 2005.
- [12] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; da ROSA, E. B.; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J. Thermal stability of nitrided high-k dielectrics. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, v. 201, n. 5, p. 870–880, Abr. 2004.
- [13] BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C. AND LUCOVSKY, G. Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide on Si. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 1, p. 97–99, Jan. 2004.
- [14] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; PEZZI, R. P.; DA SILVA, R. C. G.; BOUDINOV, H.; BAUMVOL, I. J. R.; HEGDE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Thermal stability and electrical characterization of HfO<sub>2</sub> films on thermally nitrided Si. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, n. 6, p. F153–F156, 2004.
- [15] BASTOS, K. P.; DRIEMEIER, C.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; MIOTTI, L.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; WALLACE, R. M. Thermal stability of Hf-based high-k dielectric films on silicon for advanced CMOS devices. *Materials Science and Engineering B*, v. 112, n. 2-3, p. 134–138, Set. 2004.
- [16] PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; ROTONDARO, A.; VISOKAY, J. M.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L. Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 16, p. 3540–3542, Out. 2004.
- [17] \*MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; QUEVEDO-LOPEZ, M.; COLOMBO, L. Exchange-diffusion reactions in HfSiON during annealing studied by Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis and narrow resonant nuclear reaction profiling. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 19, p. 4460–4462, Nov. 2004.
- [18] SOARES, G. V.; BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C.; LUCOVSKY, G. Nitrogen bonding, stability, and transport in AlON films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 24, p. 4992–4994, Jun. 2004.
- [19] PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; DAHMEN, S. R.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; FREIRE Jr, F. L. Thermal behavior of hafnium-based ultrathin films on silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 21, n. 4, p. 1424–1430, July/Aug. 2003.
- [20] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEDGE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO<sub>2</sub> films annealed in O<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 9, p. 1669–1671, Aug. 2002.
- [21] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; RADTKE, C.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BRANDAO, R.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Surface and interface investigation of nanometric dielectric films on Si and on SiC. *Surface Review and Letters*, v. 9, n. 1, p. 393–399, Fev. 2002.
- [22] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 190, n. 1, p. 510–513, Maio 2002.
- [23] \*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*, v. 81, n. 16, p. 2995–2997, Out. 2002.

- [24] LANDHEER, D.; WU, X.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; LENNARD, W. N.; KIM, J. K. Thermal stability and diffusion in gadolinium silicate gate dielectric films. *Applied Physics Letters*, v. 70, n. 16, p. 2618–2620, Out. 2001.
- [25] ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Annealing of  $ZrAl_xO_y$  ultrathin films on Si in a vacuum or in  $O_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 12, p. G695–G703, Dec. 2001.
- [26] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Composition, atomic transport, and chemical stability of  $ZrAl_xO_y$  ultrathin films deposited on Si(001). *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 13, p. 1998–2000, Set. 2001.
- [27] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R.; RONTONDARO, A. L. P.; BEVAN, M. J.; COLOMBO, L. Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and  $O_2$  annealing. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 17, p. 2446–2448, Abr. 2001.

\* Artigos relacionados a esta tese.



# Lista de símbolos e abreviaturas

- ALD** deposição por camada atômica (*atomic layer deposition*)
- c-Si** silício cristalino
- CMOS** metal-óxido-semicondutor complementar (*complementary metal-oxide-semiconductor*)
- CVD** deposição química a partir da fase vapor (*chemical vapor deposition*)
- IC** circuito integrado (*integrated circuit*)
- $I_D$  corrente de dreno
- $I_G$  corrente de fuga através do dielétrico de porta
- $\Gamma$  largura à meia altura da distribuição
- $\kappa$  constante dielétrica
- LEIS** espalhamento de íons de baixa energia (*low energy ion scattering*)
- MEIS** espectrometria de retroespalhamento de íons de média energia (*medium energy ion scattering*)
- MOS** metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*)
- MOSFET** transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)
- NRA** análise com reação nuclear (*nuclear reaction analysis*)
- NRP** perfilometria com reação nuclear ressonante (*nuclear reaction profiling*)
- RBS** espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*)
- RTA** tratamento térmico rápido (*rapid thermal annealing*)
- scm** centímetros cúbico-padrão por minuto (standard cubic centimeters per minute)
- $t_{eq}$  espessura equivalente ao SiO<sub>2</sub>
- TEM** microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)
- UHV** ultra-alto vácuo (*ultra-high vacuum*)
- $V_{FB}$  tensão de banda plana
- $V_G$  tensão aplicada no eletrodo de porta
- $V_T$  tensão de limiar do transistor
- XPS** espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

# Lista de Figuras

1.1	Ilustração da "Lei de Moore". . . . .	2
1.2	Esquema de um MOSFET. . . . .	3
1.3	Densidade de corrente de fuga. . . . .	4
1.4	Diagrama de bandas de capacitores MOS com $\text{SiO}_2$ e <i>high-<math>\kappa</math></i> como dielétrico de porta . . . . .	5
1.5	Largura da banda proibida <i>versus</i> constante dielétrica de alguns dielétricos . . . . .	7
1.6	Corrente de fuga <i>versus</i> espessura equivalente ao $\text{SiO}_2$ ( $t_{\text{eq}}$ ) obtidos com diferentes dielétricos . . . . .	8
1.7	Constante dielétrica efetiva em função da espessura do <i>high-<math>\kappa</math></i> em um capacitor MOS para diferentes espessuras de $\text{SiO}_2$ interfacial. . . . .	9
1.8	Espessura da camada interfacial em função da espessura da camada superior de filmes de $\text{HfO}_2$ depositados por CVD. . . . .	9
1.9	Características $C \times V$ de capacitores MOS ilustrando diferentes efeitos. . . . .	10
1.10	Histerese da tensão de banda plana com a temperatura de tratamento térmico. . . . .	11
1.11	Diagrama de fases ternários dos sistemas: Ta-Si-O, Ti-Si-O e Zr-Si-O. . . . .	12
1.12	Modelo atômico do $\text{ZrSiO}_4$ . . . . .	14
1.13	Largura da banda proibida em $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ em função da fração molar $x$ . . . . .	15
1.14	Temperatura de cristalização e constante dielétrica de filmes de $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .	15
1.15	Diagramas de fase do silicato de Zr e do silicato de La. . . . .	17
1.16	Diagramas de fase do aluminato de Hf e do aluminato de La. . . . .	18
1.17	Energia livre de Gibbs de mistura do sistema $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .	19
1.18	Separação de fases em filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ observada por TEM. . . . .	20
1.19	Segregação de Al nos contornos de grão de $(\text{HfO}_2)_{0,7}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$ . . . . .	21
1.20	Temperatura de cristalização e constante dielétrica de filmes de $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . . . . .	22
2.1	Esquema do forno de tratamento térmico rápido de atmosfera estática. . . . .	25
2.2	Esquema de reator para deposição por <i>sputtering</i> . . . . .	28
2.3	Esquema de <i>magnetron</i> para deposição por <i>sputtering</i> . . . . .	28
2.4	Ciclo de deposição de ALD. . . . .	30

2.5	Arranjo experimental para RBS . . . . .	32
2.6	Esquema de um espectro de RBS. . . . .	33
2.7	Efeito da geometria de análise na profundidade efetiva analisada em experimentos de RBS . . . . .	35
2.8	Esquema das trajetórias das partículas no processo de canalização e comparação entre espectros obtidos em geometria aleatória e canalizada . . . . .	36
2.9	Poder de freamento de prótons em $\text{HfAl}_2\text{O}_5$ . . . . .	38
2.10	Seção de choque da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ . . . . .	39
2.11	Arranjo experimental para NRP . . . . .	41
2.12	Comparação entre duas simulações da curva de excitação em torno da ressonância em 151 keV da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ obtida em uma amostra de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . . . . .	43
2.13	Esquema da obtenção das curvas de excitação . . . . .	44
2.14	Alcance de partículas em uma folha de Mylar <sup>®</sup> . . . . .	45
2.15	Geometrias utilizadas na obtenção das quantidades totais normalizadas de $^{15}\text{N}$ , $^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}$ . . . . .	46
2.16	Espectro dos prótons produzidos na reação nuclear $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ e região do platô da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ . . . . .	47
2.17	Representação esquemática de espectros de LEIS e RBS. . . . .	48
2.18	Esquema da câmara de UHV utilizada para LEIS e XPS . . . . .	49
2.19	Esquema da geometria da análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia. . . . .	50
2.20	Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro utilizado na técnica de XPS . . . . .	52
2.21	Exemplo de deslocamento químico da energia de ligação de um nível interno . . . . .	53
2.22	Pico inelástico nos espectros de XPS, e a influência da geometria da análise na profundidade analisada por XPS. . . . .	53
2.23	"Curva universal" do livre caminho médio inelástico (IMFP) em função da energia cinética dos elétrons. . . . .	54
3.1	Imagem de TEM da seção transversal de filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ depositados sobre Si . . . . .	57
3.2	Espectros de RBS-canalizado de filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e após RTA . . . . .	58
3.3	Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(\text{p},\gamma)^{30}\text{P}$ de filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ sobre Si antes e após RTA . . . . .	59
3.4	Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ obtidas de filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ depositados sobre Si submetidos a RTA em $\text{O}_2$ enriquecido no isótopo $^{18}\text{O}$ por diferentes tempos. . . . .	61
3.5	Espectros de RBS de filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ e $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$ . . . . .	62
3.6	Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ em torno da ressonância em 151 keV de filmes de $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ e $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ sobre Si submetidos a RTA. . . . .	63

3.7	Curvas $C \times V$ de capacitores MOS do tipo $\text{RuO}_2/\text{LaAlO}_3/\text{Si}$ . . . . .	65
3.8	Espessura equivalente ao $\text{SiO}_2$ em função da espessura de filmes de $\text{LaAl}_x\text{O}_y$ . . . . .	66
3.9	Espessura equivalente ao $\text{SiO}_2$ ajustada em função da espessura de filmes de $\text{LaAl}_x\text{O}_y$ . . . . .	67
3.10	Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ submetidas a tratamento térmico a 450 e 600 ° em $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	69
3.11	Região do La dos espectros de RBS em geometria rasante e curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ de filmes de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e depois de tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	70
3.12	Região do $\text{Al } 2p$ e do $\text{La } 3d_{5/2}$ dos espectros de XPS de amostras de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e depois de tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	70
3.13	Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(\text{p},\gamma)^{30}\text{P}$ de filmes de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e após RTA . . . . .	73
3.14	Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ de filmes de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e depois de RTA . . . . .	74
3.15	Curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ , e região do La dos espectros de RBS em geometria razante de filmes de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e depois de RTA . . . . .	75
3.16	Região do $\text{Si } 2s$ , $\text{Al } 2p$ e $\text{La } 3d_{5/2}$ dos espectros de XPS de amostras de $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ antes e depois RTA . . . . .	76
3.17	Quantidade de oxigênio em função da quantidade de metal normalizada em filmes de $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ sobre Si . . . . .	80
3.18	Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ obtidas de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{HfO}_2$ e $\text{HfAl}_x\text{O}_y$ sobre Si . . . . .	82
3.19	Curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ e da reação nuclear $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ obtidas de uma amostra de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Si}$ depois de tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	83
3.20	Espectros de MEIS de estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ como depositada e após RTA em vácuo a diferentes temperaturas . . . . .	85
3.21	Quantidades de Hf, Al e O em estruturas de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , e deslocamento em energia do sinal do Hf e do Si interfacial nos espectros de MEIS . . . . .	86
3.22	Curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ de estruturas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , antes e depois de um tratamento térmico a 1000 °C . . . . .	87
3.23	Espectro de LEIS de uma estrutura de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ antes e depois de um tratamento térmico a 1000 °C . . . . .	88

# Resumo

Esta tese trata do estudo experimental de fenômenos de transporte atômico e reação química em filmes ultra-finos dielétricos sobre Si. Esses dielétricos são materiais alternativos ao óxido de silício utilizado em dispositivos baseados na estrutura metal-óxido-semicondutor. Foram investigados os seguintes materiais: silicato e aluminato de háfnio, aluminato de lantânio e bicamada óxido de alumínio/óxido de háfnio. O tema principal da investigação aqui descrita é a estabilidade destas estruturas frente à duas etapas críticas do processo de fabricação. A primeira é o tratamento térmico após deposição do filme, usualmente realizada à temperaturas entre 600 e 800 °C. A segunda é a ativação de dopantes de fonte e dreno dos transistores à efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor. Esta etapa é realizada a temperaturas ao redor de 1000 °C, durante intervalos de tempo ao redor de 10s. Para a produção destas estruturas foram utilizados diversos métodos, entre eles pulverização catódica reativa e deposição por camada atômica. Para a observação dos fenômenos induzidos por tratamentos térmico, foram usados diferentes métodos de caracterização, entre eles os de análises por espalhamento de íons de altas, médias e baixas energias, análise por reações nucleares ressonantes ou não ressonantes, espectroscopia de fotoelétrons, microscopia eletrônica de transmissão, determinação de características  $I \times V$  e  $C \times V$  e outras. Os resultados mostram que estas etapas críticas do processo de fabricação de dispositivos microeletrônicos avançados com dimensões nanoscópicas induzem transporte atômico de várias espécies e reações químicas nas interfaces dos dielétricos investigados e o substrato de Si. Muitas vezes isto acontece contrariando as expectativas formadas quando se considera apenas as energias de formação dos diferentes compostos. Esta tendência é fortemente modificada de acordo com a atmosfera em que é realizado o tratamento térmico (nitrogênio, oxigênio e suas misturas), bem como pela introdução de nitrogênio nos filmes.

# Abstract

This thesis reports on experimental investigation of atomic transport and chemical reaction phenomena in ultrathin dielectric films on Si. These materials are alternative to silicon oxide used in metal-oxide-semiconductors based devices. The dielectrics investigated were: hafnium silicate and aluminate, lanthanum aluminate, and aluminum oxide/hafnium oxide bilayers. The main aim of the investigation here reported is the stability of structures against two critical steps of the fabrication process. The first one is post-deposition annealing, usually performed at temperatures between 600 and 800 °C. The second one is source and drain dopant activation of the fabricated metal-oxide-semiconductor field effect transistors, which is usually performed at temperatures around 1000 °C for times around 10s. The production of the structures was accomplished by different deposition methods, among them reactive sputtering and atomic layer deposition. The observation of the thermal stability induced phenomena was accomplished with different characterization methods, such as high, medium, and low energy ion scattering, narrow nuclear reaction profiling, photoelectron spectroscopy, atomic resolution electron microscopy, and  $I \times V$  and  $C \times V$  characteristics. The results showed that the critical fabrication steps of advanced, nanoscopic microelectronic devices lead to atomic transport of different species and interfacial chemical reactions in the dielectrics on Si. In many cases this is not in agreement with the expectations based only on the formation energy of the concerned compounds. This trend is strongly modified according to the annealing atmospheres (nitrogen, oxygen, and their mixtures) as well by the introduction of nitrogen in the films.

# Capítulo 1

## Introdução

Esta tese dedica-se à investigação do transporte atômico em alguns óxidos dielétricos na forma de filmes sobre Si, mais especificamente, dielétricos do tipo silicato e aluminato. Esses dielétricos são materiais alternativos ao  $\text{SiO}_2$  e ao  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , que são utilizados na tecnologia conhecida como *complementary metal-oxide-semiconductor* (CMOS), onde seu principal uso é como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET). A larga maioria dos circuitos integrados (IC), incluindo os microprocessadores de computador, utiliza a tecnologia CMOS. O aumento da capacidade e da velocidade de processamento dos IC observados nas últimas 4 décadas foi possível através da miniaturização desses transistores. Em 1965 Gordon Moore, co-fundador da Intel<sup>®</sup>, observou que o número de transistores por IC que eram lançados na época dobrava a cada 12 a 18 meses. Essa tendência vem se mantendo até os dias de hoje e ficou conhecida como "Lei de Moore" [1]. A Figura 1.1 ilustra essa tendência através do número de transistores em microprocessadores Intel<sup>®</sup>, acompanhada da tendência à diminuição das dimensões do dispositivo, representada pela redução da espessura do dielétrico de porta em função do tempo.

A Figura 1.2 mostra um esquema de um dispositivo MOSFET com seus principais componentes. A fonte e o dreno são regiões do substrato semicondutor fortemente dopadas, enquanto que a região do substrato localizada logo abaixo do dielétrico de porta é fracamente dopada, com a dopagem de natureza inversa a da fonte e a do dreno. Durante o funcionamento do MOSFET, a condutância dessa região é controlada pelo potencial elétrico (tensão) aplicado no eletrodo da porta ( $V_G$ ). Essa tensão altera a concentração dos portadores de carga, elétrons e lacunas, em uma fina camada do semicondutor ( $<10^2$  nm), chamada de zona de depleção. Quando o tipo de portador de carga dominante é alterado junto a interface com o dielétrico é formada a região de inversão com espessura típica-

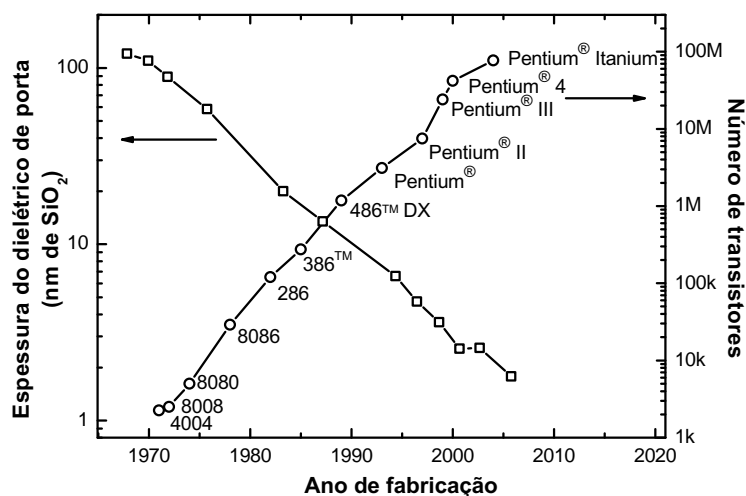


Figura 1.1: Ilustração da "Lei de Moore" para microprocessadores Intel<sup>®</sup> (eixo vertical à direita) acompanhada da tendência de redução na espessura do dielétrico de porta (eixo vertical à esquerda). Adaptada de [2,3].

mente  $<1$  nm. Em dispositivos MOSFET essa camada é conhecida como canal do transistor. Quando ela é formada, ela aumenta significativamente a condutância dessa região. Essa região é conhecida como região de inversão forte e tem espessura da ordem de nanometro. É por esse canal que os portadores de carga fluem da fonte para o dreno durante o estado ligado do transistor (ou desligado, conforme definição), formando assim, a corrente de dreno ( $I_D$ ) [4]. A tensão a partir da qual o estado do transistor é alterado chama-se de tensão de limiar ( $V_T$ ).

O eletrodo de porta (metal, atualmente Si policristalino fortemente dopado), o dielétrico de porta (óxido) e o substrato de Si (semicondutor) formam o capacitor MOS do transistor. O dielétrico de porta possui duas atribuições fundamentais no MOSFET. Uma delas é isolar eletricamente o eletrodo da porta da região do canal, da fonte e do dreno. A segunda atribuição é passivar eletricamente a interface dielétrico/semicondutor, eliminando possíveis estados eletrônicos localizados nessa interface e energeticamente posicionados na banda proibida do semicondutor. Essas atribuições foram bem desempenhadas nos dispositivos desenvolvidos desde o início da tecnologia CMOS por filmes de SiO<sub>2</sub>, e mais recentemente, por filmes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, crescidos termicamente sobre Si [3,5].

A miniaturização lateral dos dispositivos MOSFET segue um conjunto de regras de escala que permite, além de aumentar o número de transistores por área, aumentar a frequência de processamento dos circuitos integrados [6]. A



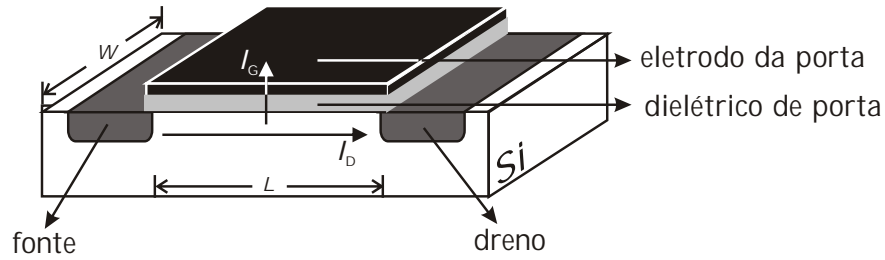


Figura 1.2: Esquema estrutural de um MOSFET. A região do canal fica no semiconductor, logo abaixo da interface dielétrico de porta/substrato de Si.  $I_D$  é a corrente de dreno e  $I_G$  é a corrente da porta (através do dielétrico).

freqüência máxima ( $1/\tau$ ) de funcionamento de um IC pode ser estimada como o inverso do tempo necessário para carregar um capacitor MOS de um transistor no circuito. Na tecnologia CMOS transistores com canal do tipo  $n$  (nMOSFET) e do tipo  $p$  (pMOSFET) trabalham em conjunto [4]. A corrente de dreno de um transistor carrega o capacitor MOS do transistor complementar. Assim, podemos estimar  $\tau$  como:

$$\tau = \frac{V_G}{I_{D,sat}} C,$$

onde  $C$  é a capacitância do capacitor MOS,  $V_G$  a tensão aplicada no eletrodo de porta e  $I_{D,sat}$  a corrente de dreno de saturação<sup>1</sup>. A partir de um modelo simples obtém-se a seguinte aproximação para  $I_{D,sat}$  [4]:

$$I_{D,sat} = \mu c \frac{W}{L} \frac{(V_G - V_T)^2}{2}; \quad (1.1)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga (não distinguimos aqui elétrons de lacunas por simplicidade) no canal,  $c$  é a densidade de capacitância (capacitância por área) do capacitor MOS e  $V_T$  é a tensão de limiar do transistor. Utilizando o critério de campo elétrico constante como regra de escala [6], os parâmetros  $W, L, V_G$  escalam com um fator  $1/\alpha$ , enquanto que  $c$  escala com  $\alpha$ . Com essas regras de escala, obtém-se que a freqüência  $1/\tau$  altera-se aproximadamente com  $\alpha$ . No desenvolvimento da tecnologia CMOS, o aumento da densidade de capacitância  $c$ , necessário devido às regras de escala, sempre foi obtido com a redução da espessura do dielétrico de porta.

Até recentemente, a etapa limitante do processo de miniaturização dos dispositivos MOSFET era a litografia<sup>2</sup>, mas a partir da última década a corrente

<sup>1</sup>Corrente de dreno de saturação ( $I_{D,sat}$ ) é a corrente de dreno máxima para um dado valor de tensão no eletrodo da porta.

<sup>2</sup>Nas etapas de litografia a estrutura interna do IC é transferida de um padrão para a superfície do substrato semiconductor [4].

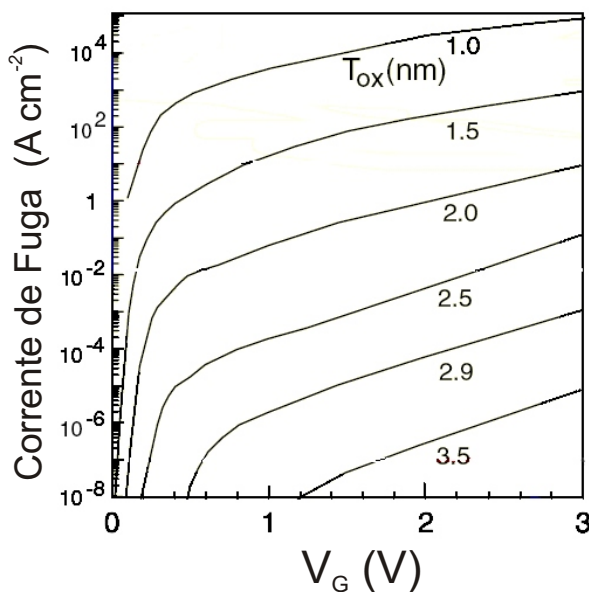


Figura 1.3: Densidade de corrente de fuga  $I_G$  em função da tensão no eletrodo da porta para diversas espessuras de  $\text{SiO}_2$ . Essas curvas são geralmente chamadas de características  $I \times V$ . Adaptado de [10].

através do dielétrico de porta ( $I_G$ ) passou a ser decisiva [7]. A Figura 1.3 mostra curvas características de corrente de fuga  $I_G$  para dispositivos com diferentes espessuras de  $\text{SiO}_2$  como dielétrico de porta. O principal mecanismo de transporte de carga através do dielétrico com espessuras menores que  $\sim 3 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  é o tunelamento direto de elétrons que cresce exponencialmente com a redução dessa espessura. Nos microprocessadores atuais, a espessura de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  utilizado é de aproximadamente  $1,5 \text{ nm}$ . O aumento de  $I_G$  eleva a potência dissipada no dispositivo, impondo um limite tecnologicamente aceitável à corrente de fuga. Outro limite tecnológico é a confiabilidade dos transistores [5, 8]. A corrente de fuga  $I_G$  gera defeitos no dielétrico, alterando os parâmetros elétricos do transistor, e pode levar a ruptura elétrica do dielétrico de porta. Esses dois limites tecnológicos ficam em torno de  $\sim 1,0 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  [5], pouco acima do limite físico de filmes de  $\text{SiO}_2$  estequiométricos ( $\sim 0,3 \text{ nm}$ ) [9], e a filmes de  $\text{SiO}_2$  com estruturas eletrônicas semelhantes ao do  $\text{SiO}_2$  maciço ( $\sim 0,7 \text{ nm}$ ) [7].

## 1.1 Dielétricos de porta alternativos

Para dar continuidade ao aumento da velocidade e da capacidade de processamento dos IC, sem grandes alterações estruturais dos dispositivos MOSFET, será necessário substituir o  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  por um dielétrico alternativo com constante dielétrica significativamente maior [5, 11, 12]. Esses dielétricos são conhecidos como

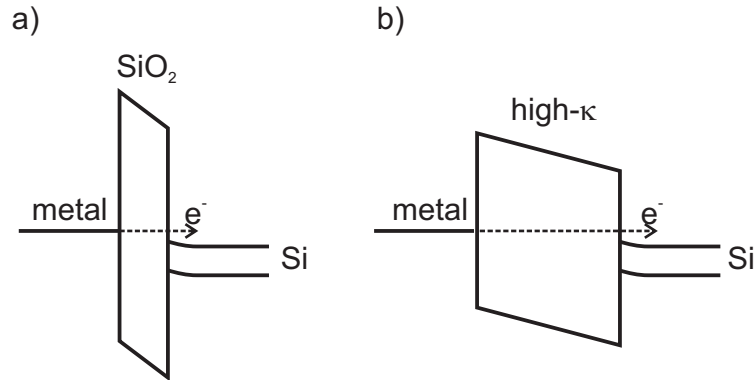


Figura 1.4: Esquema do diagrama de bandas de capacitores MOS com mesma densidade de capacitância mas com a) SiO<sub>2</sub> ( $\kappa = 3,9$ ) e b) *high-κ* ( $\kappa \simeq 12$ ) como dielétricos. Esses diagramas correspondem a capacitores MOS com tensão negativa aplicada no eletrodo de porta (metal). Ambos dielétricos tem a mesma espessura equivalente de SiO<sub>2</sub> ( $t_{eq}$ ).

*high-κ*. Utilizando um *high-κ* é possível manter a densidade de capacitância do capacitor MOS com um dielétrico fisicamente mais espesso, como no exemplo da Figura 1.4. Assim é possível aumentar a barreira à corrente de tunelamento através do dielétrico em relação a barreira formada pelos filmes de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> utilizados atualmente. Dessa forma, é possível reduzir ainda mais as dimensões laterais dos dispositivos MOSFET com ganho de capacidade e de velocidade de processamento; porém sem prejudicar a confiabilidade do dispositivo e sem aumentar a dissipação de energia. A fim de comparar capacitores MOS construídos com SiO<sub>2</sub> e com um *high-κ* é comum definir a espessura equivalente de SiO<sub>2</sub> ( $t_{eq}$ ):

$$t_{eq} = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-\kappa}} t_{high-\kappa}. \quad (1.2)$$

Essa é a espessura de SiO<sub>2</sub> necessária para obter um capacitor MOS com capacitância equivalente a obtida com um *high-κ* de constante dielétrica  $\kappa_{high-\kappa}$  e espessura  $t_{high-\kappa}$ .

Para que o uso de um *high-κ* seja viável do ponto de vista tecnológico é necessário que o dielétrico e o capacitor MOS formados possuam características elétricas semelhantes àquelas obtidas com filmes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> sobre Si. Por exemplo, o dielétrico não pode apresentar densidade de carga fixa muito superior ao que é encontrando em filmes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> crescidos termicamente sobre Si ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). A densidade de estados eletrônicos na interface *high-κ*/Si, energeticamente localizados na banda proibida, também não deve superar muito aquela da interface SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) [5]. Além disso, para que haja um aumento efetivo da barreira a tunelamento de elétrons através do dielétrico de porta (visando

diminuir a corrente de fuga  $I_G$ ), o desalinhamento de bandas (*band offset*) de condução e de valência entre o *high- $\kappa$*  e o substrato de Si deve ser, ao menos, de 1 eV [13]. Para que o desempenho do dispositivo MOSFET aumente efetivamente com a utilização de um *high- $\kappa$* , é necessário também que a mobilidade dos portadores de carga na região do canal do transistor não se degrade com o novo dielétrico de porta.

Além das características acima, é desejável que o dielétrico de porta *high- $\kappa$*  seja amorfo, a exemplo do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . A deposição de filmes monocristalinos sobre Si aumentaria o custo de produção e limitaria a escolha do dielétrico de porta entre os *high- $\kappa$*  que possuem parâmetro de rede similar ao do c-Si. Por outro lado, filmes policristalinos podem apresentar inomogeneidades laterais que diminuam a mobilidade dos portares de carga no canal. Além disso, a presença de contornos de grãos podem formar caminhos para a corrente de fuga através do dielétrico [5].

Algumas etapas de fabricação realizadas após a deposição do dielétrico de porta envolvem tratamentos térmicos. Esses tratamentos podem ser realizados em atmosfera inerte, oxidante ou mesmo nitretante, tendo como objetivo diminuir a densidade de estados eletrônicos na interface *high- $\kappa$* /Si, completar a estequiometria do dielétrico depositado, incorporar N no dielétrico, entre outros [5,14–16]. No entanto, o processamento térmico mais agressivo é realizado para ativar os dopantes da fonte e dreno. Ele é feito a uma temperatura em torno de 1025 °C por 5 segundos. Todos esses tratamentos podem, intencionalmente ou não, alterar as propriedades fisico-químicas do *high- $\kappa$*  e das interfaces com o eletrodo de porta e com o substrato de Si. As conseqüências dessas alterações nas características elétricas dos capacitores MOS são decisivas para estabelecer critérios de viabilidade desses materiais como dielétricos de porta.

As propriedades fisico-químicas de dielétricos do tipo *high- $\kappa$*  também têm sido investigadas, tendo em vista a utilização desses materiais em outros dispositivos microeletrônicos, além do MOSFET. Grande parte deles são dispositivos de memória não volátil, como os dispositivos da tecnologia MONOS (metal-oxide-nitride-oxide-silicon) [17] e *floating gate* [18].

## 1.2 Características elétricas de capacitores MOS

Como sabemos, o objetivo da pesquisa em dielétricos *high- $\kappa$*  é a utilização desses materiais em capacitores MOS de dispositivos microeletrônicos. Então, as propriedades elétricas desses capacitores são fundamentais na escolha do dielétrico

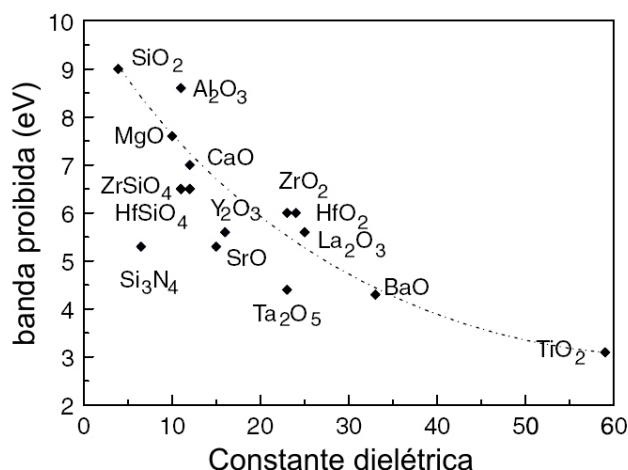


Figura 1.5: Largura da banda proibida *versus* constante dielétrica de alguns dielétricos. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. Adaptado de [10].

adequado. O principal objetivo na substituição do dielétrico de porta é obter capacitores MOS com espessura equivalente ao SiO<sub>2</sub> ( $t_{eq} \leq 1,0$  nm) e com densidade de corrente de fuga ( $I_G$ ) através do dielétrico menor que  $10^2$  A.cm<sup>-2</sup>. Essas são as metas divulgadas pela *Associação Internacional da Indústria de Semicondutores* para os dispositivos fabricados a partir de 2008 [12], e que se tornam ainda mais exigentes para os anos seguintes. Para que essas duas metas sejam alcançadas é preciso selecionar dielétricos com constante dielétrica  $\kappa > \kappa_{SiO_2}$  e com banda proibida (*gap*) larga suficiente para que os critérios de *band offset*, comentados na seção anterior, sejam satisfeitos. Poucos materiais satisfazem esses dois critérios, pois a largura da banda proibida dos dielétricos diminui aproximadamente com o inverso do quadrado da constante dielétrica [10, 16]. A Figura 1.5 mostra a largura da banda proibida *versus* a constante dielétrica de alguns dielétricos de interesse.

A Figura 1.6 compara valores de corrente de fuga, para uma tensão  $V_G = 1$  V, em capacitores MOS construídos com filmes de SiO<sub>2</sub> e alguns dielétricos *high-κ*. As tendências indicadas nesta figura indicam que é possível obter capacitores MOS com as características citadas a cima, utilizando-se dielétricos alternativos ao SiO<sub>2</sub>.

Dielétricos de porta com  $\kappa \gg \kappa_{SiO_2}$ , como SrTiO<sub>3</sub> ( $\kappa \approx 300$ ), podem induzir inhomogeneidades no campo elétrico na região do canal, da fonte e do dreno do MOSFET. Essas inhomogeneidades reduzem a mobilidade dos portadores de carga e por isso são indesejadas. Além disso, quanto mais elevado o valor de  $\kappa$ , geralmente maior é o espalhamento dos portadores de carga na região do canal por fônons de baixa frequência no dielétrico [19]. Em vista disso, dielétricos com

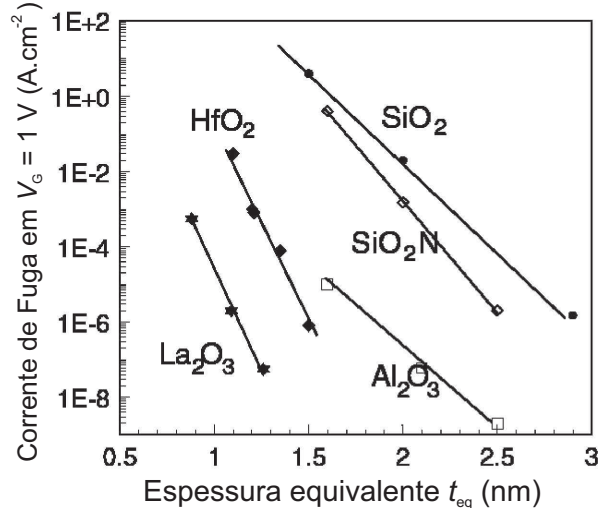


Figura 1.6: Corrente de fuga  $I_G$  versus espessura equivalente ao  $\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{eq}}$ ) obtidos com diferentes dielétricos. Os valores foram obtidos aplicando-se 1 V no eletrodo de porta. Adaptado de [10].

valores de  $\kappa$  entre 15 - 40 deverão ser utilizados. O espalhamento por fônons pode ser reduzido por uma camada interfacial de  $\text{SiO}_2$  entre o *high- $\kappa$*  e o Si. Entretanto, para que valores de  $t_{\text{eq}}$  menores de 1,5 nm sejam obtidos é fundamental que eventuais camadas interfaciais com  $\kappa$  menor que a do *high- $\kappa$*  sejam evitadas, ou cuidadosamente controladas. A associação em série de um *high- $\kappa$*  com uma eventual camada interfacial de  $\text{SiO}_2$  de espessura  $t_{\text{interface}}$  aumentaria linearmente  $t_{\text{eq}}$ , pois nesse caso:

$$t_{\text{eq}} = t_{\text{interface}} + \frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}} t_{\text{high-}\kappa}.$$

A Figura 1.7 ilustra o efeito na constante dielétrica efetiva ( $\kappa_{\text{ef}}$ ) em um capacitor MOS com uma camada interfacial de  $\text{SiO}_2$  em função da espessura do dielétrico *high- $\kappa$* . A Figura mostra que a redução da  $\kappa_{\text{ef}}$  é mais importante quanto menor a espessura do *high- $\kappa$* .

