

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTABILIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DIELÉTRICAS DE ALTA
PERMISSIVIDADE POR INCORPORAÇÃO DE NITROGÊNIO[♣]**

Karen Paz Bastos

Tese elaborada sob orientação do
Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol e
apresentada ao Instituto de Física da
UFRGS como requisito final para
obtenção do título de Doutora em
Ciências

PORTO ALEGRE

2007

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que colaboraram no desenvolvimento e na conclusão desta tese de doutorado e em especial aos Professores Israel Baumvol e Cristiano Krug.

Sumário

Lista de Publicações da Autora.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
1 Introdução.....	1
2 Métodos de Preparação.....	10
2.1 Deposição química com vapores assistida por plasma remoto (RPECVD).....	11
2.2 Nitretação por plasma remoto	12
2.3 Deposição por sputtering.....	13
2.4 Oxidação com ozônio (O ₃).....	15
2.5 Tratamentos térmicos pós-deposição	15
3 Métodos de Caracterização.....	18
3.1 Análises por feixes de íons.....	18
3.1.1 Análises por reação nuclear ressonante (NRP) e não-ressonante (NRA)	18
3.1.2 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	25
3.1.3 Espalhamento de íons de baixa energia (LEIS)	28
3.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....	30
3.3 Caracterização elétrica	35
4 Oxinitretos de háfnio e silício - HfSiON	39
4.1 Estruturas HfSiN/Si.....	42
4.1.1 Procedimento Experimental	42
4.1.2 Discussão dos Resultados.....	43
4.2 Estruturas HfSiON/HfSiO ¹⁵ N/Si e HfSiO/HfSiO ¹⁵ N/Si	51
4.2.1 Procedimento Experimental	51
4.2.2 Discussão dos Resultados.....	53
4.3 Conclusões Parciais.....	58
5 Oxinitretos de alumínio - AlON	60
5.1 Procedimento Experimental	61
5.2 Discussão dos Resultados.....	62
5.3 Conclusões Parciais.....	68

6 Oxinitretos de lantânio e alumínio - LaAlON	69
6.1 Estruturas LaAlO ¹⁵ N/Si depositadas por sputtering.....	72
6.1.1 Procedimento Experimental	72
6.1.2 Discussão dos Resultados.....	73
6.2 Estruturas LaAlO ¹⁵ N/Si obtidas por nitretação em ¹⁵ NH ₃	83
6.2.1 Procedimento Experimental	83
6.2.2 Discussão dos Resultados.....	84
6.3 Estruturas LaAlO ₃ / Si ¹⁵ N _x / Si	86
6.3.1 Procedimento Experimental	86
6.3.2 Discussão dos Resultados.....	87
6.4 Conclusões Parciais.....	90
7 Conclusões Gerais e Perspectivas.....	93
8 Referências.....	95

Lista de Publicações da Autora

- Bastos, K.P.; Morais, J.; Miotti, L.; Pezzi, R.P.; Soares, G.V.; Baumvol, I. J. R.; Hedge, R.I.; Tseng, H.H.; Tobin, P. J. *Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂*. Applied Physics Letters, v. 81, n. 8, p. 1669-1671, 2002.
- 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. *Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si*. Applied Physics Letters, v. 81, n. 16, p. 2995-2997, 2002.
- Pezzi, R.P.; Morais, J.; Dahmen, S.R.; Bastos, K.P.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; Freire Jr, F. L. *Thermal behavior of Hafnium-based ultrathin films on silicon*. Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films, v. 21, n. 4, p. 1424-1430, 2003.
- * Bastos, K.P.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Driemeier, C.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; Hinkle, C.; Lucovsky, G. *Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide films on Si*. Applied Physics Letters, v. 84, n. 1, p. 97-99, 2004.
- Bastos, K.P.; Morais, J.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Pezzi, R.P.; Silva, R.C.G.; Boudinov, H.; Baumvol, I.J.R.; Hedge, R.I.; Tseng, H.H. *Thermal stability and electrical characterization of HfO₂ films on thermally nitrided Si*. Journal of Electrochemical Society, v. 151, n. 6, p. F153-F156, 2004.
- * Soares, G.V.; Bastos, K.P.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Driemeier, C.; Baumvol, I.J.R.; Hinkle, C.; Lucovsky, G. *Nitrogen bonding, transport, and stability in AION films on Si*. Applied Physics Letters, v. 84, n. 24, p. 4992-4994, 2004.
- * Miotti, L.; Bastos, K. P.; Pezzi, R.P. ; Soares, G.V. ; Driemeier, C. ; da Rosa, E.B.O.; Baumvol, I.J.R.; Morais, J. *Thermal Stability of Nitrided High-k Dielectrics*. Physica Status Solidi a, v. 201, n. 5, p. 870-880, 2004.
- * 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. *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, 2004.
- * Bastos, K.P.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Driemeier, C.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; *Stability of Nitrogen and Hydrogen in High-k dielectrics*. Fundamentals of Novel Oxide/Semiconductor interfaces, v. 786, p.123-133, 2004.
- * 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 & Engineering B, v. 112, n. 2-3, p. 134-138, 2004.
- Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Bastos, K.P.; Soares, G.V.; Driemeier, C.; Baumvol, I.J.R.; Panchaipetch, P.; Pant, G.; Gnade, B.E.; Wallace, R. M.; Rotondaro, A. L. P.; Visokay, M.R.; 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, 2004.
- * Driemeier, C.; Bastos, K.P.; Soares, G.V.; Miotti, L.; Pezzi, R.P.; Baumvol, I.J.R.; Panchaipetch, P.; Pant, G.; Gnade, B. E.; Wallace, R.M. *Atomic transport and chemical stability of nitrogen in ultrathin HfSiON gate dielectrics*. Applied physics. A, Materials science & processing (Print), v. 80, n. 5, p. 1045-1047, 2005.
- * Morais, J.; Miotti, L.; Bastos, K.P.; Teixeira, S.R.; Baumvol, I.J.R.; Rotondaro, A.L.P.; Chambers, J. J. ; Visokay, M. R. ; Colombo, L.; Alves, M. C. M. *Environment of hafnium and silicon in Hf-based dielectric films: An atomistic study by x-ray absorption spectroscopy and x-ray diffraction*. Applied Physics Letters, v. 86, n. 21, p. 29061-29063, 2005.
- Driemeier, C.; Miotti, L. ; Bastos, K.P.; 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. 19111-19113, 2005.
- * Miotti, L.; Bastos, K.P. ; Driemeier, C.; Edon, V.; Hugon, M. C.; Agius, B. ; Baumvol, I.J.R. *Effects of post-deposition annealing in O₂ on the electrical characteristics of LaAlO₃ films on Si*. Applied Physics Letters, v. 87, n. 2, p. 2901-2903, 2005.
- 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: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 249, n.1-2, p. 278-285, 2006.
- * Miotti, L.; Tatch, 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: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 249, n.1-2, p. 366-369, 2006.
- * Bastos, K.P.; Salvador, L., Krug, C.; Edon, V.; Hugon, M-C.; Agius, B.; Baumvol, I.J.R. *Thermally Induced atomic Transport in nanometric LaAION films on Si*. Electrochemical and Solid State Letters, v10, p.G69-G71, 2007.

* Publicações diretamente relacionadas com esta tese de doutorado.

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas

MOS: metal-óxido-semicondutor

MOS-C: capacitor MOS (MOS-Capacitor)

CMOS: tecnologia MOS complementar (Complementary MOS technology)

MOSFET: transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)

κ : constante dielétrica

ϵ : permissividade dielétrica

CVD: deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition)

RPECVD: CVD assistida por plasma remoto (Remote Plasma Enhanced CVD)

sccm: centímetros cúbicos-padrão por minuto (standard cubic centimeters per minute)

RPN: nitretação por plasma remoto (Remote Plasma Nitridation)

RTA: processamento térmico rápido (Rapid Thermal Annealing)

oxidação UV/O₃: oxidação por ozônio utilizando radiação ultravioleta

XPS: espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

RBS: Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry)

LEIS: Espalhamento de íons de baixa energia (Low Energy Ion Scattering)

NRA: Análise com reação nuclear (Nuclear Reaction Analysis)

NRP: Análise com reação nuclear ressonante (Nuclear Reaction Profiling)

u.a. : unidades arbitrárias

LaSIS: Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (IF-UFRGS)

LPGP: Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (Université Paris XI)

XRR : Refletometria de raios-X (X-ray Reflectometry)

RESUMO

Atualmente os candidatos mais prováveis para aplicação como dielétrico de porta nas próximas gerações de dispositivos MOSFET são os filmes de silicato e aluminato metálicos com nitrogênio em sua composição. Neste trabalho são investigados filmes de oxinitreto de háfnio e silício ($\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$), oxinitreto de alumínio (AlO_xN_y), e oxinitreto de lantânio e alumínio ($\text{LaAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$) depositados sobre Si utilizando diferentes técnicas de preparação. O objetivo deste estudo é avaliar a estabilidade térmica dessas estruturas e o efeito da presença do nitrogênio no que diz respeito ao transporte atômico e reações químicas durante tratamentos térmicos pós-deposição. Os tratamentos térmicos realizados buscam simular as etapas de processamento térmico inerentes do processo de fabricação de um MOSFET, como, por exemplo, a etapa de ativação de dopantes da fonte e do dreno do dispositivo. Esses tratamentos térmicos são realizados em temperaturas que variam de 600°C até 1000°C em atmosfera inerte ou oxidante. Foi observado que a presença de nitrogênio inibe o transporte atômico e, conseqüentemente, instabilidades composicionais quando comparado com filmes sem nitrogênio. Em particular, as espécies oxidantes desempenham um papel importante na compreensão da estabilidade físico-química dessas estruturas durante os tratamentos térmicos, uma vez que o nitrogênio modifica a difusão e a incorporação de oxigênio. Além disso, observa-se que parte do nitrogênio é removido dessas estruturas com o tratamento térmico em atmosfera oxidante. Essa perda acontece principalmente através de um processo de troca entre o nitrogênio do filme e o oxigênio da fase gasosa. Nesta tese foi realizado um estudo sistemático dessas estruturas e as possíveis causas das observações realizadas são discutidas, assim como alguns mecanismos são propostos para explicar os resultados experimentais. Esta tese aporta uma importante contribuição para essa área de pesquisa e para o avanço da tecnologia CMOS nos próximos anos.

ABSTRACT

High- k metal oxynitrides are currently the most promising candidates under consideration as novel gate dielectrics for MOSFET devices. In this work, hafnium-silicon oxynitride ($\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$), aluminum oxynitride (AlO_xN_y), and lanthanum-aluminum oxynitride ($\text{LaAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$) films on silicon prepared by different deposition techniques were experimentally investigated. The aim of this study was to evaluate the thermal stability of these structures and the effect of nitrogen concerning atomic transport and chemical reaction phenomena in view of metal-oxide-semiconductor transistor processing requirements. Such processing steps include post-deposition annealing and source/drain dopant activation annealing, performed at temperatures from around 600°C up to 1000°C , in inert or O_2 -containing atmospheres. It was observed that nitrogen inhibits atomic transport and compositional instabilities during thermal processing when compared to non-nitrided structures. In particular, oxidant species play an important role in understanding physicochemical stability during thermal processing, since nitrogen modifies the oxygen diffusion and incorporation into these structures. Besides, part of the nitrogen is removed from these structures during thermal annealing by an exchange process with oxygen. A systematic investigation of these structures was performed, the possible chemical/physical causes of these observations are discussed and some mechanisms are proposed to explain the experimental results. This thesis provides new understanding to this area with potential importance to the CMOS technology.

1 Introdução

A motivação deste trabalho é a necessidade de novos materiais para utilização como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET (Transistor a Efeito de Campo constituído de Metal, Óxido e Semicondutor), que são a unidade fundamental dos circuitos integrados atuais, e em grande parte responsáveis pela revolução microeletrônica observada nas últimas quatro décadas [1]. O aumento da funcionalidade e do desempenho dos equipamentos eletrônicos está diretamente relacionado à miniaturização do MOSFET, que pode ser representada pela chamada “Lei de Moore” [2], que prediz que o número de transistores por circuito integrado (ou em outras palavras, capacidade e velocidade de processamento) dobra a cada 18 meses. Desta forma, circuitos integrados atuais alcançam espessuras de dielétrico de porta em escala nanométrica. A Figura 1 ilustra a lei de Moore representada aqui através do número de transistores em microprocessadores Intel (eixo vertical à direita), acompanhada da tendência à diminuição das dimensões do dispositivo, ilustrada pela redução da espessura do dielétrico de porta (eixo vertical à esquerda), em função do tempo.

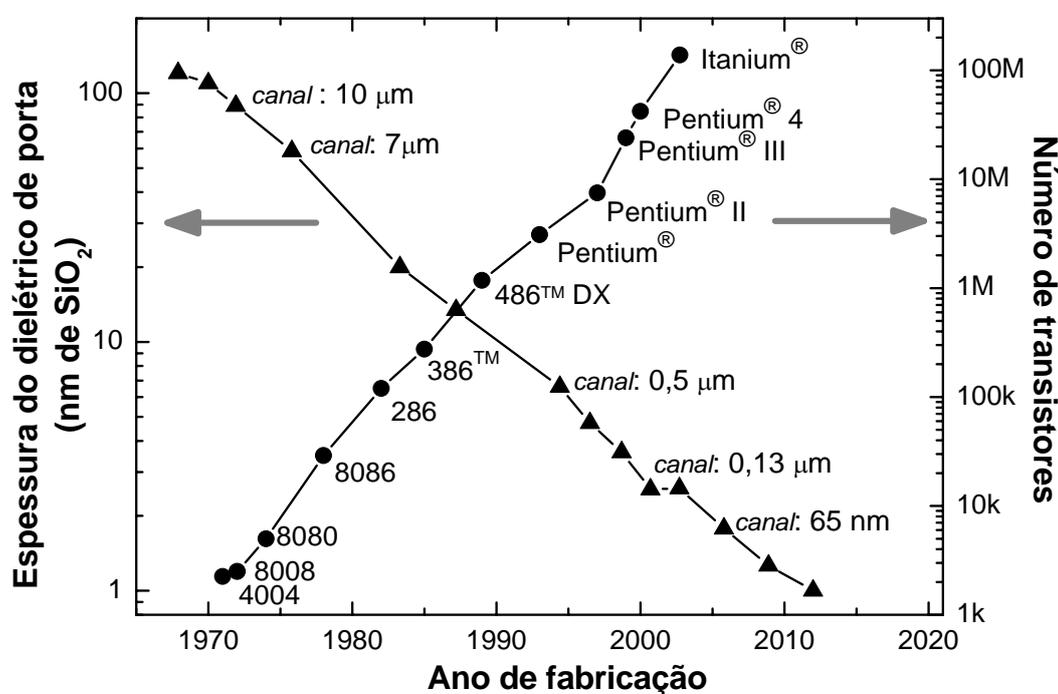


Figura 1: Ilustração da Lei de Moore para microprocessadores Intel (eixo vertical à direita), acompanhada da tendência de redução na espessura do dielétrico de porta (eixo vertical à esquerda), em função do tempo. Adaptado de [3].

Os componentes básicos de um dispositivo MOSFET (veja Figura 2) são: o eletrodo de porta, também chamado de metal, constituído geralmente de silício policristalino fortemente dopado, ou mais recentemente de nitretos e silicetos metálicos [4,5]; o óxido, que é um material isolante também conhecido como isolante ou dielétrico de porta, constituído atualmente de um filme de dióxido de silício (SiO_2) ou oxinitreto de silício (SiO_xN_y) amorfo; o semicondutor (substrato), constituído de silício dopado (tipo-p ou tipo-n). Além disso, existem ainda a fonte e o dreno de portadores de carga, que são regiões do substrato com dopagem do tipo-p (para substratos tipo-n) ou do tipo-n (para substratos tipo-p). A região do substrato localizada entre a fonte e o dreno é chamada de canal do transistor, que é a região eletricamente ativa do substrato semicondutor, pois é pelo canal do transistor que os portadores de carga são transportados da fonte para o dreno.