Um trabalho realizado por Park *et al.* [21] mostra um exemplo da dificuldade em se controlar uma eventual camada interfacial em filmes dielétricos depositados sobre Si. Nesse trabalho, filmes de  $\text{HfO}_2$  com várias espessuras foram depositados por deposição química a partir da fase vapor (CVD) e submetidos a processamento térmico a  $800^\circ\text{C}$ , levando a formação de um silicato de háfnio. A partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da seção transversal dos filmes, eles verificaram a presença de duas camadas nas estruturas depositadas. A camada interfacial (IL), rica em  $\text{SiO}_2$ , tinha constante dielétrica menor que a camada superior, rica em  $\text{HfO}_2$ . A espessura das duas camadas estão indicadas na Figura 1.8.

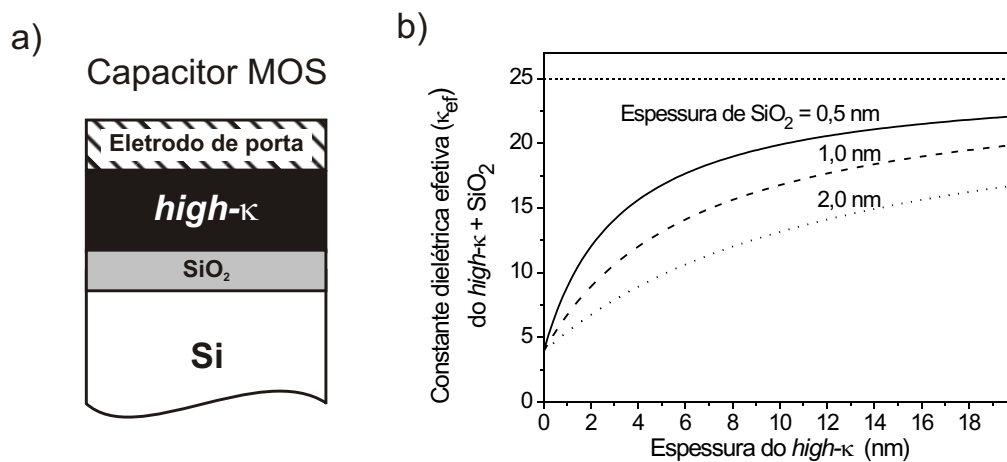


Figura 1.7: a) Esquema de um capacitor MOS com camada interfacial de  $SiO_2$ . b) Constante dielétrica efetiva ( $\kappa_{ef}$ ) em função da espessura do  $high-\kappa$  para três diferentes espessuras de  $SiO_2$  interfacial em um capacitor MOS. A constante dielétrica do  $high-\kappa$  nesse exemplo é 25. Adaptado de [20].

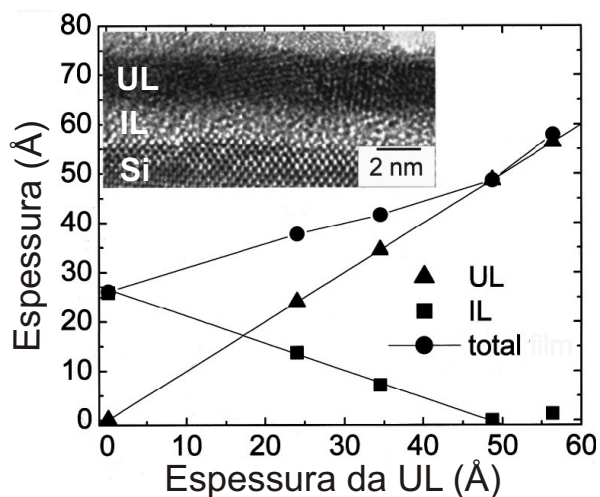


Figura 1.8: Espessura da camada interfacial (IL), da camada superior (UL) e da espessura total em função da espessura da UL em filmes de  $HfO_2$  depositados por CVD. Essas espessuras foram obtidas de imagens de TEM da seção transversal dos filmes. Uma dessas imagens está mostrada no detalhe. Adaptado de [21].

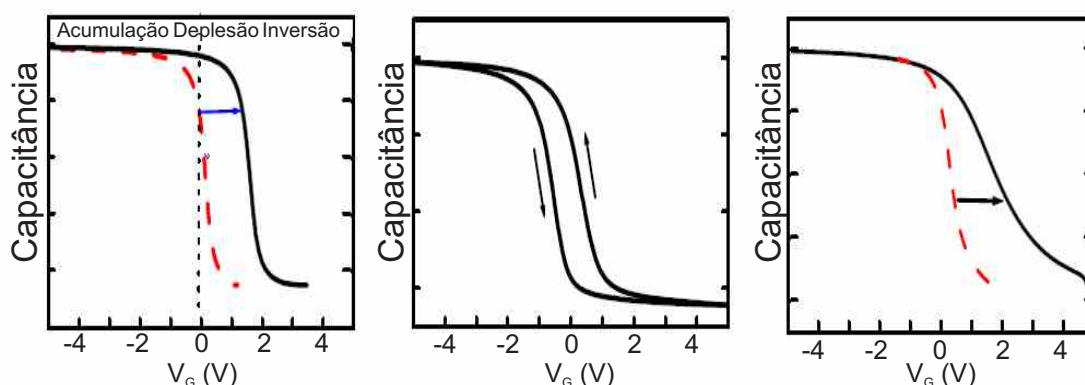


Figura 1.9: Esquema das características  $C \times V$  de capacitor MOS com substrato tipo  $p$ , ilustrando os seguintes efeitos: *a*) deslocamento da característica  $C \times V$  em relação a característica ideal (curva tracejada) devido a presença de cargas no interior do dielétrico e na interface dielétrico/Si, *b*) histerese da característica  $C \times V$  devido a presença de cargas móveis no dielétrico e/ou armadilhas para carga e *c*) distorção da característica  $C \times V$  devido a presença de estados eletrônicos de interface. As regiões de acumulação, depleção e inversão estão indicadas no topo de *a*).

O correto alinhamento das bandas eletrônicas nas interfaces do dielétrico de porta com o substrato de Si e com o eletrodo da porta é fundamental para o funcionamento de um MOSFET. A interface dielétrico/Si não deve apresentar densidade de estados de interface superior a  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  para que não haja distorção na característica de capacitância *versus* tensão ( $C \times V$ ) do capacitor MOS [4,15], como ilustrado na Figura 1.2. Enquanto isso, a interface eletrodo da porta/dielétrico deve ser livre da presença de dipolos elétricos, que causam o efeito conhecido como *Fermi-level pinning* [22]. Esse efeito desloca as características  $C \times V$  de tal forma que a tensão de limiar do transistor ( $V_T$ ) aumenta de forma indesejada.

Do ponto de vista das propriedades elétricas, também é necessário que a densidade de carga<sup>3</sup> no interior do dielétrico não ultrapasse valores da ordem de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Através de interações coulombianas, as cargas elétricas no interior do dielétrico espalham os portadores de carga (elétrons e lacunas) na região do canal do transistor, reduzindo sua mobilidade. Além disso, flutuações na densidade de carga são responsáveis por deslocar as características  $C \times V$  de capacitores MOS (ver Fig. 1.2) desestabilizando o valor da tensão de limiar  $V_T$  dos dispositivos MOSFET.

As cargas elétricas nesses dielétricos são associadas a defeitos, que podem ter origem intrínseca ou extrínseca. Impurezas incorporadas durante ou após a depo-

<sup>3</sup>Carga aqui se refere a carga unitária do elétron.



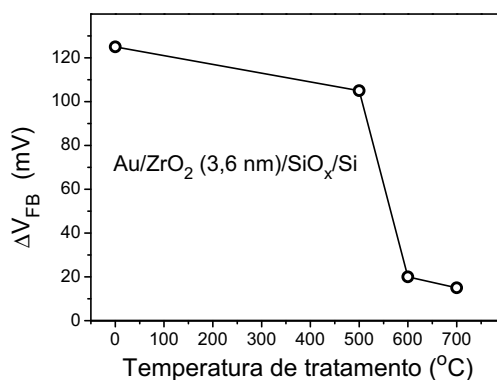


Figura 1.10: Histerese da tensão de banda plana  $V_{FB}$  com a temperatura de tratamento térmico em  $O_2$  por 15 min. Adaptado de [30].

sição correspondem a defeitos extrínsecos, enquanto que falhas de estequiometria, ligações pendentes, entre outros, correspondem a defeitos intrínsecos. Como os dielétricos alternativos são depositados sobre Si a temperaturas geralmente menores que  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , eles são mais propícios a permanecer com defeitos intrínsecos que filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente a  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, como veremos a seguir, os dielétricos de porta alternativos de interesse são em sua grande maioria óxidos, silicatos ou aluminatos de metais de transição ou terras raras. Nesses compostos, o elevado número de coordenação médio ( $>4$ ) comparado ao do  $SiO_2$  (2,7), reduz a flexibilidade da rede atômica tornando os defeitos no interior desses dielétricos mais freqüente [23]. Muitos dos dielétricos alternativos estudados apresentam subestequiometria em oxigênio e, portanto, vacâncias de O [24]. Essas vacâncias são, em geral, eletricamente ativas formando armadilhas para cargas no interior do dielétrico [25–27]. Grande parte desses defeitos podem ser eliminados durante tratamentos térmicos realizados após a deposição do *high- $\kappa$*  em temperaturas moderadas ( $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [15, 28, 29], como no caso de filmes de  $ZrO_2/SiO_x/Si$  tratados termicamente em  $O_2$  [30], como mostra o exemplo da Figura 1.2. A redução desses defeitos é revelada, nesse caso, pela diminuição da histerese da tensão de banda plana<sup>4</sup> ( $\Delta V_{FB}$ ).

### 1.3 Dielétricos do tipo óxido binário

No início da pesquisa por materiais alternativos ao  $SiO_xN_y$  como dielétrico de porta, os óxidos binários<sup>5</sup> receberam atenção especial pois grande parte dos óxidos

<sup>4</sup>Tensão de banda plana ( $V_{FB}$ ) é a tensão aplicada no eletrodo de porta que torna as bandas do substrato de Si planas [4]. Em um dispositivo a diferença entre  $V_{FB}$  e  $V_T$  é apenas uma constante.

<sup>5</sup>Óxido binário se refere a óxidos com composição  $M_xO_y$ .

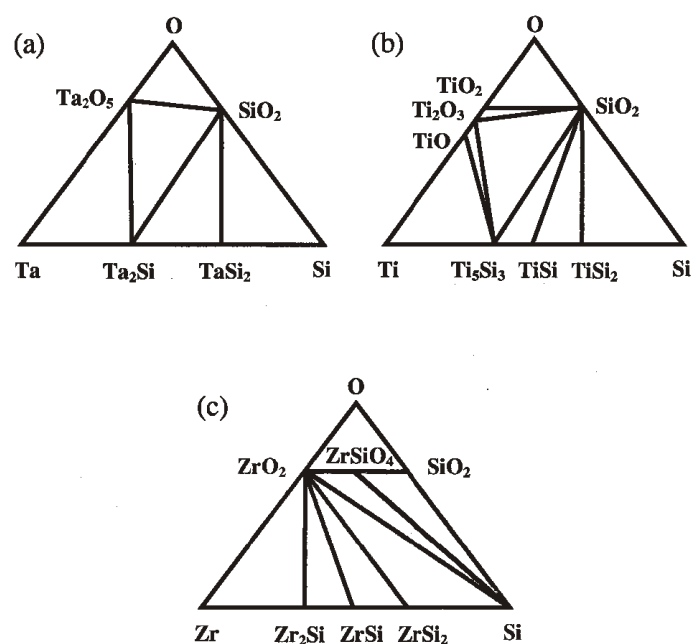


Figura 1.11: Diagrama de fases ternário a 1000 °C para: a) Ta-Si-O, b) Ti-Si-O e c) Zr-Si-O. Adaptado de [31].

são dielétricos e, além disso, os óxidos binários são os de composição mais simples. Hubbard e Schlom [31] selecionaram dentre esses óxidos alguns poucos dielétricos termodinamicamente estáveis em contato com Si a 1000 °C. Esse trabalho teve como base as energias livres de formação conhecidas dos compostos relevantes. A Figura 1.11 mostra três diagramas de fase ternários típicos envolvendo Si, O e um metal. Nos diagramas contendo óxidos binários estáveis sobre Si existe uma linha ligando o óxido e o vértice do Si. Nos exemplos da Figura 1.11, apenas o  $\text{ZrO}_2$  satisfaz esse critério.

Dentre os materiais selecionados a partir do trabalho de Hubbard e Schlom, os óxidos de Al, Hf, Zr e La logo ganharam destaque devido algumas de suas características elétricas listadas na Tabela 1.1. Todos esses óxidos têm caráter iônico, o que os leva a possuir uma constante dielétrica apreciavelmente maior que a do  $\text{SiO}_2$  [32]. A exceção na lista acima é o óxido de Al, que possui maior caráter covalente e constante dielétrica moderada ( $\kappa = 9$ ). O caráter das ligações químicas nesses óxidos também influencia sua cristalização, como veremos posteriormente.

Vários problemas de integração desses óxidos na tecnologia CMOS foram encontrados quando a estabilidade físico-química deles começou a ser investigada nas condições de interesse tecnológico. Essas condições são mais complexas que as do trabalho de Hubbard e Schlom, pois envolvem filmes ultra-finos com espessura na escala nanométrica, onde as energias envolvidas nas tensões interfaciais

Tabela 1.1: Características elétricas de alguns óxidos binários dielétricos (em exceção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que não é óxido, mas que foi incluído na tabela para comparação). Os valores da largura da banda proibida e desalinhamentos das bandas de condução ( $\Delta V_{\text{CB}}$ ) e de valência ( $\Delta V_{\text{VB}}$ ) em relação as do Si estão indicadas em unidades de eV. Adaptado de [5, 13].

Material	$\kappa$	Banda proibida	$\Delta V_{\text{CB}}$	$\Delta V_{\text{VB}}$
$\text{SiO}_2$	3,9	8,9	3,5	4,4
$\text{Si}_3\text{N}_4$	7	5,1	2,3	1,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9	8,7	2,8	4,9
$\text{HfO}_2$	25-30	5,7	1,5	3,4
$\text{ZrO}_2$	25-30	5,8	1,4	3,3
$\text{La}_2\text{O}_3$	30	6,0	2,3	2,6

têm papel importante. É preciso também levar em conta as diferentes atmosferas de tratamento térmico. Por exemplo, a concentração de espécies oxidantes na atmosfera de deposição determina o crescimento de uma camada interfacial de  $\text{SiO}_2$  ou mesmo de silicato [33, 34]. Essas camadas de baixa constante dielétrica diminuem de forma indesejada a capacitância final do capacitor MOS devido à associação em série de dois dielétricos, como discutido anteriormente. Devido à rápida difusão de oxigênio nos óxidos iônicos (por exemplo,  $\sqrt{Dt} \sim 10$  nm em  $\text{ZrO}_2$ , 1000 °C, 1 s) [14, 35], a quantidade de oxigênio disponível nas atmosferas de tratamento térmico realizados após a deposição do *high- $\kappa$*  também determina o crescimento de uma camada interfacial [5, 14, 33, 36, 37]. Outro fator limitante na utilização de um dielétrico alternativo, é a temperatura de cristalização. Esses óxidos são depositados na forma de filmes amorfos e cristalizam a temperaturas menores de 600 °C [34, 38, 39], que é muito menor que a temperatura mínima desejada, em torno de 1000 °C.

Enquanto os óxidos iônicos acima são permeáveis à difusão de oxigênio, filmes de óxido de alumínio formam barreira à difusão de oxigênio muito mais eficientes, reduzindo fortemente o crescimento de uma camada interfacial [40]. Além disso, o menor número de coordenação médio no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 3,6$ ) em comparação aos óxidos iônicos acima ( $\sim 5$ ), contribui para que a temperatura de cristalização de filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si (maior de 900 °C) seja significativamente mais elevada que a dos óxidos iônicos acima [32, 41]. Apesar dessas vantagens, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dificilmente poderia ser utilizado por mais de uma geração de dispositivos MOSFET, tendo que ser logo substituído por outro de constante dielétrica superior, inibindo o esforço necessário para integrá-lo à tecnologia MOS como dielétrico de porta.

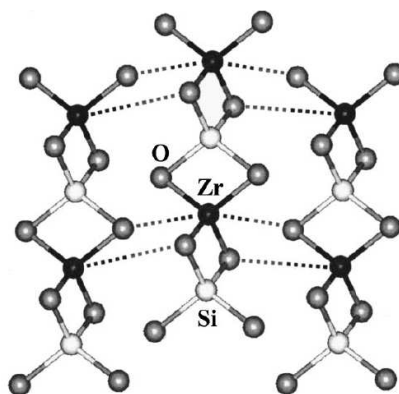


Figura 1.12: Modelo atômico da estrutura cristalina do  $\text{ZrSiO}_4$ . As linhas tracejadas representam ligações entre átomos de Zr de uma dada cadeia e átomos de O de uma cadeia vizinha. A estrutura do  $\text{HfSiO}_4$  é obtida substituindo os átomos de Zr por Hf. Adaptada de [42].

## 1.4 Compostos do tipo silicato e aluminato

Uma possibilidade para viabilizar a utilização de materiais alternativos como dielétrico de porta, é unir a alta constante dielétrica dos óxidos iônicos acima com as características físico-químicas do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na forma de óxidos pseudo-binários do tipo silicato e aluminato. Óxidos pseudo-binários são aqueles com composição  $(\text{MO}_y)_x(\text{QO}_z)_{1-x}$ , obtidos a partir de óxidos com composição  $\text{MO}_y$  e  $\text{QO}_z$ , mas que não apresentam ligações do tipo M-Q. Um exemplo de óxido pseudo-binário ideal é o  $\text{ZrSiO}_4$ , um modelo atômico dele é apresentado na Figura 1.12. A análise das energias de formação desses compostos mostra que tanto os silicatos quanto os aluminatos, obtidos a partir dos óxidos iônicos citados na Seção 1.3, são termodinamicamente estáveis em contato direto com o Si [31].

Como esperado, as propriedades físico-químicas desses óxidos pseudo-binários são dependentes da estequiometria do composto ( $x$ ) e, geralmente variam entre os valores correspondentes aos óxidos binários puros ( $x = 0$  e  $1$ ). Além disso, essa variação é em geral monotônica com a estequiometria. Um exemplo é largura da banda proibida ( $E_g$ ) desses compostos. Como mostra a Figura 1.13,  $E_g$  varia linearmente com a fração molar  $x$  de filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  sobre Si. Outros dois exemplos são a temperatura de cristalização e a constante dielétrica desses óxidos pseudo-binários. A Figura 1.14 mostra a temperatura de cristalização e a constante dielétrica de filmes de silicato de Hf em função da composição.

Filmes do tipo silicato e aluminato têm maior capacidade de permanecerem amorfos após tratamentos térmicos, especialmente porque o número de coordenação médio deles é menor que o dos correspondentes óxidos iônicos. Isso diminui o número de restrições da rede atômica, favorecendo também a redução

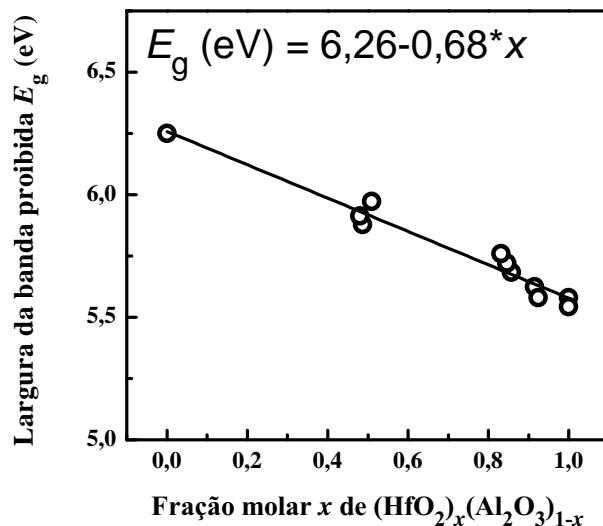


Figura 1.13: Dependência da largura da banda proibida em filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  sobre Si em função da fração molar  $x$ . A linha representa o ajuste linear para os pontos experimentais obtidos por elipsometria ultra-violeta. Adaptada de [43].

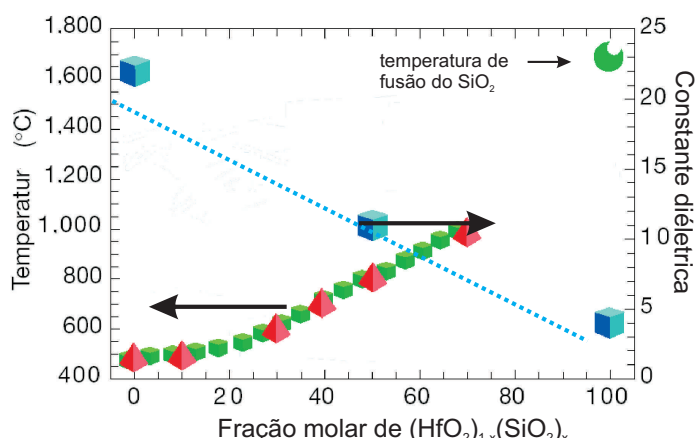


Figura 1.14: Temperatura de cristalização e constante dielétrica de filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  sobre Si, em função da fração molar  $x$ . A espessura dos filmes era de 10 nm e o tempo de tratamento térmico foi de 4 min. Adaptada de [11].

no número de defeitos estruturais no interior do dielétrico e na interface dielétrico/Si [23, 32, 44]. Esses óxidos mistos formam barreira à difusão de oxigênio e de outras impurezas mais eficientes que os respectivos óxidos binários [14, 35]. Além dessas vantagens dos silicatos e aluminatos, espera-se que as propriedades da interface entre os silicatos e o Si sejam parecidas com as da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , as quais permitiram o avanço da tecnologia CMOS até hoje. Como mencionado anteriormente, sob certas condições de deposição e tratamento, é observado migração de Si para o interior de filmes de óxidos de Zr, Hf e La. Nesses casos, pode ser mais conveniente utilizar filmes do tipo silicato depositados sob condições bem controladas do que depositar filmes de óxidos binários e permitir a migração de Si para o interior do filme de forma não controlada.

Além desses aspectos, outros relacionados diretamente aos óxidos pseudo-binários devem ser investigados. O primeiro deles é a necessidade de garantir a reprodutibilidade da estequiometria dos filmes, em especial, da razão entre os dois metais do dielétrico. Para isso é necessário técnicas de deposição confiáveis. As técnicas de deposição utilizadas nesta tese estão descritas de forma reduzida no Capítulo 2. Outro aspecto importante no estudo da viabilidade de silicatos e aluminatos como dielétrico de porta é a separação de fases, uma rica em sílica/alumina e outra no óxido iônico. Esse tópico é discutido na Seção 1.4.1, a seguir.

### 1.4.1 Separação de fases e cristalização

Como está descrito na Seção 2.1, é possível depositar filmes dielétricos do tipo silicatos e aluminatos com composição homogênea. Mas essa característica pode ser destruída caso haja separação em fases ou cristalização dos filmes durante uma das etapas térmicas da fabricação dos dispositivos MOSFET, realizadas após a deposição do dielétrico de porta. Tanto a cristalização, quanto a separação em fases levam ao surgimento de inhomogeneidades laterais no *high- $\kappa$* . Dielétricos de porta inhomogêneos produzem campos elétricos não uniformes no canal do MOSFET reduzindo a mobilidade dos portadores de carga nessa região. Além disso, como discutido anteriormente, os contornos de grãos podem formar caminhos para corrente de fuga através do dielétrico. Para compreender como a cristalização e a separação em fases acontecem em óxidos pseudo-binários, esses efeitos estão descritos inicialmente em materiais maciços.

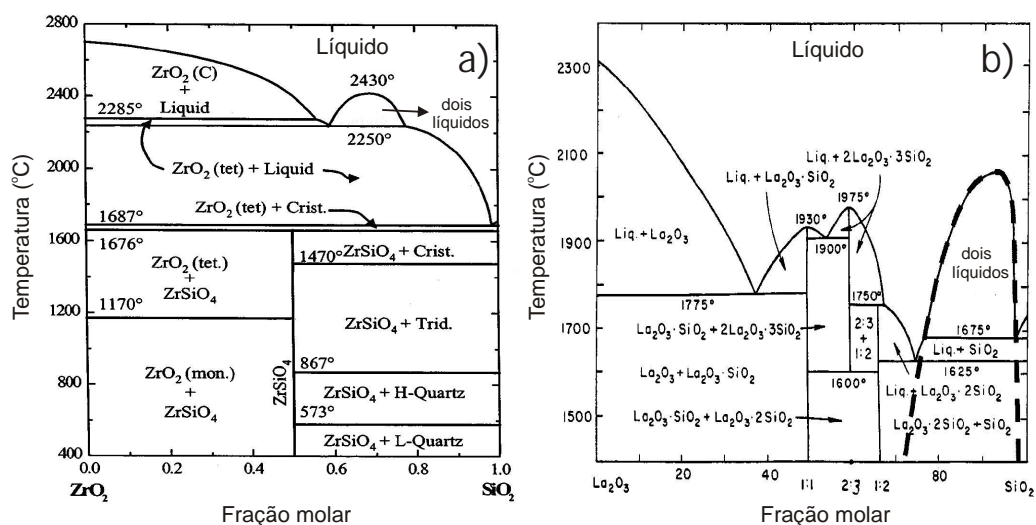


Figura 1.15: Diagramas de fase do a)  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$  e do b)  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ . Adaptado de [45].

## Diagramas de fase de silicatos e aluminatos

As fases termodinamicamente estáveis dos silicatos e aluminatos de interesse podem ser identificadas nos diagramas de fase binários desses sistemas. Na Figura 1.15 mostramos os diagramas de fase do sistema  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$  e do  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$  [45]. Os diagramas de fase desses dois silicatos são bem conhecidos. Por outro lado, não se conhece muito bem o diagrama do silicato de Hf; porém acredita-se que ele seja similar ao do silicato de Zr, devido à similaridade química desses dois elementos [45]. Na Figura 1.16, os diagramas de fase do sistema  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  e do  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  são apresentados [46,47]. O diagrama de fase do aluminato de Zr é essencialmente igual ao do aluminato de Hf [48]. Todos esses sistemas permanecem sólidos na faixa de temperatura de interesse (ambiente até  $\sim 1050^\circ\text{C}$ ). Nessa faixa de temperatura os silicatos acima apresentam ao menos uma fase mista termodinamicamente estável, com fração molar  $x = 0,5$ . No entanto, os aluminatos não apresentam nenhuma fase termodinamicamente estável diferente das fases puras ( $x = 0$  e  $x = 1$ ), com a única exceção do  $\text{LaAlO}_3$ , que tem estrutura do tipo perovskita [47].

Apesar da ausência de outras fases termodinamicamente estáveis, é possível que filmes amorfos dos compostos acima, com outras estequiometrias, sejam utilizados como dielétricos de porta. Isso é possível, pois o equilíbrio termodinâmico pode não ser atingido durante a deposição dos filmes e nem mesmo durante os processos térmicos realizados após a deposição. É necessário, então, conhecer como esses materiais chegam ao estado de equilíbrio termodinâmico a partir de uma mistura homogênea e, em seguida, investigar a cinética dessas mudanças.

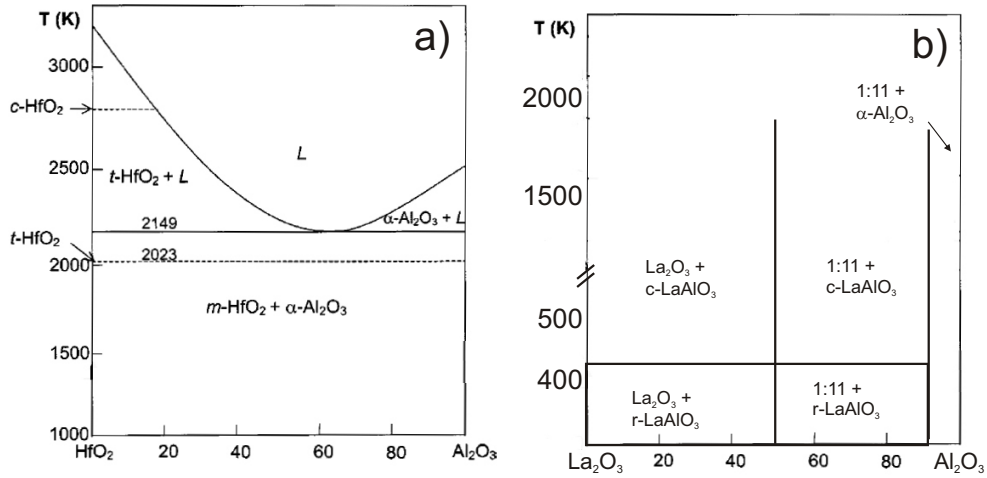


Figura 1.16: Diagramas de fase do a)  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  e do b)  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ . Adpatado de [46, 47].

Tendo em vista que esses materiais são depositados na forma amorfa e homogênea, podem ser considerados líquidos super-resfriados. Assim, é possível modelar esses sistemas como misturas binárias de duas componentes, uma delas o óxido do metal ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) e a outra a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) ou a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Nesse modelo, a energia livre de Gibbs de mistura determina o estado termodinâmico de equilíbrio. Esse estado pode ser uma mistura homogênea ou então apresentar diferentes fases. Muitas vezes, as fases de equilíbrio não correspondem às componentes puras ( $x = 0$  e  $x = 1$ ), mas sim, a fases com frações molares específicas. A energia livre molar de Gibbs de mistura  $g^m$  tem contribuições de entalpia ( $h^m$ ) e entropia de mistura ( $s^m$ ), e pode ser escrita como:  $g^m = h^m - T s^m$ , onde T é a temperatura do sistema. Nesse contexto, o termo de entropia ( $s^m$ ) é sempre positivo e contribui para que as fases de equilíbrio apresentem mistura efetiva das componentes puras. Em misturas ideais, o único termo relevante é o de entropia  $s^m = R(x \log x - (1 - x) \log(1 - x))$ , pois a entalpia é nula ( $h^m = 0$ ). Nesses sistemas a tendência termodinâmica é tornar a composição do sistema homogênea misturando as componentes [49].

Nas misturas reais, o termo de entropia permanece essencialmente inalterado e mantém sua tendência a homogeneizar a mistura. No entanto, o termo de entalpia  $h^m$  pode favorecer tanto a homogeneização quanto a separação de fases. Mas, mesmo que ele favoreça a separação de fases, sempre existe ao menos uma pequena solubilidade entre as componentes. Esse termo tem origem na diferença de energia de interação entre os diferentes componentes da mistura [49]. A Figura 1.17 mostra a energia livre de Gibbs de mistura para o sistema  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$  para



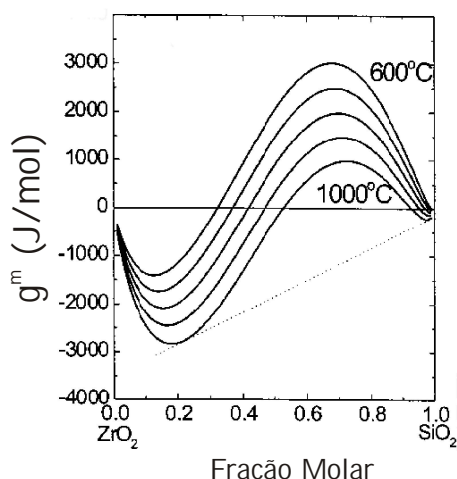


Figura 1.17: Energia livre de Gibbs de mistura do sistema  $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  para temperaturas de 600 a 1000 °C. Adaptado de [45].

diferentes temperaturas [45]. Nesse exemplo, misturas com fração molar na região ( $x \sim 0,5 - 0,8$ ) com  $g^m > 0$  certamente não são termodinamicamente estáveis e tendem a separar em diferentes fases.

Para que as componentes de uma mistura sejam miscíveis ( $g^m < 0$ ), e além disso, para que o sistema seja estável é necessário que:  $\frac{\partial g^m}{\partial x} > 0$ . Quando isso ocorre, a separação de fases pode acontecer ainda, mas desde que haja a nucleação das fases para somente após haver o crescimento delas. Por outro lado, quando:  $\frac{\partial g^m}{\partial x} < 0$ , a mistura é instável e a separação de fases é espontânea e a fração molar ( $x$ ) de cada uma das fases altera-se gradualmente. Esse tipo de separação de fases chama-se decomposição espinodal. O cume representando dois líquidos, presente nos diagramas de fase da Figura 1.15, é típico desse tipo de decomposição, que se caracteriza por possuir apenas barreiras cinéticas. Por isso, quando esse tipo de decomposição existe em um composto, ele é o principal processo de separação de fases. Na faixa de temperatura de interesse ( $\sim 1000$  °C), estima-se que a decomposição espinodal de  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$  ocorra para valores de  $x$  entre 0,4 e 0,9 [45]. A decomposição espinodal do sistema  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  deve ocorrer em uma faixa de composição parecida. A Figura 1.18 mostra imagens de microscopia eletrônica (TEM) de filmes de  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$  sobre Si com  $x = 0,2$  e  $0,6$  após tratamento térmico rápido a 1000 °C. A separação de fases é evidente nos dois casos. A partir do diagrama de fase do  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ , pode-se esperar que a decomposição espinodal atue em uma faixa de composição muito menor que nos silicatos de Hf e Zr. Isso está de acordo com alguns trabalhos [37, 50] que afirmam a ausência de separação de fases em filmes de silicato de La submetidos a tratamentos térmicos.

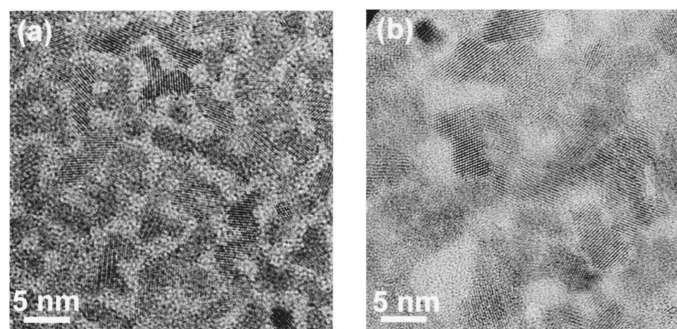


Figura 1.18: Imagens de TEM de filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  sobre Si com  $x = 0,2$  e  $0,6$  e espessura de 4 nm. Os filmes foram submetidos a tratamento térmico rápido a  $1000^\circ\text{C}$ . Adaptado de [51].

A ausência de uma região no diagrama de fases dos aluminatos de interesse (ver Fig. 1.16) representando dois líquidos, apenas sugere que não há decomposição espinodal nesses materiais [48]. De qualquer maneira, caso realmente não haja esse tipo de imiscibilidade, a separação de fases pode ocorrer por outros processos como, através da nucleação e crescimento. A relação entre a separação de fases e cristalização desses materiais será discutida a seguir.

### Cristalização

Como comentado anteriormente, uma das motivações em investigar silicatos e aluminatos é o fato de que a temperatura de cristalização desses materiais é maior que a dos correspondentes óxidos iônicos. A cristalização desses materiais pode ocorrer através de duas maneiras distintas. Uma dessas maneiras é cristalizando diretamente em uma fase metaestável, e a outra é decompondo a mistura em uma fase rica em sílica/alumina e outra rica no óxido iônico correspondente. Devido à relativa baixa temperatura de cristalização do sólido iônico, tão logo uma fase rica nesse óxido é formada, ela tende a cristalizar. As condições dos tratamentos térmicos mais agressivos do processamento dos dispositivos MOSFET ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ , 10 s) são suficientes para cristalizar os silicatos de Zr, Hf depositados na forma de filmes ultra-finos sobre Si [39, 51, 52], e isso em geral acontece com separação em fases.

Como vimos na seção anterior, os silicatos apresentam decomposição espinodal em uma extensa faixa de composição, enquanto que não há evidência da existência desse processo nos diagramas de fase dos aluminatos de interesse. Alguns estudos sobre aluminatos de Hf e Zr, obtidos a partir da precipitação de solução aquosa mostraram a cristalização de fases metaestáveis com elevada ( $\sim 50$  mol%) solubilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em  $\text{HfO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  [53], indicando que esses materiais não apre-

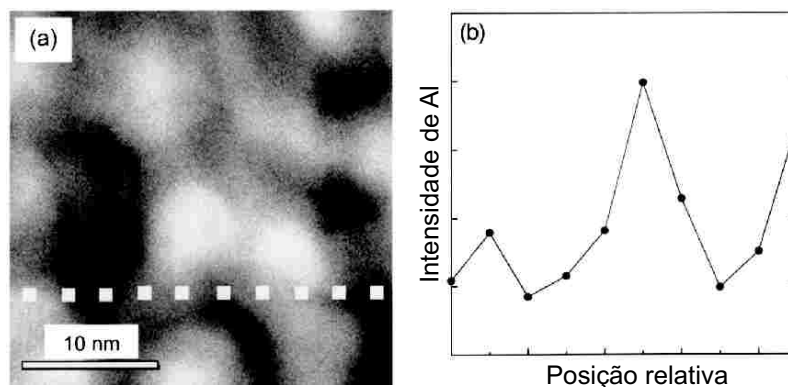


Figura 1.19: *a)* Imagem de microscopia eletrônica no modo *high-angle annular dark-field* (HAADF) de um filme de  $(\text{HfO}_2)_{0,7}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$  com 80 nm de espessura sobre Si e submetido a tratamento térmico em 1100 °C por 2 min. *b)* Concentração de Al, ao longo da linha pontilhada em *a)*, obtida por absorção do nível Al  $L_{2,3}$  em *electron energy-loss spectroscopy* (EELS). A segregação de Al nos contornos de grão é clara. Adaptado de [46].

sentam instabilidade espinodal nessa faixa de composição. Apesar disso, alguns trabalhos que investigaram a cristalização de filmes de  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  e  $\text{HfAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ , induzida por tratamentos térmicos em torno de 1000 °C, mostraram que esses filmes cristalizam em uma fase rica em alumina e uma fase cristalina rica em  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{HfO}_2$  [46, 48]. A Figura 1.19 mostra um exemplo da segregação de Al nas regiões de contorno de grão em filmes de aluminato de Hf submetidos a tratamento térmico pós-deposição. De qualquer forma, havendo ou não a separação em fases, os aluminatos de interesse cristalizam a temperaturas sensivelmente mais altas que os silicatos correspondentes. Essa diferença pode ser notada comparando as temperaturas de cristalização de filmes de aluminatos de Hf (ver Fig. 1.20) e silicato de Hf (ver Fig. 1.14) sobre Si.