Para um MOSFET produzido com substrato de silício tipo p, por exemplo, o funcionamento básico é o seguinte: dada uma diferença de potencial (voltagem) aplicada entre a fonte e o dreno, quando uma tensão negativa é aplicada no eletrodo de porta os portadores de carga majoritários acumulam-se na superfície do silício. O canal fica eletricamente isolado, sem transporte de carga entre a fonte e o dreno (estado desligado), pois a junção canal-dreno está reversamente polarizada. Se a tensão aplicada for positiva, e superior a uma tensão de limiar, os portadores de carga majoritários se afastam da superfície, enquanto os minoritários se acumulam nessa região, formando um canal de transporte de carga entre a fonte e o dreno (estado ligado).

O desempenho do MOSFET está relacionado com a corrente de dreno I_D (corrente de portadores de carga entre a fonte e o dreno) quando o dispositivo está no estado “ligado” (Figura 2 (a)). Através de um modelo simples [6] pode-se escrever o valor de saturação da corrente de dreno como sendo: $I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu C \frac{(V_{D,sat})^2}{2}$ onde C é a capacitância da estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor), μ é a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou lacunas) na região do canal, e $V_{D,sat}$ é o potencial aplicado no dreno, responsável pela saturação de I_D . Para se obter um aumento em $I_{D,sat}$, considerando μ constante e sem aumentar a dimensão lateral (W) do dispositivo, é necessário diminuir o comprimento do canal (L) ou aumentar a capacitância do capacitor MOS (MOS-C), uma vez que o valor de $V_{D,sat}$ é limitado para evitar campos elétricos intensos no dispositivo [6].

O processo de miniaturização dos dispositivos MOSFET exige uma redução progressiva na área dos transistores, ou seja, em todas as medidas lineares no plano, e estas, via regras de projeto de dispositivos (*scaling rules*) [7], implicam a redução da dimensão vertical, isto é, a espessura do dielétrico de porta, ao mesmo tempo mantendo ou aumentando o valor da capacitância do MOS-C. Em microprocessadores avançados utiliza-se filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ com 1,2 nm de espessura [8], tratando-se portanto, de materiais nanoestruturados.

As principais funções do dielétrico, que são isolar eletricamente o eletrodo de porta da região eletricamente ativa do substrato e passivar¹ a superfície do substrato, deixam de ser cumpridas nessa faixa de espessura. Assim, uma redução ainda maior da espessura ($x < 2$ nm) do dielétrico de porta implica um aumento da corrente no eletrodo de porta (I_G). Essa corrente, também chamada de corrente de fuga, surge devido ao tunelamento quântico direto de portadores de carga através do dielétrico de porta [9]. Um aumento exponencial de I_G é observado com a diminuição da espessura do dielétrico de porta conforme ilustra a Figura 2(b). Esse comportamento é uma ameaça ao processo de miniaturização destes dispositivos, pois correntes de fuga comparáveis às correntes de dreno (I_D) destroem a base lógica de operação de um transistor, ou seja, a distinção entre os estados “ligado” e “desligado”. Além disso, a corrente de fuga tem como consequência um aumento significativo da potência dissipada em MOSFETs, aumentando seu consumo de energia e sua temperatura de operação [10].

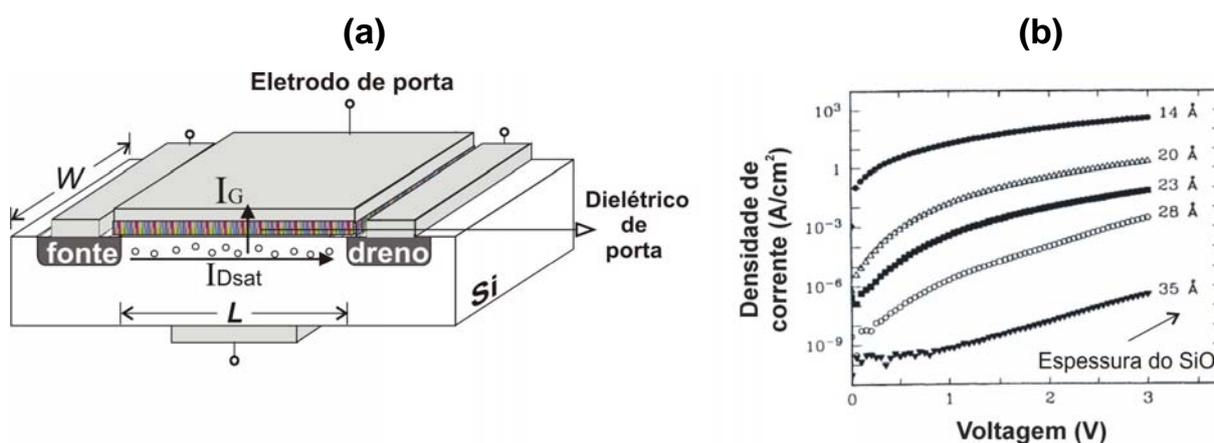


Figura 2: (a) Esquema de um dispositivo MOSFET ilustrando as correntes I_D e I_G . Os círculos ilustram os portadores de carga transportados na região do canal. (b) Densidade de corrente de fuga (J_G) em função da voltagem V aplicada no eletrodo de porta. Adaptado de [11].

¹ Neste contexto, o termo passivar significa eliminar estados eletrônicos existentes na superfície do substrato de silício, como, por exemplo, ligações pendentes de Si, que influenciam negativamente as características dos dispositivos.

Outra consequência que passa a existir com a redução da espessura do dielétrico é a degradação física da região do canal do transistor devido a: (i) difusão de dopantes provenientes do eletrodo de porta, através do dielétrico, em direção ao substrato de silício; (ii) injeção dos chamados “portadores quentes”, que são portadores de carga (elétrons ou lacunas) que adquiriram energia cinética da ordem de elétron-volts devido à polarização do dreno, gerando assim um campo elétrico proporcionalmente alto e não uniforme na região do canal do transistor. Devido a esta energia cinética apreciável, os portadores quentes podem ser injetados através do dielétrico, e acabam sendo aprisionados no dispositivo, produzindo defeitos carregados que influenciam diretamente o controle do transistor. Esse tipo de problema influencia a estabilidade operacional do dispositivo, o que provoca uma diminuição na confiabilidade do mesmo [12].

Uma alternativa provisória para contornar os problemas descritos acima é a utilização de oxinitreto de silício ($\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$)² como dielétrico, que possui uma constante dielétrica superior à constante dielétrica do SiO_2 ($\kappa_{\text{SiO}_2} \cong 3,9$; $\kappa_{\text{SiON}} \cong 7$) [13]. Apesar da interface SiON/Si apresentar densidade de defeitos estruturais e elétricos maior que a do SiO_2/Si [13], pequenas quantidades de nitrogênio próximo à interface dielétrico/Si tornam a interface mais resistente à irradiação por portadores quentes. Uma outra vantagem deste material é que os filmes de SiON também são crescidos termicamente sobre o substrato de silício, bastando substituir a atmosfera de tratamento térmico ou, ainda, nitretar termicamente o filme de dióxido de silício [13,14,15]. No entanto, a continuidade da miniaturização aliada à corrente de fuga ainda apreciável não permite que os filmes dielétricos de SiON prolonguem por muito tempo a evolução da tecnologia de dispositivos MOSFET. Para que isso ocorra, novos materiais dielétricos estão sendo estudados para aplicação em um futuro próximo.

A substituição do óxido (ou oxinitreto) de silício por um novo material dielétrico tem sido foco de pesquisa nos últimos anos. Do ponto de vista elétrico, a estrutura MOS [10] pode ser comparada a um capacitor de placas paralelas, cuja capacitância é:

$$C = \frac{\varepsilon A}{x}, \quad \varepsilon = k\varepsilon_0 \quad (\text{Equação 1})$$

² Ao longo deste trabalho os índices estequiométricos não determinados serão omitidos nas fórmulas químicas (a não ser em casos específicos, onde é importante descrevê-los). Por exemplo, a fórmula SiO_xN_y será a partir de agora representada por SiON, o que, neste caso então, não representará a estequiometria $\text{Si}_1\text{O}_1\text{N}_1$.

Onde ϵ é a permissividade do dielétrico, κ , a constante dielétrica do material, ϵ_0 a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), A , a área das placas do capacitor e x é a espessura do dielétrico. Como a espessura x do dielétrico não pode mais ser reduzida (devido ao limite físico), é imperativo aumentar a permissividade ϵ do dielétrico, uma vez que a área A deve continuar sendo reduzida para a miniaturização. Para isso, um material com uma constante dielétrica maior que a constante dielétrica do dióxido de silício deve ser utilizado. Os materiais que possuem essa propriedade são conhecidos como “*high- κ* ” ou materiais de alta constante dielétrica, e incluem um grande número de óxidos de metais de transição e terras raras e seus silicatos e aluminatos. Neste trabalho, o termo *high- κ* será utilizado para designar esses materiais.

Com o emprego de um material *high- κ* , é possível utilizar um dielétrico de porta com espessura maior, reduzindo a corrente de fuga e, ao mesmo tempo, mantendo ou aumentando a capacitância da estrutura MOS. Para simplificar, define-se a chamada espessura equivalente em SiO_2 , como $x_{eq} = (\kappa_{\text{SiO}_2} / \kappa_{\text{high-}\kappa}) x_{\text{high-}\kappa}$, que representa a espessura de SiO_2 necessária para que se obtenha na estrutura MOS a mesma capacitância obtida com uma espessura $x_{\text{high-}\kappa}$ de dielétrico alternativo com constante dielétrica $\kappa_{\text{high-}\kappa}$.

No entanto, um valor apreciável da constante dielétrica não basta para determinar o novo dielétrico de porta. Existem muitos requisitos que o novo material deve satisfazer antes da efetiva substituição, dentre os quais se pode citar os mais importantes [10,16]:

- banda de energia proibida comparável à do dióxido de silício (sabe-se, porém, que para a maioria dos dielétricos a largura de banda proibida é inversamente proporcional à constante dielétrica);

- o alinhamento dos níveis eletrônicos das bandas de condução e de valência (*band offset*) deve ser maior que 1 eV, tanto na interface dielétrico/c-Si como na dielétrico/eletrodo de porta, para garantir uma barreira ao tunelamento dos portadores de carga [10];

- densidade de estados eletrônicos de interface comparável ao sistema dióxido de silício sobre Si;

- densidade de carga no dielétrico comparável à obtida com SiO_2 ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$);

- estabilidade termodinâmica e estrutural, o que significa que o material deve evitar reações químicas termicamente induzidas, no volume e nas interfaces dielétrico/Si e eletrodo de porta/dielétrico, como, por exemplo, a formação de silicetos no interior do material. O material deve então permanecer com a estrutura amorfa após os processamentos térmicos,

uma vez que em filmes cristalizados, os contornos dos grãos cristalinos tornam-se caminhos de condução para a corrente de fuga;

- apresentar confiabilidade e reprodutibilidade, ou seja, suas propriedades não devem ser alteradas ao longo dos processos de fabricação e utilização dos dispositivos, que envolvem processamentos em temperaturas elevadas.

A estabilidade termodinâmica do filme dielétrico em contato com o substrato de silício é um fator determinante para o emprego do novo material [17], visto que o roteiro habitual de fabricação de um dispositivo envolve etapas de processamento térmico. Os tratamentos térmicos (recozimentos) das estruturas MOS são realizados em temperaturas entre 600 e 1100 °C, em atmosfera inerte, oxidante, ou em vácuo. Os parâmetros temperatura, tempo, pressão e atmosfera de tratamento são escolhidos de acordo com o objetivo da etapa de tratamento.

O material alternativo deve ser termodinamicamente estável sobre Si, SiO₂ ou SiON, o que significa que, nas etapas subseqüentes de fabricação:

(i) A migração e eventual segregação de qualquer elemento, especialmente nas interfaces eletrodo/dielétrico e dielétrico/Si devem ser evitadas. Isto é necessário porque:

- impurezas na interface *high-κ*/Si produzem atividade elétrica (ou perda de passivação) nesta região.
- impurezas na região eletricamente ativa do substrato (canal do transistor) reduzem a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou lacunas), o que é incompatível com o projeto do dispositivo;
- impurezas na interface dielétrico/eletrodo modificam o alinhamento das bandas de energia metal/dielétrico/semicondutor [18,19].

(ii) A difusão de oxigênio através do filme dielétrico e reação com o substrato de Si devem ser controladas, uma vez que:

- a formação de SiO₂ na interface dielétrico/Si reduz a capacitância total da estrutura MOS³;
- o oxigênio está presente intencionalmente ou não, mesmo em pressões parciais muito abaixo da pressão atmosférica, nos ambientes de tratamento térmico [20].

³ Este efeito de redução na capacitância total da estrutura MOS se deve ao fato que o dielétrico de porta será composto de uma associação em série entre o material *high-k* e o SiO₂ $\left(\frac{1}{C_{total}} \right) = \frac{1}{C_{high-k}} + \frac{1}{C_{SiO_2}}$, e a capacitância menor, neste caso, do SiO₂, irá dominar o valor resultante da capacitância total.

- (iii) As reações químicas no volume e nas interfaces entre o *high- κ* e o substrato de Si e entre o *high- κ* e o eletrodo de porta devem ser prevenidas [6,20].

Vários trabalhos demonstraram que filmes finos de HfO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 sobre silício e seus silicatos e aluminatos [21,22,23] apresentam instabilidades termodinâmicas e estruturais, quando submetidos a recozimentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas. Essas instabilidades são atribuídas ao transporte atômico termicamente induzido dos elementos presentes na estrutura MOS, conforme ilustra a Figura 3.

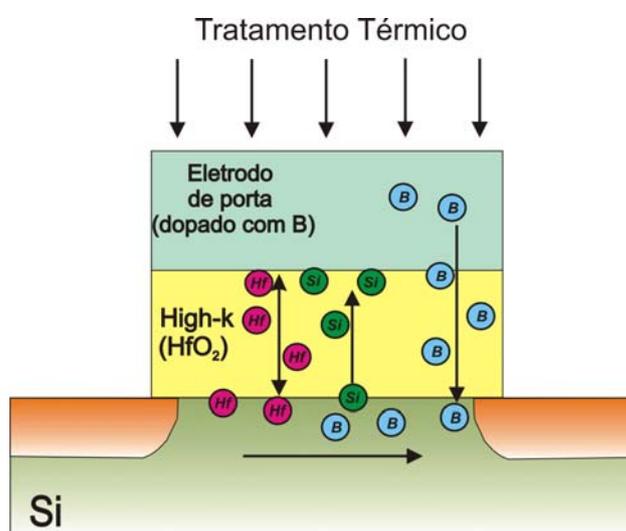


Figura 3: Esquema de um dispositivo MOSFET ilustrando os possíveis transportes atômicos através da estrutura MOS durante os tratamentos térmicos pós-deposição.

Estudos revelam que a introdução de nitrogênio em filmes dielétricos *high- κ* é uma alternativa promissora. O nitrogênio é introduzido seja durante o processo de deposição, ou através de processamento térmico ou por plasma em ambientes que contêm nitrogênio, formando oxinitretos metálicos (MON), oxinitretos metal-silício (MSiON) e oxinitretos metal-alumínio (MAiON), onde *M* é geralmente Hf, Zr, La [24,25,26].

O fato do N agir como uma barreira à difusão e ao transporte atômico nos materiais dielétricos é atribuído a configuração química do N na rede dos óxidos metálicos e em seus silicatos e aluminatos candidatos à aplicação como dielétrico de porta. Alguns trabalhos [27,28] afirmam que o efeito do N seria reduzir o número de coordenação médio dos átomos do metal, ou seja, o número médio de ligações que um átomo de metal realiza no material. Por

exemplo, em filmes de HfO_2/Si , o nitrogênio efetua ligações químicas com o Hf, substituindo as ligações químicas Hf-O por ligações Hf-N. A Figura 4 ilustra esse efeito em um cálculo teórico de uma estrutura estável de $\text{Hf}_8\text{O}_{10}\text{N}_4$, onde cada nitrogênio apresenta um número de coordenação médio igual a 4. O oxigênio também apresenta o mesmo número de coordenação. Comparando-se essa estrutura com uma estrutura estável Hf_8O_{16} , sobram duas vacâncias de oxigênio, portanto o número de coordenação médio do Hf é reduzido de 8 para 7 com a introdução do N. A Figura 4(b) ilustra a representação de um cálculo de uma outra estrutura estável com um número maior de N em relação a estrutura mostrada em (a), onde nota-se uma redução ainda maior do número de coordenação do Hf que nesse caso é de 6,4, alterando ainda mais a estrutura atômica do HfON.

Além disso, sabe-se também que os filmes *high-k* são naturalmente deficientes em oxigênio na sua composição [29], e alguns estudos relatam que o N tende a ocupar sítios onde originalmente existiam defeitos na estrutura do material, como vacâncias de oxigênio, que serviriam de caminho para a difusão dos elementos [30], reduzindo assim a difusão atômica dentro do material dielétrico.

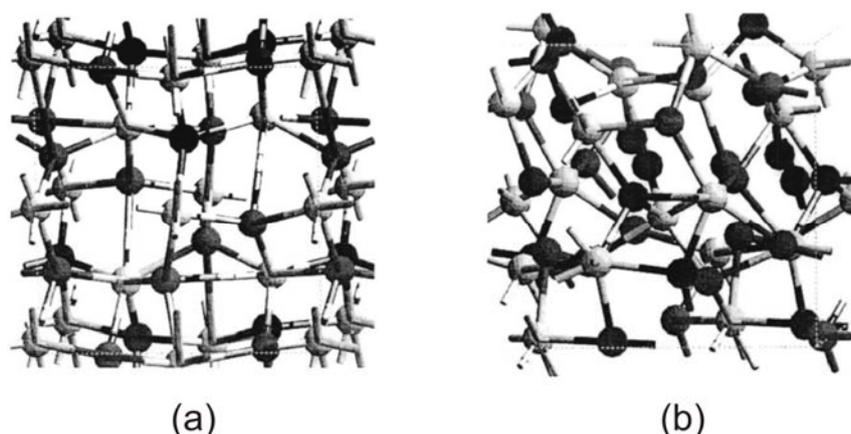


Figura 4: Estruturas calculadas de (a) $\text{Hf}_8\text{O}_{10}\text{N}_4$ e (b) $\text{Hf}_{10}\text{O}_8\text{N}_8$. Átomo preto: N, átomo cinza: O e átomo cinza claro: Hf. Adaptado de [27].

A presença de nitrogênio favorece então a integridade físico-química desses materiais após os tratamentos térmicos, em comparação aos filmes sem nitrogênio [24,25,26,31,32]. Isso se deve ao nitrogênio promover: (i) um aumento da temperatura de cristalização; (ii) um aumento da constante dielétrica; (iii) uma barreira à difusão de dopantes provenientes do eletrodo de porta, tal qual observado anteriormente nos filmes de oxinitreto de silício; (iv) uma barreira à difusão de metal proveniente do dielétrico *high-κ*; (v) uma barreira à difusão

do oxigênio, o que impede, na maioria das vezes, a formação de uma camada interfacial de SiO₂ e finalmente (vi) uma redução da corrente de fuga.

Embora algumas propriedades elétricas e físico-químicas sejam aprimoradas com a introdução do nitrogênio nos filmes dielétricos, existem também alguns aspectos negativos no que diz respeito ao desempenho do transistor MOSFET, que são promovidos pela presença de nitrogênio no dielétrico de porta [33,34,35,36,37], dentre as quais se pode citar: (i) redução da mobilidade dos portadores de carga na região do canal; (ii) presença de cargas fixas no interior do filme e (iii) diminuição da largura de banda proibida do material.

Atualmente existem na literatura vários trabalhos sobre a importância do N em filmes dielétricos. Tais trabalhos apontam as características positivas e negativas descritas acima, no entanto, a maioria desses estudos trata do assunto de um modo qualitativo. De um ponto de vista mais fundamental, o papel desempenhado pelos átomos de nitrogênio em filmes dielétricos *high-κ* não é completamente compreendido. O efeito da localização espacial do nitrogênio e a estrutura eletrônica dos materiais *high-κ* com N, assim como as ligações químicas que o nitrogênio efetua nesses materiais dielétricos precisam ainda ser investigados, de modo que os fatores positivos e negativos descritos acima sejam melhor compreendidos.

Este trabalho investiga experimentalmente a estabilidade térmica de filmes amorfos de HfSiON/Si, AlON/Si e LaAlON/Si, especialmente comparados aos silicatos e aluminatos sem nitrogênio, quando submetidos a condições típicas de processamento dos dispositivos MOSFET. Dentro desse contexto, esta tese busca avançar na investigação da influência do nitrogênio na estabilidade térmica de filmes dielétricos ultrafinos (espessuras na escala nanométrica) sobre silício, principalmente no que diz respeito aos transportes atômicos e estados químicos das espécies que constituem os filmes, após os tratamentos térmicos. Em particular, o comportamento dessas estruturas quando tratadas termicamente em atmosferas contendo espécies oxidantes é investigado.

Esta tese está organizada conforme a descrição a seguir: nos Capítulos 2 e 3, os métodos de preparação dos filmes dielétricos e as técnicas de caracterização utilizadas são descritos. Nos Capítulos 4, 5 e 6 são apresentados os resultados das estruturas de HfSiON/Si, AlON/Si e filmes baseados em lantânio sobre Si, respectivamente. Em cada um desses capítulos são apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a preparação e caracterização das estruturas, seguido da apresentação e discussão dos resultados. Finalmente no Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões do trabalho e suas perspectivas.

2 Métodos de Preparação

Neste capítulo são apresentados os métodos de preparação dos filmes investigados. A introdução de nitrogênio nas estruturas *high-κ*/Si foi realizada durante o processo de deposição do filme sobre o substrato de silício, ou através de tratamentos pós-deposição em atmosferas contendo nitrogênio (NH₃, N₂), seja termicamente ou em plasma. Os filmes dielétricos investigados nesse trabalho, as respectivas técnicas de deposição, assim como as colaborações científicas que forneceram as estruturas estudadas são mostrados na Tabela I.

Tabela I: Filmes dielétricos investigados neste trabalho, técnicas de deposição e colaboradores.

<i>Material</i>	<i>Técnica de deposição e preparação</i>	<i>Procedência e Colaboradores</i>
HfSiO/Si HfSiN/Si	<i>Sputtering</i>	<i>Texas Instruments Inc.</i> (A.L.P. Rotondaro and L.Colombo)
HfSiO/HfSiO ¹⁵ N/Si* HfSiON/HfSiO ¹⁵ N/Si*	<i>Sputtering</i> seguido de oxidação em ozônio (O ₃)	<i>University of Texas at Dallas</i> (R. M. Wallace)
AlO ¹⁵ N/Si*	Deposição química com vapores assistida por plasma remoto (RPECVD) seguida de nitretação por plasma remoto (RPN)	<i>North Carolina State University</i> (G. Lucovsky)
LaAlO ¹⁵ N/Si* LaAlO ₃ /Si ¹⁵ N/Si*	<i>Sputtering</i>	<i>Université Paris-Sud</i> (Estágio de doutorado) (M.-C. Hugon e B. Agius)

* A utilização de nitrogênio enriquecido no isótopo de massa 15 justifica-se pelas técnicas de caracterização dos filmes, que são sensíveis a esse isótopo, especificamente. (Veja Capítulo 3).

As técnicas utilizadas na deposição e preparação dos filmes investigados neste trabalho são descritas nas próximas seções deste capítulo.

2.1 Deposição química com vapores assistida por plasma remoto (RPECVD)

Processos de deposição química com vapores (CVD - *chemical vapor deposition*) são baseados em reações químicas que ocorrem entre precursores na fase gasosa e o substrato. Em particular, a técnica de PECVD (*plasma-enhanced CVD*) destaca-se pela geração de espécies reativas através da energia cinética dos íons de um plasma ao invés de energia térmica, o que diminui a temperatura de deposição consideravelmente em comparação com a técnica de CVD convencional. Um esquema de uma câmara de deposição PECVD está mostrado na Figura 5.

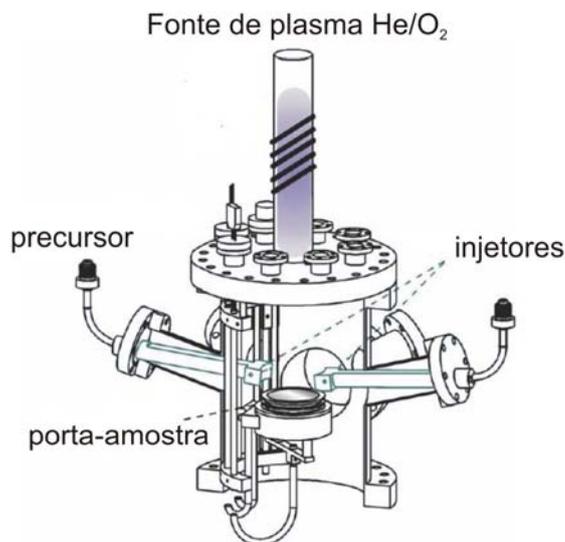


Figura 5: Esquema de uma câmara de deposição PECVD.

Neste processo, os precursores (na fase gasosa) são injetados em um reator, e o plasma é iniciado através de uma fonte de tensão de radiofrequência (RF) a 13,56 MHz, e potência que varia de 15 a 60 W. O campo elétrico gerado excita os gases reativos através da energia cinética de alguns elétrons livres. Os elétrons de maior energia colidem inelasticamente com as moléculas dos precursores, causando a dissociação e ionização dessas moléculas, produzindo assim espécies ativas que contribuem para a ocorrência de reações químicas paralelas e a formação de diferentes compostos químicos. Uma vez que as espécies ativas entram em contato com o substrato, reagem formando o filme (fase sólida) [38]. A

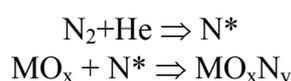
temperatura do substrato e o fluxo dos gases injetados na câmara influenciam as reações químicas que ocorrem na superfície do substrato.

Quando a deposição por CVD é assistida por plasma remoto (RPECVD – *remote PECVD*), o substrato fica fisicamente distante do plasma, evitando assim o contato com íons energéticos e fornecendo maior controle sobre as reações químicas que ocorrem na superfície do substrato [39]. Além disso, a temperatura do substrato durante o processo de deposição fica em torno de 300°C, o que tende a reduzir a densidade de estados eletrônicos durante a formação da interface dielétrico/substrato, em relação aos processos de deposição em temperaturas acima de 400°C.

2.2 Nitretação por plasma remoto

A nitretação por plasma remoto (RPN – *remote plasma nitridation*) caracteriza-se pela incorporação de nitrogênio em um material através de um plasma contendo espécies nitretantes. Essa técnica tem como principal vantagem a incorporação seletiva de nitrogênio, além de permitir que o processo seja realizado a uma temperatura que varia de 300°C a temperatura ambiente (faixa de temperatura compatível com as etapas de processamento de um dispositivo MOSFET). O processo de nitretação é realizado em uma região do plasma localizada distante de sua região mais ativa (plasma remoto), evitando assim a descarga direta do plasma sobre o filme, o que pode danificar fisicamente o material que se deseja nitretar devido à formação de defeitos estruturais causados pelo impacto de íons energéticos [14,40].

As seguintes equações expressam as reações que ocorrem durante o processo de nitretação por plasma utilizando He e N₂ como componentes do plasma⁴ e M é o metal componente do dielétrico original ou substrato semicondutor [41].



A dissociação do N₂ em espécies quimicamente ativas (N* ou moléculas de N₂* metaestáveis) é gerada pela excitação causada pelo plasma, a exemplo da técnica de RPECVD discutida anteriormente.

⁴ O símbolo (*) significa estado eletrônico excitado.

2.3 Deposição por *sputtering*

O princípio físico do processo de *sputtering*⁵ reside fundamentalmente na troca de momento entre um gás ionizado e os átomos constituintes de um alvo sólido. Uma ilustração do equipamento associado a essa técnica está mostrada na Figura 6(a).

O material a ser depositado é conformado em forma de disco (chamado de alvo). A câmara de deposição, em pressão de base da ordem de 10^{-8} mbar, é preenchida por uma mistura de gases (que podem ser inertes ou reativos), até uma pressão da ordem de 10^{-3} - 10^{-1} mbar. Uma tensão alternada de radiofrequência (13,56 MHz) é aplicada no eletrodo do alvo para que o plasma seja formado. Durante a parte do ciclo da RF em que o potencial no eletrodo do alvo está polarizado negativamente, os íons do plasma, que são majoritariamente positivos, são acelerados por um campo elétrico em direção ao alvo, ganhando energia cinética suficiente para arrancar átomos de sua superfície. Uma fração do material ejetado (e parte do gás reativo) são depositadas sobre o substrato, formando o filme [42].

A eficiência da ionização pode ser melhorada através do aumento do caminho médio dos elétrons de ionização no plasma. Isso pode ser realizado usando um campo magnético. No *sputtering* reativo auxiliado por *magnetron*, um ímã permanente é colocado sob o alvo. A força de Lorentz faz com que os elétrons secundários (*i.e.* emitidos pelo alvo), se movam na forma de uma espiral, deslocando-se ao longo da direção de $E \times B$. No *magnetron* planar circular ilustrado na Figura 6(b), o campo magnético está orientado transversalmente ao campo elétrico e os elétrons deslocam-se ao longo de um caminho fechado, tornando-se confinados em uma área anular próxima ao alvo [42]. O método de *sputtering* é relativamente simples e de baixo custo se comparado com outras técnicas de deposição (como, por exemplo, CVD).

Essa técnica tem se mostrado útil na deposição de vários materiais candidatos a dielétrico de porta [10]. A Figura 7 mostra uma foto do equipamento de *sputtering* do *Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas* utilizado na deposição das amostras baseadas em lantânio investigadas neste trabalho.

⁵ Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução de algumas palavras da língua inglesa, a palavra *sputtering* será utilizada como tal no texto, pois traduções para o Português como “pulverização catódica” ou “desbaste iônico” não guardam o sentido original da expressão. Além disso, esse termo é utilizado com frequência no meio científico.

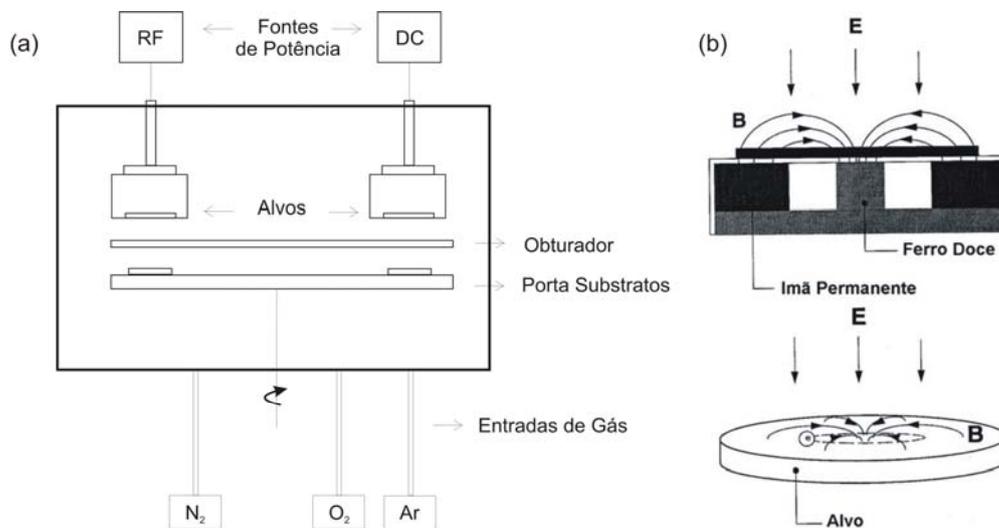


Figura 6: (a) Esquema simplificado de um equipamento de sputtering; (b) Ilustração de um magnetron planar circular utilizado para confinar os elétrons próximos ao alvo.

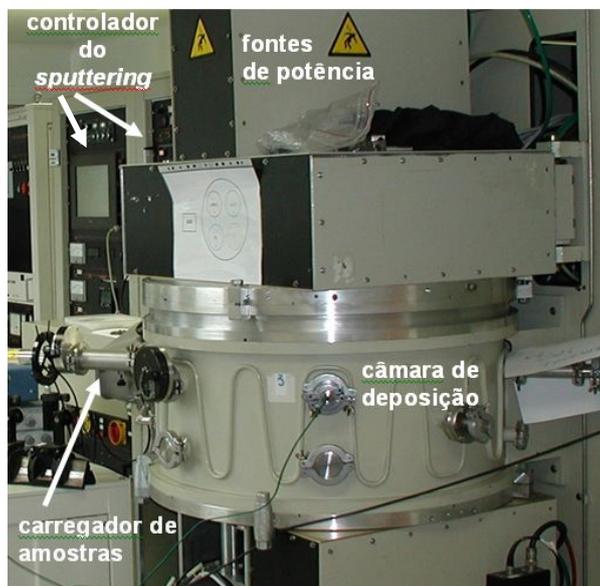


Figura 7: Foto do equipamento de sputtering do Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas utilizado na deposição das amostras baseadas em lantânio deste trabalho (Capítulo 6).