Antes de descartar a utilização dos materiais investigados aqui como dielétricos de porta, devido a cristalização e a separação de fases, é preciso levar em conta outros fatores. Um desses fatores é a possibilidade de introduzir N nesses materiais, tendo em vista que o N aumenta significativamente a temperatura de cristalização [55]. Outro fator importante é a espessura do filme de *high- $\kappa$*  que deverá ser utilizado como dielétrico de porta. Na escala de espessura de interesse, tipicamente  $\leq 10$  nm, a temperatura de cristalização aumenta devido a presença das interfaces com o substrato de Si e com o eletrodo de porta [56]. Por isso, tanto os silicatos e aluminatos investigados são de interesse como dielétricos de porta em dispositivos MOSFET.

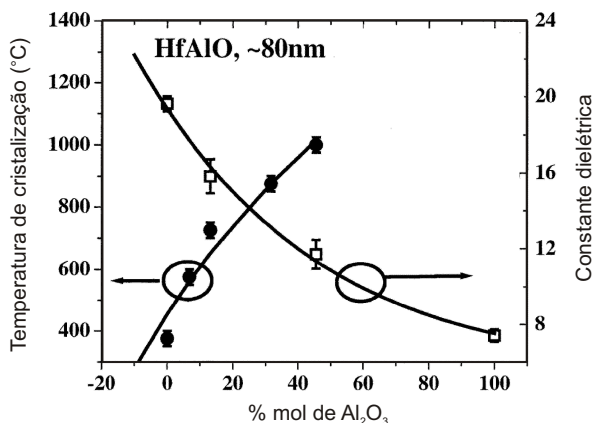


Figura 1.20: Temperatura de cristalização e constante dielétrica de filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  sobre Si. A espessura dos filmes era de 80 nm e o tempo de tratamento térmico foi de 2 min. Adaptada de [54].

## 1.5 Apresentação do trabalho

Nas seções anteriores, descrevemos a importância do estudo das propriedades físico-químicas e do transporte atômico de alguns silicatos e aluminatos depositados sobre Si, tendo em vista a utilização desses materiais como dielétricos de porta em dispositivos MOSFET. Desde o início da procura por dielétricos alternativos ao  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , muitos trabalhos contribuíram para essa investigação. Dentre esses trabalhos, alguns foram realizados pelo autor e investigaram as propriedades físico-químicas e o transporte atômico em filmes de  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  e  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  sobre Si [57–60], mas não fazem parte desta tese. Algumas instabilidades em estruturas MOS utilizando dielétricos baseados em  $\text{ZrO}_2$  foram observadas, como por exemplo: reação com Si poli-cristalino utilizado como eletrodo de porta [61], e migração de Zr para a região do canal do transistor durante tratamento térmicos típicos de ativação de dopantes [62]. Por isso, e porque dielétricos de porta baseados no  $\text{ZrO}_2$  apresentam características elétricas muito semelhantes a dos baseados em  $\text{HfO}_2$ , esses últimos acabaram por receber mais atenção como candidatos a dielétrico de porta.

Esta tese apresenta a investigação das propriedades físico-químicas e do transporte atômico em filmes dielétricos ultra-finos de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ ,  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$ , e  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$ , depositados sobre Si durante tratamentos térmicos semelhantes aos que são realizados na fabricação dos dispositivos MOSFET. As propriedades elétricas de interesse tecnológico são determinadas pela escala atômica, mesmo que não haja instabilidades ou reflexos imediatos na escala macroscópica. E por isso é fundamental compreender o transporte atômico nessas estruturas. Nesta tese, foram

selecionadas para cada material as questões de maior relevância e adequadas à investigação através das técnicas experimentais disponíveis.

O próximo Capítulo apresenta a metodologia utilizada nesta tese, juntamente com uma breve descrição dos processos de deposição dos filmes utilizados. Os fundamentos das principais técnicas experimentais utilizadas são apresentados no próximo Capítulo, juntamente com os parâmetros experimentais utilizados. Caso o leitor tenha familiaridade com as técnicas experimentais utilizadas, a leitura dessa parte não é necessária para compreender o restante deste documento. No Capítulo 3 os resultados obtidos na investigação das propriedades físico-químicas e do transporte atômico em filmes ultra-finos de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ ,  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$ , e  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  sobre Si são apresentados e discutidos. No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões deste trabalho

# Capítulo 2

## Metodologia

Os filmes dielétricos utilizados nesta tese foram depositados em colaboração com outros laboratórios de pesquisa. Entre esses laboratórios estão o NIST (National Institute of Standards and Technology - USA), o IBM-research division (USA), os laboratórios da Texas Instruments (USA) e o Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (França). Neste último, o autor realizou um estágio de doutorado por 7 meses. Durante esse estágio, os filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  sobre Si investigados nesta tese, e alguns filmes de  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$  sobre Si, foram depositados por pulverização catódica ou *sputtering*<sup>1</sup>. A maior parte dos filmes de  $\text{HfAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  utilizados foram depositados por deposição por camada atômica (ALD - atomic layer deposition) nos laboratórios americanos citados acima. Em seguida, foram investigadas as propriedades físico-químicas e o transporte atômico induzido por tratamentos térmicos nas estruturas depositadas.

Como mencionado anteriormente, os filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$ , e alguns outros de  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$  foram depositados sobre Si pela técnica de *sputtering*. Em algumas amostras, eletrodos de  $\text{RuO}_2$  foram depositados por *sputtering* reativo através de uma grade metálica com furos de área  $\approx 0,36 \text{ mm}^2$ . Assim foram formados capacitores MOS. O óxido de rutênio foi escolhido como eletrodo de porta, pois ele é condutor e tem função trabalho de 5,0 eV, apropriada para capacitores MOS com substratos de Si tipo-*p* [63]. As características elétricas desses capacitores foram analisadas medindo as curvas  $C \times V$  e  $I \times V$  antes e após tratamentos térmicos. Esses tratamentos, realizados no laboratório francês, tiveram como principal objetivo melhorar as características elétricas das estruturas MOS. Eles foram realizados em fornos com aquecimento por efeito Joule (tipo Joule), em fluxo de  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ , em temperaturas de até  $600^\circ\text{C}$ . A espessura dos filmes depositados era

---

<sup>1</sup>As traduções para a palavra inglesa *sputtering* como "desbaste", "pulverização" ou "ejeção" não mantêm o significado adequado, e por ser usual utilizar esse termo na língua inglesa, ele será utilizado sem traduzi-lo.

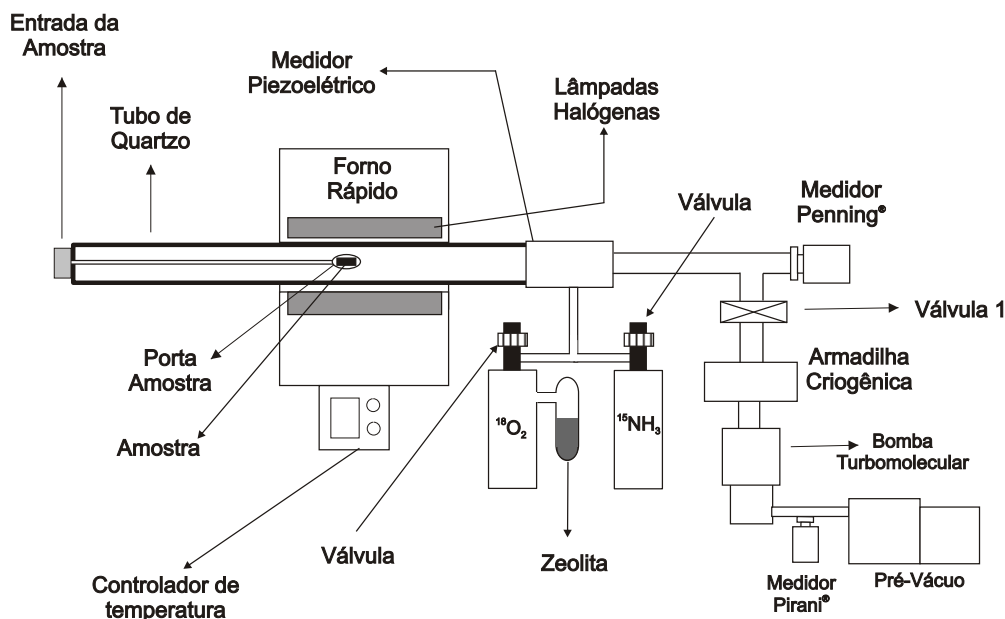


Figura 2.1: Esquema do forno de tratamento térmico rápido de atmosfera estática do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.

obtida por reflectometria de raio-X (XRR) [64], utilizando uma fonte de raio-X de  $\text{Cu } k_{\alpha 1}$  e um goniômetro *Philips X'Pert*. Durante o estágio, a composição de alguns filmes foi analisada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) [65] realizada no acelerador de íons tipo Van de Graaff de 2,5 MeV do Institut des Nanosciences de Paris.

No laboratório de superfícies e interfaces sólidas (LaSIS) do IF-UFRGS, foram realizados tratamentos térmicos em um forno do tipo Joule e em um forno rápido. No forno tipo Joule, foram realizados recozimentos como os comentados acima; enquanto que no forno rápido, foram realizados tratamentos térmicos rápidos (RTA) a temperaturas de até  $1000^\circ\text{C}$ , simulando a etapa de ativação de dopantes da fonte e do dreno do dispositivo MOSFET. No forno rápido, a amostra é aquecida pela absorção da radiação emitida por lâmpadas halógenas. Por outro lado, as paredes do forno (tubo de quartzo) são aquecidas lentamente, pois o quartzo não é um bom absorvedor da luz emitida por essas lâmpadas. Um esquema do forno rápido utilizado está na Figura 2.1. A única diferença significativa entre o forno do tipo Joule utilizado no LaSIS e o esquema da Fig. 2.1 é o elemento aquecedor.

Alguns tratamentos térmicos foram realizados em atmosferas enriquecidas isotopicamente como, por exemplo, em  $\text{O}_2$  enriquecido no isótopo  $^{18}\text{O}$  (atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ ) e em  $\text{NH}_3$  enriquecida no isótopo  $^{15}\text{N}$  (atmosfera de  $^{15}\text{NH}_3$ ). Tanto o  $^{18}\text{O}$  quanto o  $^{15}\text{N}$  são isótopos raros com abundância isotópica natural de apenas 0,2%

e 0,37%, respectivamente. Uma atmosfera enriquecida isotopicamente em um isótopo raro permite distinguir, através de análises seletivas isotopicamente, a porção do elemento (oxigênio ou nitrogênio, nesse caso) proveniente do tratamento térmico da porção incorporada em outra etapa do processo. Nesses tratamentos, após a introdução da amostra no tubo de quartzo, ele é fechado e o bombeamento é iniciado. Quando a pressão no interior do tubo de quartzo atinge aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$  mbar, a armadilha criogênica é preenchida com nitrogênio líquido. Essa armadilha condensa o vapor d'água em suas paredes internas, diminuindo a pressão parcial de água no interior do forno. Esse cuidado é tomado para evitar que haja outra fonte de oxigênio durante o tratamento térmico, além do  $^{18}\text{O}_2$  eventualmente introduzido. O tubo de quartzo é então isolado, fechando-se a válvula 1 (ver Fig. 2.1). Em seguida, o gás é admitido abrindo-se a válvula da garrafa do gás correspondente até a pressão desejada. As lâmpadas halógenas são ligadas e a temperatura da amostra é controlada por um termopar em contato com uma placa de Si em contato com a amostra. A temperatura é ajustada através da potência fornecida às lâmpadas. Após os tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$ , o gás é recuperado mergulhando a zeolita em nitrogênio líquido e abrindo a válvula da garrafa de  $^{18}\text{O}_2$ . A zeolita à baixa temperatura funciona como uma peneira molecular, sendo capaz de adsorver uma grande quantidade de gás. O procedimento utilizado nos tratamentos térmicos em vácuo é o mesmo, mas sem a admissão de gás no forno. Algumas amostras foram tratadas termicamente na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) do LaSIS (página 49). Os tratamentos térmicos nessa câmara foram realizados em vácuo ( $< 10^{-8}$  mbar) passando uma corrente elétrica pelo substrato semiconductor da amostra. A temperatura da amostra foi medida com um pirômetro ótico (Mikron<sup>®</sup> MIG A8+) sensível a radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 1,45-1,8  $\mu\text{m}$ .

Após a deposição dos filmes e dos tratamentos térmicos, o transporte atômico nas estruturas foi investigado através das técnicas de análise por feixe de íons disponíveis no LaSIS e no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. As técnicas experimentais utilizadas foram: análise por reações nucleares (NRA) [28], perfilometria com reação nuclear ressonante (NRA) [66], espectrometria de espalhamento de íons de médias energias (MEIS) [67], espectrometria de espalhamento de íons de baixas energias (LEIS) [68], além de RBS. A traçagem isotópica dos isótopos raros citados acima foi realizada utilizando as análises por NRA e NRP. Além disso, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio-X (XPS) [69], disponível no LaSIS, permitiu que alterações no ambiente químico dos elementos nos filmes fossem investigadas.



A seguir, estão descritos os métodos de deposição dos filmes dielétricos investigados (Seção 2.1), bem como as principais técnicas de caracterização experimental utilizadas nesta tese (Seção 2.2).

## 2.1 Obtenção dos filmes dielétricos

Diferentemente do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , que são crescidos termicamente, é preciso depositar os dielétricos *high- $\kappa$*  sobre o Si. Diversos métodos de deposição são utilizados para depositar dielétricos *high- $\kappa$* . Dentre eles, os que recebem maior atenção são: deposição por *sputtering*, deposição por camada atômica (ALD), deposição química a partir da fase vapor (CVD - chemical vapor deposition) e deposição por laser pulsado (PLD - pulsed laser deposition). Os dois primeiros métodos acima foram utilizados nesta tese e estão descritos a seguir.

### 2.1.1 Deposição por *sputtering*

O método de deposição por *sputtering* é antigo e bem conhecido [70, 71]. Nele, o substrato e o alvo contendo o material a ser depositado, são inseridos em um reator. O reator é evacuado ( $< 1 \times 10^{-6}$  mbar) para posteriormente ser admitido o gás de base (usualmente Ar), e em alguns casos, o gás reativo (como o  $\text{O}_2$ ). A pressão no interior da câmara é fixada em um valor entre  $\sim 10^{-3}$ - $10^0$  mbar e um fluxo de gás através da câmara é mantido. A Figura 2.2 mostra um esquema de um reator para deposição por *sputtering*.

Uma tensão no eletrodo do alvo é então aplicada para que o plasma seja formado [70, 71]. Essa tensão fica geralmente na faixa de  $10^2 - 10^3$  V e pode ser contínua (DC), ou alternada com frequência na faixa de megahertz (RF). Um plasma no interior do reator é então formado. O bombardeamento do alvo por íons do plasma ocasiona *sputtering* do alvo, ou seja, alguns átomos da superfície do alvo são ejetados para o plasma. Uma fração do material ejetado e parte do gás reativo são depositadas sobre o substrato, formando o filme. A reação entre o gás reativo e o material do alvo pode ocorrer tanto no alvo quanto no substrato.

Para aumentar a concentração iônica no plasma é colocado um ímã permanente atrás do alvo. A presença de campo magnético paralelo ao alvo e perpendicular ao campo elétrico aprisiona os elétrons secundários no plasma, aumentando o caminho percorrido por eles antes de serem capturados pelas paredes da câmara. A Figura 2.3 mostra um esquema de uma *magnetron* utilizado para deposição por *sputtering*.

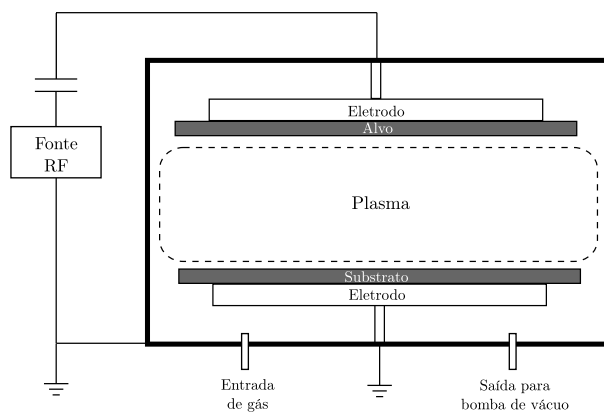


Figura 2.2: Esquema simplificado de reator para deposição por *sputtering*. Adaptada de [70].

Esse tipo de deposição é geralmente livre de contaminantes diretos, é reproduzível e de fácil operação. Compostos do tipo aluminato e do tipo silicato podem ser depositados a partir de alvos cerâmicos com estequiometria próxima a do filme a ser depositado, ou utilizando como alvo uma liga metálica e inserindo  $O_2$  como gás reativo. Em ambos os casos, a presença de oxigênio no plasma, proveniente da fase sólida (alvo) ou gasosa, pode induzir o crescimento de uma camada interfacial de  $SiO_2$  ou de algum (alumino-)silicato rico em Si que deve ser controlada.

Os filmes são depositados sobre substratos que geralmente permanecem a baixas temperaturas ( $<100^\circ C$ ). Mesmo assim, os íons que chegam à superfície do substrato têm, em geral, energia cinética muito superior à energia térmica dos átomos do substrato ( $KT \approx 0.03 eV$  em  $T \approx 350 K$ ). Esses íons podem chegar à superfície do substrato com energias da ordem de até  $10^2 eV$ , gerando defeitos na região onde será formado o canal do MOSFET [73]. Isso pode comprometer a mobilidade dos portadores de carga no canal e aumentar densidade de estados eletrônicos na interface dielétrico/Si.

Os filmes de  $HfSi_xO_y$  e de  $HfSi_xO_yN_z$  sobre Si investigados foram deposi-

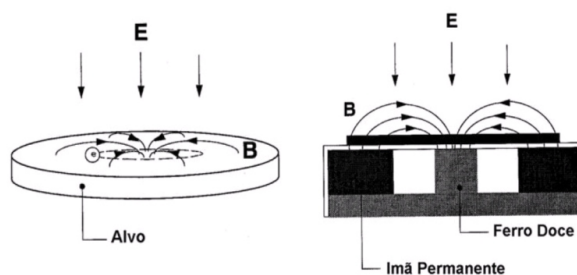


Figura 2.3: Linhas de campo formada por um *magnetron* circular como o utilizado nesta tese para deposição por *sputtering*. Adaptada de [72].

tados em colaboração com a Texas Instruments por *sputtering* reativo a partir de um alvo de HfSi. Os substratos de Si(001) foram limpos em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  e então o óxido nativo removido em solução de HF. Foi utilizado uma mistura gasosa de  $\text{Ar}:\text{O}_2$  e  $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{N}_2$  para a deposição dos filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  e de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , respectivamente [74, 75].

Os filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  investigados nesta tese foram depositados por *sputtering* sobre Si a partir de um alvo cerâmico de  $\text{LaAlO}_3$ . O óxido nativo dos substratos de Si(001) (tipo-*p*) foi removido em solução de HF antes de introduzir os substratos no reator. Durante a deposição a pressão de Ar no interior da câmara foi mantida em  $5 \times 10^{-2}$  mbar com um fluxo de gás de 150 sccm. A densidade de potência aplicada no alvo foi mantida em  $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  e a distância entre o alvo e o substrato era de 9 cm. Os eletrodos de  $\text{RuO}_2$  foram depositados por *sputtering* reativo no modo DC a partir de um alvo de Ru metálico. O fluxo de Ar e  $\text{O}_2$  era de 15 e 6 sccm, respectivamente, e a pressão no interior da câmara era de  $5 \times 10^{-3}$  mbar. A potência no alvo foi mantida em  $1,1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  e a distância entre o alvo e o substrato em 9 cm.

### 2.1.2 Deposição por camada atômica (ALD)

Essa técnica de deposição é baseada nas reações químicas que acontecem na superfície do substrato a partir de precursores na fase gasosa. Nesse método, um reator é alimentado alternadamente com os diferentes precursores separados por um período de purga ou evacuação. A temperatura do substrato e o tempo de exposição em cada etapa são ajustados para garantir a saturação da quimisorção do precursor na superfície do substrato. Os precursores são escolhidos para que isso ocorra com no máximo uma monocamada atômica, resultando em um mecanismo de crescimento de filmes autolimitado, com características particulares como excelente conformação e uniformidade, bem como controle preciso da espessura do filme depositado [76]. Na exposição do substrato ao próximo precursor acontece a reação entre os dois precursores. Esse ciclo é repetido quantas vezes forem necessárias de acordo com a espessura desejada do filme. Um ciclo de deposição de um filme do tipo óxido binário está representado na Figura 2.4.

Pode-se depositar compostos do tipo pseudo-binários, como silicatos e aluminatos, alternando-se ciclos de deposição de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  com o do óxido binário desejado. Esse método de deposição não causa dano ao substrato como a deposição por *sputtering*. Em contra partida, é necessário conhecer precursores compatíveis entre si e com o substrato. Além disso, a concentração de impurezas oriundas da deposição geralmente é maior que por *sputtering*. Isso acontece

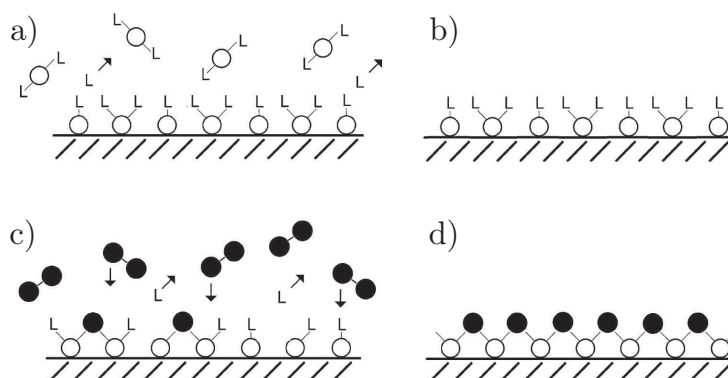


Figura 2.4: Ciclo de deposição por ALD de um filme fino de óxido binário. *a)* Exposição do substrato ao precursor (L-o-L) contendo o metal. *b)* Etapa de purga. *c)* Exposição do substrato ao precursor contendo O, no caso  $O_2$  (•-•). Reação desse precursor com o precursor quimiosorvido na etapa anterior. *d)* Etapa de purga. Figura adaptada de [76].

pois parte dos radicais dos precursores, que deveriam ser eliminados na etapa de purga, permanecem no filme. Em alguns casos, para que a nucleação do filme seja homogênea sobre o substrato de Si, e para evitar um longo período de incubação nos primeiros ciclos de deposição, é conveniente crescer uma fina camada de  $SiO_2$  antes da deposição por ALD [77].

Antes da deposição dos filmes de  $HfAl_xO_y$ , os substratos de Si(001) foram limpos quimicamente e o óxido nativo removido. Em seguida, um filme de  $SiO_2$  com aproximadamente 1,1 nm de espessura foi crescido termicamente. Filmes de  $HfAl_xO_y$  foram então depositados a partir dos seguintes precursores:  $HfCl_4/H_2O$  para o  $HfO_2$  e  $Al(CH_3)_3/H_2O$  para o  $Al_2O_3$ . A espessura e a estequiometria dos filmes foram controladas pelo número de ciclos de exposição a cada um dos precursores. A razão Hf/Al nos filmes depositados foi de aproximadamente 1:0, 3:1, 1:2 e 0:1. Esses filmes foram depositados em colaboração com o NIST [24, 78]. Em parceria com a IBM research division foram depositadas estruturas de  $Al_2O_3$  (2,5 nm) sobre  $HfO_2$  (2,0 nm) sobre Si(001) por ALD usando os mesmos precursores que acima [79]. Antes da deposição dessas estruturas foi removido o óxido nativo e crescido quimicamente uma camada de  $SiO_2$  com espessura  $< 1$  nm. Durante a deposição, a temperatura dos substratos foi mantida em  $300^\circ C$ .

## 2.2 Técnicas de caracterização

Grande parte das técnicas de caracterização utilizadas nesta tese é baseada na interação de feixe de íons com a matéria. Em vista disso, as descrições destas técnicas estão reunidas na próxima seção.

### 2.2.1 Análises por feixe de íons

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

$$\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}; \quad (2.1)$$

onde  $\Delta E$  é a energia média perdida por um íon ao atravessar uma distância  $\Delta x$  no alvo. O processo de perda de energia é usualmente dividido em dois processos independentes, um eletrônico e outro nuclear. A magnitude relativa de cada um deles depende da energia do íon incidente e da combinação íon-alvo. A perda de energia eletrônica é devida a interações dos íons com os elétrons do alvo, enquanto que a nuclear se deve a interações com os núcleos atômicos blindados. Na faixa de energia dos feixes de íons utilizados nos experimentos de RBS, MEIS, NRA e NRP a perda de energia eletrônica é o principal processo de perda de energia dos íons, podendo o freamento nuclear ser desprezado [65]. Valores de  $dE/dx$  para alguns conjuntos íon-alvo podem ser encontrados em tabelas [80] ou calculados com a ajuda do programa SRIM [81] em unidades de:

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

Os íons que entrarem na matéria com a mesma energia não necessariamente perderão a mesma quantidade de energia após penetrarem a mesma distância. Essa diferença deve-se ao fato de que o número de colisões sofridas por um íon por unidade de distância, e a quantidade de energia perdida por colisão, são variáveis estocásticas. É comum tratar essa dispersão na perda de energia dos íons na matéria como uma distribuição normal [65, 82], onde a variância da distribuição de perda de energia após o feixe atravessar uma distância  $x$  no alvo ( $\sigma^2(E) |_x$ ) é dada por:

$$S^2 x = \sigma^2(E) |_x \quad (2.2)$$

onde  $S^2$  é conhecido como *straggling*<sup>2</sup>, que é função da energia do feixe e do

<sup>2</sup>Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução da palavra *straggling*, ela será utilizada como tal no texto, pois traduções para o português (como "flutuações na

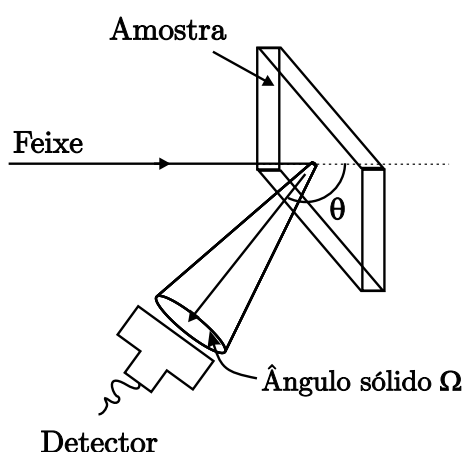


Figura 2.5: Arranjo experimental para RBS.

conjunto íon-alvo. Valores de  $S^2$  também podem ser encontrados em tabelas [80] ou calculados com o programa SRIM [81] em unidades de:

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

Assim, conhecendo a densidade da amostra alvo, é possível relacionar através do poder de freamento ( $dE/dx$ ) a perda de energia dos íons na matéria com a distância média percorrida por eles. Da mesma forma, pode-se relacionar a incerteza na distância percorrida por um íon com a flutuação na perda de energia (*straggling*).

### Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Essa técnica, também conhecida como espalhamento de íons de alta energia, consiste em incidir sobre a amostra um feixe de íons (usualmente  $\text{He}^+$ ) com energia conhecida, na faixa de  $\sim 1\text{-}3\text{ MeV}$ . Alguns desses íons sofrem colisão com o núcleo dos átomos da amostra e são retroespalhados, tornando possível a sua detecção e a determinação de sua energia (Fig. 2.5) [65]. Esse espalhamento pode ser considerado elástico, pois a energia do íon incidente é muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo e, usualmente não é suficiente para originar processos nucleares. Assim, pode-se tratar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos [65, 83]. A perda de energia de um íon em uma colisão elástica pode ser calculada através da conservação de energia e momentum do sistema íon-átomo alvo. O fator cinemático ( $K$ ) é então definido como a razão entre a energia do íon logo após, e imediatamente antes da colisão [65]. O fator

perda de energia" ou "dispersão na perda de energia") podem não guardar a conotação original da expressão. Além disso, esse termo é utilizado correntemente no meio científico.

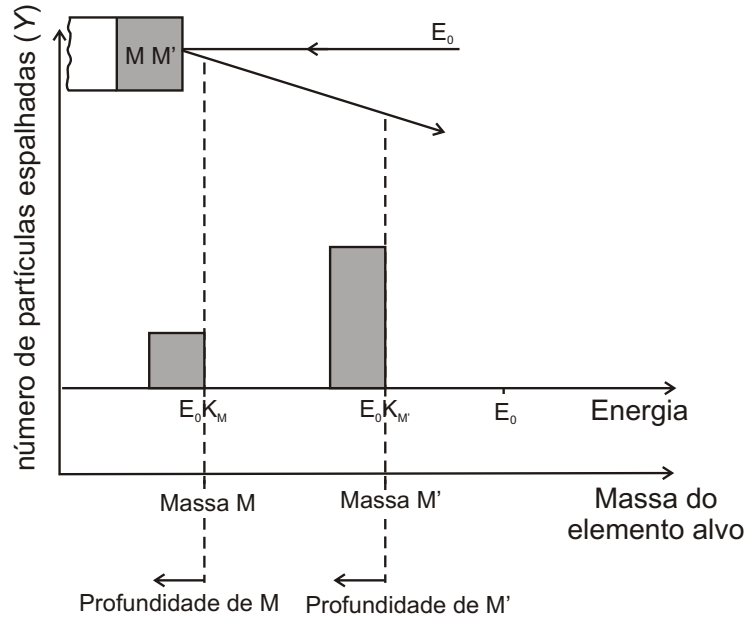


Figura 2.6: Esquema de um espectro de RBS obtido com um feixe de íons com energia  $E_0$  para uma amostra com dois elementos de massas  $M$  e  $M'$  ( $M < M'$ ). Um esquema da amostra e da geometria da análise estão presentes na parte superior da Figura. As caixas cinzas no esquema do espectro representam as partículas espalhadas pelos elementos  $M$  (esquerda) e  $M'$  (direita), ou seja, o sinal de cada um desses elementos no espectro de RBS. A energia das partículas espalhadas na superfície da amostra estão indicadas ( $E_0 K_M$  e  $E_0 K_{M'}$ ). A escala em energia do espectro pode ser convertida em escala em massa do elemento alvo, e devido ao poder de freamento dos íons na amostra, é possível converter a escala em energia dos sinais de cada elemento em profundidade na amostra. Figura adaptada de [82].

cinemático é função apenas da razão entre as massas do íon incidente ( $m$ ) e do átomo alvo ( $M$ ) e do ângulo de espalhamento ( $\theta$ ). A equação 2.3 mostra o fator cinemático para o caso em que  $M > m$ .

$$K_M = \left\{ \frac{[1 - (m/M)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (m/M) \cos \theta}{1 + (m/M)} \right\}^2 \quad (2.3)$$

Dessa forma, podemos relacionar a energia das partículas retroespalhadas na superfície da amostra com a massa do elemento espalhador através do fator cinemático. Além disso, se o valor do poder de freamento  $dE/dx$  for conhecido, é possível converter a escala de energia de um espectro de RBS em escala de profundidade para cada elemento, como mostrado esquematicamente na Figura 2.6.

Para tornar a análise por RBS quantitativa, é preciso conhecer a seção de

choque diferencial de espalhamento  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$  entre o íon e o átomo alvo, que é função do potencial de espalhamento. Na faixa de energia utilizada em um experimento de RBS, esse potencial é bem descrito através do potencial de Coulomb (eq. 2.4) [65, 84]:

$$V(r) = \frac{Z_I Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad (2.4)$$

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_I Z_A e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((m/M) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - ((m/M) \sin \theta)^2]^{1/2}}. \quad (2.5)$$

O número de íons detectados ( $Y_A$ ) retroespalhados por um dado elemento  $Z_A$  presente em uma camada homogênea de espessura  $\Delta x$  é dado pela expressão:

$$Y_A = \zeta \rho_A \Delta x n_0 \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right); \quad (2.6)$$

onde  $\zeta$  é a eficiência do detector,  $\rho_A$  é a concentração do elemento  $Z_A$  na camada  $\Delta x$ ,  $n_0$  é o número de íons incidentes e  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector (Fig. 2.5). A partir dessa equação obtêm-se a quantidade total normalizada ( $Q_A$ )<sup>3</sup> do elemento  $Z_A$  nessa camada.

A quantidade total normalizada de um dado elemento em um filme fino<sup>4</sup> também pode ser obtida comparando-se o número de partículas retroespalhadas por este elemento no filme com o número de partículas retroespalhadas por este elemento em um filme padrão, com quantidade previamente conhecida. Para isso as condições experimentais devem ser mantidas (como geometria do experimento e número de partículas incidentes). No caso em que não exista um filme padrão com o elemento de interesse, é possível utilizar outro padrão contendo um elemento diferente desde que seja considerada a diferença de seção de choque entre os dois elementos. Por exemplo, para duas amostras contendo os elementos "A" e "B"

<sup>3</sup>A quantidade total normalizada é definida como a quantidade total de um dado elemento presente em um filme por unidade de área.

<sup>4</sup>Filme fino se refere aqui a filmes com espessuras tais que, a perda de energia dos íons  $\Delta E$  no interior do filme é muito menor que  $E_0$ . Nesses casos, a seção de choque de espalhamento pode ser considerada constante ao longo da trajetória do íon no filme. Isso é verdade para filmes com espessura tipicamente menor que  $10^2$  nm.



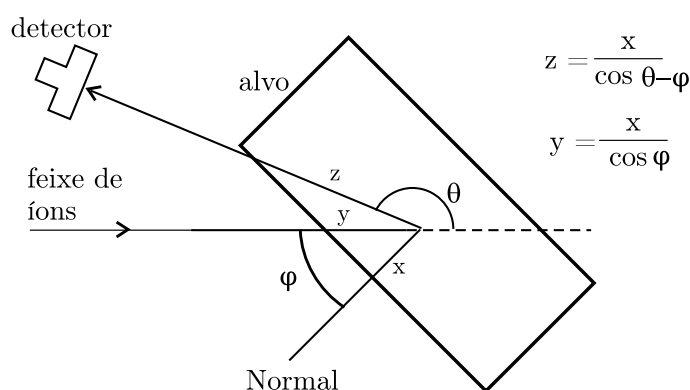


Figura 2.7: Efeito da geometria de análise na profundidade efetiva analisada em RBS. A distância percorrida pelo íon na entrada ( $y$ ) e na saída até o detector ( $z$ ) é maior que a profundidade real ( $x$ ).

teremos, para as mesmas condições experimentais:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{Q_A \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_B \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B}; \quad (2.7)$$

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

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

É possível aumentar a resolução em profundidade da técnica inclinando a amostra em relação à direção de incidência do feixe, como mostrado na Figura 2.7. Isso aumenta a trajetória dos íons na amostra, fazendo com que eles percam mais energia. Como o fator limitante dessa técnica é a resolução em energia do detector, usualmente do tipo semiconductor depletado com resolução na faixa de  $\sim 15$  keV [85], o aumento na perda de energia dos íons na matéria proporciona também um aumento na resolução em profundidade. Por outro lado, o aumento da flutuação na perda de energia do feixe (*straggling*) com a profundidade analisada impõe um limite para a inclinação da amostra. Existe um compromisso entre os dois efeitos: o aumento da flutuação da perda de energia (*straggling*), e do aumento do caminho percorrido pelo feixe ao inclinar a amostra [86].