2.4 Oxidação com ozônio (O₃)

A oxidação por ozônio utilizando radiação ultravioleta (UV) é uma técnica que permite oxidar a superfície de materiais em temperaturas próximas da temperatura ambiente. Assim, o processo de oxidação é realizado com um controle maior, comparado à oxidação térmica, por exemplo [43,44].

Nesta técnica utiliza-se uma lâmpada de vapor de mercúrio posicionada próxima da superfície do material que se deseja oxidar. Ambos são arranjados dentro de uma câmara isolada, que é preenchida com uma pressão parcial de O₂. A lâmpada de vapor de mercúrio é ligada, produzindo radiação com comprimentos de onda de 253,7 e 184,9 nm. Esses comprimentos de onda são particularmente adequados para realizar oxidação, pois correspondem aproximadamente à energia de ligação das moléculas de O₂. Deste modo, a radiação ultravioleta interage com as moléculas de O₂ da fase gasosa, produzindo radicais de oxigênio e ozônio, que reagem com o filme ou substrato e oxidam o material.

2.5 Tratamentos térmicos pós-deposição

Os tratamentos térmicos pós-deposição são realizados em fornos com temperaturas que variam entre 600 e 1100 °C, em atmosferas inerte (N₂, Ar), oxidante (O₂) ou vácuo [10]. Esses tratamentos têm como objetivo simular as etapas habituais de processamento térmico intrínsecas à fabricação de um dispositivo [12]. Tratamentos térmicos em atmosfera oxidante são realizados intencionalmente (por exemplo, para melhorar as qualidades físico-químicas dos filmes dielétricos, suprimindo possíveis deficiências químicas ou defeitos estruturais remanescentes do processo de deposição) ou de modo involuntário, uma vez que o oxigênio é um contaminante comum em qualquer ambiente, presente, por exemplo, adsorvido nas paredes de um forno [3]. Tratamentos térmicos em atmosfera inerte ou vácuo também são importantes, pois simulam etapas essenciais na fabricação do dispositivo, como a de ativação de dopantes, por exemplo. O transporte atômico termicamente induzido que ocorre nos filmes durante esse tipo de tratamento também podem modificar a estrutura do material e de sua

interface com o substrato de silício. A seguir são descritos os tipos de processamento térmico utilizados nesse trabalho.

◆ Tratamento térmico rápido

A exposição de materiais a altas temperaturas (até 1200°C) por curtos períodos de tempo (1 – 100 s) [45] é usualmente chamada de tratamento térmico rápido - RTA (*rapid thermal annealing*). Uma ilustração da seção transversal de um módulo utilizado para realizar RTA [46] é mostrada na Figura 8, onde um conjunto de lâmpadas halógenas com filamento de tungstênio situadas em torno de um tubo de sílica é a fonte de calor. O tubo de quartzo está conectado a um sistema de bombeamento (que atinge pressões da ordem de 10^{-7} mbar) e a um sistema de admissão de gases, que possibilita a escolha da atmosfera (gases ou vácuo), durante o tratamento térmico. Controla-se a temperatura do forno através da potência fornecida às lâmpadas, monitorando-a com um termopar.

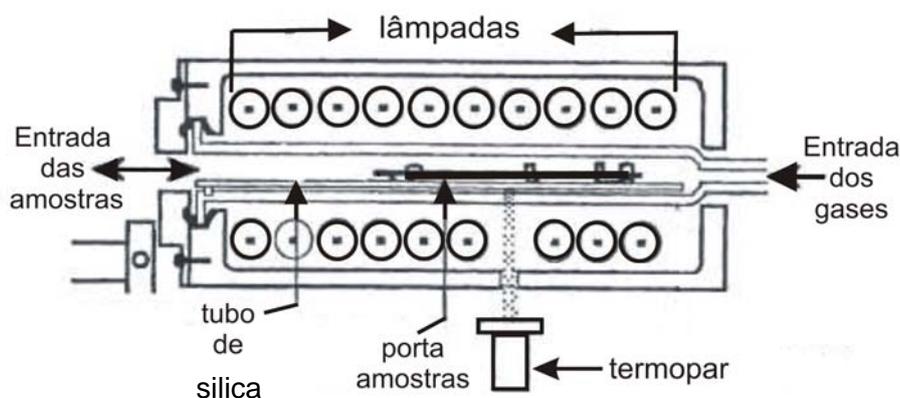


Figura 8: Seção transversal de um módulo típico para RTA. A câmara principal do forno constitui-se de um tubo de sílica, no interior do qual se posicionam as amostras. Adaptada de [46].

Os tratamentos térmicos são realizados em atmosferas inertes ou oxidantes. No caso de tratamentos térmicos em oxigênio (O_2) optou-se pela utilização de oxigênio enriquecido a 98,5% em seu isótopo de massa 18 u ($^{18}O_2$). Essa preferência justifica-se pelas técnicas de caracterização utilizadas, que são sensíveis a esse isótopo especificamente (seção 3.1.1). Além disso, a baixa abundância do ^{18}O no oxigênio natural (0,2%) permite diferenciar o oxigênio da

fase gasosa, que é incorporado durante o tratamento térmico, daquele originalmente existente nas amostras (99,8% ^{16}O). Ao contrário do que usualmente é feito na indústria, optou-se por trabalhar com um forno estático, pois assim reduz-se a probabilidade de contaminação proveniente do fluxo dos gases, e, além disso, o forno estático permite recuperar o gás isotopicamente enriquecido (importado e de alto custo) ao final de cada tratamento térmico, utilizando para isso um sorvedouro contendo zeolita [3]. Os RTAs foram realizados em um forno pertencente ao Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS, mostrado na Figura 9.

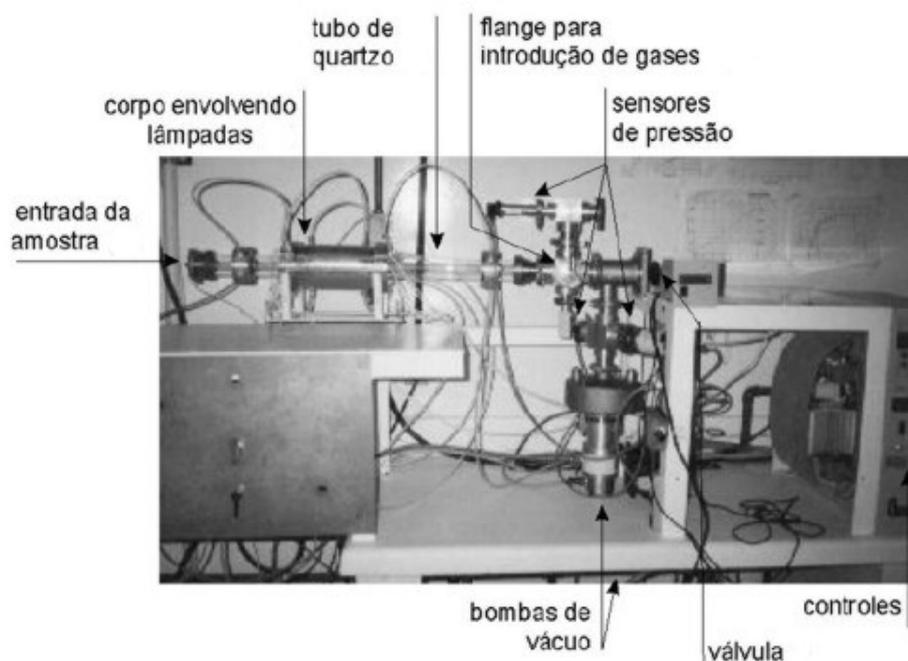


Figura 9: Fotografia do forno de tratamento térmico rápido do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.

3 Métodos de Caracterização

A caracterização físico-química das estruturas estudadas foi realizada antes e após tratamentos térmicos através das seguintes técnicas de análise utilizando feixes de íons: análises por reação nuclear ressonante e não ressonante (NRP e NRA, respectivamente), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), e espectroscopia de espalhamento de íons de baixa energia (LEIS). Além disso, foi também utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). A caracterização elétrica de amostras selecionadas foi realizada, após a deposição do eletrodo, através de medidas de capacitância e de densidade de corrente em função de voltagem: $C(V)$ e $J(V)$, respectivamente.

A descrição de cada uma dessas técnicas e as informações fornecidas por cada uma delas são apresentadas a seguir.

3.1 Análises por feixes de íons

As análises por feixes de íons são essencialmente baseadas no fato de que uma partícula carregada que se move com velocidade suficiente para penetrar um material (alvo) induz interações eletrônicas e nucleares que podem resultar em: *i*) perda de energia da partícula incidente, *ii*) desvio da trajetória inicial da partícula incidente e *iii*) reações nucleares que têm como resultado a emissão de partículas e/ou de radiação que podem ser detectadas. A natureza e a energia desses produtos resultantes da interação entre a partícula incidente e o alvo podem ser relacionadas com os elementos que constituem o material analisado.

3.1.1 Análises por reação nuclear ressonante (NRP) e não-ressonante (NRA)

Reações nucleares podem ser induzidas por feixes de íons produzidos em aceleradores de partículas. O processo de análise consiste em fazer incidir um feixe de partículas monoenergético sobre o filme que se deseja estudar e detectar os produtos das reações

nucleares que ocorrem no interior do material. Esses produtos são obtidos a partir da formação de um núcleo composto em um estado altamente excitado que, para retornar ao estado fundamental, se desintegra emitindo uma partícula ou decai através da emissão de um raio gama. Simplificadamente, uma reação nuclear é representada por $A(B,C)D$, onde A é o nuclídeo de interesse, B é a partícula incidente, C é o produto da reação nuclear, que pode ser detectado, e D é o nuclídeo resultante.

A Figura 10 mostra como exemplo a curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Esta curva representa a probabilidade de ocorrência da reação nuclear em função da energia dos prótons incidentes. A região da curva de seção de choque na qual se realiza a análise, ou seja, a escolha da energia dos prótons incidentes depende da informação que se deseja obter. As análises do presente trabalho foram realizadas em duas regiões típicas de interesse das curvas de seção de choque de cada reação nuclear utilizada: platô e ressonâncias estreitas, que correspondem às técnicas de análises chamadas de NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) e NRP (*Nuclear Reaction Profiling*), respectivamente.

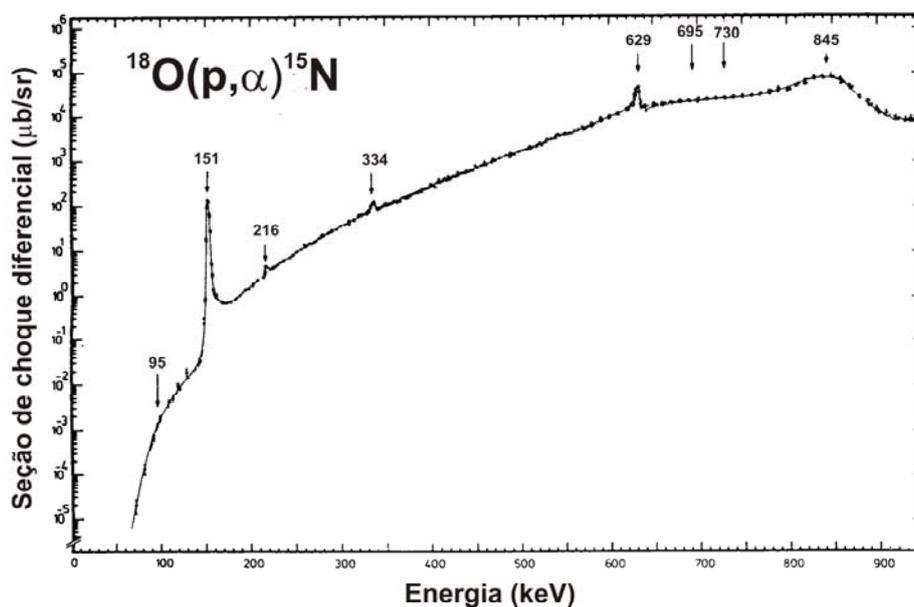


Figura 10: Curva de seção de choque para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. É mostrada a região de platô da curva em aproximadamente 730 keV, e a ressonância mais intensa, localizada em 151 keV.

Em NRA, são utilizados feixes com energias centradas em regiões de platô da curva de seção de choque da reação nuclear (por exemplo, prótons de 730 keV para a Figura 10).

Assim, utilizando-se um feixe de prótons incidente com energia igual a 730 keV, os íons penetrarão na amostra e perderão energia enquanto a probabilidade de ocorrência da reação nuclear permanece constante. O rendimento da reação nuclear será então proporcional ao número de átomos do nuclídeo de interesse presente no filme analisado, independentemente da sua distribuição em profundidade na amostra, podendo, portanto, ser expresso pelo número de átomos por unidade de área (densidade superficial ⁶).

As densidades superficiais dos elementos presentes nas amostras são determinadas integrando-se o sinal de produtos da reação detectados em cada amostra para uma certa fluência de partículas incidentes, e comparando-se o resultado com o sinal de um filme padrão medido nas mesmas condições. A Figura 11 ilustra um espectro de partículas α detectadas, resultantes da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, em um filme padrão de Si^{18}O_2 juntamente com a geometria experimental utilizada na medida. Note a ausência de fundo, assim como o isolamento do pico no espectro de partículas alfa detectadas, o que resulta em uma alta sensibilidade e ótimo limite de detecção para esse nuclídeo.

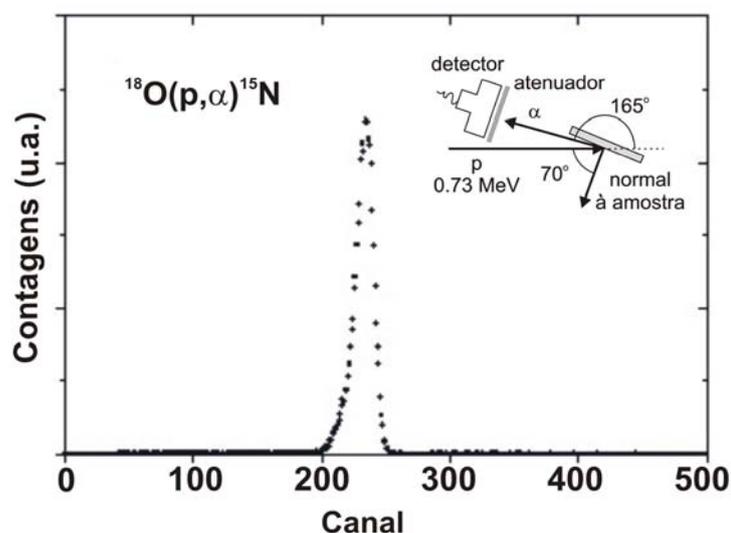


Figura 11: Espectro das partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em um filme de $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$ e esquema da geometria utilizada na medida.

⁶ A densidade superficial de um nuclídeo será algumas vezes referida como “quantidade total”, que é uma expressão bastante utilizada na literatura específica da área.

Para determinar a distribuição de um nuclídeo em função da profundidade (perfil de concentração – $C_i(x)$) utiliza-se a técnica de NRP. Para isso, prótons com energia de incidência próxima a uma ressonância estreita, intensa e isolada na curva de seção de choque da reação nuclear de interesse são incididos sobre a amostra (por exemplo, prótons de 151 keV para a curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ mostrada na Figura 10. Um esquema da técnica NRP é mostrado na Figura 12.

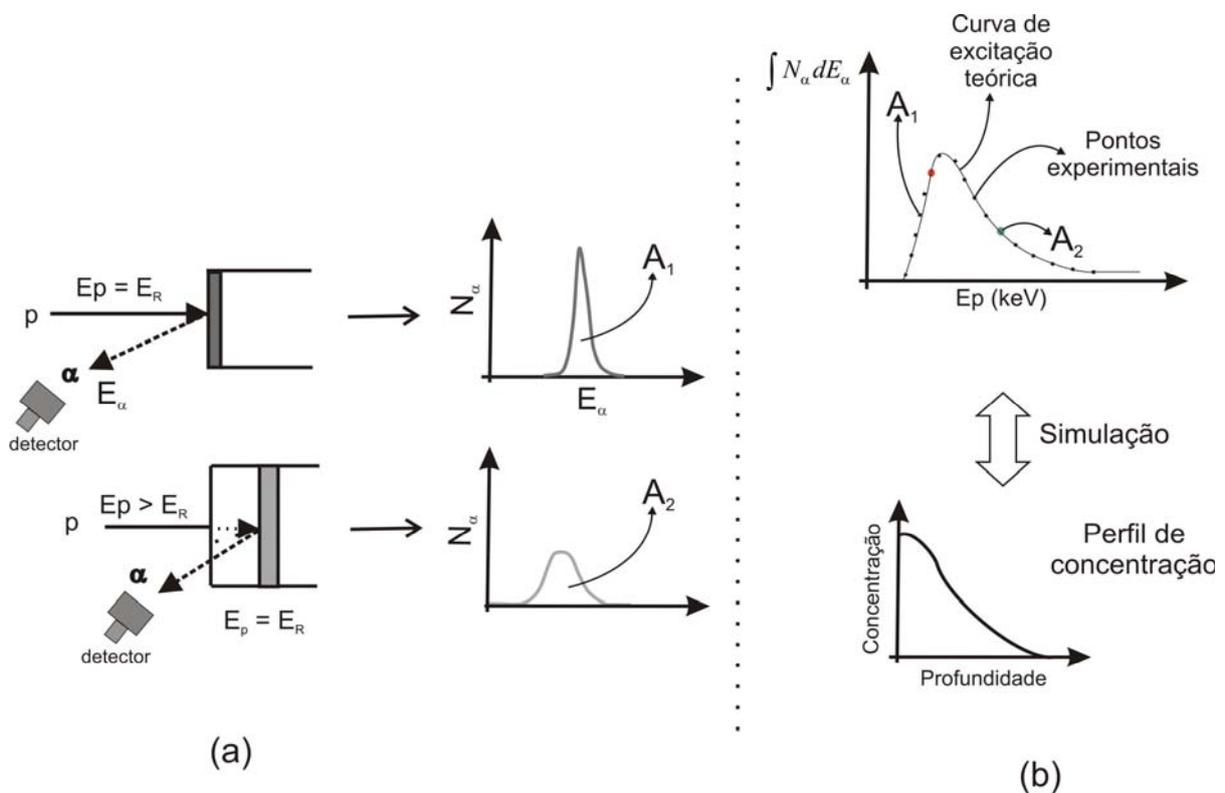


Figura 12: (a) Esquema do procedimento de obtenção da curva de excitação. A energia do feixe de íons (E_p) é aumentada passo a passo, analisando-se, assim, diferentes regiões da amostra situadas em diferentes profundidades. No esquema são ilustradas duas situações: $E_p = E_R$ (parte superior) e $E_p > E_R$ (parte inferior). Repetindo-se o procedimento, é gerado um gráfico da área do pico de partículas α detectadas em função da energia dos prótons incidentes (curva de excitação). (b) Ilustração de uma curva de excitação. O perfil de concentração do isótopo analisado é obtido a partir da comparação da curva de excitação teórica com a curva de excitação experimental.

Considere um feixe de prótons que incide na amostra com a energia da ressonância (E_R). A probabilidade de ocorrência da reação nuclear será significativa somente na região superficial da amostra, visto que as partículas perdem energia ao penetrarem no material e

logo terão energias menores que a energia da ressonância. Portanto, nesse caso, somente a região superficial da amostra é analisada (parte superior da Figura 12(a)). Os produtos da reação nuclear são detectados e geram um espectro (A_1). O pico dos produtos de interesse (que é proporcional à quantidade do elemento na região analisada) é então integrado. O resultado da integração é colocado em um gráfico do número de produtos da reação nuclear em função da energia do feixe incidente, chamado de “curva de excitação” (ver parte superior da Figura 12(b)). Se a energia do feixe incidente (E_p) é aumentada para uma energia acima da energia da ressonância, os prótons chegam à superfície da amostra com energia correspondente a uma probabilidade escassa de induzir a reação nuclear. Entretanto, à medida que os prótons penetram no material, perdem energia, e atingem a energia da ressonância em uma região mais profunda da amostra, que será então analisada. Novamente os produtos da reação nuclear são detectados, gerando um espectro (parte inferior da Figura 12(a)), e a integração da área do pico de interesse (A_2), produz um novo ponto para a curva de excitação. Aumentando-se a energia do feixe incidente passo a passo, obtém-se a chamada curva de excitação, que é proporcional a concentração de um elemento na amostra em função da profundidade. A curva de excitação (ver Figura 12(b)) depende de vários fatores, tais como: a largura e a forma da ressonância nuclear utilizada, o perfil de concentração do elemento de interesse, a constituição do material que os íons estão atravessando, entre outros fatores experimentais. Maiores detalhes e discussões sobre esses fatores podem ser encontrados nas referências [3,47,52]. Para obter o perfil de concentração do elemento de interesse na amostra, a curva de excitação é simulada utilizando o programa computacional FLATUS [47] que aplica a teoria estocástica da perda de energia de íons na matéria. Nesse programa, geram-se curvas de excitação teóricas a partir de perfis de concentração arbitrários definidos pelo usuário (ver Figura 12(b)). Cada curva teórica gerada é então comparada com a curva de excitação experimental. O perfil de concentração será aquele obtido através do melhor ajuste entre as curvas de excitação teórica e experimental. Pode-se aumentar a sensibilidade em profundidade⁷ da técnica aumentando a trajetória do feixe de íons dentro do material. Nessa

⁷ A assimetria e o alargamento da curva de excitação correspondente à camada enterrada devem-se principalmente ao aumento da dispersão em energia dos íons à medida que penetram no alvo, proporcional à raiz quadrada do comprimento da trajetória. A assimetria introduzida por esse efeito nas curvas de excitação é um dos fatores que impedem o uso da definição ‘resolução em profundidade’ em sua forma usual (resolução em profundidade é a mínima distância entre camadas de espessura infinitesimal e concentração unitária do nuclídeo de interesse que produz sinais definidos na curva de excitação experimental). Por isso, é utilizado o termo ‘sensibilidade em profundidade’, que representa a capacidade de detectar variações de espessura em camadas contínuas.

técnica, a ressonância estreita permite uma sensibilidade em profundidade de até menos de 1 nm, com limite de detecção de até 10^{13} átomos/cm² [52]. Esses números dependem da geometria em que se realizam os experimentos, dado o efeito do ângulo de incidência sobre a trajetória dos íons no alvo, conforme ilustra a Figura 13. Inclinando-se a amostra de um ângulo θ (ângulo entre a normal à superfície da amostra e a direção de incidência do feixe), aumenta-se o percurso do feixe de um fator $1/\cos(\theta)$ no interior do material. Por outro lado, o aumento da dispersão em energia do feixe com o aumento da trajetória (*energy straggling*) [47] impõe um limite para a inclinação da amostra, o que implica em um compromisso entre esses dois fatores.

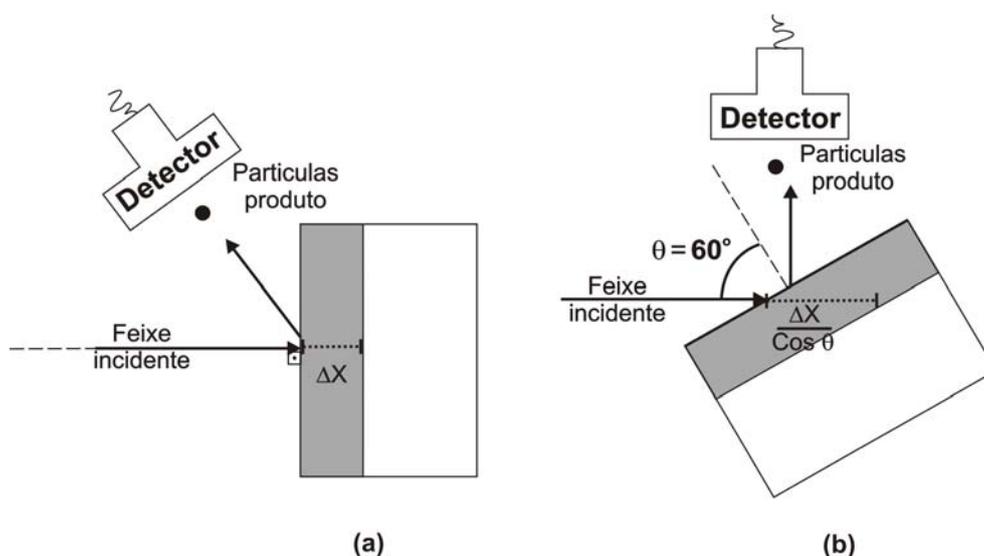


Figura 13 - Efeito do ângulo de incidência do feixe de íons sobre a trajetória dos íons no alvo. (a) Com uma incidência normal à superfície, o feixe percorre uma distância ΔX dentro do material. (b) Quando a amostra é inclinada de um ângulo θ entre a normal à superfície da amostra e a direção de incidência do feixe, o percurso do feixe de íons dentro do material será $\Delta X / \cos \theta$. Para um ângulo $\theta = 60^\circ$, por exemplo, o percurso total percorrido pelo feixe será $2\Delta X$.

A Tabela II exhibe as reações nucleares utilizadas neste trabalho, assim como suas respectivas energias, a abundância isotópica natural dos nuclídeos de interesse, e a sensibilidade obtida em cada uma das reações. Optou-se, na maioria das análises, pela utilização de reações nucleares que envolvem isótopos raros como o ^{18}O e o ^{15}N , por exemplo, no lugar da utilização de reações nucleares que envolvem seus respectivos isótopos mais abundantes (^{16}O e ^{14}N , nesse caso). Isso é devido ao fato que, em alguns casos, a análise de isótopos raros apresenta uma sensibilidade superior comparada com a mesma análise dos

isótopos mais abundantes. Além disso, neste trabalho, foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ para diferenciar o oxigênio da fase gasosa daquele previamente existente nos filmes. Ao mesmo tempo, preferiu-se a realização de análises por reações nucleares que utilizam prótons como partículas incidentes pela facilidade de acesso à técnica, visto que esse tipo de análise é realizado no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, enquanto as reações envolvendo dêuterons como partículas incidentes são restritas ao Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio.

Tabela II: Reações nucleares e respectivas energias das partículas incidentes utilizadas em análises por NRA e NRP.

Reação Nuclear	Energia das partículas incidentes	Sensibilidade (átomos/cm²)	Abundância isotópica natural do nuclídeo de interesse (%)	Referências
$^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	151 keV (NRP)	10^{13}	0,20	[48,49]
	730 keV (NRA)	10^{12}		
$^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429 keV (NRP)	10^{13}	0,37	[48,50]
	1 MeV (NRA)	10^{12}		
$^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$	404,9 keV (NRP)	10^{15}	100	[48,51]
	992 keV (NRP)	10^{14}		
$^{29}\text{Si}(\text{p},\gamma)^{30}\text{P}$	414 keV (NRP)	10^{13}	4,67	[48,52]
$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$	810 keV (NRA)	10^{14}	99,76	[48]
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$	1,3 MeV (NRA)	10^{13}	99,63	[48]

3.1.2 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Em RBS, um feixe de íons (usualmente $^4\text{He}^+$) com energia bem definida (na faixa de 0,7 a 2,0 MeV) incide sobre uma superfície sólida (alvo), colidindo elasticamente no campo coulombiano dos núcleos do alvo. Algumas partículas que são retroespalhadas pelo material do alvo são detectadas, e o espectro obtido contém informações sobre a massa e a distribuição espacial dos elementos que compõem o material analisado [53,54]. Um esquema simplificado desta técnica está ilustrado na Figura 14.

A perda de energia de um íon em uma colisão elástica pode ser calculada através da conservação de energia e momento no sistema íon \leftrightarrow átomo-alvo. A energia do projétil após a colisão elástica será dada por $E = K E_0$, onde K (fator cinemático) é dependente da geometria de espalhamento, das massas dos íons incidentes e dos átomos do alvo. Medindo-se a energia dos íons retroespalhados e conhecendo-se a massa das partículas do feixe incidente, assim como a geometria utilizada no experimento, determina-se as massas e a distribuição em função da profundidade dos elementos químicos presentes no material analisado.

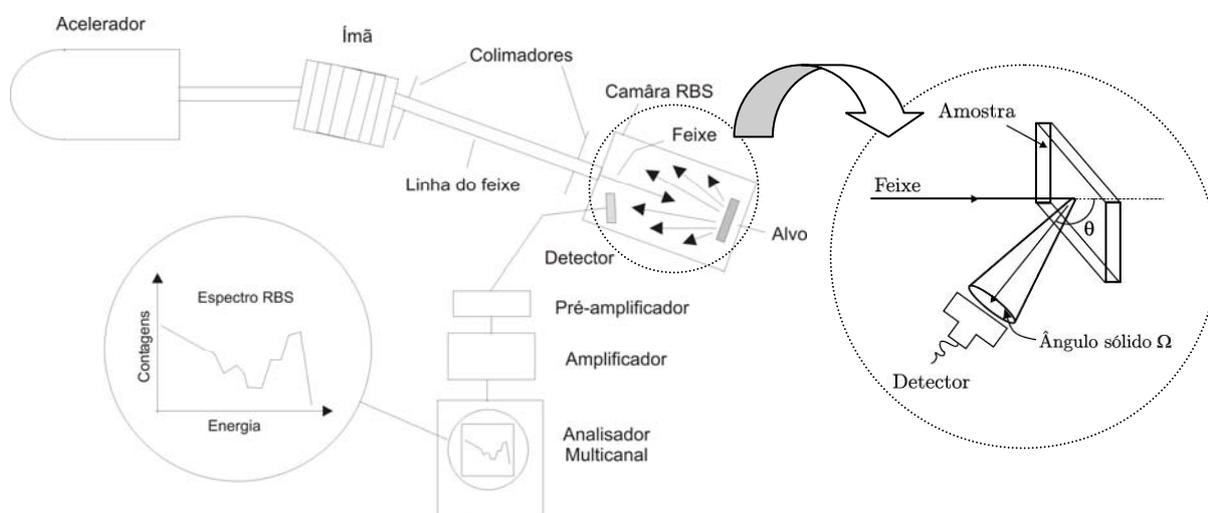


Figura 14: Arranjo experimental simplificado de um experimento de RBS. O feixe de partículas incidentes (geralmente $^4\text{He}^+$) é produzido e acelerado na direção da amostra localizada na câmara de análise. As partículas retroespalhadas pelo material da amostra são detectadas, selecionadas em energia e contadas.

O número de partículas retroespalhadas por diferentes elementos é proporcional à quantidade dos mesmos na amostra. Esse número é dependente da seção de choque de espalhamento que é, basicamente, a área efetiva que cada átomo representa para os íons incidentes. Uma representação de um espectro obtido por RBS é mostrada na Figura 15.

Uma das vantagens dessa técnica é sua sensibilidade para detecção de elementos pesados em matrizes leves. Entretanto, existem limitações no que diz respeito à detecção de elementos com números de massa muito próximos, como é o caso de ^{27}Al e ^{28}Si . Além disso, existe também uma limitação no que diz respeito à detecção de elementos leves como carbono, nitrogênio e oxigênio, quando existentes sobre substratos de elementos mais pesados como é o caso do Si, substrato de todas as amostras neste trabalho. Nesses casos, a sensibilidade a esses elementos pode ser significativamente melhorada utilizando o efeito de canalização [55].