### Canalização

O fenômeno de canalização ocorre ao coincidir a direção de incidência do feixe

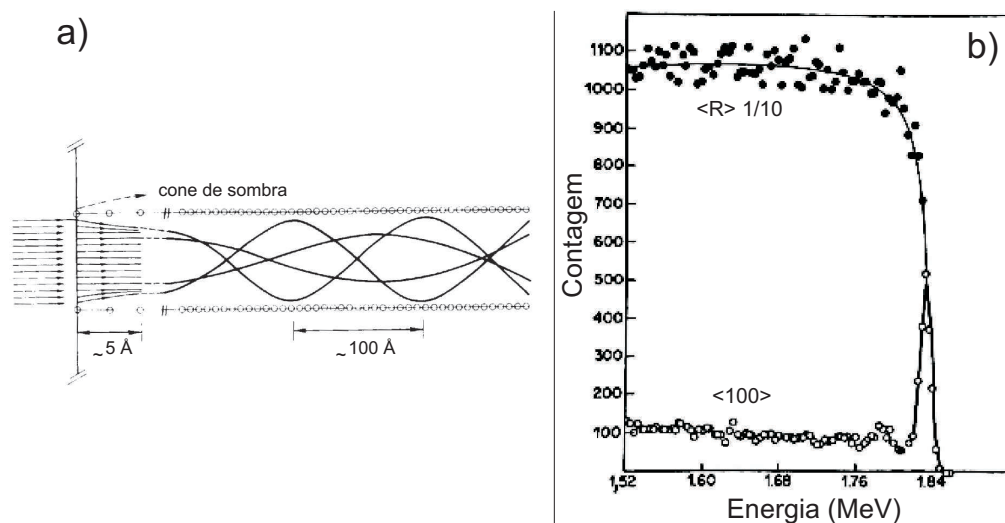


Figura 2.8: Em *a*) esquema das trajetórias das partículas incidentes em um cristal canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico. Em *b*) estão mostrados dois espectros de RBS utilizando-se um feixe de  $\text{He}^+$  de 2 MeV incidindo em uma direção aleatória ( $\bullet$ ), e na direção  $\langle 100 \rangle$  de um monocristal de tungstênio ( $\circ$ ). Adaptada de [87].

de íons com um eixo cristalográfico do alvo. Quando os íons incidem no sólido em uma direção cristalográfica, pequenas deflexões sucessivas guiam os íons em uma trajetória ondulatória através do canal (Fig. 2.8.a). Essas deflexões têm origem em espalhamentos com grandes parâmetros de impacto com os átomos do cristal. Esse processo previne colisões de pequeno parâmetro de impacto que resultariam no retroespalhamento dos íons [65, 87].

A Figura 2.8.b) mostra dois espectros de RBS obtidos com incidência canalizada e não-canalizada em uma amostra de tungstênio. A diferença no número de partículas espalhadas entre os dois espectros é de duas ordens de grandeza, evidenciando o processo de canalização dos íons. Os íons que são espalhados nas primeiras camadas atômicas da superfície contribuem para o espectro com um pico na região de altas energias, chamado de pico de superfície. Os átomos da superfície da amostra criam um cone de sombra (Fig 2.8.a), diminuindo a probabilidade de que os íons sejam retroespalhados pelos átomos do interior da amostra.

O processo de canalização também pode ocorrer quando um feixe de íons incide em um filme fino amorfo sobre um substrato cristalino. Em um material amorfo, a dispersão na direção dos íons incidentes aumenta com a distância percorrida, e por isso, quanto maior a espessura do filme, menor será a probabilidade de se obter o efeito de canalização no substrato cristalino. Além disso, como a

dispersão na direção do feixe na matéria diminui com o aumento da energia, é possível aumentar a porção dos íons canalizados com o aumento da energia do feixe. A interface do filme amorfo com o substrato cristalino dará origem ao que chamamos de pico de interface, análogo ao pico de superfície.

### **Espectrometria de retroespalhamento de íons de média energia (MEIS)**

Os fundamentos da técnica de MEIS são muito similares aos de RBS. As duas principais diferenças são: *i*) a faixa de energia do feixe de íons utilizado e *ii*) o analisador de energia dos íons retroespalhados. A faixa de energia do feixe de íons utilizados em MEIS é  $\sim 50\text{-}300$  keV, ou seja, energias menores que as utilizadas em RBS. Em consequência disso, a energia dos íons retroespalhados em MEIS também é menor. Isso permite que a energia dos íons seja analisada por analisadores eletrostáticos de energia com dimensões apropriadas a esta técnica e com resolução da ordem de 100 eV [67]. Em RBS são utilizados detectores de estado sólido [85] do tipo semiconductor depletado que têm resolução em energia limitada em torno de 15 keV.

A natureza eletrostática do analisador de energia utilizado em MEIS implica que somente as partículas retroespalhadas que cheguem no analisador carregadas (íons) sejam detectadas e analisadas. É por esse motivo que se prefere utilizar feixes de  $\text{H}^+$  no lugar de  $\text{He}^+$ , ou outros elementos mais pesados, como em RBS. Na faixa de energia de interesse, a flutuação no estado de carga do H é menor que dos outros elementos [67]. Outra vantagem em utilizar  $\text{H}^+$  com energia entre  $\sim 50\text{-}300$  keV é que o máximo poder de freamento ( $\frac{dE}{dx}$ ) de  $\text{H}^+$  na matéria fica nessa faixa de energia. A Figura 2.9 mostra essa característica do poder de freamento tomando como exemplo  $\text{H}^+$  em  $\text{HfAl}_2\text{O}_5$ . Combinando o poder de freamento, a resolução em energia do acelerador de íons e do analisador eletrostático, pode-se obter resolução em profundidade subnanométrica em MEIS [67]. Em RBS, essa resolução dificilmente é melhor que 10 nm.

### **Análise com reação nuclear ressonante (NRP) e não ressonante (NRA)**

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

As reações nucleares podem ser classificadas em exotérmicas e endotérmicas [88]. Nas reações endotérmicas há um aumento na energia de repouso total

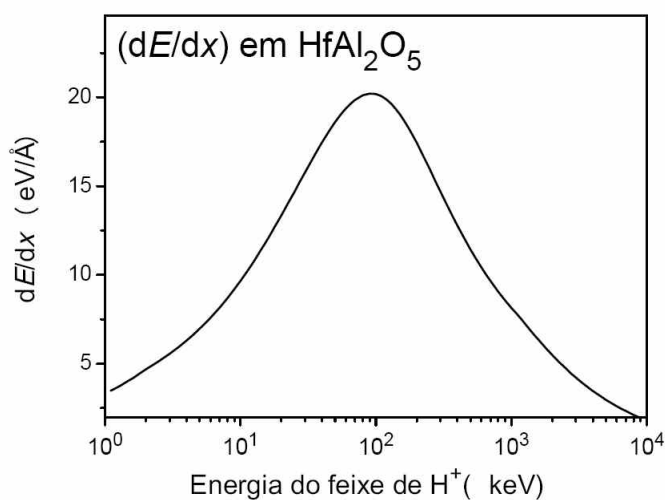


Figura 2.9: Poder de freamento de prótons em HfAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculado através do programa SRIM [81]. Densidade do HfAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizada para o cálculo foi 6,7 g.cm<sup>-3</sup>.

das partículas envolvidas. A lei de conservação de energia impõe, nesse caso, um valor mínimo para a energia cinética inicial total das partículas para que a reação possa ocorrer. No caso das reações exotérmicas (classificação em que se enquadram as reações nucleares utilizadas nesse trabalho), há possibilidade de ocorrer a reação nuclear, não importando a energia cinética inicial total das partículas. Mesmo assim, somente reações nucleares com elementos leves têm seção de choque apreciável para serem utilizadas. A repulsão eletromagnética nas reações nucleares com núcleos mais pesados torna inviável essa técnica.

Outra característica comum às técnicas envolvendo reações nucleares é a seletividade a um determinado isótopo, pois as seções de choque de reações nucleares envolvendo isótopos de um mesmo elemento são completamente distintas [88]. Na análise por RBS e MEIS, a distinção entre dois isótopos de um mesmo elemento nem sempre é possível, e a distinção de isóbaros (de elementos distintos) é impossível.

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

A curva de seção de choque dessa reação nuclear no intervalo de 0-950 keV pode ser vista na Figura 2.10. Nela pode-se identificar duas regiões com características distintas: uma ressonância (a 151 keV, por exemplo), que é uma energia na qual há um significativo aumento na probabilidade de ocorrência da reação nuclear, e um platô (a 730 keV, por exemplo), que é uma região em energia na qual a

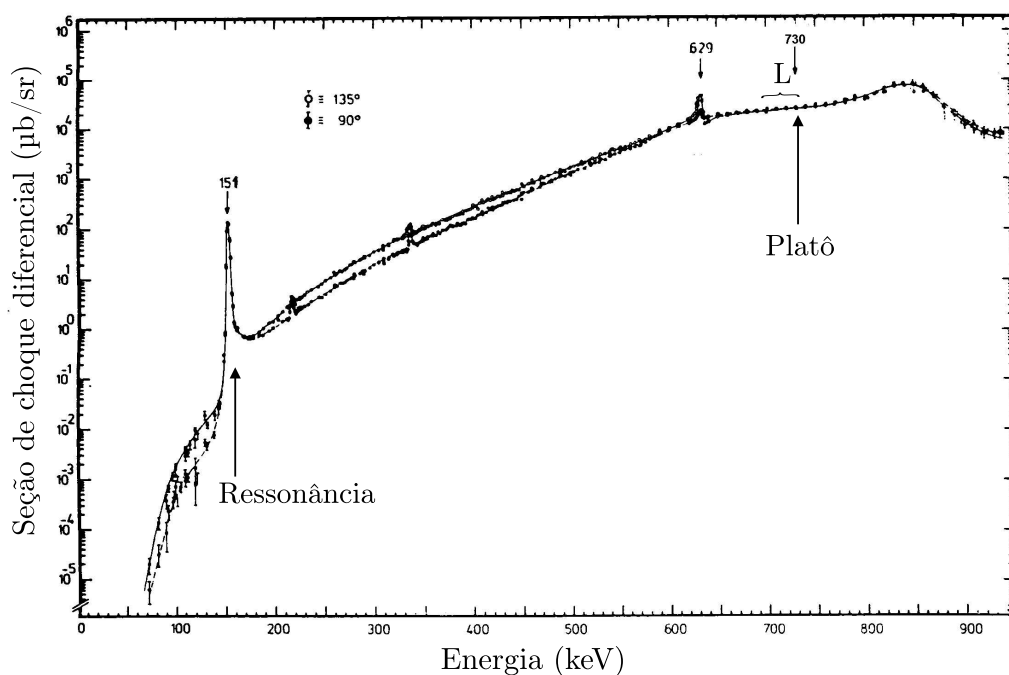


Figura 2.10: Seção de choque da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  com ressonância em 151 keV e platô em 730 keV indicados. Adaptado de [89].

seção de choque é aproximadamente constante em uma faixa de energia  $L$ . As regiões de ressonância são utilizadas para obtenção de perfis de concentração de nuclídeos de interesse na amostra por NRP, enquanto que os platôs são utilizados para determinar as quantidades totais normalizadas de um determinado nuclídeo na amostra por NRA.

#### Obtenção de perfis de concentração por NRP.

A seção de choque de uma reação nuclear na energia de ressonância é ordens de grandeza maior que nas energias próximas à ressonância. Assim, se incidirmos em uma amostra íons com energia  $E$  igual à energia da ressonância  $E_R$ , a probabilidade de que esses íons induzam a reação nuclear de interesse em uma região junto da superfície da amostra é ordens de grandeza maior do que a probabilidade de que isso ocorra no seu interior. Isso acontece porque ao penetrar na amostra, os íons perderão energia devido ao poder de freamento e terão energia menor que  $E_R$ , e conseqüentemente, a seção de choque para a reação será muito menor (Fig. 2.11.a).

Se a energia do feixe  $E$  for maior que  $E_R$ , os íons perderão energia ao percorrerem a amostra e atingirão a energia  $E_R$  numa região mais profunda da amostra

situada aproximadamente em  $\bar{x}$ , dada por:

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

que será então analisada (Fig. 2.11.b). Os produtos da reação são novamente detectados, contados e o resultado adicionado ao gráfico da curva de excitação. Dessa maneira, aumentando passo a passo a energia do feixe e detectando os produtos da reação nuclear, estaremos sondando a presença do nuclídeo de interesse em regiões cada vez mais profundas da amostra. A curva do número de produtos de reação detectados em função da energia do feixe é conhecida como curva de excitação.

A análise da técnica de NRP dada acima é muito simplificada para expor todas as suas características. O feixe de íons fornecido pelo acelerador possui uma dispersão em energia. Além disso, o *straggling* aumenta essa dispersão à medida que o feixe penetra na matéria. É devido a essa dispersão que não é possível fazer uma correspondência direta entre a energia perdida e a distância percorrida (profundidade) pelos íons na amostra, ou mais especificadamente, entre a curva de excitação e o perfil em profundidade do nuclídeo de interesse.

No caso em que a máxima perda de energia dos íons na região de interesse da amostra é muito menor que a energia de incidência ( $\Delta E \ll E$ ), é razoável supor que a lei de perda de energia é a mesma para todas as partículas na região de interesse da amostra. Isso é válido tipicamente em trajetórias  $\lesssim 1 \mu\text{m}$ . Nesse caso, é possível mostrar que a curva de excitação  $N(E)$  pode ser escrita como a dupla convolução<sup>5</sup> [91, 92]:

$$N(E) = n_0 \Omega \zeta \sigma_\theta(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(E, x) dx; \quad (2.8)$$

onde  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\zeta$  é a eficiência do detector,  $\sigma_\theta(E)$  é a seção de choque diferencial da reação nuclear,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção dos produtos da reação nuclear,  $C(x)$  é a concentração em profundidade do nuclídeo na amostra,  $g(E, x)$  é a probabilidade de que um íon tenha perdido uma energia  $E$  a uma profundidade  $x$  da amostra e  $h(E)$  é dispersão em energia do feixe de íons fornecido pelo acelerador. Essa dispersão em energia é bem descrita por uma

<sup>5</sup> A convolução é definida como:

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

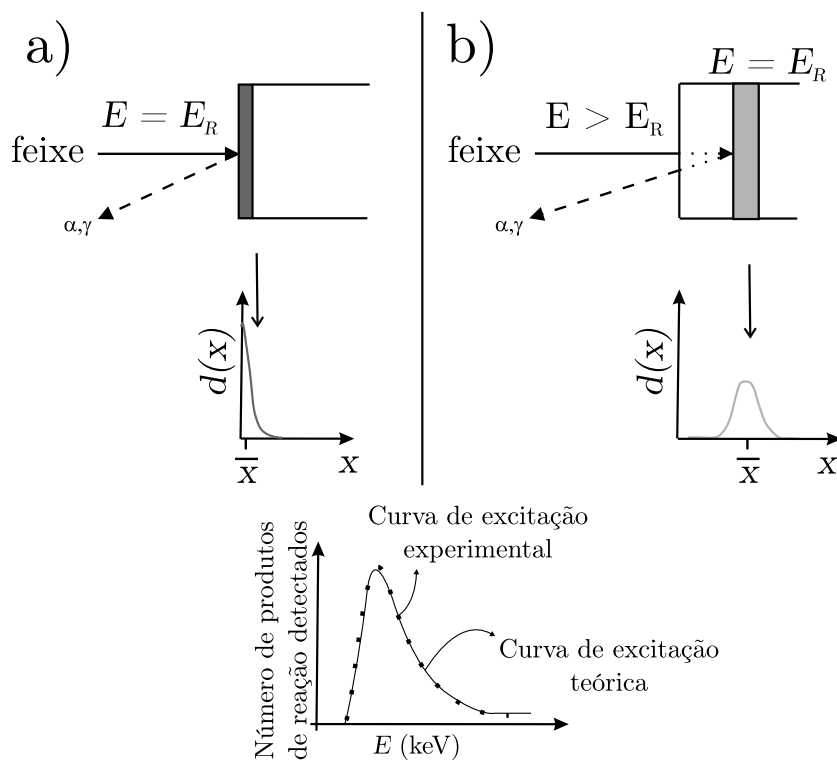


Figura 2.11: Esquema da técnica de NRP.  $d(x)$  é a distribuição em profundidade dos íons com energia  $E_R$ . Em *a*) os íons incidentes têm grande probabilidade de induzir a reação nuclear próximo à superfície por estarem com  $E = E_R$ . Em *b*) os íons têm grande probabilidade de gerar a reação nuclear próximo a  $\bar{x}$  pois este é o centro da distribuição dos íons com  $E = E_R$ . Figura adaptada de [90].

Gaussiana centrada na energia nominal do feixe, além disso, é razoável supor que a largura dessa dispersão seja a mesma, dentro da faixa de energia da curva de excitação [92].

O efeito Doppler, devido à agitação térmica dos átomos do alvo, deve ser considerado, pois leva a uma distribuição aparente na energia do feixe com largura a meia altura ( $\Gamma_D$ ) da mesma ordem de grandeza da largura das ressonâncias utilizadas neste trabalho. Essa distribuição também é bem descrita por uma Gaussiana, e por isso seu efeito pode ser levado em conta somando-se quadraticamente a largura dessa distribuição com a largura da dispersão em energia do feixe, resultado em uma largura de aproximadamente de  $\Gamma_{\text{total}} \sim 100 \text{ eV}$  nos experimentos realizados neste trabalho [93].

A região de ressonâncias isoladas e estreitas em uma seção de choque tem uma forma de linha próxima à lei de Breit-Wigner [93]:

$$\sigma_{\theta}(E) = \sigma_{\theta}^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2} \quad (2.9)$$

onde  $\sigma_{\theta}^m$  é a seção de choque na ressonância, isto é, a ressonância tem a forma de uma Lorentziana centrada em  $E_R$  superposta a um fundo ordens de grandeza menor que a ressonância.

O único termo da curva de excitação que não depende diretamente da ressonância nem das condições do feixe de íons é  $g(E; x)$ . Esse termo pode ser calculado numericamente com precisão adequada para amostras homogêneas, utilizando-se a teoria estocástica de perda de energia [91, 92]. Essa teoria está implementada no programa FLATUS [94], tanto para o cálculo da  $g(E; x)$ , como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Com isso, pode-se calcular a curva de excitação de uma reação nuclear para um dado perfil de concentração tentativa do nuclídeo de interesse na amostra desde que se conheçam o  $dE/dx$  e o *straggling* para o par íon-alvo. Nesta tese, as curvas de excitação obtidas por NRP foram simuladas utilizando-se o programa FLATUS e os valores de  $dE/dx$  e *straggling* calculados a partir do programa SRIM [81].

A Figura 2.12 mostra um exemplo no qual foi utilizada a ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  na determinação do perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  em um filme de  $\text{SiO}_2$  sobre Si e as curvas de excitação simuladas supondo dois perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  diferentes. No primeiro caso, um perfil retangular junto à superfície foi utilizado. No segundo caso, uma curva do tipo função erro complementar foi utilizada, ambas correspondendo à mesma quantidade total normalizada de  $^{18}\text{O}$ . A simulação obtida propondo o perfil re-



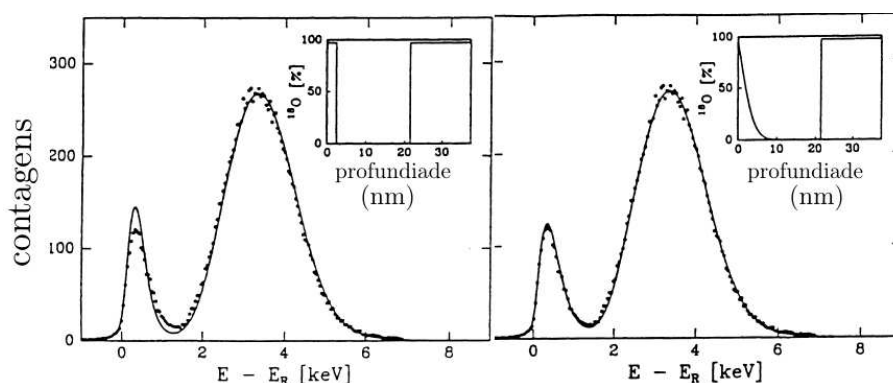


Figura 2.12: Comparação entre duas simulações da curva de excitação em torno da ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtida em uma amostra de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente em  $\text{O}_2$  natural e reoxidado em  $^{18}\text{O}_2$ . Um perfil retangular de  $^{18}\text{O}$  foi suposto na simulação a direita, enquanto a esquerda foi suposto um perfil do tipo erro complementar. Adaptada de [95].

tangular claramente não corresponde à curva experimental, enquanto que uma boa concordância com os dados experimentais é obtida propondo o segundo perfil. Isso mostra a sensibilidade dessa técnica e do método de simulação a pequenas variações na forma do perfil de concentração do nuclídeo investigado.

A exemplo da técnica de RBS, para aumentar a resolução em profundidade da técnica de NRP, fazemos com que o feixe incida na amostra com um ângulo  $\varphi$  em relação à normal (ver Fig. 2.7). Dessa maneira, a profundidade aparente ( $y$ ) de um ponto na amostra é maior que sua profundidade real ( $x$ ).

Os perfis de excitação de  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  nas amostras deste trabalho foram determinadas a partir de curvas de excitação resultantes das reações nucleares  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ,  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  e  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ , respectivamente (ver Tabela 2.1). O feixe de íons foi fornecido pelo acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

A ressonância em 404,9 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  foi utilizada para obter os perfis de concentração de Al nos filmes, como descrito acima. Enquanto que a ressonância em 992 keV foi utilizada para obter a quantidade total normalizada de Al nos filmes [66]. Pode-se obter a quantidade total normalizada do nuclídeo de interesse a partir da área sob a curva de excitação em torno de uma ressonância pois, essa área é proporcional à quantidade total normalizada do nuclídeo no filme. A ressonância na reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em 992 keV foi escolhida, pois a seção de choque dessa reação em 992 keV é ordens de grandeza maior que em 404,9 keV. O acelerador de partículas Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS foi utilizado para fornecer o feixe de prótons com energia em torno de 992 keV.

Tabela 2.1: Reações nucleares utilizadas em NRP.  $E_R$  é a energia da ressonância e  $\Gamma$  é largura da ressonância.

Reação	$E_R$ (keV)	$\Gamma$ (eV)	Ref.
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	120	[96]
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151	100	[89, 97]
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	404,9	< 40	[98]
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	992	100	[98]
$^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$	417	$\sim 100$	[28]

As curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  foram obtidas contando o número de partículas  $\alpha$  da reação detectadas por um detector do tipo semiconductor depletado [85]. Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de Mylar<sup>®</sup> aluminizado de  $13\ \mu\text{m}$  de espessura para impedir a detecção de prótons retroespalhados ( $E < 151\text{keV}$ ), como mostrado na Figura 2.13. As partículas  $\alpha$  produzidas nesta reação têm energia de  $3,7\ \text{MeV}$  e conseguem atravessar o filme de Mylar<sup>®</sup> (ver Figura 2.14) atingindo o detector. As curvas de excitação das outras reações nucleares foram obtidas contando os fótons  $\gamma$  provenientes dessas reações nucleares. Para isso, foi utilizado um cintilador do tipo BGO (designação proveniente de sua composição:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) tendo sido calibrado com os fótons  $\gamma$  de uma fonte de  $^{207}\text{Bi}$  [99].

### Obtenção das quantidades totais normalizadas por NRA

Consideremos um platô na curva de seção de choque de uma dada reação nuclear, por exemplo a região a  $730\ \text{keV}$  na Fig. 2.10. Nessa região, a seção de choque é praticamente constante dentro de um intervalo  $L$  de energia partindo de  $730\ \text{keV}$  em direção a energias menores. Se incidimos na amostra um feixe de íons com energia igual ao limite máximo do intervalo ( $E_P$ ), todos os núclídeos de

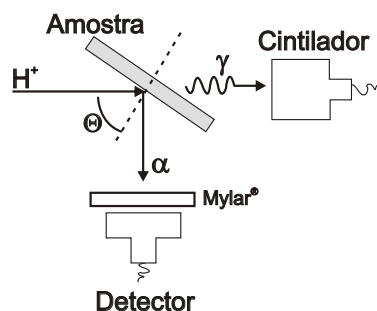


Figura 2.13: Esquema da obtenção das curvas de excitação.

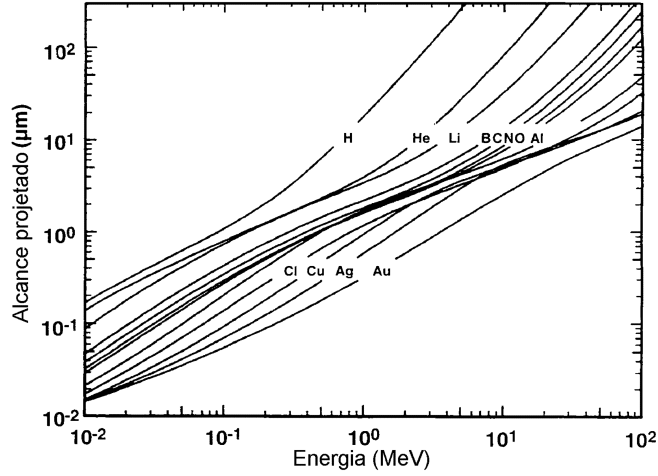


Figura 2.14: Alcance de partículas em uma folha de Mylar<sup>®</sup> em função de sua energia de incidência. Adaptada de [99].

interesse em uma região com profundidade  $x$  menor que

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

terão a mesma probabilidade de sofrer reação nuclear. Assim, é possível determinar a quantidade de um certo nuclídeo em um filme com espessura menor que  $x_m$ , quantificando-se o número de produtos da reação nuclear ( $N(E_P)$ ).

Para um filme com concentração  $C_A(x)$  do núcleo de interesse, o número de produtos da reação detectados pode ser escrito como<sup>6</sup>:

$$N_A(E_P) = \zeta n_0 \Omega \sigma_\theta(E_P) \int_0^\infty C_A(x) dx = \zeta N \Omega \sigma_\theta(E_P) Q_A; \quad (2.10)$$

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

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

<sup>6</sup>O limite superior da integral pode ser levado a infinito pois, por hipótese,  $C_A(x)$  é zero para  $x > x_m$ .

Tabela 2.2: Reações nucleares utilizadas em NRA onde  $E_P$  é a energia do início da região de platô da seção de choque e  $L$  é a largura aproximada da região de platô.

Reação	$E_P$ (keV)	$L$ (keV)	Ref.
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	1000	30	[96]
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	730	40	[89, 97]
$^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$	830	30	[28]

onde  $Q_{\text{Pad}}$  é a quantidade total normalizada no padrão, e  $N_{\text{Pad}}$  é o número de produtos da reação detectados na medida do padrão.

As regiões de platô utilizadas neste trabalho estão indicadas na Tabela 2.2. As reações nucleares induzidas por prótons foram realizadas no acelerador de partículas Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, enquanto que as medidas envolvendo feixe de dêuterons foram realizadas no acelerador Van De Graaff de 4 MV da PUC-RJ. As geometrias utilizadas nos experimentos estão esquematizadas na Figura 2.15. Novamente, assim como em NRP, uma folha de Mylar<sup>®</sup> aluminizado de  $13\ \mu\text{m}$  é utilizada em frente ao detector a fim de evitar que partículas retroespalhadas atinjam o detector.

As partículas  $\alpha$  emitidas nas reações  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  têm energias de 3,4 MeV e 3,98 MeV, respectivamente. Nessa configuração tem-se uma sensibilidade de até  $10^{13}$  átomos/ $\text{cm}^2$  para  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$  [90].

Dêuterons com energia de 830 keV induzem reações nucleares também em outros nuclídeos presentes nas amostras além da reação com o  $^{16}\text{O}$ . Essas reações são, por exemplo:  $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$ ,  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}(d,p)^{19}\text{O}$ . Como os produtos dessas reações têm energia suficiente para atravessar a folha de Mylar<sup>®</sup> utili-

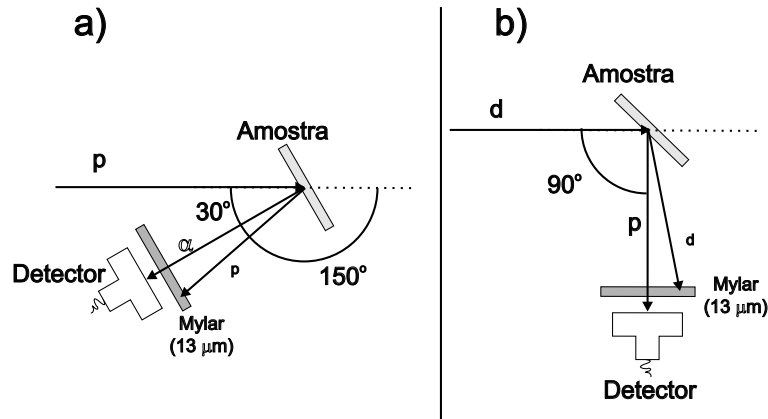


Figura 2.15: Geometria utilizada na obtenção das quantidades totais normalizadas de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  em *a*) e a para  $^{16}\text{O}$  em *b*).

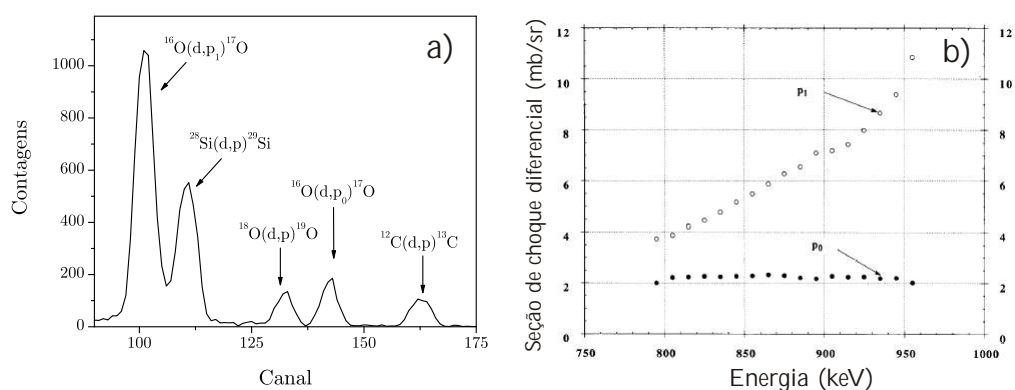


Figura 2.16: *a)* Espectro de prótons resultante da análise de um filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  sobre Si após tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  utilizando um feixe de dêuterons de 830 keV. *b)* Região da curva de seção de choque diferencial das reações nucleares  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$  em função da energia dos dêuterons incidentes para um ângulo de detecção de  $90^\circ$ . Extraída de [100].

zada, eles também são detectados e somados ao espectro dos prótons da reação  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ . A Figura 2.16.a) mostra um espectro típico obtido com essa reação nuclear para um filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  sobre Si tratado termicamente em atmosfera contendo  $^{18}\text{O}_2$ . Além dos prótons provenientes das outras reações nucleares citadas acima, vemos que a reação nuclear  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$  produz prótons com duas energias distintas ( $p_0$  e  $p_1$ ). Os prótons  $p_0$  são oriundos da formação de um núcleo de  $^{17}\text{O}$  no estado fundamental, enquanto os  $p_1$  são provenientes da produção de um núcleo de  $^{17}\text{O}$  no seu primeiro estado excitado [100]. O método mais adequado para a determinação das quantidades totais normalizadas de  $^{16}\text{O}$  é através do pico  $p_0$ , pois a seção de choque para a reação correspondente ( $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$ ) é constante em um intervalo maior de energia (ver Figura 2.16) e, além disso, esse pico não se sobrepõe ao sinal proveniente da reação com o  $^{28}\text{Si}$ , como acontece com o pico  $p_1$ . Dessa forma, é possível obter uma sensibilidade de até  $10^{14}$   $^{16}\text{O}/\text{cm}^2$ .

### Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS)

Essa técnica, a exemplo do RBS e MEIS, baseia-se na incidência de um feixe de íons na amostra e na detecção e medição da energia dos íons retroespalhados. Em LEIS utiliza-se um feixe de íons de gases nobres com energia entre 100 eV e 10 keV e, nesse caso, somente os íons espalhados pela primeira monocamada da amostra apresentam probabilidade razoável de não sofrerem neutralização. Os íons espalhados pela segunda monocamada têm probabilidade de serem neutralizados ao menos uma ordem grandeza maior [68]. Como o analisador de energia

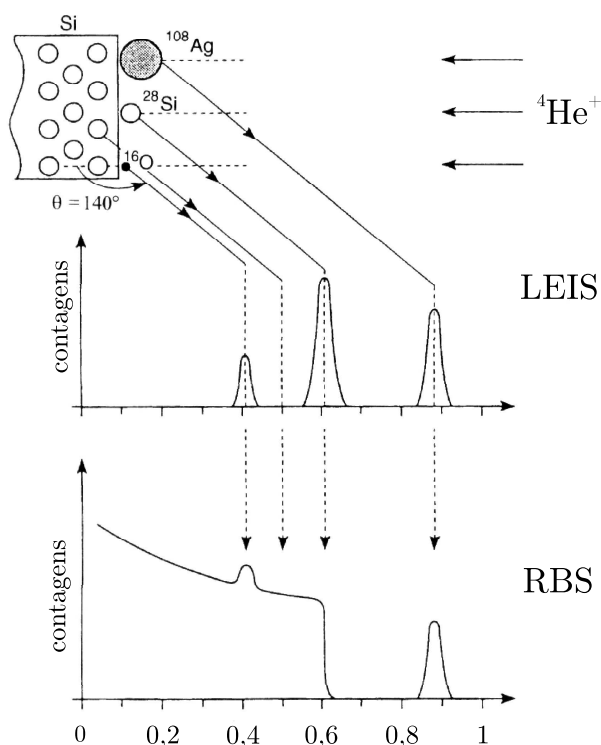


Figura 2.17: Representação esquemática dos espectros de  $\text{He}^+$  espalhados por um substrato de Si com Ag, Si e O na superfície e detectados a um ângulo de  $140^\circ$  em relação à normal da amostra. O espectro superior corresponde a um espectro de LEIS com  $E_0 \approx 1 \text{ keV}$ , e o inferior corresponde a um espectro de RBS com  $E_0 \approx 1 \text{ MeV}$ . Adaptada de [101].

utilizado é do tipo eletrostático, somente os íons retroespalhados que permanecem ionizados são detectados e contribuem para o espectro. Por isso, os espectros de LEIS apresentam picos correspondentes a cada elemento presente na superfície da amostra, enquanto que os espectros de RBS apresentam degraus seguidos de patamares até as energias mais baixas correspondentes aos elementos no interior do material (Figura 2.17).

O fator cinemático, que relaciona a perda de energia do íon na colisão com a massa do elemento alvo, é o mesmo descrito em RBS (Eq. 2.3) [101]. Assim, a exemplo do RBS, pode-se converter a escala em energia dos íons espalhados em escala de massa do elemento espalhador (Fig. 2.17).

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

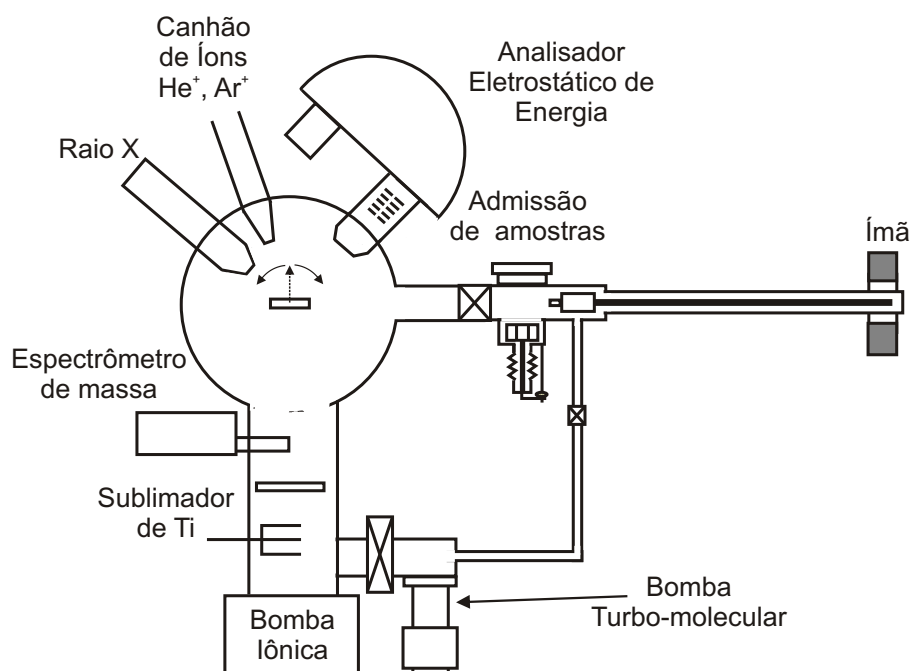


Figura 2.18: Esquema da câmara de UHV utilizada nas técnicas de LEIS e XPS.

de LEIS é dependente tanto da seção de choque de espalhamento quanto da probabilidade de neutralização dos íons. Os processos de neutralização são, em geral, dependentes não apenas do projétil e do átomo espalhador, como também da densidade eletrônica encontrada pelo projétil na sua trajetória [83,101]. Apesar de alguns dos processos de neutralização serem conhecidos, a probabilidade de neutralização é dependente do íon incidente, do elemento alvo e do material em que se encontra o alvo, o que torna uma análise quantitativa através dessa técnica praticamente inviável [83, 101].