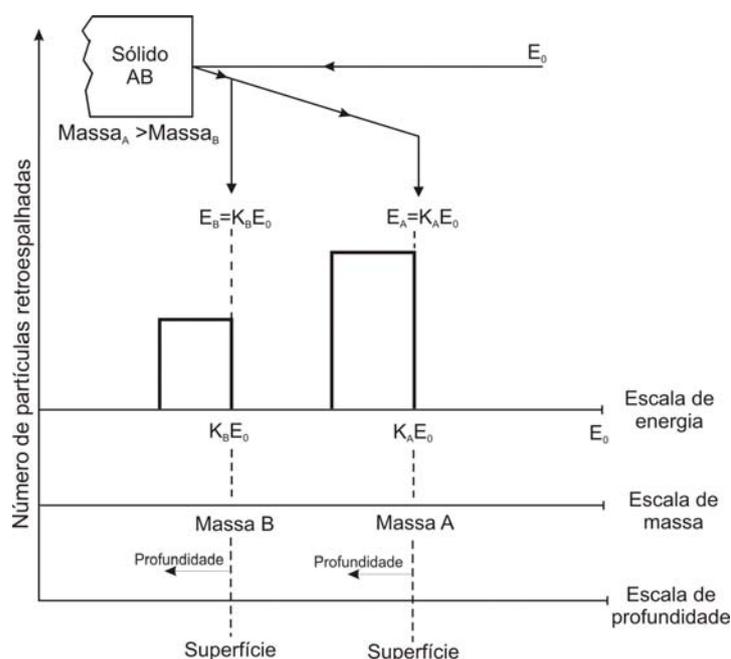


Figura 15: Representação de um espectro de RBS supondo um material constituído dos elementos A e B, com a massa do elemento A maior que a massa do elemento B ($M_A > M_B$). Incidindo-se um feixe de partículas com energia E_0 e massa conhecida, o espectro das partículas retroespalhadas pelos elementos que constituem o material aparece em regiões distintas do espectro. O perfil de concentração do elemento mais leve aparece em baixas energias, enquanto que o do elemento mais pesado produz um sinal em energias maiores. Adaptado de [54].

O efeito de canalização é utilizado quando o material a ser analisado é composto de um filme amorfo sobre um substrato cristalino conhecido. Incidindo-se o feixe de íons paralelamente aos eixos ou planos cristalinos do substrato, o potencial repulsivo existente devido ao arranjo linear de átomos tende a direcionar o feixe de íons incidentes, tornando a probabilidade de espalhamento frontal bastante reduzida. Desta forma, é possível minimizar a contribuição do substrato e, portanto, o sinal das partículas retroespalhadas detectadas será na sua grande maioria proveniente do filme amorfo que está sobre o substrato cristalino. A Figura 16 ilustra o efeito da canalização em um espectro de RBS.

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. Neste trabalho, as análises realizadas utilizando a geometria de canalização serão denominadas "análises por RBS canalizado".

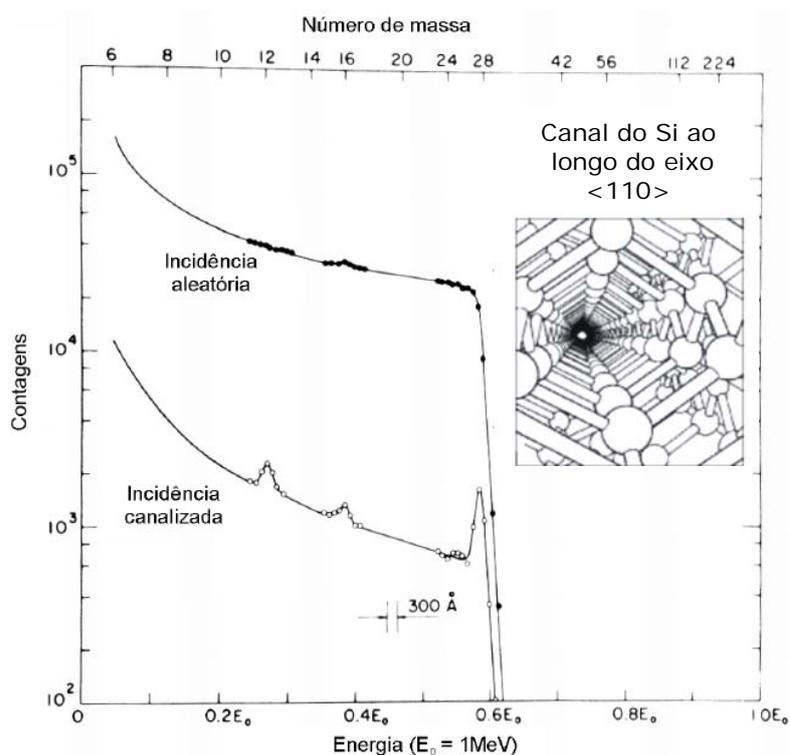


Figura 16: Espectro de partículas α de 1 MeV retroespalhadas por uma amostra de silício com uma pequena contaminação superficial contendo carbono e oxigênio. A canalização foi feita no canal $\langle 110 \rangle$ do cristal de Si. Os picos das impurezas são dificilmente detectáveis sobre o fundo correspondente ao Si do substrato no espectro com incidência aleatória, enquanto são claramente observáveis no espectro canalizado. Adaptado de [55].

Assim como em NRP, é possível aumentar a resolução em profundidade da técnica inclinando-se a amostra em relação à direção de incidência do feixe, aumentando a trajetória percorrida pelos íons no interior do filme (ver Figura 13). Por outro lado, o aumento da flutuação na perda de energia do feixe com a profundidade analisada impõe um limite para a inclinação da amostra, o que implica em um compromisso entre esses dois fatores.

As análises realizadas pela técnica de RBS neste trabalho foram executadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (Figura 17).

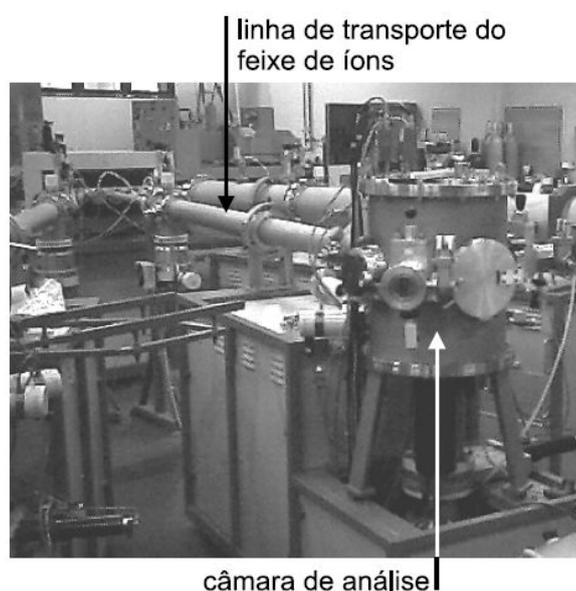


Figura 17: Linha de RBS/NRA no acelerador Tandatron do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

3.1.3 Espalhamento de íons de baixa energia (LEIS)

A técnica de espalhamento de íons em baixas energias (LEIS – *Low Energy Ion Scattering*) envolve essencialmente os mesmos princípios do retroespalhamento Rutherford (RBS) [54]. A principal diferença entre as técnicas LEIS e RBS é a energia das partículas incidentes. No caso de RBS, partículas incidentes com energias entre 0,7 e 2,0 MeV são utilizadas, enquanto que em LEIS as energias são tipicamente menores que 10 keV. Tal diferença se reflete principalmente na sensibilidade da técnica à superfície da amostra, visto que as energias utilizadas em RBS proporcionam a análise dos primeiros micrômetros da

amostra junto à superfície, enquanto que com as energias utilizadas em LEIS juntamente com a utilização de feixe de íons de gases nobres como projéteis, analisa-se somente a primeira monocamada do material. Essa diferença entre as técnicas de LEIS e RBS é ilustrada na Figura 18. Enquanto que nos espectros de RBS são observados patamares correspondendo a partículas espalhadas em diferentes profundidades da amostra, os espectros de LEIS apresentam picos correspondendo a diferentes elementos na superfície do filme analisado.

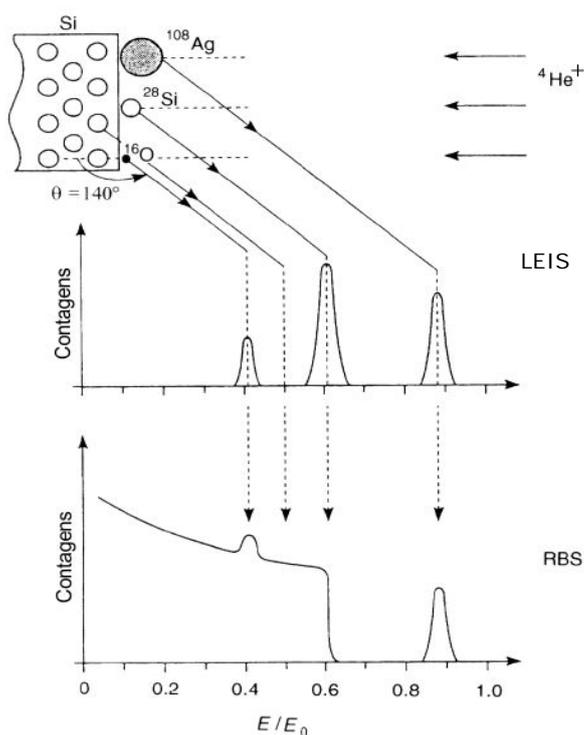


Figura 18: Representação dos espectros de espalhamento de íons He^+ obtidos com um ângulo de espalhamento $\theta=140^\circ$ de uma amostra de Si, com átomos de Ag, Si e O na superfície. O espectro superior corresponde à análise por LEIS ($E_0=1\text{ keV}$) enquanto o inferior corresponde à análise por RBS ($E_0=1\text{ MeV}$). Extraído de [54].

A sensibilidade da técnica à região de superfície é resultado do processo de neutralização dos íons incidentes [56], favorecido pelo uso de íons de gases nobres (He^+ , Ar^+) em uma faixa de energia de 100 eV a 10 keV. Dessa forma, somente os íons espalhados na primeira camada atômica dos filmes têm uma probabilidade razoável de não serem neutralizados.

Devido à extrema sensibilidade desta técnica à superfície do material, são necessárias condições de ultra-alto vácuo (pressões da ordem de 10^{-10} mbar) na câmara de análise, de modo que se possa garantir que as características físico-químicas da superfície analisada sejam mantidas durante a análise. O equipamento utilizado nas análises por LEIS é o mesmo utilizado nas análises de XPS (descrita na seção 3.2), o qual se encontra disponível no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

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

A técnica de XPS consiste em irradiar o material a ser estudado com fótons de energia $h\nu$ na faixa dos raios-X, e registrar o espectro dos fotoelétrons emitidos pelos átomos do material. A energia cinética do fotoelétron emitido (E_K), que é determinada no experimento, depende da energia de ligação do elétron (E_B) ao átomo de origem, segundo a equação: $E_B = h\nu - E_K - \phi$, onde ϕ é a função trabalho do espectrômetro. Um esquema do princípio envolvido nas análises por XPS está ilustrado na Figura 19 (a).

A energia de ligação dos elétrons está relacionada ao ambiente químico do átomo no qual se encontram, e o número de fotoelétrons emitidos está relacionado à concentração da espécie química emissora no material. Essa técnica permite a identificação dos elementos presentes na amostra, em concentrações atômicas maiores que 1%, com exceção de átomos de H e He, para os quais a seção de choque de ionização com raios-X é muito pequena.

Para todos os elementos, existe uma energia de ligação associada com cada orbital atômico mais interno, ou seja, cada elemento possui um conjunto característico de picos no espectro, e a identificação dos picos é feita por comparação com energias de ligação encontradas na literatura. Os picos são indexados da mesma maneira que as camadas eletrônicas de onde provêm os fotoelétrons. Os níveis p , d e f , quando ionizados, são desdobrados pela interação spin-órbita, levando aos dupletos $p(1/2, 3/2)$, $d(3/2, 5/2)$, $f(5/2, 7/2)$. As ligações químicas dos átomos em moléculas ou em sólidos induzem uma redistribuição dos elétrons de valência, alterando as energias de ligação dos elétrons, inclusive em níveis eletrônicos mais internos. Essas pequenas mudanças nas energias de ligação dos níveis mais internos são investigadas por XPS.

A região de interesse dos espectros de XPS são os picos elásticos, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Antes de escaparem da amostra analisada, os fotoelétrons podem ser recapturados, ou ainda podem ser emitidos em alguma direção de forma a permanecer dentro do material sem nunca alcançar a superfície. Os fotoelétrons podem ainda alcançar a superfície com uma energia menor que a energia inicial, contribuindo apenas para as contagens de fundo no espectro de XPS (Figura 19 (b)). Esses fatores contribuem para a técnica de XPS ser considerada uma técnica de análise de superfícies, pois somente os fotoelétrons presentes na região de superfície (~10 nm) são capazes de escapar da amostra sem perder energia [54].

As espessuras dos dielétricos de porta estudados nesse trabalho são da ordem de dezenas de *ångströms*, esse fato faz do XPS uma excelente técnica de análise, possibilitando a análise do filme e da interface filme/substrato. Como toda técnica de análise de superfícies, a análise por XPS requer um ambiente de ultra alto vácuo (pressões abaixo de 1×10^{-8} mbar). Tal exigência deve-se principalmente ao tempo necessário para uma monocamada de contaminação se formar, que passa de algumas frações de segundo em alto vácuo, para algo em torno de minutos ou horas em ultra alto vácuo [54].

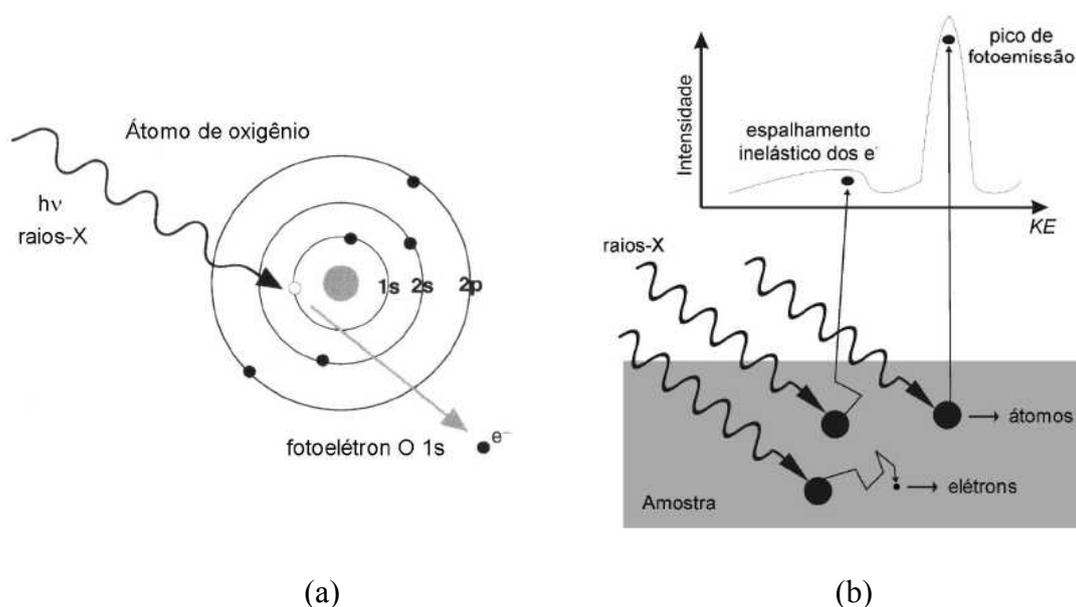


Figura 19: (a) Esquema do processo de fotoemissão excitado por raios-X em um átomo de oxigênio. (b) raios-X penetram profundamente na amostra, provocando a emissão de elétrons. Entretanto, somente elétrons emitidos da região superficial, que não tenham sofrido perda de energia, contribuirão para o pico de fotoemissão. Elétrons emitidos da região superficial que tenham sofrido perda de energia devido a interações inelásticas contribuirão somente para o fundo do espectro. Adaptado de [54].

Pode-se variar a espessura de amostragem em XPS (e, portanto, obter informação resolvida em profundidade) utilizando raios-X de diferentes energias ou variando o ângulo de emissão dos fotoelétrons. Essa última técnica chama-se XPS resolvida em ângulo (ARXPS, *angle-resolved XPS*). À medida que aumenta o ângulo de emissão, os fotoelétrons que chegam ao detector passam a ser originários de uma região cada vez mais restrita à superfície da amostra. A Figura 20 fornece uma representação esquemática da variação da espessura efetivamente amostrada em XPS com a variação do ângulo de emissão para uma espessura de amostragem fixa igual a 80 Å.

As análises de XPS das amostras deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (IF-UFRGS). Com um analisador eletrostático de energia determina-se a energia cinética dos fotoelétrons emitidos da amostra. A excitação dos fotoelétrons é realizada com raios-X (linha de emissão do Mg K_{α}) de energia 1253,6 eV, com largura intrínseca de 0,7 eV.

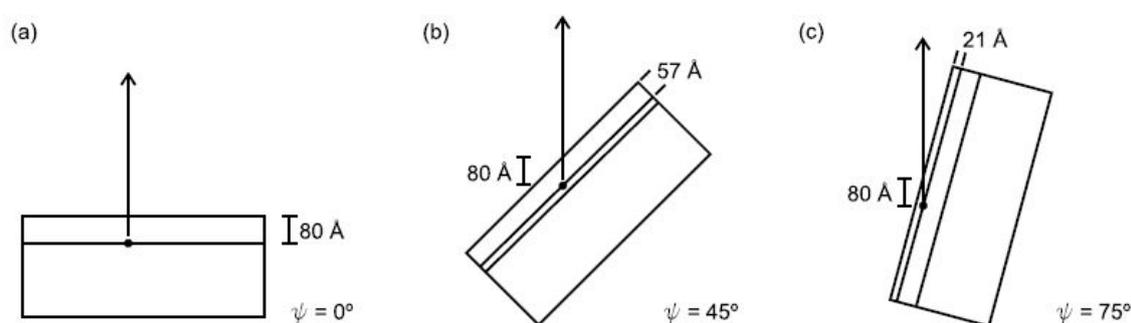


Figura 20: Influência da geometria de análise na profundidade analisada. Quanto maior θ , menor a profundidade da região analisada. Adaptado de [54].

A Figura 21 mostra um esquema do analisador eletrostático de energia utilizado nas análises por XPS (empregado também nas análises por LEIS⁸). A função do analisador (do tipo hemisférico, nesse caso) é essencialmente permitir a passagem de fotoelétrons com energias específicas (energia de passagem) através da seleção do potencial elétrico de dispersão entre as duas calotas hemisféricas concêntricas. Após passarem pelo analisador, os

⁸ No caso de análises por LEIS, o analisador de energia e o detector do tipo *channeltron* são ajustados de modo a analisar os íons espalhados em vez de fotoelétrons emitidos pelo material.

fotoelétrons chegam a um detector do tipo *channeltron*, onde geram elétrons secundários. Esses elétrons são acelerados por um potencial, que os fazem colidir com as paredes do detector e produzir elétrons adicionais progressivamente ao longo do detector amplificando o sinal que é então analisado. O espectro resultante da análise é gerado a partir da variação do potencial elétrico nas lentes eletrostáticas que se encontram na entrada das calotas hemisféricas do analisador. Escolhe-se uma tensão de polarização das lentes e registra-se o número de contagens em um determinado tempo. Alterando essa tensão passo a passo adquire-se um espectro, que consiste no número de fotoelétrons emitidos em função da sua energia cinética (facilmente convertida em energia de ligação com a equação apresentada no início desta seção).

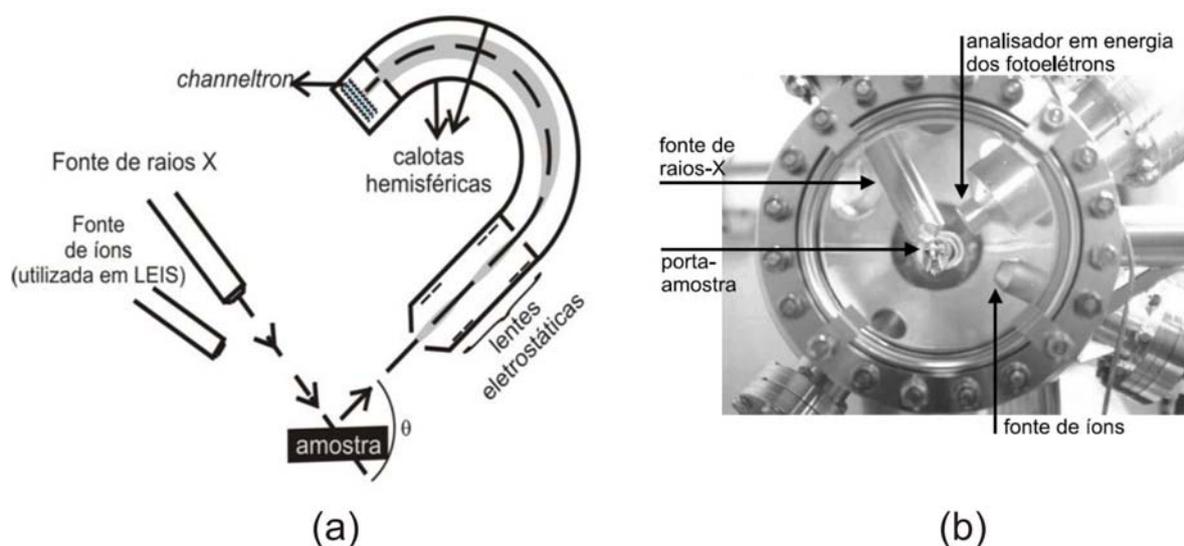


Figura 21: (a) Esquema de um analisador eletrostático de energia. Duas calotas hemisféricas concêntricas são polarizadas de modo que somente os fotoelétrons com uma determinada energia descreverão a trajetória através do analisador e atingirão o detector channeltron. A variação do ângulo θ varia a espessura de amostragem análise. (b) Fotografia detalhando a câmara de análise do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.

No caso da análise de amostras isolantes, pode ocorrer acúmulo de carga nas mesmas (carregamento), uma vez que fotoelétrons estão sendo emitidos do material. Dependendo da intensidade desse fenômeno, um deslocamento da energia de ligação dos picos é observado, podendo resultar em uma interpretação enganosa do espectro. Para contornar esse problema,

em todas as análises é escolhido como referência um sinal de energia conhecida no espectro, e calibra-se o espectro inteiro através dessa referência. Uma referência utilizada com frequência é o sinal correspondente a fotoelétrons originários do nível de energia $1s$ do átomo de carbono (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras visto que antes de serem introduzidas na câmara de análise, as amostras são expostas ao ar), que tem energia de ligação de 285,0 eV. Além disso, no presente trabalho, o interesse não é a determinação exata da energia de ligação, mas sim de eventuais deslocamentos nas energias de ligação gerados pela alteração do ambiente químico em que se encontra o elemento de interesse.

Um espectro obtido por XPS de uma amostra de HfSiON/Si é ilustrado na Figura 22, o eixo horizontal corresponde à energia de ligação dos fotoelétrons e o eixo vertical corresponde ao número de fotoelétrons detectados (intensidade). Os espectros são ajustados com curvas individuais, referidas aqui como “componentes”, onde cada componente indica um ambiente químico (ou ligação química) diferente. O ajuste dos espectros foi realizado com o programa *XPS Peak* [57]. O espectro da Figura 22 corresponde aos fotoelétrons provenientes do nível $2p$ do silício, onde uma única componente é composta por um dubleto correspondente a $Si\ 2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ (desdobramento spin-órbita). A partir de agora, a posição em energia de uma componente do $Si\ 2p$ será referida como o valor da energia do nível $2p_{3/2}$ do Si.

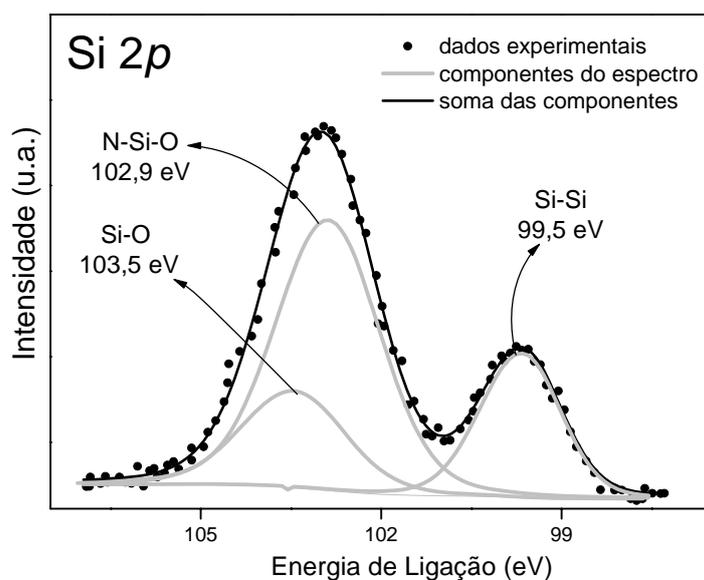


Figura 22: Ilustração de um espectro XPS com fotoelétrons correspondente à região do $Si\ 2p$ em uma amostra de HfSiON/Si. Os pontos são os dados obtidos experimentalmente, a linha preta sobre os pontos é o ajuste da curva experimental que é realizado através da atribuição de componentes (cinza) ao espectro.

A resolução em energia da técnica de XPS depende de vários fatores, como: i) tempo de vida da lacuna resultante do processo de fotoionização; ii) distribuição em energia dos raios-X incidentes; iii) resolução em energia do analisador; iv) natureza da amostra (que pode resultar em picos-satélite, eventualmente não separados do pico principal de fotoemissão). As análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (UFRGS). A resolução em energia obtida nas análises deste trabalho é de 0,9 eV.

3.3 Caracterização elétrica

Para o estudo de viabilidade da utilização de um material *high- κ* como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET (Figura 23(a)) é comum investigar as propriedades elétricas de capacitores MOS formados com esses materiais (Figura 23(b)). Nesse contexto as características de capacitância e de corrente de fuga são determinadas em função da voltagem aplicada no eletrodo. Essas características são chamadas de curvas $C(V)$ e $J(V)$, respectivamente. A partir dessas curvas é possível obter informações sobre as características elétricas do material, tais como a constante dielétrica do *high- κ* e a presença de cargas elétricas localizadas em regiões críticas ao desempenho do dispositivo. A discussão a seguir será feita considerando um substrato semiconductor tipo-p. Os conceitos são análogos para semicondutores tipo-n, onde os portadores majoritários são os elétrons.

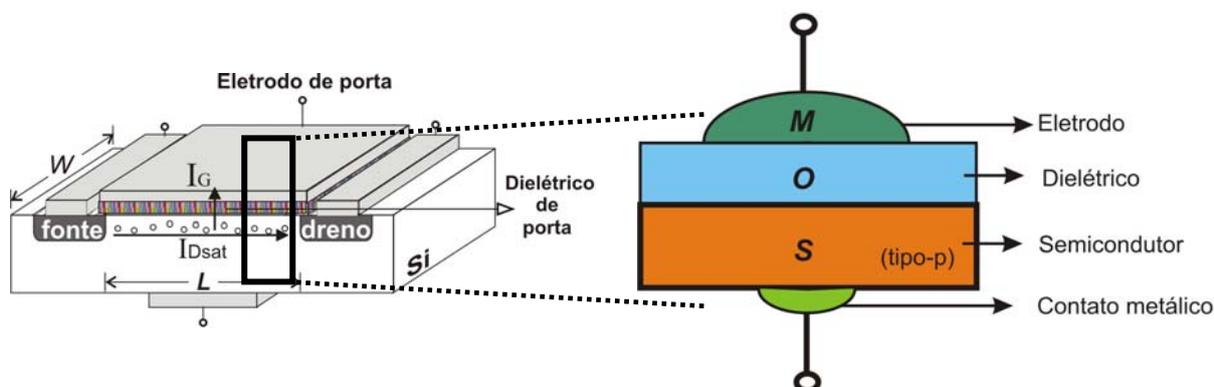


Figura 23: (a) Transistor MOSFET; (b) Ilustração de uma estrutura MOS para realização de medidas elétricas.

Para obter uma curva $C(V)$ de uma estrutura MOS, aplica-se no eletrodo uma voltagem, que consiste em uma superposição de um sinal de voltagem AC (corrente alternada), de baixa amplitude e frequência bem definida, sobre uma voltagem DC pré-selecionada. Mede-se então a corrente AC através da estrutura MOS, e a partir do valor dessa corrente determina-se a capacitância da estrutura para a voltagem selecionada.

Quando uma voltagem negativa (em relação ao substrato semiconductor) é aplicada no eletrodo do capacitor MOS ($V_{GS} < 0$), um campo elétrico penetra através da estrutura até o substrato de silício e os portadores de carga majoritários (lacunas no caso de substrato tipo-p) são atraídos e se acumulam na interface dielétrico/Si, o que forma o chamado estado de acumulação (Figura 24 (a)). A estrutura MOS, neste caso, é equivalente a um capacitor de placas paralelas com espessura igual àquela do isolante (t) e a capacitância no estado de acumulação (C_{ac}) é a mesma da camada isolante (C_i): $C_{ac} = C_i = \frac{\epsilon_0 k_i}{t} A$, onde A é área do capacitor, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e k_i é a constante dielétrica do isolante.

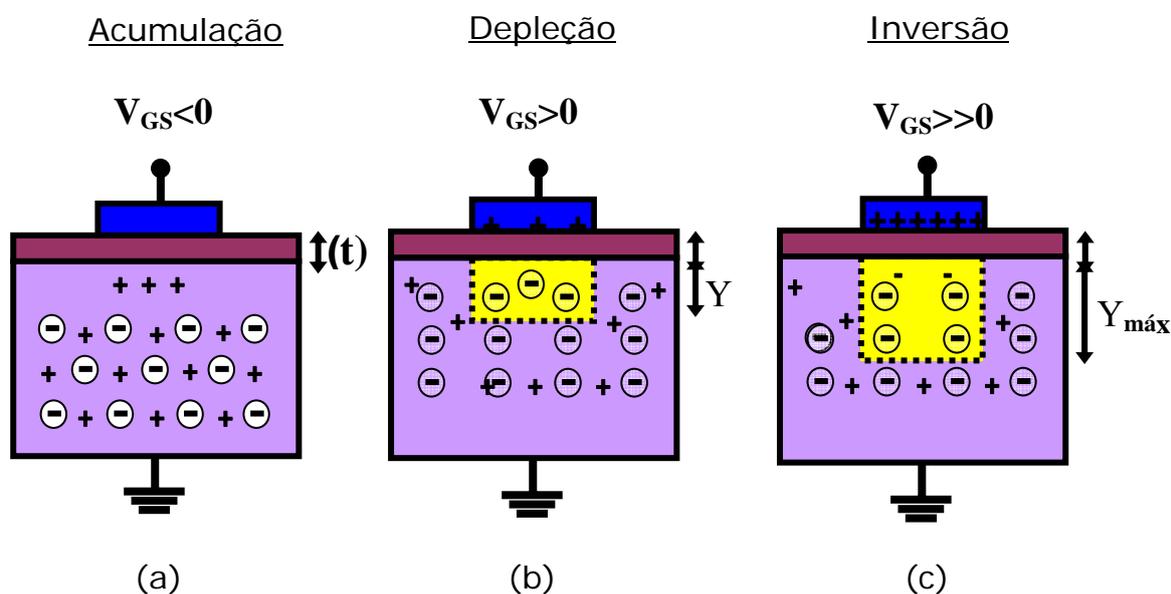


Figura 24: Estágios de uma curva $C(V)$: (a) estado de acumulação; (b) estado de depleção e (c) estado de Inversão.

Quando uma voltagem V_{GS} positiva é aplicada ao eletrodo, as lacunas são repelidas para o volume do semiconductor e cria-se uma zona de depleção (zona carregada

negativamente) de espessura Y dentro do substrato semicondutor. A espessura Y da camada altera-se em torno de um valor de equilíbrio, de acordo com a voltagem AC aplicada no capacitor MOS. Nesse caso, a situação é análoga a uma associação em série de capacitores de placas paralelas com capacitâncias: $C_i = \frac{\epsilon_o k_i}{t} A$ e $C_{SC} = \frac{\epsilon_o k_{SC}}{Y} A$, o que resulta em uma capacitância $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{SC}}$, onde C_{SC} é a capacitância do semicondutor devido à criação da camada de depleção de espessura Y , conforme ilustra a Figura 24(b).

Quando a voltagem V_{GS} aplicada é suficientemente alta para permitir a separação dos pares elétron/lacuna criados na zona de depleção, os elétrons se acumulam na interface dielétrico/semicondutor e criam uma zona de cargas negativas (camada de inversão). A camada de depleção praticamente pára de aumentar no momento em que a camada de inversão surge, sua espessura é então $Y_{máx}$, conforme ilustra a Figura 24(c). A capacitância da estrutura MOS nesse caso é então C_{inv} :

$$\frac{1}{C_{inv}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{SCmáx}}, \text{ onde } C_{SCmáx} = \frac{\epsilon_o k_{SC}}{Y_{máx}} A$$

A curva de capacitância resultante tem as características mostradas na Figura 25, onde se observa como as cargas presentes na estrutura respondem ao sinal de voltagem AC aplicado, à medida que é feita uma varredura da voltagem DC (V_{GS}) aplicada no eletrodo. A resposta do sistema muda dos estados de acumulação para depleção e finalmente para inversão, conforme ilustra a Figura 25.