A extrema sensibilidade dessa técnica à superfície requer condições de ultra-alto vácuo (UHV) para análise, de modo que se possa garantir que as características da superfície analisada sejam mantidas durante a análise. A estação de UHV do LaSIS do IF-UFRGS, na qual pode-se obter uma pressão de  $\sim 1 \times 10^{-10}$  mbar na câmara de análise, foi utilizada para a realização das análises de LEIS e de XPS desta tese. Essa estação, que está esquematicamente representada na Figura 2.18, está equipada com uma fonte de íons de baixa energia, uma fonte de raios-X (para análises de XPS) e um analisador de energia eletrostático hemisférico. O esquema experimental das análises de LEIS pode ser visto na Figura 2.19. O analisador de energia é formado por um conjunto de lentes eletrostáticas e por duas semicalotas esféricas concêntricas. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre as calotas, de modo que somente os íons que entrarem entre as calotas através

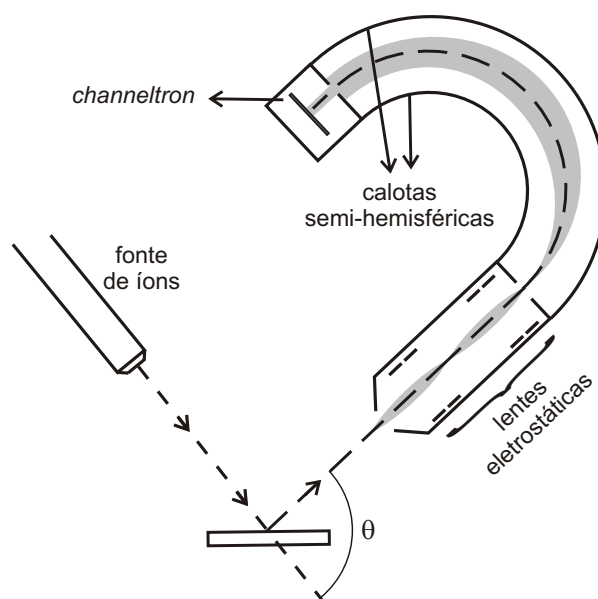


Figura 2.19: Esquema da geometria da análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia. Somente os íons que entrarem com a energia correta descreverão a trajetória até o detector *channeltron*.

do conjunto de lentes eletrostáticas com uma energia pré-definida ( $E_p$ , energia de passagem) percorrerão uma trajetória livre de colisões até um detector do tipo *channeltron*, localizado na outra extremidade do analisador (Fig. 2.19).

Ao chegarem no detector *channeltron*, os íons são acelerados por um potencial ( $\sim 10^3$  V) que os fazem colidir com suas paredes internas e produzir elétrons secundários progressivamente. Esse processo aumenta o sinal em  $10^7$  a  $10^8$  vezes e este é então processado e registrado. A aquisição de um espectro de LEIS consiste basicamente em alterar passo a passo a polarização das lentes eletrostáticas (ou os potenciais aplicados nas calotas), variando-se assim, a energia dos íons que serão contados no detector *channeltron*.

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

Essa técnica baseia-se em iluminar uma amostra com uma fonte de raios-X e medir a energia cinética dos elétrons ejetados da amostra através do efeito fotoelétrico. Para que esse efeito ocorra, é necessário que os fótons tenham uma energia mínima, a qual será integralmente absorvida pelo fotoelétron<sup>7</sup> no processo de emissão. Assim, se for conhecida a energia dos fótons ( $h\nu$ ) e a energia com que

<sup>7</sup>A palavra fotoelétron designa os elétrons ejetados por um material através do efeito fotoelétrico.



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

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

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

Para obter um valor preciso da  $BE$  é necessário que se determine precisamente a  $KE$  dos fotoelétrons com a utilização de um referencial energético adequado. No caso de amostras condutoras, o analisador de energia e a amostra são usualmente aterrados, o que nivela o nível de Fermi de ambos a um mesmo valor de energia. Através desse procedimento, para calcular a  $BE$  é necessário conhecer apenas a função trabalho do espectrômetro ( $\phi_e$ ), e não mais  $\phi_a$  (como indicado na Figura 2.20). O valor de  $\phi_e$  é obtido comparando-se os espectros de amostras padrões com os valores de  $BE$  presentes na literatura. Na análise de materiais isolantes, há a possibilidade de carregamento da amostra devido a emissão dos fotoelétrons. Isso pode ser evitado utilizando-se uma fonte de elétrons de baixa energia ( $<20$  eV), de maneira a compensar a carga positiva da amostra. Pode-se também calibrar a  $BE$  com um sinal de um padrão que esteja no mesmo potencial que a amostra. É comum utilizar a posição em energia dos fotoelétrons do nível 1s do C como referência e para verificar se há carregamento das amostras [102,103]. A energia de ligação desse nível do C em ambiente químico de hidrocarboneto (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras introduzidas na câmara de análise) é de 284,6 eV.

Os diferentes ambientes químicos dos átomos nas amostras induzem uma forte redistribuição das densidades eletrônicas dos elétrons de valência. Essa redistribuição também altera as energias de ligação dos níveis eletrônicos mais internos. Esses desvios nas energias de ligação são denominados de "deslocamentos químicos", e a partir deles é possível obter informações sobre os ambientes químicos dos átomos nas amostras. Geralmente, esses deslocamentos são comparados

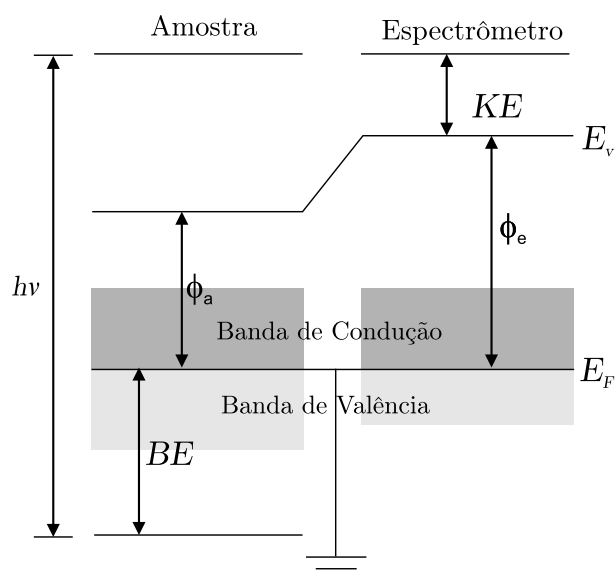


Figura 2.20: Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de forma que a medida de BE depende da função trabalho do espectrômetro  $\phi_e$ .

com padrões disponíveis na literatura e, algumas vezes, são calculados através de primeiros princípios (ver, por exemplo, Ref. [104]). A origem desse efeito está exemplificada na Figura 2.21. Nesse exemplo, os elétrons do nível  $2s$  do lítio metálico são deslocalizados, recobrindo todo o material. No óxido de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) a densidade eletrônica do nível de valência do Li está fortemente deslocada na direção dos oxigênios vizinhos ao Li. Esse deslocamento diminui a blindagem do núcleo atômico exercida pelos elétrons do nível  $2s$ , aumentando assim a energia de ligação do nível de caroço  $1s$ .

Outro aspecto importante que deve ser observado na interpretação de espectros de XPS é a profundidade de análise. A penetração de raios-X de  $1\text{ keV}$  (energia típica de fontes de raio-X utilizadas em XPS) nos sólidos é da ordem de  $10^3\text{ nm}$ , enquanto que a profundidade de escape dos fotoelétrons gerados é de da ordem de  $10\text{ nm}$ . Dessa forma, é a profundidade de escape dos fotoelétrons que determina a profundidade analisada nesta técnica. Além disso, a região de interesse dos espectros de XPS são os picos de fotoemissão, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Aqueles que, mesmo sendo espalhados inelasticamente na amostra, conseguem sair do material, contribuem para as contagens de fundo no espectro de XPS, como esquematizado na Figura 2.22.a).

Para uma amostra homogênea, é comum descrever a probabilidade de escape elástico como uma lei exponencial do tipo  $P(x) = e^{-x/\lambda}$ , onde  $P(x)$  é a probabilidade de escape elástico,  $x$  é a distância percorrida pelo elétron e  $\lambda = \lambda(KE)$  é

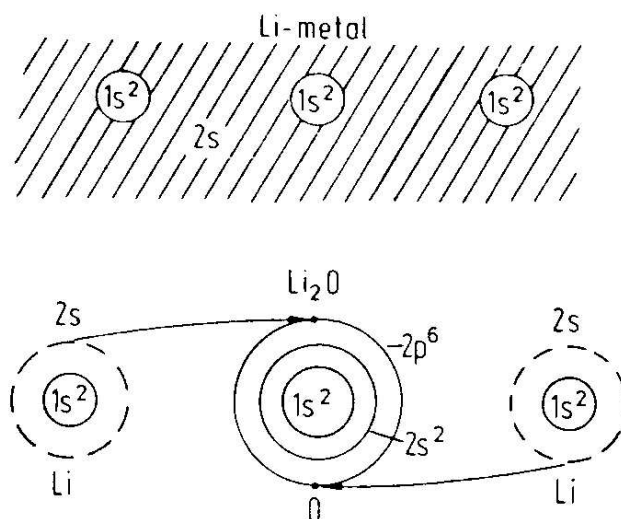


Figura 2.21: Exemplo de deslocamento químico da energia de ligação de um nível interno do Li metálico em relação ao Li no  $\text{Li}_2\text{O}$ . Na parte superior da figura (Li metálico) os elétrons do nível  $2s$  do Li estão deslocalizados, blindando o nível interno  $1s$ . Na parte inferior da figura ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), a densidade eletrônica do nível  $2s$  do Li está deslocada na direção dos oxigênios vizinhos. Adaptada de [69].

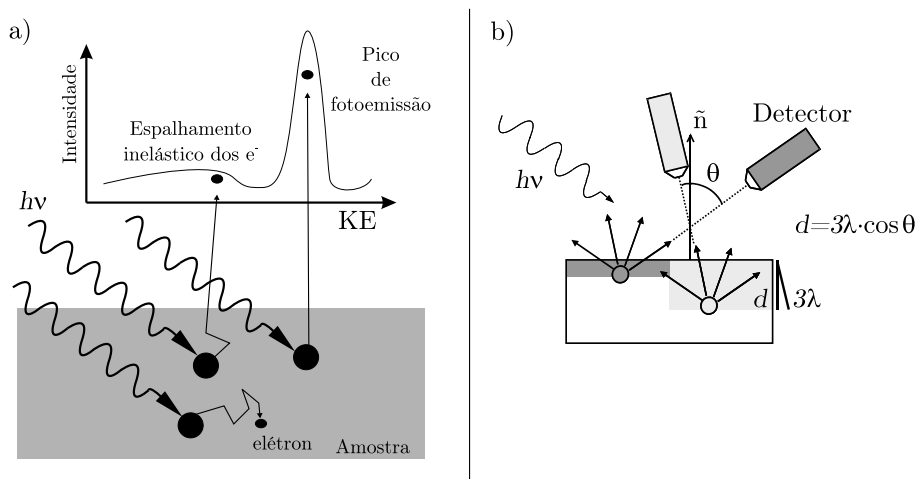


Figura 2.22: *a)* Contribuição dos elétrons para o pico elástico (pico de fotoemissão) e para o fundo (espalhamento inelástico); *b)* influência da geometria na profundidade analisada. Quanto maior  $\theta$ , menor a profundidade da amostra que é analisada.

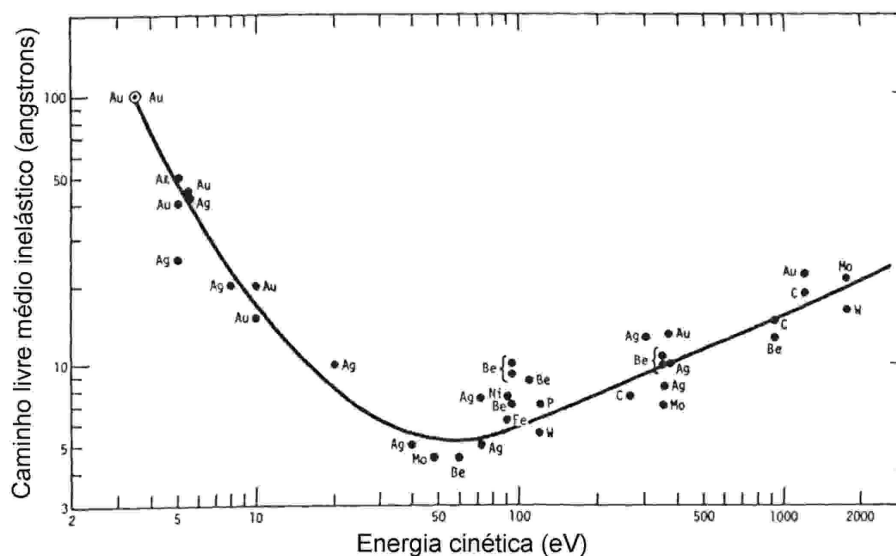


Figura 2.23: "Curva universal" do livre caminho médio inelástico ( $\lambda = \lambda(KE)$ ) em função da energia cinética dos elétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [105].

o livre caminho médio inelástico de elétrons com energia cinética  $KE$  na amostra. Valores de  $\lambda(KE)$  já foram medidos para vários materiais, e alguns deles estão na Figura 2.23. Na faixa de energia dos espectros de XPS o  $\lambda(KE)$  varia tipicamente entre 0,5 a 10 nm. Devido ao caráter exponencial de  $P(x)$  não é possível determinar uma profundidade máxima de análise, mas sim quanto uma dada profundidade contribui para o espectro de XPS. Por exemplo, a faixa entre a superfície da amostra e  $3\lambda$  de profundidade é responsável por  $\sim 95\%$  dos fotoelétrons detectados.

Pode-se variar a profundidade de análise da técnica alterando-se o ângulo de detecção ( $\theta$ ) em relação à normal da amostra, como representado na Figura 2.22. b). O aumento no ângulo  $\theta$  implica no aumento da sensibilidade a região próxima a superfície, enquanto ângulos menores permitem aumentar a sensibilidade a regiões mais profundas.

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

de energia anteriormente citado na descrição da técnica de LEIS.

## Capítulo 3

# Estabilidade térmica de filmes nanoscópicos de silicatos e aluminatos sobre Si

Neste capítulo é apresentada a investigação das propriedades físico-químicas e do transporte atômico em filmes ultra-finos do tipo  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ ,  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  e  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$  sobre Si. Estes trabalhos estão divididos em sub-capítulos dedicados a cada uma das estruturas acima, e estão apresentados na ordem cronológica em que foram realizados.

### 3.1 Filmes de silicato de Hf sobre Si

Um dos primeiros dielétricos a ser indicado como possível substituto ao  $\text{SiO}_2$  e ao  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET foi o silicato de Hf [106]. Apesar da constante dielétrica desse silicato ser relativamente baixa, quando comparada a do  $\text{HfO}_2$  puro e da separação em fases e cristalização que ocorre durante processamento térmico, esse material continua a receber muita atenção através de uma de suas variantes, o  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  [15]. Outra razão para continuar a investigar as propriedades desse dielétrico é por que ele é geralmente formado, intencionalmente ou não, durante a deposição ou processamento térmico de filmes de  $\text{HfO}_2$  depositados sobre Si [15]. Além disso, comparando o silicato de Hf com o de Zr, que compartilham muitas características (físico-)químicas, verifica-se que o  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  não apresenta algumas instabilidades que o  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  apresenta, como: difusão do metal (Hf ou Zr) para o interior do substrato de Si durante processamento térmico típico de ativação de dopantes [62], e formação de silicetos com a deposição de eletrodos de porta do tipo poli-Si [61].

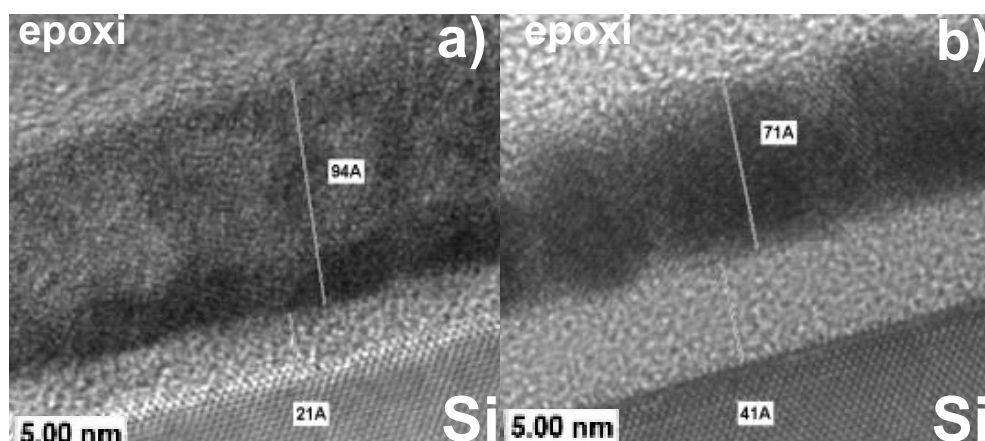


Figura 3.1: Imagens de TEM da seção transversal de filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  depositados sobre Si *a)* antes e *b)* após RTA a  $1000^\circ\text{C}$  em  $^{18}\text{O}_2$  por 60 s. A camada superior escura com aproximadamente *a)* 94 Å e *b)* 71 Å corresponde ao silicato de Hf. A camada inferior com aproximadamente *a)* 21 Å e *b)* 41 Å corresponde à camada interfacial rica em  $\text{SiO}_2$ . O substrato de Si(001) e a camada de epoxi colocada sobre o filme no preparo da amostra para a microscopia eletrônica estão indicadas.

### 3.1.1 Crescimento de camada interfacial em $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$

O primeiro trabalho desta tese investigou o transporte atômico em estruturas de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  [75] e o crescimento de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica nessas estruturas. Nesse trabalho estava-se interessado no crescimento da camada interfacial durante tratamentos térmicos a temperatura típica de ativação de dopantes ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) e na presença de oxigênio. Como comentado anteriormente, a presença de  $\text{O}_2$  na atmosfera dos processamentos térmicos da fabricação de dispositivos MOSFET pode ser intencional, ou não, e por isso a importância de sua investigação [5, 14]. Para isso foram depositados sobre Si(001) filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  com aproximadamente 10 nm de espessura por *sputtering* reativo em parceria com a Texas Instruments. Os detalhes da deposição dos filmes estão descritos na Seção 2.1.1. Após a deposição, os substratos de Si foram clivados e uma das amostras foi submetida a tratamento térmico rápido (RTA) a  $1000^\circ\text{C}$  por 60 s em atmosfera de 70 mbar de  $\text{O}_2$  enriquecido  $\sim 97\%$  no isótopo  $^{18}\text{O}$  (atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ ).

A Figura 3.1 mostra imagens de TEM da seção transversal da amostra como depositada e da amostra submetida à RTA por 60 s. O dielétrico apresenta duas camadas que podem ser claramente distinguidas nessas imagens. A região superior mais escura corresponde ao silicato de Hf, e a camada interfacial mais clara corresponde a silicato de Hf rico em  $\text{SiO}_2$ . O crescimento desta camada interfacial aconteceu junto com a própria deposição do dielétrico devido, principalmente,

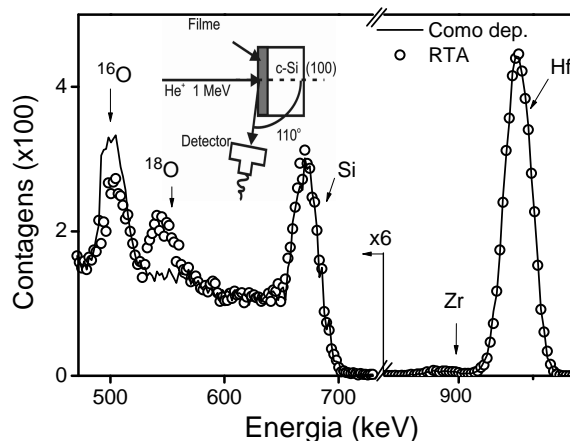


Figura 3.2: Espectros de RBS-canalizado de filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  com  $\sim 9$  nm de espessura sobre Si antes e após RTA a  $1000^\circ\text{C}$  em  $^{18}\text{O}_2$  por 60 s.

à presença de  $\text{O}_2$  introduzido na câmara de *sputtering* durante a deposição do filme [107]. A espessura da camada interfacial aumentou sensivelmente durante o RTA enquanto que a espessura da camada superior de silicato de Hf diminuiu. Essas imagens mostram também que a camada superior de aluminato de Hf cristalizou durante o RTA em policristais.

A redução na espessura da camada superior de silicato de Hf, observada por TEM, poderia representar perda de material durante o RTA. Caso essa perda tivesse ocorrido, deveria ser possível observar por RBS diminuição da quantidade total normalizada (daqui para frente chamada apenas de quantidade) de Hf. Para verificar esse efeito, os espectros de RBS antes e depois do RTA foram determinados e estão na Figura 3.2. Esses espectros mostram que o RTA não alterou a quantidade de Hf no filme e, além disso, não alterou a largura em energia do sinal correspondente ao Hf nesses espectros. Por outro lado, os espectros mostram que houve perda de  $^{16}\text{O}$  em contrapartida da incorporação de  $^{18}\text{O}$  durante o RTA. Isso indica que, durante o tratamento em  $^{18}\text{O}_2$ , parte do  $^{18}\text{O}$  foi incorporado nos filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  através da troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  previamente no filme e  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa [14,108,109]. A outra parte do  $^{18}\text{O}$  incorporado foi responsável por oxidar o substrato de Si aumentando a espessura da camada interfacial, como veremos a seguir.

A Figura 3.3 mostra as curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  das mesmas amostras que a figura anterior. A partir da curva de excitação da amostra como depositada foi possível estimar a quantidade de Si no interior do dielétrico. Com esse valor, a razão Hf/Si no filme como depositado foi estimada em 0,5. Comparando as curvas de excitação da Fig. 3.3 observa-se que não houve alterações significativas no perfil de Si no interior do dielétrico.



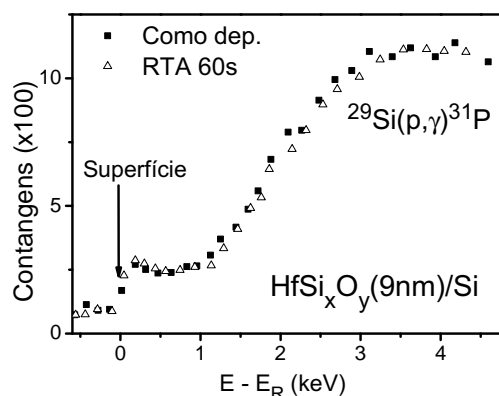


Figura 3.3: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno da energia da ressonância  $E_R = 151$  keV. As curvas foram obtidas de filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  com  $\sim 9$  nm de espessura sobre Si antes e após RTA a  $1000^\circ\text{C}$  em  $^{18}\text{O}_2$  por 60 s.

Os resultados de RBS e NRP indicam que a redução na espessura da camada de silicato de Hf, observada diretamente por TEM, deve-se principalmente à densificação dessa camada. Como discutido na Seção 2.2.1, a energia que um feixe de íons perde quando atravessa uma camada de matéria está relacionada diretamente com a quantidade de matéria nessa camada, e não com sua espessura física. Por isso a densificação do filme não é aparente às técnicas de feixe de íons. A densificação dos dielétricos depositados diminui a espessura dos filmes, podendo aumentar a constante dielétrica do material e diminuir a  $t_{\text{eq}}$  do filme, como observado em alguns trabalhos [56, 61, 62, 107, 110]. Esses efeitos são de interesse tecnológico, mas por outro lado, eles se tornam irrelevantes caso haja também o crescimento de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica devido a oxidação do substrato de Si. Outro efeito que pode ter contribuído para a diminuição na espessura da camada de silicato e o aumento da camada interfacial é a separação parcial de fases. Nesse caso, a camada superior pode ter se tornado mais rica em  $\text{HfO}_2$  e a inferior em  $\text{SiO}_2$ .

Para investigar o processo de crescimento da camada interfacial durante RTA na presença de  $\text{O}_2$ , algumas amostras foram submetidas a RTA nas condições acima, mas durante os seguintes tempos: 3, 15, 30, 60, 120, 240 e 480 s. A quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado durante cada um dos RTA foi determinada por NRA e está indicada na Figura 3.4.a). Essa figura mostra que, nessas condições de tratamento térmico e durante o intervalo de tempo investigado, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  em filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  sobre Si é aproximadamente linear. Os perfis de incorporação de  $^{18}\text{O}$ , em função do tempo de RTA, foram analisados medindo as curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância em

151 keV. A curva de excitação da amostra como depositada também foi medida para obter a posição em energia da interface original com o substrato de Si. As curvas de excitação obtidas das diferentes amostras (Figura 3.4.b) revelam que mesmo para os tempos mais curtos de RTA,  $^{18}\text{O}$  é incorporado ao longo de todo o filme. Esse tipo de incorporação é característico de processos de incorporação em que a etapa limitante é a reação. Nesse caso a difusão da espécie oxidante é rápida suficiente para que  $^{18}\text{O}$  seja incorporado ao longo de todo o filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ . Durante o RTA, o  $^{18}\text{O}$  pode ser incorporado no interior do dielétrico de duas maneiras, uma delas é eliminando possíveis vacâncias de oxigênio provenientes da etapa de deposição, e a outra é através da troca isotópica com  $^{16}\text{O}$  previamente no filme. Ambos mecanismos devem ocorrer ao mesmo tempo, mas a troca isotópica deve ser responsável pela maior parte da incorporação, como indica a diminuição da quantidade de  $^{16}\text{O}$  na amostra submetida a RTA durante 60 s. Diferentemente do que vimos aqui em  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ , em filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente em  $\text{O}_2$  natural e submetidos a RTA em  $^{18}\text{O}_2$ , a troca isotópica ocorre somente em uma fina camada ( $<5$  nm) junto à superfície do  $\text{SiO}_2$  (ver Fig. 2.12) [28].

As curvas de excitação da Fig. 3.4.b) mostram também que a frente de incorporação de  $^{18}\text{O}$  alcança a interface do dielétrico com o substrato de Si mesmo para os tempos mais curtos de RTA. Então, mesmo nessas condições, a oxidação do substrato de Si pode ter início. Após 120 s de RTA, a concentração de  $^{18}\text{O}$  incorporado no interior do dielétrico não se altera sensivelmente e, conseqüentemente, a oxidação do Si se torna mais evidente nas curvas de excitação. A partir da curva de excitação da amostra submetida à RTA por 480 s, pode-se estimar um crescimento de aproximadamente 5 nm de  $\text{SiO}_2$  na interface do dielétrico com o Si.

### 3.1.2 Difusão de oxigênio em $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ na presença de N

Como foi mostrado acima, a oxidação do substrato de Si em estruturas do tipo  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  pode acontecer mesmo durante RTA relativamente curtos. Essa oxidação é suficiente para aumentar a  $t_{\text{eq}}$  do capacitor MOS de maneira indesejada. Sabe-se que em estruturas do tipo  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$  a oxidação do substrato de Si durante RTA em  $\text{O}_2$  é significativamente mais lenta que em estruturas de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  similares [28]. A presença de nitrogênio nesses filmes diminui a difusividade das espécies oxidantes, reduzindo a oxidação do substrato de Si. Além disso, durante o RTA, parte do N no filme é trocado por O da fase gasosa. Em vista disso, e a fim de evitar a cristalização do dielétrico, foi proposto introduzir N em estruturas do tipo  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  [55].

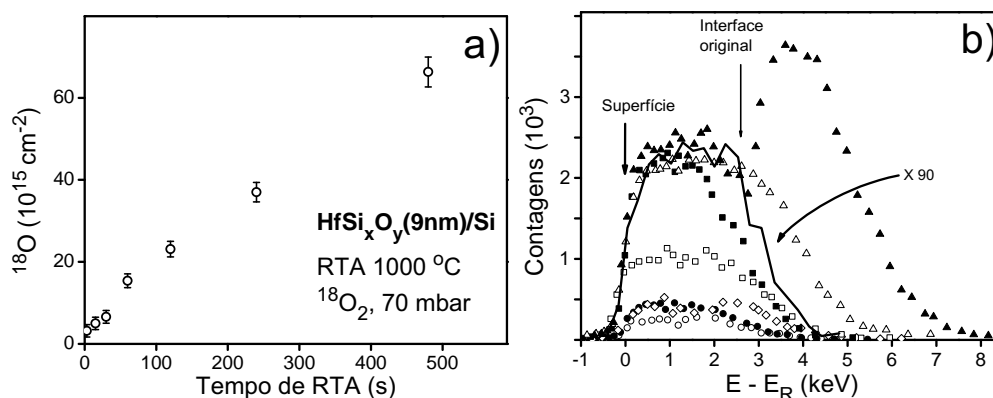


Figura 3.4: a) Quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado em filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  sobre Si durante RTA nas condições indicadas. As quantidades foram determinadas por NRA. b) Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância em  $E_R=151 \text{ keV}$  obtidas de filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  depositados sobre Si submetidos a RTA nas condições indicadas em a). Os tempos de RTA em segundos foram: 3 (círculo aberto), 15 (círculo fechado), 30 (losango aberto), 60 (quadrado aberto), 120 (quadrado fechado), 240 (triângulo aberto) e 480 (triângulo fechado). A linha contínua representa a curva de excitação obtida da amostra como depositada.

Nesta etapa do trabalho foi investigado o papel da presença de N na difusividade e incorporação de oxigênio em filmes de silicato de Hf sobre Si [74]. Para isso, filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  e  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  foram depositados por *sputtering* em colaboração com a Texas Instruments, como descrito na Seção 2.1.1. Em seguida os substratos foram clivados e as amostras foram submetidas ao RTA a 1000 °C em atmosfera de 7 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por tempos entre 3 e 480 s. A espessura dos filmes investigados nessa etapa foi significativamente maior que os da etapa anterior. Filmes mais espessos foram utilizados para evidenciar possíveis diferenças na incorporação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes com e sem nitrogênio.

A estequiometria média, dos filmes utilizados nessa etapa, calculada a partir das análises de RBS e NRA, foi de:  $\text{HfSi}_{1,4}\text{O}_{3,6}$  e  $\text{HfSi}_{1,4}\text{O}_{0,1}\text{N}_{2,6}$ . A espessura obtida por elipsometria (Texas Instruments) desses filmes foi de 48 e 55 nm, respectivamente. A Figura 3.5.a) mostra os espectros de RBS-canalizados obtidos dos filmes como depositados. As regiões correspondentes ao Hf, Si, O e N estão bem definidas e indicadas nesses espectros. A partir desses espectros foi possível confirmar a espessura dos filmes como depositados e estimar as quantidades dos diferentes elementos nessas amostras. Para verificar possíveis alterações nos perfis de Hf durante RTA, foram determinados os espectros de RBS em geometria rasante da amostra como depositada e da amostra submetida ao RTA mais longo. Os espectros obtidos estão mostrados na Fig. 3.5.b). Esses espectros mostram que

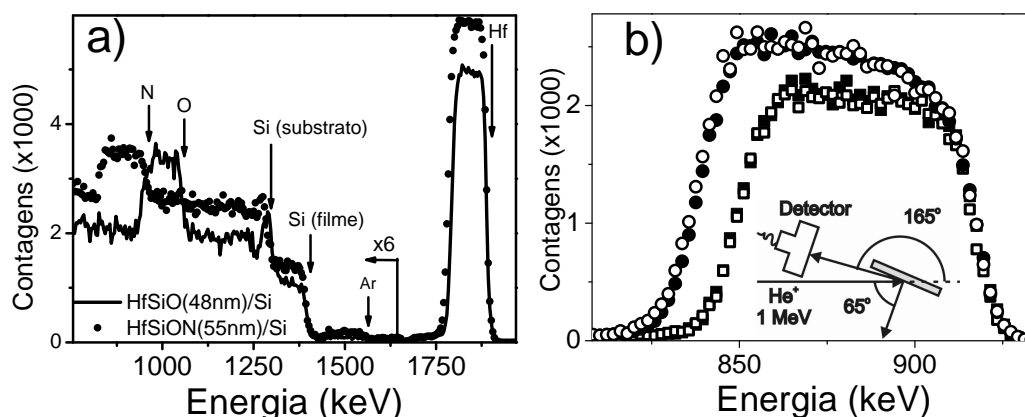


Figura 3.5: *a)* Espectros de RBS-canalizado das amostras indicadas. Os espectros foram obtidos com o mesmo arranjo experimental que a Fig. 3.2, mas nesse caso o feixe de  $\text{He}^+$  utilizado tinha 2 MeV. *b)* Região do Hf dos espectros de RBS obtidos com o arranjo experimental indicado. Os espectros correspondem às estruturas de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$  (quadrados) e  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$  (círculos) antes (símbolos cheios) e depois (símbolos vazios) do RTA por 480 s.

mesmo durante esse tratamento não há significativa alteração nos perfis de Hf no interior do filme.

A Figura 3.6 compara as curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtida das amostras com e sem nitrogênio após RTA em  $^{18}\text{O}_2$ . A incorporação de  $^{18}\text{O}$  nas amostras sem nitrogênio (Fig. 3.6.a) acontece ao longo de todo filme, mesmo para o tempo mais curto de RTA (15 s). Com o aumento do tempo de RTA a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado no interior do dielétrico aumenta, juntamente com a quantidade incorporada junto da interface com o substrato de Si. Esse comportamento é qualitativamente o mesmo que o observado na Seção anterior, e evidencia a dificuldade em controlar a incorporação de oxigênio junto da interface com o Si, mesmo para tempos relativamente curtos de RTA. Por outro lado, as curvas de excitação obtidas das amostras de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  sobre Si mostram que, nesses filmes, a incorporação de oxigênio acontece preferencialmente na região próxima a superfície. Nesse caso, com o aumento do tempo do RTA, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  avança para o interior do filme, alcançando a interface apenas para o tempo mais longo de tratamento. Isso mostra que a presença de N em filmes de silicato de Hf diminui a difusividade das espécies oxidantes, possibilitando controlar o crescimento de uma camada interfacial devido à oxidação do substrato de Si durante o processamento térmico desses dielétricos sobre Si. O detalhe no canto superior direito da Fig. 3.6.b) compara a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado durante o RTA e a quantidade de N restante no filme. Essa comparação indica que o principal mecanismo de incorporação de oxigênio da fase gasosa em filmes

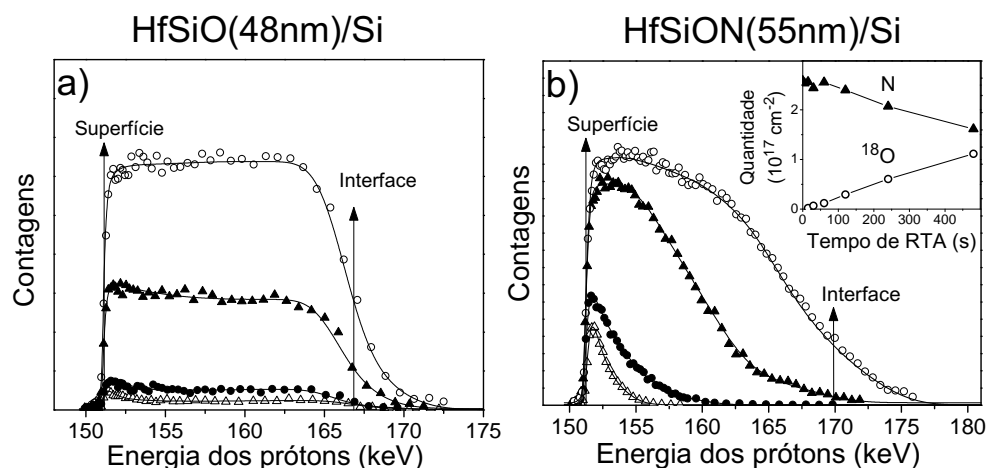


Figura 3.6: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância em 151 keV de filmes de a)  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  e b)  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  sobre Si submetidos a RTA em 10 mbar de  $\text{O}_2$  enriquecido no isótopo  $^{18}\text{O}$ . Os tempos de RTA em segundos foram: 30 (triângulo vazio), 60 (círculo cheio), 240 (triângulo cheio) e 480 (círculo vazio). O canto superior direito de b) mostra as quantidades de N e de  $^{18}\text{O}$  incorporado em função do tempo de RTA. Essas quantidades foram obtidas por NRA.

de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$  durante RTA é através da troca com N presente no filme [74].

### 3.1.3 Conclusões parciais

Nesta etapa da tese foi investigado o transporte atômico em filmes de silicato de Hf sobre Si, tendo em vista a formação de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica durante a exposição destas estruturas ao RTA na presença de  $\text{O}_2$ . Durante esses tratamentos térmicos a incorporação de oxigênio acontece através de dois mecanismos principais, um deles é a troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  presente no filme e  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa, e através da oxidação do substrato de Si. A difusividade de oxigênio em filmes de silicato de Hf sobre Si, na temperatura típica de ativação de dopantes, é suficientemente alta para que oxigênio alcance a interface com o substrato de Si mesmo durante RTA curtos. A cristalização do silicato de Hf pode criar caminhos para a difusão de oxigênio através dos contornos dos grãos cristalinos, aumentando a difusividade das espécies oxidantes e dificultando o controle da oxidação do substrato de Si e criando inhomogeneidades no dielétrico.

A introdução de nitrogênio no silicato de Hf diminui a difusividade de oxigênio, limitando sua incorporação durante RTA, além de aumentar a temperatura de cristalização, conforme [55]. Por esses motivos a incorporação de oxigênio em filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$  durante RTA limita-se a região próxima à superfície,

avançando para o interior do dielétrico com o aumento do tempo de tratamento térmico. Durante o RTA, parte do N do filme é perdida através da troca com oxigênio da fase gasosa. Com a introdução de N no silicato de Hf é possível controlar o crescimento da camada interfacial de baixa constante dielétrica durante processos térmicos em atmosfera contendo O<sub>2</sub> da fabricação de dispositivos MOSFET [111,112]. Foi observado também que, o silicato de Hf não apresenta instabilidades como a migração de metal (Hf) em direção ao substrato e de Si para o interior do dielétrico, diferentemente do que ocorre em outros dielétricos *high-κ* sobre Si, como veremos a seguir.

## 3.2 Filmes de aluminato de La sobre Si

A possibilidade de utilizar aluminato de lantânio  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  como dielétrico de porta vem sendo investigada nos últimos anos, pois esse material possui algumas características de interesse tecnológico como dielétrico de porta. Por exemplo, a energia livre de formação dele indica que a interface de aluminato de lantânio/Si é termodinamicamente estável [31]. Além disso, existe uma fase com estequiometria  $\text{LaAlO}_3$  na forma de perovskita que tem constante dielétrica ( $\kappa \simeq 25$ ) muito próxima a do óxido de lantânio puro [5,10]. A pequena diferença de 1,6% entre o parâmetro de rede do  $\text{LaAlO}_3(001)$  e do  $\text{Si}(100)$  estimulou a investigação teórica [113] e experimental [114] da viabilidade de utilizar  $\text{LaAlO}_3$  monocristalino sobre  $\text{Si}(100)$  como dielétrico de porta. Porém, além das dificuldades técnicas em se depositar epitaxialmente filmes em escala industrial, estudos teóricos mostram que mesmo no caso ideal é necessário passivar eletricamente a interface  $\text{LaAlO}_3/\text{Si}$ , dificultando ainda mais sua utilização na tecnologia CMOS avançada [113]. Por isso, atualmente muita atenção tem sido dada à investigação de filmes amorfos de aluminato de La sobre Si. A seguir são apresentadas as investigações a respeito do transporte atômico em filmes de aluminato de lantânio sobre Si realizadas nesta tese.

### 3.2.1 Transporte atômico em $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ em temperatura moderada

O primeiro trabalho desta tese envolvendo estruturas do tipo  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  [115] investigou o transporte atômico durante tratamentos térmicos a temperaturas moderadas ( $\leq 600^\circ\text{C}$ ) e o efeito desses tratamentos nas propriedades elétricas de capacitores MOS do tipo  $\text{RuO}_2/\text{LaAl}_x\text{O}_y/p\text{-Si}$ . Como discutido na Seção 1.2,

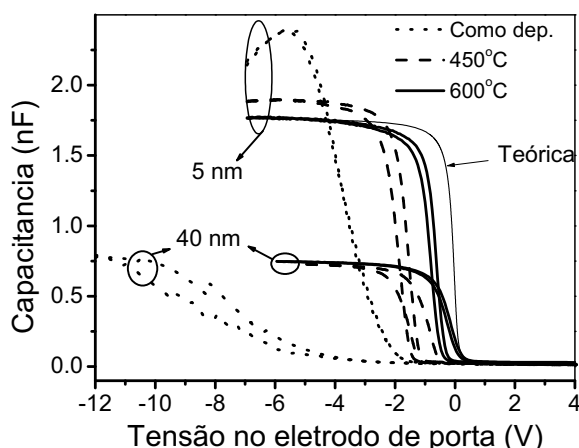


Figura 3.7: Curvas  $C \times V$  de capacitores MOS do tipo  $\text{RuO}_2/\text{LaAlO}_3/p\text{-Si}$  com dielétricos de 5 e 40 nm de espessura. Alguns dos filmes de  $\text{LaAlO}_3/\text{Si}$  foram submetidos a tratamento térmico em  $\text{O}_2$  nas temperaturas indicadas.

geralmente esse tipo de processamento térmico, que é realizado após a deposição do dielétrico *high- $\kappa$* , melhora as características elétricas dos capacitores MOS. Para investigar esse efeito, filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  foram depositados sobre Si, conforme descrito na Seção 2.1.1. Em alguns desses filmes foram depositados eletrodos de  $\text{RuO}_2$ , formando capacitores MOS. Após a deposição das estruturas, algumas amostras foram submetidas a tratamento térmico em fornos do tipo Joule durante 30 min em atmosfera de 200 mbar de  $\text{O}_2$  enriquecido 97% no isótopo  $^{18}\text{O}$ . Duas temperaturas de tratamento foram utilizadas, 450 e 600 °C.

A Figura 3.7 mostra as características  $C \times V$  obtidas a 1 MHz de capacitores MOS com dielétricos de espessura iguais à 5 e 40 nm, como depositados e após os tratamentos térmicos acima. A curva teórica mostrada foi calculada utilizando 5,0 eV como função trabalho do  $\text{RuO}_2$  [63]. As características  $C \times V$  das amostras como depositadas apresentam elevado deslocamento para valores negativos de tensão, quando comparadas com a curva teórica. Além disso, essas características apresentam valores de histerese muito acima do aceitável para dielétricos de porta ( $\lesssim 100$  mV).

O deslocamento em tensão dessas características  $C \times V$  revela a presença de uma apreciável densidade de carga positiva no interior do óxido, da ordem de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  nas amostras como depositadas. Por outro lado, a histerese nessas curvas mostra que parte dessas cargas são móveis, e que a maioria são armadilhas elétricas [4]. Cargas móveis se caracterizam por impurezas presentes nos filmes que se deslocam ao longo do dielétrico devido ao campo elétrico aplicado. As armadilhas elétricas, por outro lado, estão associadas a defeitos no interior do dielétrico que criam estados eletrônicos no interior da banda proibida. Esses es-

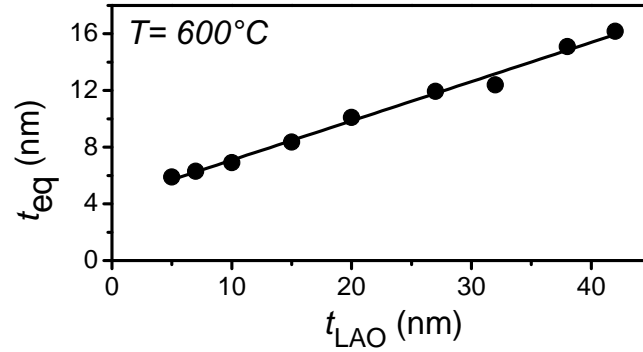


Figura 3.8: Espessura equivalente ao  $\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{eq}}$ ) em função da espessura do  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  ( $t_{\text{LAO}}$ ) em capacitores MOS após tratamento térmico em  $\text{O}_2$  a  $600^\circ\text{C}$ .

tados, e principalmente os que estão fisicamente próximos da interface com o substrato de Si, podem mudar de carga durante a obtenção das curvas  $C \times V$ . A Fig. 3.7 mostra que os tratamentos térmicos reduzem tanto o deslocamento em tensão como a histerese nas características  $C \times V$  desses capacitores. A grande redução do deslocamento e da histerese das características  $C \times V$ , e o tipo de carga presente nos filmes (positiva) indicam que grande parte das cargas e defeitos no interior do dielétrico eram associados a deficiências em oxigênio na rede do  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  [29]. Além disso, quando se compara as curvas antes e depois dos tratamentos térmicos, observa-se a redução na capacitância na região de acumulação da curva  $C \times V$ , em especial para curva do capacitor com 5 nm de espessura, o que indica o crescimento de uma camada interfacial durante o tratamento térmico.

A Figura 3.8 mostra a espessura equivalente ( $t_{\text{eq}}$ ) em função da espessura do filme de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  ( $t_{\text{LAO}}$ ), para capacitores MOS após tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$ . A partir da declividade do ajuste linear dos dados da Fig. 3.8 é possível calcular a constante dielétrica dos filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  depositados excluindo os efeitos da camada interfacial de baixa constante dielétrica. A constante dielétrica obtida desse ajuste é 14, que é significativamente menor que a constante dielétrica do  $\text{LaAlO}_3$  na fase perovskita. A relativa baixa constante dielétrica nesse caso pode ser atribuída em parte a menor densidade do  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  depositado ( $5,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) em comparação com a densidade da fase cristalina ( $6,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Mesmo que a polarizabilidade molar ( $\alpha$ ) das duas fases fosse a mesma, considerando a relação de Clausius Mossotti,

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{V_{\text{mol}}},$$

entre a constante dielétrica ( $\kappa$ ) e o volume molar ( $V_{\text{mol}}$ ), uma pequena redução da densidade do dielétrico pode ter como consequência uma grande diferença na



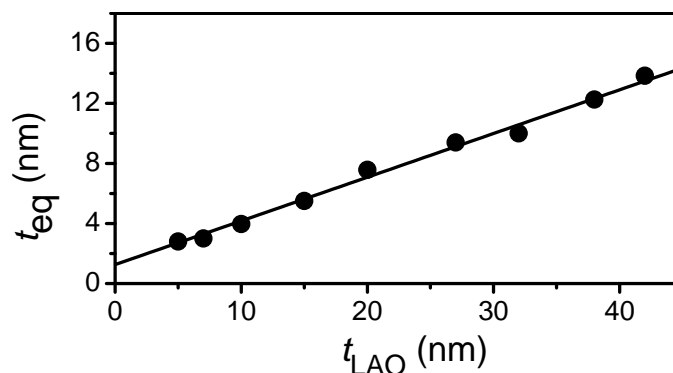


Figura 3.9: Espessura equivalente ao  $\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{eq}}$ ) em função da espessura do  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  ( $t_{\text{LAO}}$ ) em capacitores MOS após tratamento térmico em  $\text{O}_2$  a  $600^\circ\text{C}$ . Os valores de capacitância em acumulação utilizados para calcular a  $t_{\text{eq}}$  foram ajustados conforme [116].

constante dielétrica.

O valor de 4 nm da espessura da camada interfacial, obtido extrapolando o ajuste linear da Fig. 3.8 para  $t_{\text{LAO}} = 0$ , possivelmente é exagerado. Nos capacitores MOS mais espessos, a espessura da camada interfacial deve ser menor devido a uma menor oxidação do substrato de Si durante o tratamento térmico. Além disso, outra razão para o elevado valor obtido para espessura dessa camada é que a capacitância medida a 1 MHz de capacitores MOS é geralmente subestimada devido a dispersão em frequência das características  $C \times V$  [116, 117]. Esse efeito é causado pela presença de camadas dielétricas nas interfaces do *high- $\kappa$ /Si* e *dielétrico/high- $\kappa$ /* que apresentam fuga de tensão e acabam reduzindo a capacitância aparente da estrutura MOS. A Figura 3.9 mostra os valores de  $t_{\text{eq}}$  obtidos ajustando a capacitância em acumulação dos capacitores investigados, levando-se em conta o efeito de dispersão em frequência. A constante dielétrica obtida com este ajuste é essencialmente a mesma obtida sem ele. Por outro lado, a espessura da camada interfacial estimada a partir deste ajuste é pouco maior que 1 nm, valor condizente com as outras técnicas de caracterização utilizadas.

As quantidades de La,  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  em filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  com  $\sim 13$  nm de espessura, antes e depois dos tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$ , foram determinadas por RBS-canalizado. Nesse experimento, o feixe de  $\text{He}^+$  com 1 MeV de energia foi alinhado na direção  $\langle 100 \rangle$  do substrato de Si. As quantidades de Al foram determinadas independentemente por NRP pois, o sinal do Al e do Si próximo da interface  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  se sobrepõem nos espectros de RBS. As quantidades obtidas dessas análises estão na Tabela 3.1. Nenhuma mudança significativa é observada nas quantidades de La e de Al após os tratamentos térmicos. Por outro lado, a quantidade de  $^{16}\text{O}$  diminui nos filmes, em contrapartida da incorporação de  $^{18}\text{O}$

Tabela 3.1: Quantidades de La, Al,  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  obtidas por RBS e NRP em filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e após tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  por 30 min nas temperaturas indicadas. A incerteza experimental estimada é de 3% para La, 10% para Al, e 5% para  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

Amostra	Quantidade ( $10^{15} \text{ cm}^2$ )				
	La	Al	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$
Como dep.	24,1	24	74	-	74
450 °C	24,9	23	43	30	73
600 °C	24,4	26	29	57	86

da fase gasosa durante os tratamentos. No caso do tratamento térmico a 450 °C, a troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  foi responsável possivelmente por praticamente toda a incorporação de  $^{18}\text{O}$  [14]. Enquanto isso, o aumento da quantidade total de oxigênio após o tratamento térmico a 600 °C indica que parte deve ter sido incorporada oxidando o substrato de Si como indicava as características  $C \times V$ .

A incorporação de oxigênio e o crescimento de uma camada interfacial foi investigada ainda por NRP usando a ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . A Figura 3.10 mostra as curvas de excitação dessa reação nuclear obtidas das mesmas amostras da Tab. 3.1. Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  correspondentes também estão mostrados. Comparando os perfis de incorporação de  $^{18}\text{O}$  com o perfil de  $^{18}\text{O}$  na amostra como depositada (0,2% do O natural), observa-se que,  $^{18}\text{O}$  é incorporado principalmente na região próxima da superfície e no interior do dielétrico em troca com  $^{16}\text{O}$  previamente no filme durante o tratamento a temperatura mais baixa. No caso do tratamento térmico a 600 °C, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  acontece ao longo de todo dielétrico trocando com  $^{16}\text{O}$ , mas há também uma acumulação na região da interface que avançou para o interior do substrato de Si. Nesse caso, parte do  $^{18}\text{O}$  incorporado foi responsável pelo crescimento de uma camada interfacial. A maior incorporação de oxigênio na região junto da interface durante o tratamento térmico a 600 °C deve reduzir a densidade de armadilhas eletrônicas nessa região crítica, diminuindo a histerese e o deslocamento das características  $C \times V$  em comparação com as características da amostra tratada a 450 °C (Fig. 3.7). Além disso, isso explica a redução mais acentuada do valor da capacitância em acumulação após o tratamento térmico a 600 °C do que a 450 °C.

Tendo em vista o crescimento dessa camada interfacial, foram verificadas possíveis alterações nos perfis de La e de Al, que pudessem ter ocorrido durante os tratamentos térmicos. A Figura 3.11.a) mostra a região do La dos espectros de

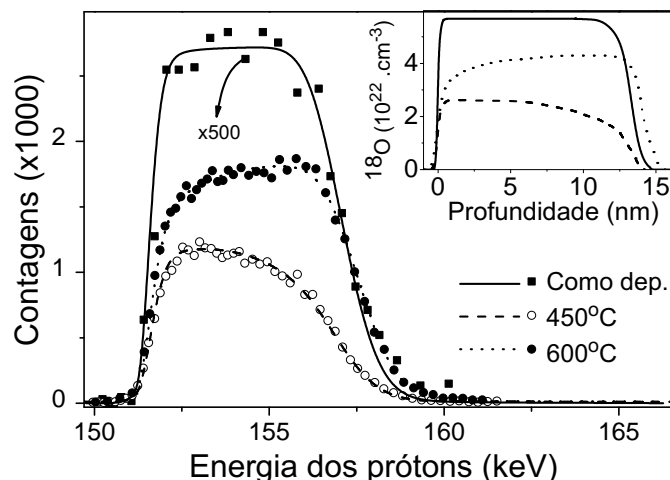


Figura 3.10: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  das amostras de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  submetidas a tratamento térmico a 450 e 600 °C em  $^{18}\text{O}_2$ . A normal das amostras estava inclinada 60° em relação ao eixo de incidência do feixe. A curva experimental da amostra como depositada foi multiplicada por 500. O detalhe mostra os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  obtidos a partir da simulação das curvas de excitação.

RBS, que permitiram acessar os perfis de La nas amostras. Dentro dos limites de incerteza experimental, o perfil de La permaneceu inalterado durante os tratamentos térmicos. Também não foi possível observar nenhum efeito nos perfis de Al obtidos da simulação das curvas de excitação da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno da ressonância em 414 keV, como mostra a Figura 3.11.b).

A determinação dos espectros de XPS das amostras da Tab. 3.1 permitiu verificar o ambiente químico do La e do Al nessas amostras. A posição em energia do sinal do C 1s foi utilizada como referência para a energia de ligação, como descrito na Seção 2.2.2. O sinal do O 1s medido por XPS corresponde a oxigênio na forma de hidrocarbonetos no porta amostra e na superfície das amostras, e se confunde com o sinal do O 1s da amostra, dificultando a análise desse elemento por XPS. Por isso o sinal do O 1s não foi analisado aqui. A ausência de sinal correspondente ao Si 2p nos espectros (não mostrado aqui) revela que a espessura dos filmes era relativamente espessa, não permitindo que a região da interface do dielétrico com o substrato de Si fosse analisada. As regiões correspondentes ao Al 2p e La 3d<sub>5/2</sub> dos espectros de XPS estão mostrados na Figura 3.12. A componente do Al 2p nas amostras tratadas termicamente está deslocada, em relação ao sinal da amostra como depositada, na direção do ambiente químico de LaAlO<sub>3</sub>. A pequena diferença na energia de ligação (< 0,2 eV) entre a componente do Al 2p na amostra tratada a 450 e 600 ° pode ser atribuída à pequenas diferenças no

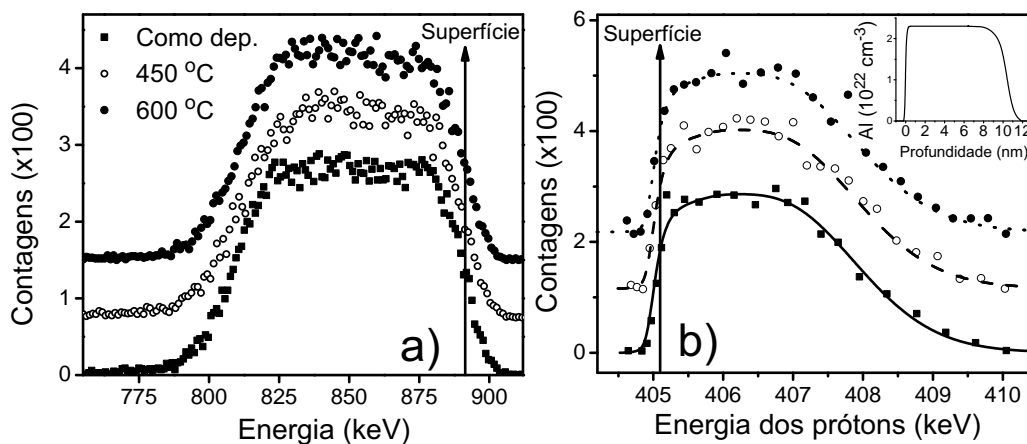


Figura 3.11: *a*) Região do La dos espectros de RBS de filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e depois de tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$  nas temperaturas indicadas. A geometria de análise é a mesma que a indicada na Fig. 3.5. *b*) Curvas de excitação da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno da ressonância em 404,9 keV obtida das mesmas amostras que em *a*). O detalhe mostra o perfil de Al obtido da simulação das curvas de excitação.

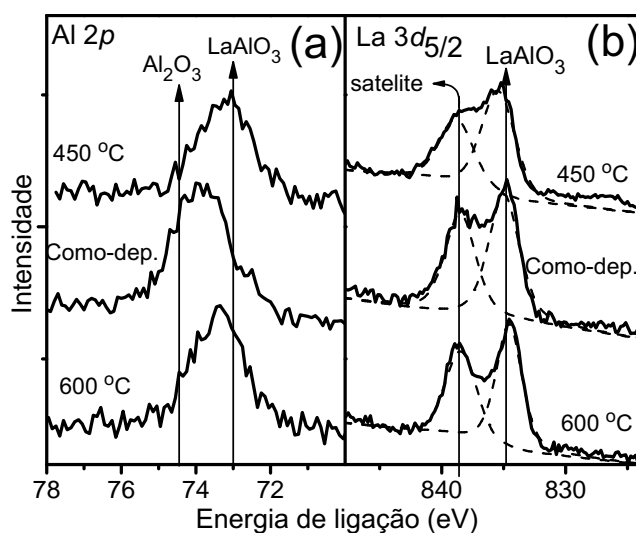


Figura 3.12: Região do *a*)  $\text{Al } 2p$  e *b*)  $\text{La } 3d_{5/2}$  dos espectros de XPS de amostras de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e depois de tratamentos térmicos em  $^{18}\text{O}_2$  nas temperaturas indicadas. Em *a*), as posições em energia de ligação correspondentes a Al no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e no  $\text{LaAlO}_3$  estão indicadas. Em *b*) a energia de ligação da componente do  $\text{La } 3d_{5/2}$  no  $\text{LaAlO}_3$  está indicada. O pico satélite do  $\text{La } 3d_{5/2}$  também está indicada. Os espectros foram obtidos com um ângulo de detecção igual a  $30^\circ$ .

carramento das amostras. O sinal do  $\text{La } 3d_{5/2}$  apresenta duas componentes, a com menor energia de ligação corresponde ao sinal de fotoemissão direta, ou seja, é um processo do tipo "um elétron" [118]. A outra componente é um satélite que é formado pelos processos de fotoemissão envolvendo mais de um elétron. Nesse caso, a blindagem do caroço  $\text{La } 3d^9$  formado acontece junto com a fotoemissão. Geralmente, quando se está interessado apenas no estado químico do elemento investigado, apenas a energia de ligação do sinal de fotoemissão direta é levada em conta. O tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  reduziu a largura a meia altura ( $\Gamma$ ) de ambas as componentes do  $\text{La } 3d_{5/2}$  de 3,5 para 2,9 eV, enquanto que o tratamento a  $600^\circ\text{C}$  térmico reduziu para aproximadamente 2,7 eV. Além da possível redução no carregamento elétrico do filme durante a medida, essa redução sugere que o número de configurações do La presente no filme foi reduzido durante o RTA. Possivelmente, durante os tratamentos térmicos as possíveis vacâncias de oxigênio (responsáveis pela densidade de carga positiva nas características  $C \times V$ ) foram eliminadas tornando o ambiente químico do La no filme mais próximo ao do  $\text{LaAlO}_3$ , de acordo também com o deslocamento do sinal do  $\text{Al } 2p$ .

### 3.2.2 Transporte atômico em $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ em alta temperatura

Alguns trabalhos divulgados na literatura mostraram que é possível depositar sobre Si filmes amorfos de  $\text{LaAlO}_3$  sem a presença de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica [119]. Esse resultado é expressivo, pois como já foi discutido na Introdução, muitas vezes a deposição de dielétricos *high- $\kappa$*  é acompanhada do crescimento de uma camada interfacial. Entretanto, mesmo com esse resultado promissor, é necessário verificar o comportamento dessa interface após os tratamentos térmicos característicos do processo de fabricação de dispositivos MOSFET. Como foi visto na Seção anterior, tratamentos térmicos na presença de  $\text{O}_2$  em temperatura moderada podem causar o crescimento de uma camada interfacial, possivelmente do tipo  $\text{SiO}_x$ . Por isso é importante investigar o transporte atômico que deve ocorrer através da interface  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  em temperaturas mais elevadas, como por exemplo, durante tratamentos térmicos típicos da ativação de dopantes. Esta investigação [120] foi realizada depositando filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  sobre Si por *sputtering*, com descrito na Seção 2.1.1. Em seguida alguns desses filmes foram expostos a RTA a  $800^\circ\text{C}$ , e outros a  $1000^\circ\text{C}$  em vácuo ( $< 10^{-7}$  mbar), ou então, em 10 mbar de  $\text{O}_2$  enriquecido 97% no isótopo  $^{18}\text{O}$ . Os tempos de tratamento térmico foram de: 60 s a  $800^\circ\text{C}$  e 20 s a  $1000^\circ\text{C}$ .

Como na investigação anterior, as quantidades de La e O nos filmes foram

Tabela 3.2: Quantidades totais normalizadas de La, Al,  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  obtidas por RBS e NRP em filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e após RTA na temperatura e atmosfera indicada. As incertezas experimentais estimadas são de 3% para La, 10% para Al, e 5% para  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

Amostra	Quantidade ( $10^{15} \text{ cm}^2$ )				
	La	Al	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$
Como dep.	12,9	18	46	-	46
800 °C vácuo	12,3	16	42	-	42
$^{18}\text{O}_2$	12,9	21	44	12	56
1000 °C vácuo	10,6	14	42	-	42
$^{18}\text{O}_2$	12,6	16	49	70	119

determinadas por RBS-canalizado, enquanto que as quantidades de Al foram determinadas por NRP. A Tabela 3.2 mostra as quantidades obtidas para amostras de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  com aproximadamente 10 nm de espessura, antes e depois dos tratamentos térmicos. Dentro dos limites de incerteza experimental, indicados nessa Tabela, as quantidades de La, Al e  $^{16}\text{O}$  permaneceram as mesmas após os RTA a 800 °C. No RTA em  $^{18}\text{O}_2$  nessa temperatura houve incorporação de  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa. Não é possível descartar a hipótese que parte do  $^{18}\text{O}$  tenha sido incorporado através da troca isotópica com  $^{16}\text{O}$ , mesmo que a quantidade de  $^{16}\text{O}$  tenha permanecido dentro do limite de incerteza experimental.

A Tabela 3.2 também mostra que houve mudanças significativas nas quantidades de La, Al e O após os RTA a 1000 °C. As quantidades de La e de Al na amostra exposta a RTA em vácuo nessa temperatura são significativamente menores que na amostra como depositada, enquanto que a quantidade de oxigênio permaneceu praticamente inalterada. Quando esse tratamento térmico é realizado na presença de  $^{18}\text{O}_2$  não se observa perda significativa de metal (La + Al), mas um aumento expressivo da quantidade total de oxigênio no filme. A migração de La e Al para o interior do substrato de Si foi observada por SIMS (secondary ion mass spectrometry) em estruturas do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  submetidas a RTA em condições similares [121]. Apesar de não ser possível excluir esse efeito aqui, ele não poderia explicar toda a perda de metal observada. Espécies contendo La, e outras contendo Al, devem ter evaporado durante o RTA a 1000 °C em vácuo. Essa evaporação pode acontecer através de espécies sub-oxidadas, como o  $\text{Al}_2\text{O}$  [122], ou então hidratadas com grupos OH incorporados durante a exposição das amostras ao ar [119].

As curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  e os correspondentes

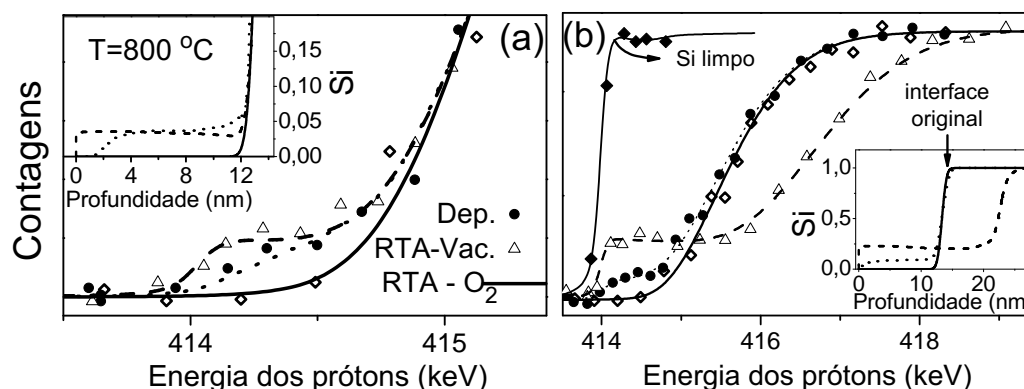


Figura 3.13: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$  em torno da ressonância em 414 keV obtida de filmes de aluminato de La sobre Si antes e depois de RTA nas atmosferas indicadas. A temperatura do RTA foi a) 800 e b) 1000 °C. A curva de excitação de um pedaço de Si limpo também está mostrada em b) para indicar a posição em energia dos prótons correspondente à Si na superfície. Os detalhes mostram os perfis de Si correspondentes. Os perfis de Si foram normalizados em relação a concentração de Si no substrato.

perfis de concentração de Si obtidos da simulação dessas curvas estão mostrados na Figura 3.13. Como esperado, não há evidência da presença de Si no interior do filme como depositado. Além disso, dentro do limite de sensibilidade desta técnica ( $\sim 1$  nm para essa profundidade), a interface  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  é abrupta. A presença de Si no interior dos filmes submetidos a RTA a 800 °C motra que esse tratamento térmico promove a migração de Si do substrato para o interior do aluminato. A migração de Si cresce sensivelmente com o aumento da temperatura, como fica evidente comparando os perfis de concentração de Si nas amostras expostas a RTA nas duas temperaturas investigadas. Pode-se estimar que a quantidade de Si no interior do dielétrico após o RTA a 1000 °C em vácuo seja da ordem de  $\sim 9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , e possivelmente 3 vezes esse valor no caso do tratamento em  $^{18}\text{O}_2$ . Nessa amostra, a presença de Si no interior do filme deve-se tanto a migração de Si do substrato para o interior do dielétrico, quanto ao crescimento de uma espessa camada interfacial e a reação dessa camada com o  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$ , como veremos a seguir. Isso explica o excesso de oxigênio aparente quando se considera apenas os dados da Tabela 3.2.

O crescimento dessa espessa camada interfacial durante o RTA a 1000 °C em  $^{18}\text{O}_2$ , é evidente também nas curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtida da amostra como depositada e das amostras submetidas a RTA em  $^{18}\text{O}_2$ . Essas curvas estão mostradas na Figura 3.14. No RTA a 800 °C, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  foi uniforme no interior do dielétrico. A 1000 °C, a incorporação no interior do dielétrico foi significativamente maior, e além disso, avançou através da interface

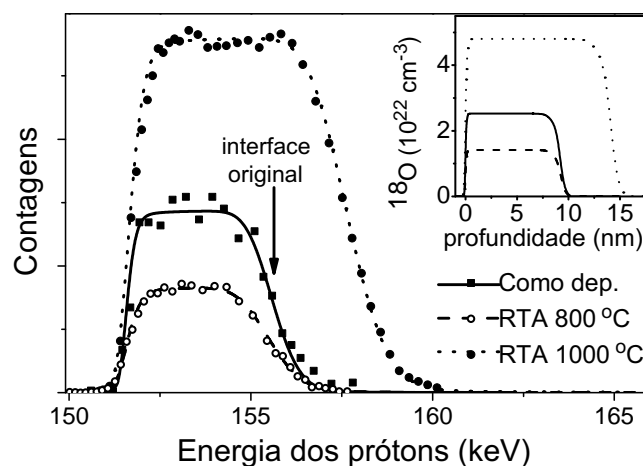


Figura 3.14: Curvas de excitação da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância em 151 keV obtida de filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e depois de RTA nas atmosferas indicadas. A curva de excitação da amostra como depositada foi multiplicada por 250. O detalhe mostra os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  correspondentes.

original do filme com o substrato de Si na direção do substrato. O perfil de  $^{18}\text{O}$  indica que a nova interface formada com o substrato de Si é aproximadamente abrupta, de acordo com o que indica o perfil de Si desta amostra (Fig. 3.13).

A composição dessa camada interfacial foi investigada também determinando os perfis de Al por NRP, e os perfis de La por RBS em geometria rasante, antes e depois de expor as amostras ao RTA a 1000 °C. Os resultados obtidos estão na parte a) e b) da Figura 3.15, respectivamente. Pode-se notar a partir dos perfis de Al que, o RTA em vácuo levou a redução na concentração de Al no interior do dielétrico, mas sem alterar significativamente a espessura da distribuição de Al. No caso do RTA em  $^{18}\text{O}_2$ , a presença de oxigênio causou a redistribuição do Al no interior do dielétrico, ou seja, parte do Al migrou para a camada interfacial que cresceu durante esse RTA. A região do La dos espectros de RBS mostra que houve perda de La ao longo do filme durante o RTA em vácuo. Esses espectros mostram também a migração parcial de La para a camada interfacial formada durante o RTA em  $^{18}\text{O}_2$ .

Os perfis de  $^{18}\text{O}$  e de Si mostram que, durante o RTA em  $^{18}\text{O}$  a 1000 °C, o substrato de Si foi oxidado pelo oxigênio da fase gasosa. Além disso, durante esse tratamento térmico houve migração de La e Al para a nova camada interfacial. A formação de silicato de lantânio em estruturas do tipo  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  durante tratamento térmico na presença de  $\text{O}_2$  foi observada anteriormente [37]. A formação desse silicato foi relacionada com a reação do  $\text{La}_2\text{O}_3$  com a camada de  $\text{SiO}_2$  que é continuamente crescida durante o tratamento térmico na presença



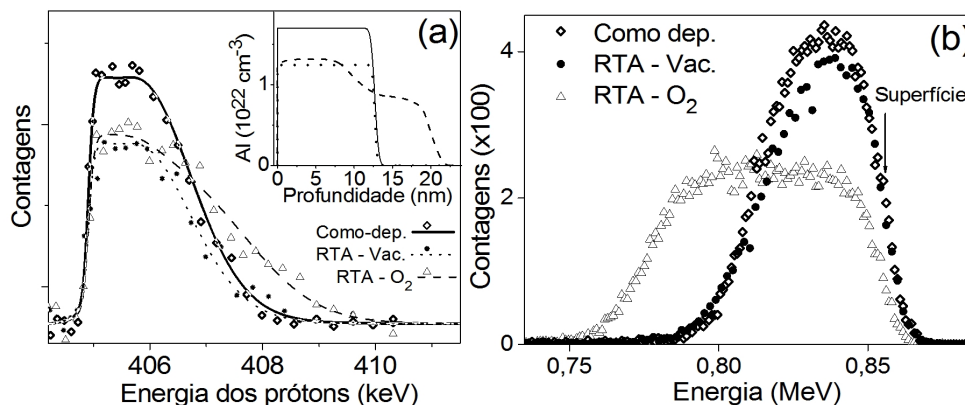


Figura 3.15: *a*) Curvas de excitação da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em torno da ressonância em 404,9 keV obtida de filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e depois de RTA nas atmosferas indicadas. *b*) Região do La dos espectros de RBS em geometria razante da mesmas amostras que em *a*). A geometria de análise está indicada na Fig. 3.5.

de  $\text{O}_2$ . Como vimos nesta etapa do trabalho, oxigênio da fase gasosa alcançou a interface com o substrato de Si durante o RTA, permitindo o crescimento de  $\text{SiO}_2$  nessa interface. Possivelmente, durante RTA em  $^{18}\text{O}_2$  a formação do silicato de lantânio-alumínio aconteceu através de uma reação similar ao do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Por outro lado, durante o RTA em vácuo a migração de Si para o interior do filme para a formação do silicato, ocorreu através da perda de La e Al.

Para verificar se durante os diferentes RTA foi formado um silicato de lantânio-alumínio, ou apenas a formação de ilhas de Si no interior dos filmes, ou então de buracos nos filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  [123], os efeitos dos RTA a 1000 °C foram investigados também por XPS. A formação de ilhas ou buracos poderia ser confundida com a formação de um silicato, se apenas os perfis de concentração obtidos das técnicas de feixe íons acima fossem levados em conta. A Figura 3.16 mostra as regiões do Si 2*s*, Al 2*p* e La 3*d*<sub>5/2</sub> dos espectros de XPS obtidos nas mesmas condições experimentais apresentadas na Seção anterior. Foi escolhido analisar a região do Si 2*s* ao invés a região do Si 2*p*, que geralmente é utilizada, pois a região do Si 2*p* se sobrepõe ao do La 4*f*, dificultando a análise. Como mostra a Fig. 3.16.a), o espectro de XPS da amostra como depositada não apresenta nenhuma componente correspondente ao Si 2*p*, como esperado para um filme de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  com aproximadamente 10 nm de espessura sobre Si. Após RTA em  $^{18}\text{O}_2$  e em vácuo, o sinal correspondente ao Si 2*p* é evidente. Nos dois casos a energia de ligação desse sinal corresponde a Si oxidado [119], ou seja, não houve formação de silicetos

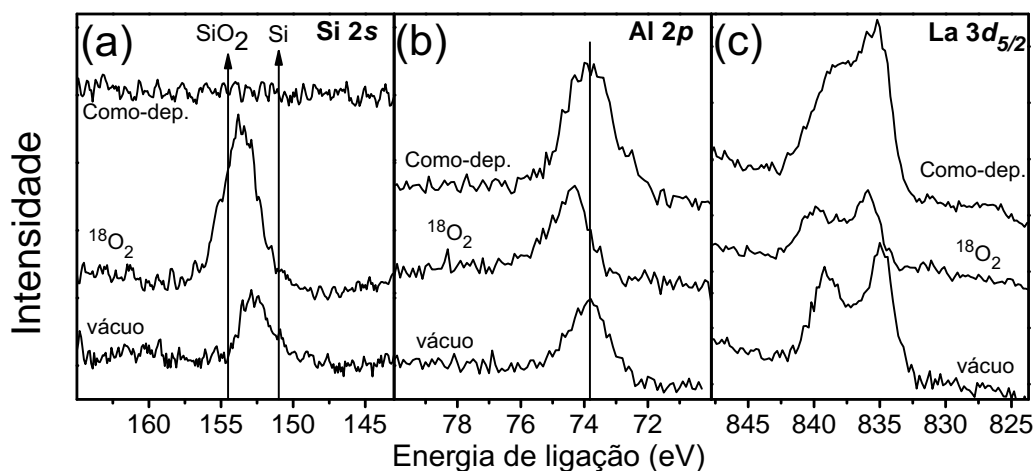


Figura 3.16: Região do a)  $\text{Si } 2s$ , b)  $\text{Al } 2p$  e c)  $\text{La } 3d_{5/2}$  dos espectros de XPS de amostras de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  antes e depois RTA nas atmosferas indicadas. Em a), as posições em energia de ligação correspondentes a Si no  $\text{SiO}_2$  e no substrato de Si estão indicadas. Em b), a energia de ligação da componente do  $\text{Al } 2p$  na amostra como depositada está indicada. Os espectros foram obtidos com um ângulo de detecção igual a  $30^\circ$ .

durante os RTA, e o sinal não é proveniente do substrato de Si.

A energia de ligação da componente do  $\text{Al } 2p$  na amostra como depositada é de aproximadamente  $73,9\text{ eV}$ , correspondente ao aluminato de lantânio rico em Al, é um pouco maior que a energia dessa componente em  $\text{LaAlO}_3$  estequiométrico ( $73\text{ eV}$ ) [124]. Esse sinal desloca-se para energias de ligação mais altas durante o RTA em  $^{18}\text{O}_2$ , indicando um aumento no estado de oxidação do Al. Enquanto isso, nenhum deslocamento nessa componente é observada no caso do RTA em vácuo. Os efeitos dos tratamentos térmicos na componente do  $\text{La } 3d_{5/2}$  foram qualitativamente os mesmos que os efeitos na componente do  $\text{Al } 2p$ . Isto é, um pequeno deslocamento para maiores energias de ligação durante o RTA em  $^{18}\text{O}_2$ , enquanto que a energia de ligação dessa componente permaneceu praticamente inalterada após o RTA em vácuo. O aumento da intensidade do vale entre o sinal de fotoemissão direta e o pico satélite (ver Seção anterior) deve-se a um aumento na energia de relaxação do processo que gera o pico satélite. Essa componente corresponde a um processo de muitos elétrons, a relação da energia de ligação medida e o estado químico do elemento investigado é mais complexa que no caso da componente relativa ao processo de fotoemissão simples. De qualquer forma, os principais efeitos dos tratamentos térmicos nas regiões do  $\text{Al } 2p$  e do  $\text{La } 3d_{5/2}$  podem ser compreendidos da seguinte forma. Com a formação de um silicato de La e Al, que aconteceu através da migração de Si para o interior do dielétrico, e

da migração de La e de Al para a camada interfacial, as ligações no interior do dielétrico ganharam maior caráter covalente. É por isso que a energia de ligação das componentes do  $Al2p$  e do  $La3d_{5/2}$  se deslocaram para maiores energia de ligação [124,125]. No caso do RTA em vácuo, a migração de Si para o interior do dielétrico foi significativamente menor, e além disso, foi compensada pela perda de La e Al. Por isso, os deslocamentos em energia de ligação causados pela formação de um silicato devem ter permanecido abaixo do limite de sensibilidade experimental.

### 3.2.3 Conclusões parciais

Nesta etapa foi investigado o transporte atômico em filmes de  $LaAl_xO_y/Si$  durante tratamentos térmicos pós-deposição, e os efeitos desses tratamentos nas propriedades elétricas de capacitores MOS construídos com esses dielétricos. Tratamentos térmicos em temperaturas moderadas ( $\sim 600^\circ C$ ) em atmosfera de  $O_2$  reduzem o deslocamento e a histerese das características  $C \times V$  dos capacitores MOS investigados. Essas melhorias nas propriedades elétricas devem acontecer através da redução da densidade de defeitos eletricamente ativos no interior do dielétrico, em especial de vacâncias de oxigênio. O tratamento térmico a  $600^\circ C$  foi mais eficiente que o tratamento a  $450^\circ C$  na redução da histerese e deslocamento das características  $C \times V$ , possivelmente por que a  $600^\circ C$ , oxigênio da fase gasosa alcança a interface do filme com o substrato de Si e é incorporado nessa região. Apesar dessas vantagens, a presença e incorporação de O da fase gasosa nessa região é responsável também pela formação de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica. Então, é fundamental que se controle tanto a pressão de oxigênio quanto a temperatura dos tratamentos térmicos pós-deposição, mesmo durante os tratamentos a temperaturas moderadas.

Também foi investigado o transporte atômico durante RTA a temperatura típica de ativação de dopantes. Durante tratamentos térmicos nessas temperaturas a migração de Si para o interior do dielétrico causa a formação de um silicato. Na presença de  $O_2$ , isso ocorre através da reação do substrato de Si com oxigênio da fase gasosa e a reação dessa camada com o aluminato de lantânio. No caso de um RTA em vácuo isso acontece com a perda de metal (La + Al) do filme e migração de Si para o interior do dielétrico.

Antes que o aluminato de lantânio amorfo possa ser efetivamente utilizado como dielétrico de porta, será necessário controlar o crescimento da camada interfacial de baixa constante dielétrica, e a migração de Si para o interior do dielétrico. Uma alternativa para evitar essas instabilidades é expor as estruturas de

$\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  a nitretação pós-deposição em  $\text{NH}_3$  a fim de reduzir a incorporação de oxigênio durante os processamentos térmicos subsequentes [120].

### 3.3 Filmes de aluminato de Hf sobre Si

Como discutido na Introdução, o aluminato de háfnio é um importante candidato a dielétrico de porta. A estabilidade desse material frente ao crescimento de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica, separação em fases e cristalização durante processamentos térmicos são os seus principais atrativos em relação aos outros candidatos a dielétrico de porta [15]. A seguir estão descritos as duas investigações realizadas a respeito de filmes de aluminato de Hf sobre Si nesta tese.

#### 3.3.1 Composição de filmes de $\text{HfAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ depositados por ALD

Nesta etapa foi investigada a composição de filmes de aluminato de Hf depositados sobre Si por ALD e as alterações na composição desses filmes durante tratamentos térmicos pós-deposição. ALD possivelmente é a principal técnica de deposição de filmes dielétricos do tipo *high- $\kappa$*  sobre Si, e por isso a importância deste estudo [15]. Para esta investigação foram depositados por ALD filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  sobre Si, como descrito na Seção 2.1.2. Antes da deposição dos filmes, uma camada de 1,1 nm de espessura de  $\text{SiO}_2$  foi crescida termicamente para facilitar a deposição dos filmes. Também foi depositado um filme de  $\text{HfO}_2$  com aproximadamente 6,6 nm com uma fina camada ( $< 1$  nm) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no meio. Após a deposição das amostras, algumas delas foram expostas a tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  em 10 mbar de  $\text{O}_2$ . Outras foram submetidas a RTA a  $1000^\circ\text{C}$  em 0,1 ou 1 mbar de  $\text{O}_2$ . Em todos os casos, o  $\text{O}_2$  utilizado como atmosfera de tratamento térmico era enriquecido a 97% no isótopo  $^{18}\text{O}$ . Uma amostra de 7 nm de espessura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada por ALD sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , mas por outro grupo de pesquisa (Universidade de Rutgers - USA), também foi submetida aos tratamentos térmicos acima para comparação.

A Tabela 3.3 mostra uma lista das amostras investigadas e o número de ciclos de deposição realizados na deposição cada amostra e as espessuras dos filmes obtidas por elipsometria (NIST). Também constam nessa tabela as quantidades de Hf e O determinadas por RBS canalizado, e as de Al foram determinadas por NRP usando a ressonância em 992 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ . Neste

Tabela 3.3: Lista das amostras de aluminato de Hf depositadas por ALD investigadas nesta etapa. A composição média aproximada foi calculada a partir das quantidades de Hf, Al e O indicadas. As incertezas experimentais desses elementos foram estimadas em 3%, 10% e 10%, respectivamente. Essas quantidades estão em unidades de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . As espessuras foram obtidas por elipsometria e estão em unidades de nm. Os ciclos de deposição estão apresentados conforme a seguinte notação:  $n(p \text{ HO}: q \text{ AO})$ , que equivale a repetir  $n$  vezes  $p$  ciclos de HO ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HfCl}_4$ ) seguidos de  $q$  ciclos de AO ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}[\text{CH}_3]_3$ ). A última amostra desta lista foi depositada com 46 ciclos de HO, seguidos de 5 de AO e 46 de HO.

Composição	Ciclos	Espessura	Hf	Al	O
$\text{HfAl}_2\text{O}_5$	30 (1 HO:1 AO)	5,1	5,3	10,2	25,5
$\text{HfAl}_2\text{O}_5$	40 (1 HO:1 AO)	6,4	6,5	13,7	29,6
$\text{HfAl}_2\text{O}_5$	50 (1 HO:1 AO)	7,7	9,0	19,5	43,5
$\text{Hf}_6\text{Al}_2\text{O}_{15}$	15 (5 HO:1 AO)	6,1	12,9	4,3	38,0
$\text{Hf}_6\text{Al}_2\text{O}_{15}$	20 (5 HO:1 AO)	7,9	15,9	5,8	43,1
$\text{Hf}_6\text{Al}_2\text{O}_{15}$	25 (5 HO:1 AO)	9,3	18,9	7,7	46,7
$\text{HfO}_2$	74 (5 HO)	4,8	11,1	-	25,0
$\text{HfO}_2$	92 (5 HO)	5,6	13,7	-	28,8
$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$	(46 HO:5 AO:46 HO)	6,6	13,4	2,2	31,9

trabalho, as amostras serão chamadas pela sua estequiometria média e pela sua espessura. Quando se leva em conta a quantidade de oxigênio presente na camada interfacial de  $\text{SiO}_2$  nas amostras, os dados da Tab. 3.3 indicam que os filmes são deficientes em oxigênio.

Para evidenciar a deficiência em oxigênio nos filmes como depositados, a quantidade de oxigênio ( $Q_{\text{O}}$ ) é dada na Figura 3.17.a) em função da quantidade de háfnio mais alumínio ( $Q_{\text{M}} = 2Q_{\text{Hf}} + 3/2Q_{\text{Al}}$ )<sup>1</sup> nos filmes. Em contra partida, a Figura 3.17.b) mostra os dados apenas das amostras como depositadas selecionadas para os RTA, e compara com os valores obtidos para essas amostras após os tratamentos térmicos. As escalas foram escolhidas para que os pontos correspondentes a filmes com estequiometria do tipo  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  (qualquer  $x$ ) ficassem sobre uma reta com declividade unitária. Os ajustes lineares da Fig. 3.17.a) foram feitos levando em conta dois fatores: *i*) a quantidade de oxigênio na camada interfacial de 1,1 nm de espessura de  $\text{SiO}_2$  ( $\simeq 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ); *ii*) o fato que os filmes ricos em alumínio ( $\text{HfAl}_2\text{O}_5$ ) são evidentemente mais deficientes em oxigênio, e por isso, um ajuste especial foi feito para esses filmes. Em ambos os ajustes, as declividades são significativamente menores que 1, mostrando que os

<sup>1</sup>A notação de  $Q_{\text{Z}}$  para as quantidades totais normalizadas dos diferentes elementos está sendo utilizada aqui para evitar interpretações incorretas da soma  $2Q_{\text{Hf}} + 3/2Q_{\text{Al}}$

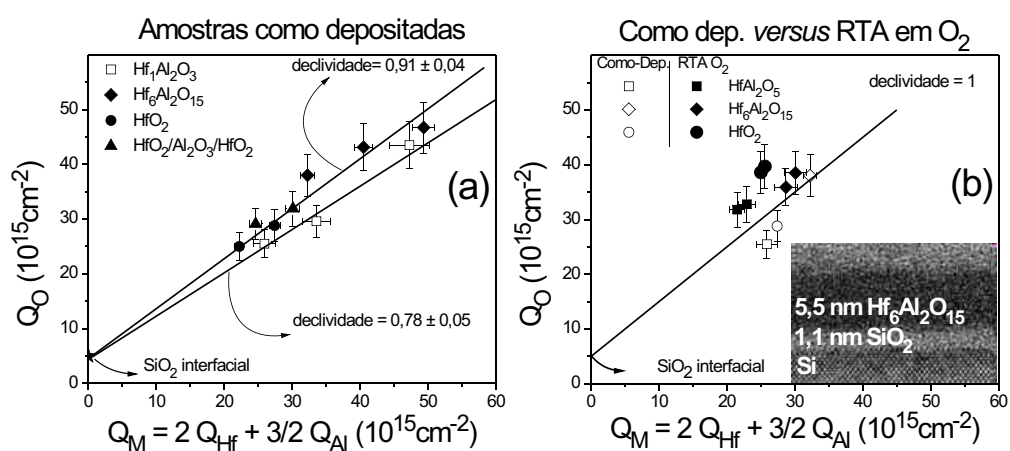


Figura 3.17: *a*) Quantidade de oxigênio ( $Q_O$ ) em função da quantidade de metal normalizada ( $Q_M = 2Q_{\text{Hf}} + 3/2Q_{\text{Al}}$ ) em filmes de  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  sobre Si como depositados. A declividade dos ajustes lineares para as amostras ricas em Al (símbolos vazios) e para as ricas em Hf (símbolos cheios) estão indicadas. *b*)  $Q_O$  em função de  $Q_M$ , nas amostras selecionadas para tratamento térmico, antes (símbolos vazios) e depois (símbolos cheios) de RTA em 0,1 e 1 mbar de  $^{18}\text{O}_2$ . A linha com declividade unitária não é um ajuste dos dados. Ela apenas indica a composição de filmes de aluminato de Hf estequiométricos. O detalhe mostra a imagem de TEM da seção transversal de uma das amostras como depositadas. A espessura da camada interfacial de SiO<sub>2</sub> nas amostras como depositadas foi obtida de imagens como essa.

filmes como depositados são deficientes em oxigênio. Esse resultado está qualitativamente de acordo com outros trabalhos da literatura que mostram que filmes de  $\text{HfO}_2$  depositados por ALD sobre Si são deficientes em oxigênio [126, 127]. Além disso, foi mostrado anteriormente que a incorporação de Hf durante ciclos de HO é maior quando precedida de ciclos de AO [128], o que pode explicar a maior deficiência em oxigênio dos filmes ricos em alumínio observado aqui.

A reta de declividade unitária na Fig. 3.17.b) não é um ajuste dos pontos. Essa reta foi colocada apenas para evidenciar que os filmes como depositados são deficientes em oxigênio e, especialmente, para mostrar que a incorporação de oxigênio durante RTA em  $^{18}\text{O}_2$  é suficiente para eliminar a deficiência em O dos filmes. Além disso, os dados dessa figura mostram que durante RTA aconteceram dois outros efeitos: *i*) um pequeno crescimento da camada interfacial, evidenciado pelo deslocamento dos pontos da parte de baixo da reta para a parte acima da reta; *ii*) a deficiência em oxigênio é parcialmente eliminada através da perda de metal, evidenciada pelo deslocamento dos pontos para a menores valores de  $Q_M$  [129].

A incorporação de  $^{18}\text{O}$  durante os tratamentos térmicos foi investigada determinando as curvas de excitação em torno da ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  nas amostras após o tratamento térmico a 600 °C e RTA a 1000 °C. As curvas de excitação obtidas e os perfis de concentração correspondentes estão na Figura 3.18. Após o tratamento térmico a 600 °C, o perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  tem a forma de uma função erro complementar, e não alcança a interface com o substrato de Si. Por outro lado, os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  no interior dos filmes contendo Hf são praticamente constantes a partir da superfície até a região da interface, indicando que a difusão de oxigênio nesses materiais é significativamente mais rápida que no  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Os perfis de  $^{18}\text{O}$  nas amostras submetidas a RTA a 1000 °C apresentam duas regiões. Uma delas que começa na superfície e vai até a interface do *high- $\kappa$*  com o substrato, e a outra é a região próxima das interfaces. Na primeira região, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  é praticamente constante. Mas, mesmo a 1000 °C, a menor difusividade de oxigênio na amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não permitiu que a incorporação de  $^{18}\text{O}$  fosse homogênea no interior desse filme como nos outros dielétricos. Na região da interface, três mecanismos contribuíram para a incorporação de  $^{18}\text{O}$ , eles foram: *i*) a troca isotópica de  $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$ ; *ii*) a oxidação de espécies sub-oxidadas; *iii*) a oxidação do substrato de Si. Nas amostras com maior concentração de  $\text{HfO}_2$ , o acúmulo de  $^{18}\text{O}$  na região da interface dessas amostras se deve a uma maior oxidação do substrato.

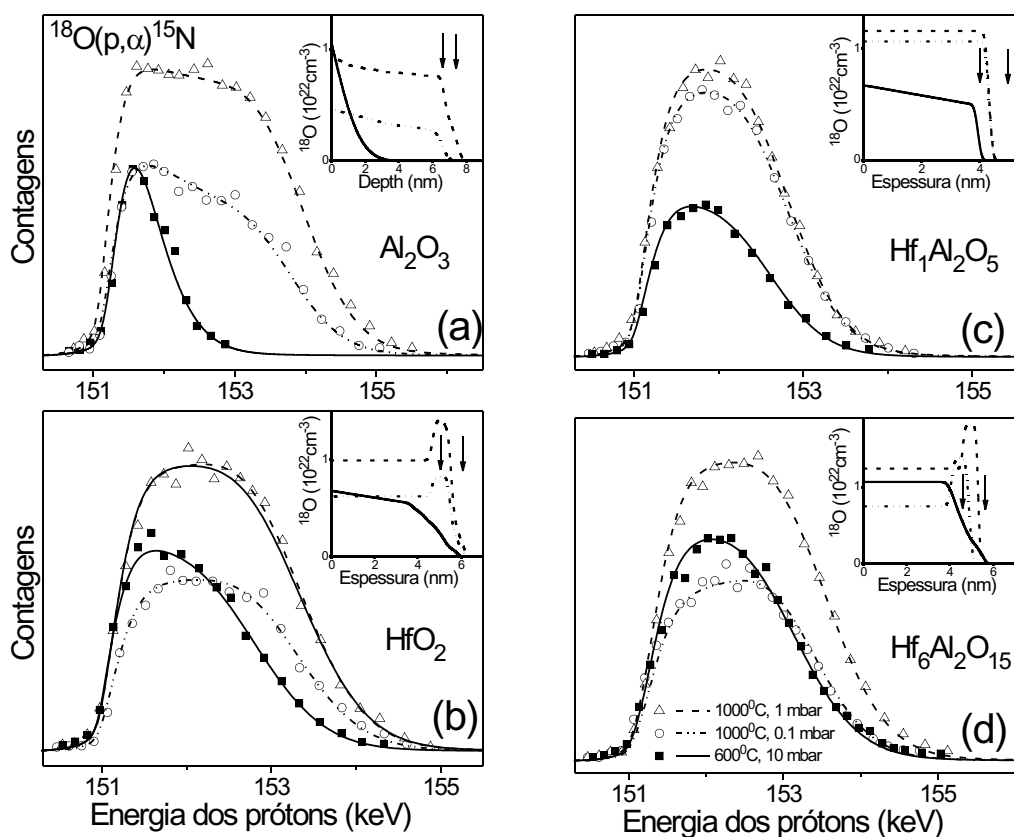


Figura 3.18: Curvas de excitação em torno da ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas das amostras indicadas. Os tratamentos térmicos a que as amostras foram submetidas estão indicados em *d*). Os perfis de  $^{18}\text{O}$  utilizados na simulação das curvas experimentais estão mostrados nos detalhes. As setas indicam as posições das interfaces na estruturas  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



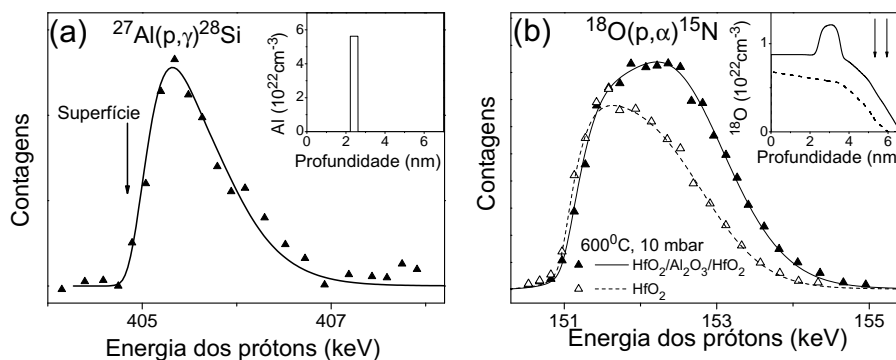


Figura 3.19: *a*) Curvas de excitação em torno da ressonância em 404,9 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  e *b*) em torno da ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas das amostras indicadas em *b*) após tratamento térmico em 10 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  a 600 °C.

Como foi mostrado acima, os filmes depositados por ALD são deficientes em oxigênio, e durante RTA em  $^{18}\text{O}_2$  essa deficiência é eliminada. Isso implica em que haja no mínimo dois mecanismos de incorporação de  $^{18}\text{O}$  no interior desses dielétricos durante RTA em  $^{18}\text{O}_2$ . Um deles é a troca isotópica entre  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ , e um segundo mecanismo responsável por eliminar as deficiências em oxigênio nesses filmes. Esse segundo mecanismo deve ter uma taxa de reação maior. Isso explicaria porque a diferença de pressão de  $^{18}\text{O}_2$  durante RTA praticamente não altera a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado no interior da amostra de  $\text{HfAl}_2\text{O}_5$ , que era mais deficiente em oxigênio.

A relação entre a maior deficiência em oxigênio nos filmes como depositados e a concentração de Al foi investigada também comparando a incorporação de  $^{18}\text{O}$  na amostra de  $\text{HfO}_2$  com e sem a camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no interior ( $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ ). A única diferença na deposição dessas amostras foi os 5 ciclos de AO intercalados no meio dos ciclos de HO (ver Tab. 3.3). Para essa investigação, o perfil de Al e os perfis de incorporação de  $^{18}\text{O}$  durante tratamento térmico a 600 °C foram determinados por NRP usando a ressonância em 404,9 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  e a ressonância em 151 keV da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , respectivamente. Os resultados obtidos estão na Figura 3.19. O perfil de concentração de Al mostra a presença de Al apenas em uma fina camada no interior do filme de  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ , como esperado. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  da Fig. 3.19.b) mostram um acúmulo de  $^{18}\text{O}$  na região do dielétrico contendo Al. Os detalhes da largura e do formato do acúmulo de  $^{18}\text{O}$  não podem ser determinados precisamente, mas a existência desse acúmulo na região contendo Al é assegurada pela diferença entre as curvas de excitação das amostras com e sem a camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como podia-se esperar, o acúmulo de  $^{18}\text{O}$  aconteceu na camada de  $\text{HfO}_2$  mais deficiente

em oxigênio, que é justamente aquela depositada logo após a camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.3.2 Transporte atômico em estruturas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Si}$

Além do trabalho acima, investigamos o transporte atômico induzido por RTA em diferentes temperaturas em estruturas com camadas bem definidas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{HfO}_2$  [79]. Um esquema da estrutura investigada está mostrado na Figura 3.20.a). Espera-se obter com essas estruturas barreiras a difusão de impurezas tão boas quanto às obtidas com filmes de aluminato de Hf, e capacitância efetiva parecida com a de filmes de aluminato de Hf. Além disso, existem duas razões principais para se investigar esse tipo de estrutura, tendo em vista sua utilização como dielétricos de porta. Uma dessas razões é evitar a presença de Al junto da interface com o Si. Sabe-se que Al nessa interface é responsável pela densidade de carga fixa negativa encontrada na interface de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de aluminatos de Hf e Zr sobre Si [130, 131]. O valor nominal da densidade de carga na interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  é superior a densidade de carga (positiva) típica na interface  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  [5]. Essa elevada densidade de carga altera a tensão de limiar ( $V_T$ ) do transistor MOS, e diminui a mobilidade dos portadores de carga na região do canal [130]. A outra razão é evitar o efeito de *Fermi level pinning* presente na interface de dielétricos baseados em  $\text{HfO}_2$  e os eletrodos de porta [22]. Esse efeito é responsável por aumentar de forma indesejada a tensão de limiar do transistor MOSFET. De qualquer forma, para que se obtenha efetivamente as vantagens em se manter o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  longe da interface com o Si, e o  $\text{HfO}_2$  longe da interface com o eletrodo de porta, é necessário que a estrutura seja termicamente estável durante tratamentos térmicos pós-deposição.

Para esta investigação, filmes com a estrutura indicada na Fig. 3.20.a) foram depositados por ALD sobre um substrato de Si(001) como descrito na Seção 2.1.2. Antes da deposição dos filmes, uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  com espessura inferior a 1 nm foi crescida quimicamente [79]. Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamento térmico em vácuo ( $< 10^{-8}$  mbar) em temperaturas de até 850 °C por 30 s, a partir 850 e até 950 °C por 10 s, e acima de 950 por 5 s.

A Figura 3.20.b) mostra os espectros de MEIS da estrutura como depositada, e das estruturas submetidas a RTA a 950, 1000 e 1025 °C. Esses espectros foram obtidos com um feixe de  $\text{H}^+$  com 100 keV de energia alinhado ao eixo cristalino  $\langle 100 \rangle$  do substrato de Si. Os espectros obtidos das outras estruturas não foram mostrados para facilitar a visualização da figura. A energia correspondente aos prótons retroespalhados por cada um dos elementos na estrutura, caso estivesse na superfície, está indicada na parte superior da Figura. O pico correspondente

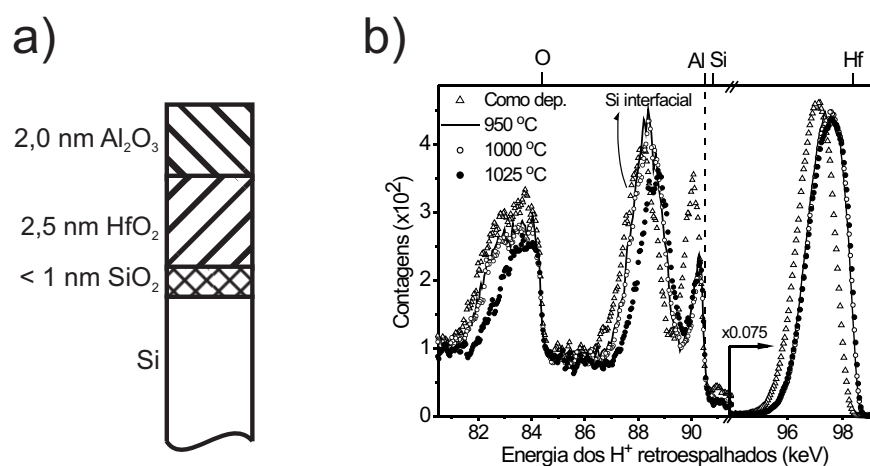


Figura 3.20: a) Esquema das estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . b) Espectros de MEIS obtidos em geometria de canalização da estrutura como depositada e após RTA em vácuo por 5 s nas temperaturas indicadas. As energias correspondentes aos íons de  $\text{H}^+$  retroespalhados por Hf, Si, Al e O na superfície da amostra estão indicadas na parte superior da figura.

ao Hf em 97 keV e o pico correspondente ao Si em 88 keV na estrutura como depositada estão em energias mais baixas que as energias indicadas na parte superior da figura. Isso está de acordo com o fato de que esses elementos estão enterrados na estrutura, isto é, não estão na camada externa da amostra. Após os tratamentos térmicos o pico do Hf desloca-se para maiores energias, indicando a presença de Hf em regiões mais próximas à superfície. Isso pode ter ocorrido tanto a partir da migração de Hf para a camada superior, quanto a partir da redução da espessura da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior. O pequeno aumento na largura do sinal correspondente ao Hf pode ser atribuído ao alargamento da distribuição de Hf no interior do dielétrico.

O pico em torno de 90 keV nos espectros de MEIS correspondem ao Al na camada superior da amostra. A posição em energia da subida<sup>2</sup> do sinal de Al (linha pontilhada na Fig. 3.20) não se altera com os tratamentos térmicos, indicando a presença de Al na superfície da estrutura. Por outro lado, a área sob o pico correspondente ao Al na camada superior da estrutura diminui. Esse efeito pode ter duas origens, uma delas é a dessorção de espécies contendo Al [129,132], e a outra é a migração de Al para a região da interface com o Si. O sinal correspondente a Al nesta região contribuiria para o espectro na mesma faixa de energia que o sinal do Si interfacial, impossibilitando distinguir o Al nesta região do Si interfacial. Além disso, com o aumento da temperatura do tratamento, os espectros de MEIS apresentam redução no sinal do O e deslocamento do sinal do

<sup>2</sup>A posição da subida refere-se à energia a meia altura da parte da direita do pico.

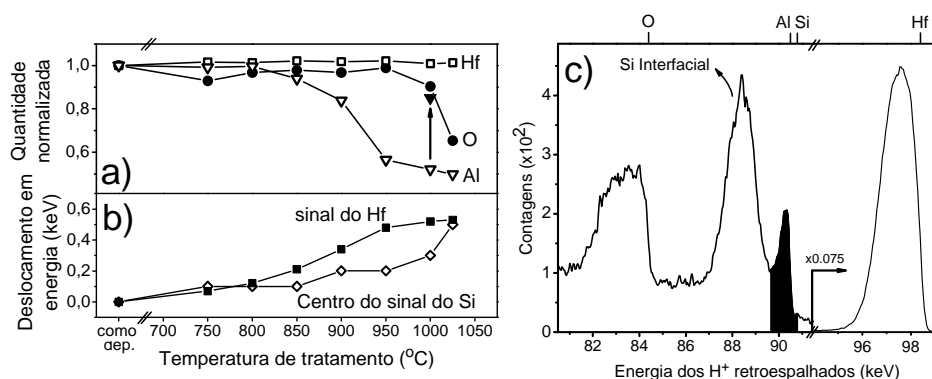


Figura 3.21: *a)* Quantidades normalizadas de Hf (quadrado vazio) e O (círculo cheio) nas estruturas de  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , e quantidades normalizadas de Al (triângulo vazio) na camada superior dessas estruturas. A quantidade normalizada de Al determinada por NRP (triângulo cheio) está indicada por uma seta. *b)* Deslocamento em energia do sinal do Hf (quadrado cheio) e do Si interfacial (losango vazio) nos espectros de MEIS. *c)* Espectro de MEIS da estrutura submetida a tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$ . A parte em preto do espectro indica a região utilizada para determinar as quantidades de Al a partir dos espectros de MEIS.

Si interfacial para maiores energias.

A Figura 3.21.a) mostra as quantidades de Hf e O nos filmes, e as de Al na camada superior da estrutura, em função da temperatura de tratamento térmico. Essas quantidades foram normalizadas em relação aos seus valores antes dos tratamentos térmicos. A quantidade de Al na camada superior da estrutura foi determinada integrando a área sob o pico em 90 keV, sem a contribuição da região do pico sobreposta pelo sinal do Si interfacial. A região escolhida está indicada na Fig. 3.21.c). A Fig. 3.21.b) mostra o deslocamento do centro do sinal do Si e o deslocamento da energia da subida do sinal do Hf nos espectros de MEIS em função da temperatura. Somente uma pequena redução da quantidade de O é observada após os tratamentos térmicos realizados a temperatura abaixo de  $800^\circ\text{C}$ , que se deve a dessorção de  $\text{H}_2\text{O}$  dos filmes [133]. Tratamentos térmicos acima de  $800^\circ\text{C}$  deslocam o pico do Hf em direção a maiores energias, e reduzem a quantidade de Al na camada superior da estrutura. Esses efeitos podem estar associados à mistura da camada de  $\text{HfO}_2$  com a de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou então, à dissociação parcial da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como comentado anteriormente. Após tratamentos térmicos a  $950^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , há um aparente aumento na intensidade do sinal do Si interfacial (ver Fig. 3.20). Isso possivelmente se deve a contribuição nessa região do espectro do sinal de Al junto à interface com o substrato de Si. Além disso, os tratamentos térmicos realizados a temperatura acima de  $950^\circ\text{C}$  deslocam o sinal

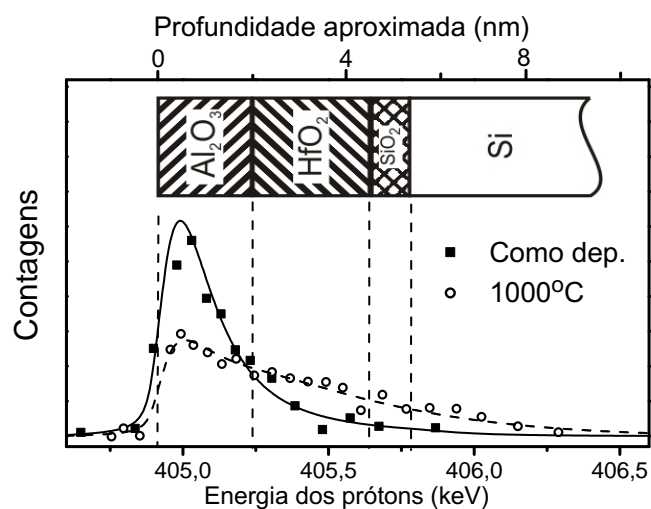


Figura 3.22: Curvas de excitação em torno da ressonância em 404,9 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  de estruturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , antes e depois de um tratamento térmico a 1000 °C. Uma correspondência aproximada entre a profundidade na amostra e a profundidade na amostra é indicada.

do Si interfacial para maiores energias. Isso, juntamente com a diminuição na quantidade de O na mesma faixa de temperatura, revela que houve diminuição na espessura do dielétrico. Isso que pode ter ocorrido através da dessorção de espécies contendo Al, e dessorção de SiO da camada interfacial, como observado anteriormente em filmes de  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  [134].

A migração de Al para o interior da camada de  $\text{HfO}_2$  foi investigada também por NRP. As curvas de excitação em torno da ressonância em 404,9 keV da reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  da amostra como depositada e da amostra submetida ao tratamento térmico a 1000 °C estão na Figura 3.22. A amostra como depositada apresenta Al somente na camada superior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como esperado. A curva de excitação da amostra tratada termicamente mostra que parte do Al da camada superior migrou para regiões mais profundas da amostra. Comparando as áreas das curvas de excitação pode-se estimar a quantidade de Al perdida pela estrutura, sem a influência do Si interfacial como em MEIS. O valor estimado para a perda de Al por esse método é de aproximadamente 15%, que é significativamente menor que o estimado por MEIS (45%). A quantidade de Al determinada por NRP está indicada na Fig. 3.21 por uma seta. O formato da curva de excitação após o tratamento térmico mostra que a concentração de Al na camada inferior é significativamente menor que na camada superior. A curva de excitação da amostra tratada termicamente mostra que Al pode ter segregado junto à interface com o substrato de Si. Como comentado anteriormente, a segregação de Al nessa interface não seria distinguido nos espectros de MEIS, o que explica a

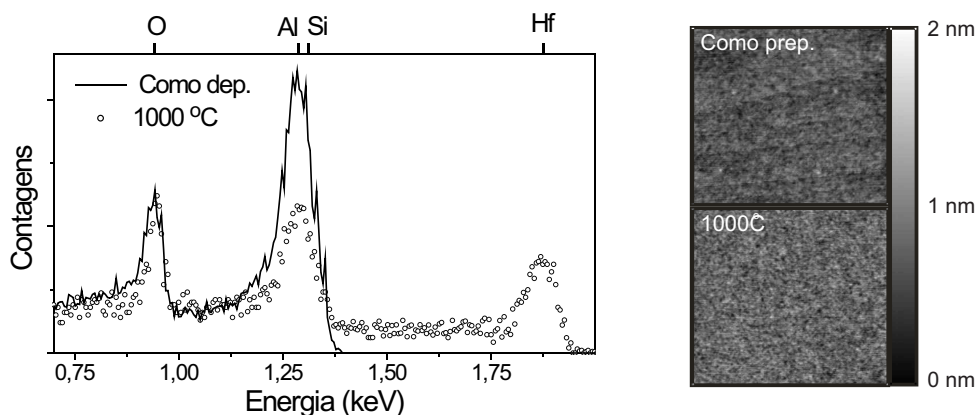


Figura 3.23: Espectro de LEIS, obtidos com um feixe de  $\text{He}^+$  com 2 keV de energia, de uma estrutura de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  como preparada e após ser tratada termicamente a  $1000^\circ\text{C}$ . As energias correspondentes a  $\text{He}^+$  espalhados por Hf, Si, Al e O estão indicadas no topo da Figura. Imagens de AFM correspondentes a uma região de  $1 \times 1 \mu\text{m}^{-2}$  da estrutura como preparada e após o tratamento térmico estão presentes à direita da Figura.

grande diferença entre a perda de Al determinada por MEIS e por NRP.

Foi verificado ainda possíveis mudanças na composição da camada atômica mais externa dessa estrutura após o tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$ . Para isso, uma amostra foi analisada *in situ* por LEIS usando um feixe de  $\text{He}^+$  com 2 keV de energia, antes e depois do tratamento térmico. O espectro de LEIS da amostra como depositada mostra a presença apenas de Al e O na camada mais externa, como esperado. A presença do sinal do Hf no espectro da amostra tratada termicamente (ver Figura 3.23), e a redução do sinal do Al, indica que mistura das camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{HfO}_2$  aconteceu até a camada mais externa da amostra. De qualquer forma, alterações similares nos espectros de LEIS e MEIS poderiam surgir caso a camada de  $\text{HfO}_2$  fosse exposta por buracos na camada superior de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surgissem durante o RTA. Para verificar essa possibilidade, a morfologia da superfície das amostras foi verificada por microscopia de força atômica (AFM). A imagem de AFM da estrutura como preparada, e da amostra tratada termicamente a  $1000^\circ\text{C}$ , estão presentes na Fig. 3.23. Essas imagens não apresentam nenhum buraco que pudesse causar as alterações nos espectros de feixe de íons utilizados neste trabalho.

### 3.3.3 Conclusões parciais

Na primeira etapa desta Seção foi investigada a composição de filmes de aluminato de Hf depositados por ALD sobre Si. Foi verificado que esse método de

deposição resulta em filmes deficientes em oxigênio, em especial os filmes com maior concentração de Al. A deficiência em oxigênio deve estar relacionada a defeitos metaestáveis, e por isso, durante tratamentos térmicos na presença de  $^{18}\text{O}_2$  a deficiência é eliminada. A deficiência em oxigênio deve estar associada a defeitos metaestáveis no interior dos dielétricos depositados. Esses defeitos podem trazer instabilidades elétricas e estruturais nos dispositivos MOSFET, e por isso devem ser eliminados antes da utilização desses materiais como dielétricos de porta. Uma maneira de eliminar essas deficiências é submeter essas estruturas a tratamentos térmicos pós-deposição na presença de  $\text{O}_2$ . Durante esses tratamentos, deve haver ao menos dois mecanismos de incorporação de oxigênio. Um deles é responsável por eliminar as deficiências em oxigênio, e o outro é a simples troca com oxigênio presente anteriormente nos filmes. Durante tratamentos térmicos à temperatura típica de ativação de dopantes, outro mecanismo também é responsável por eliminar as deficiências em oxigênio nesses filmes. Esse mecanismo acontece através da perda de metal pelo dielétrico [129].

Na segunda etapa desta Seção foi investigado o transporte atômico em estruturas do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  durante tratamentos térmicos rápidos. Vimos que RTA promove gradativamente nessas estruturas o transporte de Al através da camada de  $\text{HfO}_2$  em direção a interface com o substrato de Si. Além disso, esses tratamentos promovem o transporte de Hf através da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em direção à superfície do filme. Caso essa estrutura fosse utilizada como dielétrico de porta, a presença de Hf junto ao eletrodo de porta devido ao transporte atômico durante a ativação de dopantes poderia causar as instabilidades na tensão de limiar que se pretendia evitar com a estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Além disso, a presença de Al junto à interface com o substrato de Si não é desejada, pois poderia aumentar significativamente a densidade de carga fixa nessa interface. Então, caso não seja possível controlar o transporte atômico nessa estrutura, ela não será de grande interesse como dielétrico de porta.

# Capítulo 4

## Conclusões

Esta tese apresentou a investigação das propriedades físico-químicas de filmes dielétricos de escala nanoscópica sobre Si, que poderão ser utilizados em futuras gerações de dispositivos microeletrônicos da tecnologia CMOS. As propriedades físico-químicas e elétricas desses materiais, e da interface deles com o Si(001), podem ser alteradas durante processamentos térmicos típicos da atual tecnologia, caso esses processamentos promovam transporte atômico nessas estruturas. Nesta tese, foi investigado o transporte atômico em três diferentes materiais depositados sobre Si, o  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ , o  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  e o  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$ .

Na investigação a respeito de estruturas de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y/\text{Si}$ , estava-se interessado no crescimento de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica na temperatura do processamento térmico mais crítico da tecnologia CMOS. Foi observado que na presença de  $\text{O}_2$ , parte do oxigênio que é incorporado da fase gasosa deve-se a troca com oxigênio previamente existente na estrutura. Nessa temperatura ( $\simeq 1000^\circ\text{C}$ ) a difusividade de oxigênio no  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  é rápida o suficiente para que, em filmes com espessuras de interesse tecnológico, a incorporação não seja limitada por difusão, mas sim por reação. Isso permite que, mesmo durante tratamentos térmicos relativamente curtos, as espécies oxidantes cheguem à interface com o substrato de Si criando uma camada interfacial de baixa constante dielétrica. Vimos que, a exemplo do que ocorre no  $\text{SiO}_2$ , a adição de N nesses materiais reduz a difusividade das espécies oxidantes, possibilitando maior controle do crescimento da camada interfacial durante o processamento térmico.

Foi investigado também as propriedades elétricas de filmes de aluminato de La depositados por *sputtering* sobre Si. Observamos que, tratamentos térmicos pós-deposição na presença de  $\text{O}_2$  em temperaturas moderadas ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) reduzem fortemente a tensão de banda plana ( $V_{\text{FB}}$ ), e a histerese das características  $C \times V$  de capacitores MOS construídos com esses filmes. Essas melhorias estão



associadas à redução da densidade de carga no óxido e da densidade de estados eletrônicos de interface. Isso acontece através da incorporação de oxigênio da fase gasosa, especialmente na região da interface do dielétrico. Foi investigado também o transporte atômico em estruturas do tipo  $\text{LaAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$  durante tratamentos térmicos a temperatura típica de ativação de dopantes, em torno de  $1000^\circ\text{C}$ . Foi observado que tratamentos térmicos nessas temperaturas promovem a migração de Si para o interior do dielétrico formando um silicato, de modo similar ao que havia sido observado em filmes  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre Si. A formação desse silicato acontece através da perda de metal pelo filme, ou então, pela incorporação de oxigênio da fase gasosa criando uma camada interfacial que reage com o dielétrico formando um silicato. Essas instabilidades podem inibir a utilização desses filmes de  $\text{LaAl}_x\text{O}_y$  amorfos sobre Si como dielétricos de porta. Por isso, é importante que se investigue a redução dessas instabilidades através da nitretação em  $\text{NH}_3$  dessas estruturas, ou outras formas de evitar a migração de Si para o interior do aluminato de La.

Em seguida, foi investigado a composição de filmes de  $\text{HfAl}_x\text{O}_y$  depositados sobre Si por ALD, e a incorporação de oxigênio nessas estruturas. Verificamos que os filmes depositados através desse método apresentam deficiência em oxigênio, e que essa deficiência é maior nos filmes com maior concentração de Al. Essa carência em oxigênio pode ser eliminada por tratamentos térmicos pós deposição em  $\text{O}_2$ . Isso acontece tanto através da incorporação de oxigênio quanto através da perda de metal pelo filme. A possibilidade de eliminar essas deficiências em oxigênio após a deposição dos filmes é de interesse tecnológico pois, essas deficiências estão relacionadas a defeitos estruturais que podem gerar instabilidades elétricas no capacitor MOS. De qualquer forma, é importante que se verifique ainda os possíveis efeitos deletérios da perda de metal associada, ou então, que se escolha outra rota de processamento que evite essa perda de metal. Foi investigado também o transporte atômico em estruturas multicamadas do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  sobre Si em função da temperatura de tratamento térmico. A partir de  $850^\circ\text{C}$ , RTA induz progressivamente transporte de Al através do filme de  $\text{HfO}_2$ , acumulando-se próximo da interface com o substrato de Si. Em paralelo, Hf é transportado em direção à superfície do filme. Esses dois fenômenos são prejudiciais ao desempenho elétrico de eventuais dispositivos MOSFET com esse tipo de dielétrico de porta, pois sabe-se que a presença de Al próximo à interface com o Si causa com o Si uma elevada densidade de carga fixa negativa, e a presença de Hf na interface com o eletrodo de porta altera o alinhamento de bandas entre o dielétrico e esse eletrodo.

Em termos gerais, foi verificado que processamentos térmicos típicos da tecnologia CMOS induzem o transporte atômico através das interfaces dos dielétricos investigados e o substrato de Si. Muitas vezes isso acontece contrariando as expectativas formadas quando se considera apenas as energias de formação desses materiais. Vimos também que a atmosfera de tratamento térmico tem papel importante no crescimento de uma camada interfacial de baixa constante dielétrica, e deve ser controlada. Além disso, em muitos casos o transporte atômico durante tratamento térmico pode ser reduzido através da incorporação de nitrogênio ao dielétrico. Atualmente, o material com melhores condições de ser utilizado como dielétrico de porta nas futuras gerações de dispositivos MOSFET é o  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ . Mesmo assim, a constante dielétrica desse silicato não é significativamente superior a do  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Isso impede que ele seja utilizado em gerações de dispositivos MOSFET que necessitem dielétricos de porta com  $t_{\text{eq}}$  significativamente menor que 1 nm. É por esse motivo que muito esforço vem sendo feito ainda para que se torne viável a utilização como dielétricos de porta compostos do aluminato, e outros baseados em lantânio.

Atualmente também está sendo investigada a possibilidade de substituir o Si como semicondutor da tecnologia MOS, por outro com maior mobilidade dos portadores de carga [135], como o Ge, SiGe e o GaAs. Dispositivos com semicondutores com maior mobilidade dos portadores de carga podem trabalhar em uma maior frequência de processamento. Essa alternativa está sendo investigada agora pois o principal motivo que levou a escolha do Si como semicondutor utilizado pela indústria microeletrônica, a possibilidade em se obter um dielétrico com excelentes características elétricas sobre o semicondutor, não será mais uma vantagem com a substituição do  $\text{SiO}_2$  por um dielétrico *high- $\kappa$* . Por isso, a investigação do transporte atômico através das diferentes interfaces de dielétricos do tipo *high- $\kappa$*  e semicondutores alternativos está se tornando importante, possibilitando a continuação deste trabalho.

# Referências

- [1] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 114–117, Abr. 1965.
- [2] INTEL CORP. *Moore's law*. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2006.
- [3] GUSEV, E. P. Ultrathin oxide films for advanced gate dielectrics applications: current progress and future challenges. In: PACCHIONI, G. (Ed.). *Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: science and technology*. Dordrecht: Kluwer, 2000. p. 557-579. (NATO science series II: Mathematics, physics and chemistry, v. 2).
- [4] SZE, S. M. *VLSI technology*. New York: Mcgraw-Hill, 1988.
- [5] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. High-*k* gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 10, p. 5243–5275, Maio 2001.
- [6] FRANK, D. J.; DENNARD, R. H.; NOWAK, E.; SOLOMON, P. M.; TAUR, Y.; WONG, H. S. P. Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, v. 89, n. 3, p. 259–288, Mar. 2001.
- [7] MULLER, D.; SORSCH, T.; MOCCIO, S.; BAUMANN, F.; EVANS-LUTTERODT, K.; TIMP, G. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, v. 399, n. 6738, p. 758–761, Jun. 1999.
- [8] MASSOUD, H. Z.; SHIELY, J. P.; SHANWARE, A. Self-consistent MOSFET tunneling simulations: trends in the gate and substrate currents and the drain current turnaround effect with oxide scaling. In: HUFF, H. R. et al (Eds.). *Ultrathin SiO<sub>2</sub> and high-*k* materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: Materials Research Society, 1999. p. 227–239 (Materials Research Society symposium proceedings, v. 567).
- [9] HIMPSEL, F. J.; MCFEELY, F. R.; TALEB-IBRAHIMI, A.; YARMOFF, J. A.; HOLLINGER, G. Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface. *Physical Review B*, v. 38, n. 9, p. 6084–6096, Set. 2001.
- [10] ROBERTSON, J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, v. 69, n. 2, p. 327–396, Fev. 2006.
- [11] KINGON, A. I.; MARIA, J.-P.; STREIFFER, S. K. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature*, v. 406, n. 6799, p. 1032–1038, Ago. 2000.
- [12] INTERNATIONAL SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION. International technology roadmap for semiconductors. Disponível em: <<http://public.itrs.net>>. Acesso em: 20 nov. 2006.
- [13] ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 18, n. 3, p. 1785–1791, Maio/Junho 2000.
- [14] ALMEIDA, R. C. M. de; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high- $\kappa$  dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, v. 49, n. 1/3, p. 1–114, Fev. 2003.

- [15] WONG, H.; IWAI, H. On the scaling issues and high-kappa replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors. *Microelectronic Engineering*, v. 83, n. 10, p. 1867–1904, Oct. 2006.
- [16] BERSUKER, G.; ZEITZOFF, P.; BROWN, G.; HUFF, H. R. Dielectrics for future transistors. *Materials Today*, v. 7, p. 26–33, 2004.
- [17] YEO, Y. N.; WANG, Y. Q.; SAMANTA, S. K.; YOO, W. J.; SAMUDRA, G.; GAO, D. Y.; CHONG, C. C. Simulation of trapping properties of high kappa material as the charge storage layer for flash memory application. *Thin Solids Films*, v. 504, n. 1-2, p. 209–212, Maio 2006.
- [18] GOVOREANU, B.; BRUNCO, D.; Van HOUTT, J. Scaling down the interpoly dielectric for next generation - Flash memory: Challenges and opportunities. *Solid States Electronics*, v. 49, n. 11, p. 1841–1848, Nov. 2005.
- [19] FISCHETTI, M. V.; NEUMAYER, D. A.; CARTIER, E. A. Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a high-kappa insulator: The role of remote phonon scattering. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 9, p. 4587–4608, Nov. 2001.
- [20] CHANELIERE, C.; AUTRAN, J. L.; DEVINE, R. A. B.; BALLAND, B. Tantalum pentoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science & Engineering R*, v. 22, n. 6, p. 269–322, Maio 1998.
- [21] PARK, B. K.; PARK, J.; CHO, M.; HWANG, C. S.; OH, K.; HAN, Y.; YANG, D. Y. Interfacial reaction between chemically vapor-deposited  $\text{HfO}_2$  thin films and a HF-cleaned Si substrate during film growth and postannealing. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 13, p. 2368–2370, Abr. 2002.
- [22] YEO, Y. C.; KING, T. J.; HU, C. M. Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 12, p. 7266–7271, Dec. 2002.
- [23] LUCOVSKY, G.; WU, Y.; NIIMI, H.; MISRA, V.; PHILLIPS, J. C. Bonding constraints and defect formation at interfaces between crystalline silicon and advanced single layer and composite gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 14, p. 2005–2007, Abr. 1999.
- [24] DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; NGUYEN, N. V.; SAYAN, S.; KRUG, C. Compositional stability of hafnium aluminates thin films deposited on Si by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 22, p. 221911, Maio 2005.
- [25] XIONG, K.; ROBERTSON, J.; GIBSON, M. C.; CLARK, S. J. Defect energy levels in  $\text{HfO}_2$  high-dielectric-constant gate oxide. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 18, p. 183505, Oct. 2005.
- [26] XIONG, K.; ROBERTSON, J.; CLARK, S. J. Defect states in the high-dielectric-constant gate oxide  $\text{LaAlO}_3$ . *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 2, p. 022907, Jul. 2006.
- [27] GUSEV, E. P.; D'EMIC, C. P. Charge detrapping in  $\text{HfO}_2$  high-k gate dielectric stacks. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 25, p. 5223–5225, Dec. 2003.
- [28] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, v. 36, n. 1/8, p. 1–166, Dec. 1999.
- [29] PARK, B. E.; ISHIWARA, H. Formation of  $\text{LaAlO}_3$  films on Si(100) substrates using molecular beam deposition. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 8, p. 1197–1199, Fev. 2003.
- [30] HOUSSA, M.; NAILI, M.; ZHAO, C.; BENDER, H.; HEYNS, M. M.; STESMANS, A. Effect of  $\text{O}_2$  post-deposition anneals on the properties of ultra-thin  $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$  gate dielectric stacks. *Semiconductor Science and Technology*, v. 16, n. 1, p. 31–38, Jan. 2001.

- [31] HUBBARD, K. J.; SCHLOM, D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, v. 11, n. 11, p. 2757–2776, Nov. 1996.
- [32] LUCOVSKY, G.; WHITTEN, J. L.; ZHANG, Y. A molecular orbital model for the electronic structure of transition metal atoms in silicate and aluminate alloys. *Applied Surface Science*, v. 190, n. 1-4, p. 48–55, Maio 2002.
- [33] WANG, L.; XUE, K.; XU, J. B.; HUANG, A. P.; CHU, P. K. Control of interfacial silicate between HfO<sub>2</sub> and Si by high concentration ozone. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 7, p. 072903, Fev. 2006.
- [34] NOHIRA, H.; SHIRAIISHI, T.; TAKAHASHI, K.; HATTORI, T.; KASHIWAGI, I.; OHSHIMA, C.; OHMI, S.; IWAI, H.; JOUMORI, S.; NAKAJIMA, K.; SUZUKI, M.; KIMURA, K. Atomic-scale depth profiling of composition, chemical structure and electronic band structure of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100) interfacial transition layer. *Applied Surface Science*, v. 234, n. 1-4, p. 493–496, Jul. 2004.
- [35] MANCHANDA, L.; MORRIS, M. D.; GREEN, M. L.; van DOVER, R. B.; KLEMENS, F.; SORSCH, T. W.; SILVERMAN, P. J.; WILK, G.; BUSCH, B.; ARAVAMUDHAN, S. Multi-component high-k gate dielectrics for the silicon industry. *Microelectronic Engineering*, v. 59, n. 1-4, p. 351–359, Nov. 2001.
- [36] STEMMER, S.; CHEN, Z. Q.; KEDING, R.; MARIA, J. P.; WICAKSANA, D.; KINGON, A. I. Stability of ZrO<sub>2</sub> layers on Si (001) during high-temperature anneals under reduced oxygen partial pressures. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 1, p. 82–86, Jul. 2002.
- [37] MARIA, J. P.; WICAKSANA, D.; KINGON, A. I.; BUSCH, B.; SCHULTE, H.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. High temperature stability in lanthanum and zirconia-based gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 7, p. 3476–3482, Out. 2001.
- [38] KIM, H.; MCINTYRE, P. C.; SARASWAT, K. C. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin HfO<sub>2</sub> dielectrics grown by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 1, p. 106–108, Jan. 2003.
- [39] NEUMAYER, D. A.; CARTIER, E. Materials characterization of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides deposited by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 4, p. 1801–1808, Ago. 2001.
- [40] PARK, M.; KOO, J.; KIM, J.; JEON, H.; BAE, C.; KRUG, C. Suppression of parasitic Si substrate oxidation in HfO<sub>2</sub>-ultrathin-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si structures prepared by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 25, p. 252110, Jun. 2005.
- [41] YU, H. Y.; WU, N.; LI, M. F.; ZHU, C. X.; CHO, B. J.; KWONG, D. L.; TUNG, C. H.; PAN, J. S.; CHAI, J. W.; WANG, W. D.; CHI, D. Z.; ANG, C. H.; ZHENG, J. Z.; RAMANATHAN, S. Thermal stability of (HfO<sub>2</sub>)<sub>(x)</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>(1-x)</sub> on Si. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 19, p. 3618–3620, Nov. 2002.
- [42] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 1, p. 484–492, Jan. 2000.
- [43] NGUYEN, N. V.; SAYAN, S.; LEVIN, I.; EHRSTEIN, J. R.; BAUMVOL, I. J. R.; DRIEMEIER, C.; KRUG, C.; WIELUNSKI, L.; HUNG, R. Y.; DIEBOLD, A. Optical band gaps and composition dependence of hafnium-aluminate thin films grown by atomic layer chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 23, n. 6, p. 1706–1713, 2005.
- [44] ZACHRIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841, 1932.
- [45] KIM, H.; MCINTYRE, P. C. Spinodal decomposition in amorphous metal-silicate thin films: phase diagram analysis and interface effects on kinetics. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 9, p. 5094–5102, Nov. 2002.

- [46] YANG, Y.; ZHU, W. J.; MA, T. P.; STEMMER, S. High-temperature phase stability of hafnium aluminate films for alternative gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 7, p. 3772–3777, Abr. 2004.
- [47] LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, F. H. *Phase diagrams for ceramists*. 5. ed. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1985.
- [48] ZHAO, C.; RICHARD, O.; YOUNG, E.; BENDER, H.; ROEBBEN, G.; HAUKKA, S.; DE GENDT, S.; HOUSSA, M.; CARTER, R.; TSAI, W.; VAN BER BIEST, O.; HEYNS, M. Thermostability of amorphous zirconium aluminate high-k layers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 303, n. 1, p. 144–149, Maio 2002.
- [49] PETER, H. (Ed.). *Materials science and technology. a comprehensive treatment*. Weinheim: VCH, 1991. v. 5.
- [50] COPEL, M.; CARTIER, E.; ROSS, F. M. Formation of a stratified lanthanum silicate dielectric by reaction with Si(001). *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 11, p. 1607–1609, Mar. 2001.
- [51] STEMMER, S.; LI, Y. L.; FORAN, B.; LYSAGHT, P. S.; STREIFFER, S. K.; FUOSS, P.; SEIFERT, S. Grazing-incidence small angle x-ray scattering studies of phase separation in hafnium silicate films. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 15, p. 3141–3143, Out. 2003.
- [52] RAYNER, G. B.; KANG, D.; LUCOVSKY, G. Spectroscopic study of chemical phase separation in zirconium silicate alloys. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 21, n. 4, p. 1783–1791, 2003.
- [53] BALMER, M. L.; LANGE, F. F.; LEVI, C. G. Metastable phase selection and partitioning for  $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$  materials synthesized with liquid precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 8, p. 2069–2075, Ago. 1994.
- [54] ZHU, W. J.; TAMAGAWA, T.; GIBSON, M.; FURUKAWA, T.; MA, T. P. Effect of Al inclusion in  $HfO_2$  on the physical and electrical properties of the dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*, v. 23, n. 11, p. 649–651, Nov. 2002.
- [55] VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; ROTONDARO, L. P.; COLOMBO, L.; SHANWARE, A. Application of  $HfSiON$  as a gate dielectric material. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 17, p. 3183–3185, Abr. 2002.
- [56] PANT, G.; GNADE, A.; KIM, M. J.; WALLACE, R. M.; GNADE, B. E.; QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; KIRSCH, P. D. Effect of thickness on the crystallization of ultrathin  $HfSiON$  gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 032901, Jan. 2006.
- [57] ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Annealing of  $ZrAl_xO_y$  ultrathin films on Si in a vacuum or in  $O_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 12, p. G695–G703, Dec. 2001.
- [58] LANDHEER, D.; WU, X.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; LENNARD, W. N.; KIM, J. K. Thermal stability and diffusion in gadolinium silicate gate dielectric films. *Applied Physics Letters*, v. 70, n. 16, p. 2618–2620, Out. 2001.
- [59] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 190, n. 1, p. 510–513, Maio 2002.
- [60] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; RADTKE, C.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BRANDAO, R.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Surface and interface investigation of nanometric dielectric films on Si and on SiC. *Surface Review and Letters*, v. 9, n. 1, p. 393–399, Fev. 2002.
- [61] PERKINS, C. M.; TRIPLETT, B. B.; MCINTYRE, P. C.; SARASWAT, K. C.; SHERO, E. Thermal stability of polycrystalline silicon electrodes on  $ZrO_2$  gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 8, p. 1417–1419, Ago. 2002.

- [62] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; EL-BOUANANI, M.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M. Interdiffusion studies for  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  and  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  on Si. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 7, p. 3540–3550, Oct. 2002.
- [63] ZHONG, H. C.; HEUSS, G.; MISRA, V. Electrical properties of  $\text{RuO}_2$  gate electrodes for dual metal gate Si-CMOS. *IEEE Electron Device Letters*, v. 21, n. 12, p. 593–595, Dec. 2000.
- [64] Van der LEE, A. Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications. *Solid State Sciences*, v. 2, n. 2, p. 257–278, 2000.
- [65] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [66] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 249, p. 278–285, Ago. 2006.
- [67] COPEL, M. Medium-energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, v. 44, n. 4, p. 571–582, Jul. 2000.
- [68] NIEHUS, H.; HEILAND, W.; TAGLAUER, E. Low-energy ion-scattering at surfaces. *Surface Science Reports*, v. 17, n. 4-5, p. 213–303, 1993.
- [69] HÜFNER, S. *Photoelectron spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [70] STUART, R. V. (Ed.). *Vacuum technology, thin films, and sputtering*. Orlando: Academic Press, 1983.
- [71] ANDERSON, G. S.; MAYER, W. M.; WEHNER, G. K. Sputtering of dielectrics by high-frequency fields. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 10, p. 2991–2992, Oct. 1962.
- [72] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. *Principles of plasma discharges and materials processing*. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [73] EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; MIOTTI, L.; RADTKE, C.; TATSCH, F.; GANEM, J. J.; TRMAILLE, I.; BAUMVOL, I. J. R. Effects of sputter deposition parameters and post-deposition annealing on the electrical characteristics of  $\text{LaAlO}_3$  dielectric films on Si. *Applied Physics A*, v. 83, n. 2, p. 289–293, Maio 2006.
- [74] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; QUEVEDO-LOPEZ, M.; COLOMBO, L. Exchange-diffusion reactions in  $\text{HfSiON}$  during annealing studied by Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis and narrow resonant nuclear reaction profiling. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 19, p. 4460–4462, Nov. 2004.
- [75] 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*, v. 81, n. 16, p. 2995–2997, Oct. 2002.
- [76] PUTKONEN, M.; SAJAVAARA, T.; NIINISTO, L.; KEINONEN, J. Analysis of ALD-processed thin films by ion-beam techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382, n. 8, p. 1791–1799, Ago. 2005.
- [77] PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 12, p. 121301, Jun. 2005.
- [78] MIOTTI, L.; TATSCH, F.; DRIEMEIER, C.; BASTOS, K. P.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C. Composition, stability and oxygen transport in lanthanum and hafnium aluminates thin films on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 249, p. 366–369, Ago. 2006.

- [79] MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; M., C.; KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport and integrity of  $\text{Al}_2\text{O}_3(2.0\text{ nm})/\text{HfO}_2(2.5\text{ nm})$  gate stacks on Si. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 5, p. 052913, Jan. 2007.
- [80] ZIEGLER, J. P.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985.
- [81] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P. *SRIM 2003*. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 23 nov. 2006.
- [82] GRANT, W. A. Methodos of surface analysis. In: WALL, J. M. (Ed.). *Rutherford backscattering spectrometry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. cap. 9, p. 299–337.
- [83] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. (Eds.). *Modern techniques of surface science*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
- [84] MacDONALD, J. R.; DAVIES, J. A.; JACKMAN, T. E. How well does  $^4\text{He}$  backscattering from low- $Z$  nuclei obey the Rutherford formula? *Journal of Applied Physics*, v. 54, n. 4, p. 1800–1803, Abr. 1983.
- [85] PRICE, W. J. *Nuclear radiation detection*. New York: McGraw-Hill, 1958.
- [86] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E.; L'HOIR, A. Multiple scattering induced resolution limits in grazing incidence resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 85, n. 1/4, p. 572–578, Mar. 1994.
- [87] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. (Eds.). *Materials analysis by ion channeling*. New York: Academic Press, 1982.
- [88] AMSEL, G.; HEITZ, C.; MENU, M. MeV ion beam techniques: an outline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 14, n. 1, p. 30–37, Jan. 1986.
- [89] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBRODK, P.; TRAUUVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C. The  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, v. 313, n. 3, p. 346–362, Jan. 1979.
- [90] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 92, n. 4, p. 481–498, Abr. 1971.
- [91] 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*, v. 45, n. 1/4, p. 6–11, Jan. 1990.
- [92] 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*, v. 197, n. 1, p. 1–13, Jun. 1982.
- [93] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 218, n. 1/3, p. 183–196, Dec. 1983.
- [94] PEZZI, R. P. *Perfis de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes: automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais*. 2003. Dissertação (Mestrado em Física) - Curso de Pós-Graduação em Física - UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- [95] VICKRIDGE, I. C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. *Current Applied Physics*, v. 3, n. 1, p. 51–55, Fev. 2003.
- [96] AMSEL, G.; COHEN, C.; MAUREL, B. A new measurement of the 429 keV  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  resonance. Applications of the very narrow width found to  $^{15}\text{N}$  and  $^1\text{H}$  depth location. II. Applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 14, n. 2, p. 226–233, Fev. 1986.



- [97] SAWICKI, J. A.; DAVIES, J. A.; JACKMAN, T. E. Absolute calibration of the  $^{15}\text{N}(\text{d},\alpha\gamma)^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  reaction cross sections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 15, n. 1/6, p. 530–534, Abr. 1986.
- [98] DA ROSA, E. B. O.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. Narrow nuclear resonance profiling of Al with subnanometric depth resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 190, p. 538–542, Maio 2002.
- [99] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam material analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [100] GANEM, J. J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. LU, G. N.; MOLLE, P. Deuteron beam analysis of rapid thermal nitridation of silicon and thin  $\text{SiO}_2$  films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 64, n. 1/4, p. 778–783, Fev. 1992.
- [101] TAGLAUER, E. *Low energy ion scattering and Rutherford backscattering*. New York: John Wiley, 1997.
- [102] BARR, T. L.; SEAL, S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 13, n. 3, p. 1239–1246, Mar. 1995.
- [103] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1979.
- [104] TAKAHASHI, M.; MIZOKURO, T.; NISHIOKA, Y.; KOBAYASHI, H. Experimental and theoretical studies on N 1s levels of silicon oxynitride films. *Surface Science*, v. 518, n. 1/2, p. 72–80, Out. 2002.
- [105] SEAH, M. P. Quantification of AES and XPS. In: BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (Eds.). *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. New York: John Wiley, 1985. p. 186.
- [106] WILK, G. D.; WALLACE, R. M. Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 19, p. 2854–2856, Maio 1999.
- [107] CALLEGARI, A.; CARTIER, E.; GRIBELYUK, M.; OKORN-SCHMIDT, H. F.; ZABEL, T. Physical and electrical characterization of hafnium oxide and hafnium silicate sputtered films. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 12, p. 6466–6475, 2001.
- [108] 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  $\text{O}_2$  annealing. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 17, p. 2446–2448, Abr. 2001.
- [109] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Composition, atomic transport, and chemical stability of  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  ultrathin films deposited on Si(001). *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 13, p. 1998–2000, Set. 2001.
- [110] NABATAME, T.; IWAMOTO, K.; YAMAMOTO, K.; TOMINAGA, K.; HISAMATSU, H.; OHNO, M.; AKIYAMA, K.; IKEDA, M.; NISHIMURA, T.; OTA, H.; HORIKAWA, T.; TORIUMI, A. Roles of nitrogen incorporation in  $\text{HfAlO}_x(\text{N})$  gate dielectrics for suppression of boron penetration. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 22, n. 4, p. 2128–2131, Jul. 2004.
- [111] AKBAR, M. S.; GOPALAN, S.; CHO, H. J.; ONISHI, K.; CHOI, R.; NIEH, R.; KANG, C. S.; KIM, Y. H.; HAN, J.; KRISHNAN, S.; LEE, J. C. High-performance  $\text{TaN}/\text{HfSiON}/\text{Si}$  metal-oxide-semiconductor structures prepared by  $\text{NH}_3$  post-deposition anneal. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 11, p. 1757–1759, Mar. 2003.
- [112] KANG, C. S.; CHO, H. J.; ONISHI, K.; NIEH, R.; CHOI, R.; GOPALAN, S.; KRISHNAN, S.; HAN, J. H.; LEE, J. C. Bonding states and electrical properties of ultrathin  $\text{HfO}_x\text{N}_y$  gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 14, p. 2593–2595, Set. 2002.

- [113] FORST, C. J.; SCHWARZ, K.; BLOCHL, P. E. Structural and electronic properties of the interface between the high-k oxide  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{Si}(001)$ . *Physical Review Letters*, v. 95, n. 13, p. 137602, Set. 2005.
- [114] KLENOV, D. O.; SCHLOM, D. G.; LI, H.; STEMMER, S. The interface between single crystalline (001)  $\text{LaAlO}_3$  and (001) silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 20-23, p. L617–L619, 2005.
- [115] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; DRIEMEIER, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Effects of post-deposition annealing in  $\text{O}_2$  on the electrical characteristics of  $\text{LaAlO}_3$  films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 2, p. 022901, Jul. 2005.
- [116] KWA, K. S. K.; CHATTOPADHYAY, S.; JANKOVIC, N. D.; OLSEN, S. H.; DRISCOLL, L. S.; O'NEILL, A. G. A model for capacitance reconstruction from measured lossy mos capacitance-voltage characteristics. *Semiconductor Science And Technology*, v. 18, n. 2, p. 82–87, Fev. 2003.
- [117] GARROS, X.; LEROUX, C.; AUTRAN, J. L. An efficient model for accurate capacitance-voltage characterization of high-k gate dielectrics using a mercury probe. *Electrochemical And Solid State Letters*, v. 5, n. 3, p. F4–F6, Mar. 2002.
- [118] SUZUKI, C.; MUKOYAMA, T.; KAWAI, J.; ADACHI, H. Calculation for the charge-transfer effect of La compounds in the  $3d^{-1}$  core-hole state. *Physical Review B*, v. 57, n. 16, p. 9507–9514, Apr 1998.
- [119] EDGE, L. F.; SCHLOM, D. G.; BREWER, R. T.; CHABAL, Y. J.; WILLIAMS, J. R.; CHAMBERS, S. A.; HINKLE, C.; LUCOVSKY, G.; YANG, Y.; STEMMER, S.; COPEL, M.; HOLLANDER, B.; SCHUBERT, J. Suppression of subcutaneous oxidation during the deposition of amorphous lanthanum aluminate on silicon. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 23, p. 4629–4631, Jun. 2004.
- [120] MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; VOLDOIRE, O.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport in  $\text{LaAlO}_3$  films on Si induced by thermal annealing. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 9, n. 6, p. F49–F52, 2006.
- [121] SIVASUBRAMANI, P.; KIM, M. J.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; EDGE, L. F.; SCHLOM, D. G.; CRAFT, H. S.; MARIA, J.-P. Outdiffusion of La and Al from amorphous  $\text{LaAlO}_3$  in direct contact with  $\text{Si}(001)$ . *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 20, p. 201901, 2005.
- [122] CHO, M. H.; CHANG, H. S.; CHO, Y. J.; MOON, D. W.; MIN, K. H.; SINCLAIR, R.; KANG, S. K.; KO, D. H.; LEE, J. H.; GU, J. H.; LEE, N. I. Change in the chemical state and thermal stability of  $\text{HfO}_2$  by the incorporation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 4, p. 571–573, Jan. 2004.
- [123] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. C. M. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 19, p. 4120–4123, Nov. 2000.
- [124] LU, X. B.; LIU, Z. G.; SHI, G. H.; LING, H. Q.; ZHOU, H. W.; WANG, X. P.; NGUYEN, B. Y. Interfacial structures of  $\text{LaAlO}_3$  films on  $\text{Si}(100)$  substrates. *Applied Physics A*, v. 78, n. 6, p. 921–923, Mar. 2004.
- [125] GUITTET, M. J.; CROCOMBETTE, J. P.; GAUTIER-SOYER, M. Bonding and XPS chemical shifts in  $\text{ZrSiO}_4$  versus  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ : Charge transfer and electrostatic effects. *Physical Review B*, v. 63, n. 12, p. 125117, Mar 2001.
- [126] KUKLI, K.; AARIK, J.; RITALA, M.; UUSTARE, T.; SAJAVAARA, T.; LU, J.; SUNDQVIST, J.; AIDLA, A.; PUNG, L.; HRSTA, A.; LESKELA, M. Effect of selected atomic layer deposition parameters on the structure and dielectric properties of hafnium oxide films. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 9, p. 5298–5307, 2004.

- [127] GANEM, J. J.; TRIMAILLE, I.; VICKRIDGE, I. C.; BLIN, D.; MARTIN, F. Study of thin hafnium oxides deposited by atomic layer deposition. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms*, v. 219-20, p. 856–861, Jun. 2004.
- [128] HO, M. Y.; GONG, H.; WILK, G. D.; BUSCH, B. W.; GREEN, M. L.; LIN, W. H.; SEE, A.; LAHIRI, S. K.; LOOMANS, M. E.; RAISANEN, P. I.; GUSTAFSSON, T. Suppressed crystallization of Hf-based gate dielectrics by controlled addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  using atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 22, p. 4218–4220, Nov. 2002.
- [129] MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R. Metal transport and loss in ultrathin hafnium aluminate films on silicon studied by low, medium, and high energy ion beam analyses. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 1, p. 012904, Jul. 2006.
- [130] HIRATANI, M.; TORII, K.; SHIMAMOTO, Y.; SAITO, S. I. Built-in interface in high-kappa gate stacks. *Applied Surface Science*, v. 216, n. 1-4, p. 208–214, Jun. 2003.
- [131] JOHNSON, R. S.; LUCOVSKY, G.; BAUMVOL, I. Physical and electrical properties of noncrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 19, n. 4, p. 1353–1360, 2001.
- [132] KUNDU, M.; MIYATA, N.; ICHIKAWA, M. Investigation of the effect of high-temperature annealing on stability of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si(001). *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 4, p. 1914–1921, 2002.
- [133] DRIEMEIER, C.; GUSEV, E. P.; BAUMVOL, I. J. R. Room temperature interactions of water vapor with  $\text{HfO}_2$  films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 20, p. 201901, 2006.
- [134] MIYATA, N.; MORITA, Y.; HORIKAWA, T.; NABATAME, T.; ICHIKAWA, M.; TORIUMI, A. Two-dimensional void growth during thermal decomposition of thin  $\text{HfO}_2$  films on Si. *Physical Review B*, v. 71, n. 23, p. 233302, 2005.
- [135] LOO, R.; SORADA, H.; INOUE, A.; LEE, B. C.; HYUN, S.; JAKSCHIK, S.; LUJAN, G.; HOFFMANN, T. Y.; CAYMAX, M. Selective epitaxial Si/SiGe growth for V-T shift adjustment in high-k pMOS devices. *Semiconductor Science And Technology*, v. 22, n. 1, p. S110–S113, Jan. 2007.