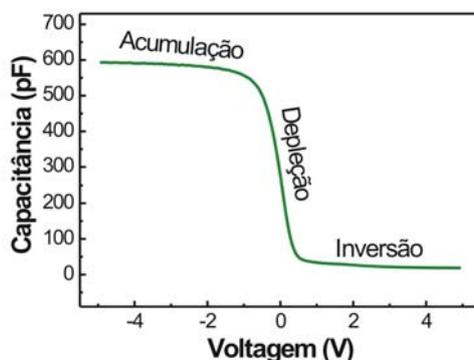


Figura 25: Curva característica de uma medida de capacitância em função da voltagem ($C(V)$) para uma estrutura MOS ideal (livre de defeitos), com substrato semicondutor tipo-p.

A partir da análise das curvas $C(V)$ podem ser obtidas diversas informações do filme dielétrico e de suas regiões de interface, tais como a constante dielétrica e a densidade de estados eletrônicos interfaciais e de cargas fixas no dielétrico [58]. Nesta tese as medidas elétricas foram utilizadas, basicamente, para a obtenção da constante dielétrica do material investigado.

A constante dielétrica é calculada através das curvas $C(V)$, com os valores de capacitância no estado de acumulação para diferentes espessuras, conforme a Equação 1 (página 4), onde, conhecendo a espessura do filme dielétrico, a área do eletrodo e o seu valor de capacitância, obtém-se diretamente a constante dielétrica.

As curvas $C(V)$ deste trabalho foram medidas utilizando um impedômetro da marca Agilent® 4294A do *Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas*.

4 Oxinitretos de háfnio e silício - HfSiON

A adição de N no silicato de háfnio (HfSiO), formando um oxinitreto de háfnio e silício (HfSiON), é apontada como uma alternativa para aumentar a estabilidade térmica dos silicatos com relação aos materiais sem N. Existem estudos que relatam que o N age como uma barreira à difusão de oxigênio, metais e dopantes, além de apresentar a habilidade de permanecer com a estrutura amorfa mesmo após tratamentos térmicos em altas temperaturas [24, 59, 60, 61], conforme mostra a Figura 26.

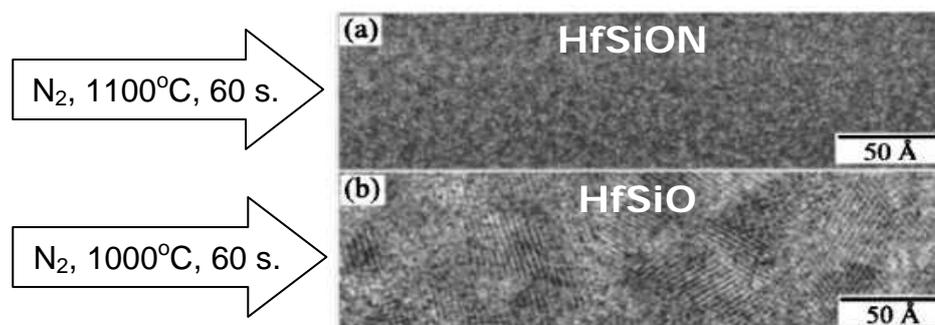


Figura 26: Imagem obtida por TEM da seção transversal de filmes de (a) HfSiON/Si e (b) HfSiO/Si, tratados termicamente a 1100°C e 1000°C, respectivamente, em atmosfera de N₂ durante 60 s. Observa-se a formação de regiões cristalizadas no filme de HfSiO/Si. Adaptado de [24].

A adição de nitrogênio somente em regiões selecionadas do dielétrico, como por exemplo, na região de interface dele com o substrato de silício é também de grande interesse, uma vez que isso pode evitar a formação de uma camada de SiO₂ interfacial durante os tratamentos térmicos pós-deposição aos quais essas estruturas são expostas. Além disso, quando se utiliza silício policristalino fortemente dopado como eletrodo de porta, a presença de nitrogênio nessa interface eletrodo/dielétrico também pode inibir a difusão de dopantes através do dielétrico, conforme discutido na Introdução desta tese. Com essa visão, alguns pesquisadores investigaram as características elétricas de dielétricos alternativos com a presença de nitrogênio em diferentes regiões do filme dielétrico. A Figura 27 mostra curvas de corrente de fuga (densidade de corrente) em função da voltagem aplicada para diferentes

composições de dielétricos de porta. É notável o fato que ocorre uma redução na corrente de fuga através do dielétrico nas amostras que contém nitrogênio, seja na interface eletrodo/dielétrico ou na interface dielétrico/Si.

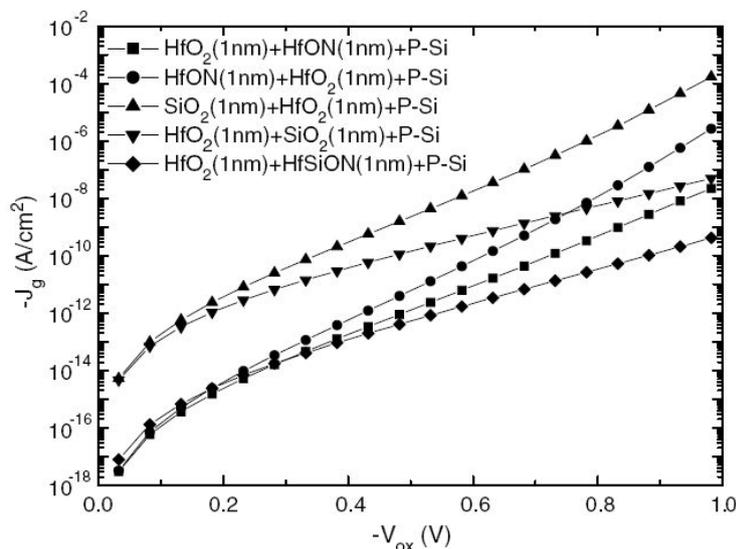


Figura 27: Dependência da densidade de corrente de fuga (J_g) em função da tensão aplicada ao capacitor MOS, com dielétrico composto de camadas com espessura equivalente 2 nm (em todos os casos). Adaptado de [62].

A função desempenhada pelo nitrogênio nesses filmes baseados em háfnio, tanto no que diz respeito às alterações de sua estabilidade físico-química durante tratamentos térmicos em diferentes ambientes e temperaturas, assim como a configuração química e a distribuição espacial do N que promove uma maior integridade físico-química dos filmes são investigadas. Em um primeiro estudo, descrito na seção 4.1, filmes de nitreto de háfnio e silício (HfSiN) depositados sobre Si pela técnica de *sputtering* foram tratados termicamente em atmosfera oxidante ($^{18}\text{O}_2$), durante períodos crescentes de tempo, formando os filmes de HfSiON/Si. Com o tratamento térmico em atmosfera oxidante, pretende-se a formação em alta temperatura (1000°C) de uma interface HfSiON/Si termicamente estável através da introdução de oxigênio móvel a partir da fase gasosa, buscando assim controlar as reações e o transporte atômico que eventualmente ocorrem na região de interface filme/Si com os subsequentes tratamentos térmicos.

Em um segundo estudo, apresentado na seção 4.2, o processo de oxidação por UV/O₃ é utilizado sobre estruturas HfSiN/HfSi¹⁵N/Si e HfSi/HfSi¹⁵N/Si resultando em estruturas HfSiON/HfSi¹⁵N/Si e HfSiO/HfSi¹⁵N/Si, respectivamente. A presença de nitrogênio enriquecido na região de interface permite, através de técnicas de análise sensíveis a esse isótopo, a obtenção de informações sobre estabilidade do nitrogênio nessas estruturas durante os tratamentos térmicos.

Além de filmes de HfSiON/Si, também foram estudados, paralelamente, filmes de HfSiO/Si (que não contém nitrogênio na sua composição), para que se relacione e compare os efeitos cinéticos de transporte atômico observados com a presença de nitrogênio nesses filmes dielétricos. Somente investigações detalhadas nesse sentido permitirão uma avaliação crítica a respeito da real possibilidade de uso de filmes de HfSiON/Si como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET.

4.1 Estruturas HfSiN/Si

4.1.1 Procedimento Experimental

Estruturas de nitreto de háfnio e silício (HfSiN/Si) e silicato de háfnio (HfSiO/Si) foram preparadas nos laboratórios da empresa *Texas Instruments* pela técnica de *sputtering* (seção 2.3). Os filmes foram depositados sobre substratos de Si (100) tipo-p, utilizando um alvo de siliceto de háfnio (HfSi) com 99,99% de pureza. Os gases injetados na câmara de deposição para efetuar o processo de *sputtering* foram Ar:N₂ e Ar:O₂, resultando em filmes de HfSiN e HfSiO, respectivamente.

Dois conjuntos de amostras foram depositados. Um primeiro conjunto composto de estruturas de HfSiN/Si e HfSiO/Si, com espessuras de 55 e 48 nm, respectivamente, cujas estequiometrias médias dos filmes como-depositados foram determinadas como HfSi_{1,4}N_{2,6} e HfSi_{1,4}O_{3,6} (através das técnicas NRA e RBS). A formação das estruturas HfSiON/Si (que é o material dielétrico de interesse) é realizada a partir das estruturas HfSiN/Si tratadas termicamente em atmosfera oxidante. Os filmes investigados nessa etapa são bastante espessos quando comparados com as espessuras de interesse para uso na tecnologia atual (i.e. <5 nm), no entanto, o estudo de filmes dessa espessura é útil na compreensão das propriedades físico-químicas do material *bulk*, pois a influência da interface filme/Si fica reduzida. Um outro conjunto de amostras de HfSiON/Si com espessura nominal de 2,5 nm, conforme determinado por elipsometria⁹ foi preparado por *sputtering* para investigar a configuração química da interface através de XPS.

Os tratamentos térmicos em atmosfera de ¹⁸O₂ foram realizados durante períodos crescentes de tempo (*t*), variando de 15 a 480 s, com a finalidade de investigar e comparar a cinética de incorporação de oxigênio nas estruturas HfSiN/Si e HfSiO/Si. Tratamentos térmicos em atmosfera de N₂ e vácuo também foram realizados com o objetivo de investigar a influência desse tipo de tratamento na estabilidade térmica dessas estruturas, uma vez que o processamento em N₂ é utilizado na ativação de dopantes. Com isso, além de procurar evitar a formação de uma camada interfacial de SiO₂, os tratamentos térmicos em atmosfera oxidante

⁹ As espessuras dos filmes foram medidas na empresa **TI**[®] pela técnica de elipsometria.

durante períodos crescentes de tempo devem permitir a formação gradual da interface HfSiON/Si, introduzindo oxigênio móvel a partir da fase gasosa, e portanto a formação de uma interface HfSiON/Si em temperaturas relativamente altas (1000°C). Deste modo, é almejada a formação de uma interface que apresente uma melhor estabilidade físico-química, em comparação com a interface formada durante a deposição direta de HfSiON por *sputtering*, onde foi observada a formação de uma camada interfacial de SiO₂ [63].

4.1.2 Discussão dos Resultados

Após tratamentos térmicos em ¹⁸O₂ ou N₂+¹⁸O₂ durante períodos de tempo distintos (em um intervalo de 15 s até 480 s), as densidades superficiais de ¹⁶O, N e ¹⁸O nos filmes foram determinadas em função do tempo de tratamento térmico em ¹⁸O₂. Como pode-se notar na Figura 28, a quantidade de ¹⁸O incorporada nas estruturas HfSiN/Si é aproximadamente o dobro da quantidade de ¹⁸O incorporada nas estruturas HfSiO/Si. As perdas de ¹⁶O e N são equivalentes (dentro da incerteza experimental) aos ganhos de ¹⁸O nas estruturas HfSiN/Si, assim como as perdas de ¹⁶O das estruturas HfSiO/Si são equivalentes ao ganho de ¹⁸O, de modo que não há incorporação líquida de O nos filmes. Esses resultados indicam a existência de um mecanismo de troca entre ¹⁸O e N (e ¹⁶O) no HfSiN/Si e entre ¹⁸O e ¹⁶O no HfSiO/Si.

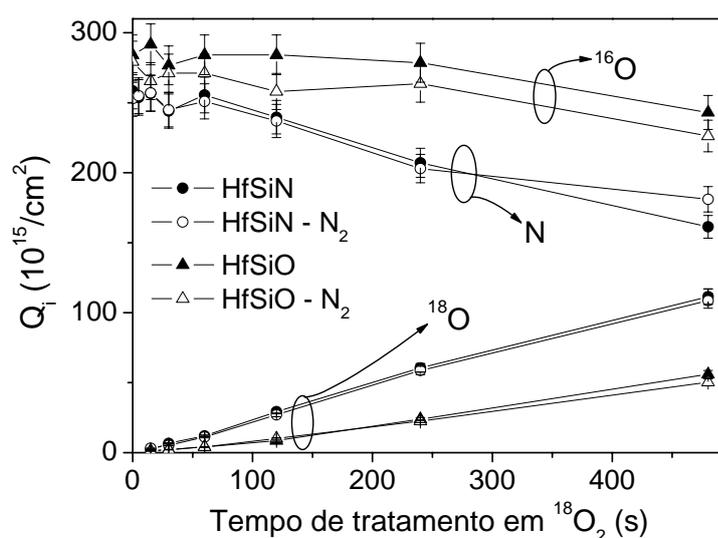


Figura 28: Densidades superficiais de ¹⁶O, ¹⁸O e N nas estruturas HfSiO/Si e HfSiN/Si (com e sem pré-tratamento térmico em N₂) em função do tempo de tratamento em ¹⁸O₂ (durante 15, 30, 60, 120, 240 e 480 s).

Esse processo de troca entre o ^{18}O da fase gasosa e O e/ou N presentes no filmes já foi observado em outros materiais dielétricos como HfO_2 , ZrAlO e Al_2O_3 [64,65,66]. Pode-se observar também que a incorporação de oxigênio nos filmes apresenta um comportamento linear com o tempo de tratamento térmico, nessas condições de pressão e temperatura. O pré-tratamento térmico em N_2 , antes do tratamento em $^{18}\text{O}_2$ não altera significativamente as quantidades de ^{18}O incorporadas nos filmes durante os tratamentos em $^{18}\text{O}_2$, nem mesmo as quantidades de ^{16}O ou N que são perdidas pelos filmes de HfSiO e HfSiN sobre Si, respectivamente.

A distribuição de ^{18}O em função da profundidade nas estruturas HfSiO/Si e HfSiN/Si , após os tratamentos térmicos em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ foi determinada por NRP utilizando a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. As curvas de excitação obtidas e seus respectivos perfis de concentração são mostrados na Figura 29. Nos filmes de HfSiO/Si (Figura 29 (a)), o ^{18}O é incorporado uniformemente ao longo de todo o filme, mesmo durante tempos curtos de tratamento (30 s). Observa-se também um acúmulo de ^{18}O na região próxima à superfície das amostras para os tempos de tratamento menores que 480 s. Essas características indicam a presença de dois mecanismos de incorporação de ^{18}O . Um deles ocorre ao longo de todo o filme, com a troca de ^{16}O previamente existente no filme por ^{18}O , e um segundo mecanismo ocorre preferencialmente próximo à superfície, que possivelmente deve-se a defeitos nessa região, que levam o ^{18}O em direção ao interior do filme, a exemplo do crescimento térmico de SiO_2/Si em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ [11].

No caso das estruturas HfSiN/Si , quando comparadas às estruturas de HfSiO/Si submetidos às mesmas condições de tratamento térmico, a incorporação de oxigênio (Figura 29 (b)) ocorre preferencialmente na região próxima à superfície dos filmes, e o aumento no tempo de tratamento leva não só a uma maior quantidade incorporada, mas também a um maior alcance do ^{18}O incorporado. Além disso, pode-se notar que a região de interface dielétrico/Si só é atingida pelo ^{18}O nas amostras tratadas durante o tempo mais longo de tratamento (480 s).

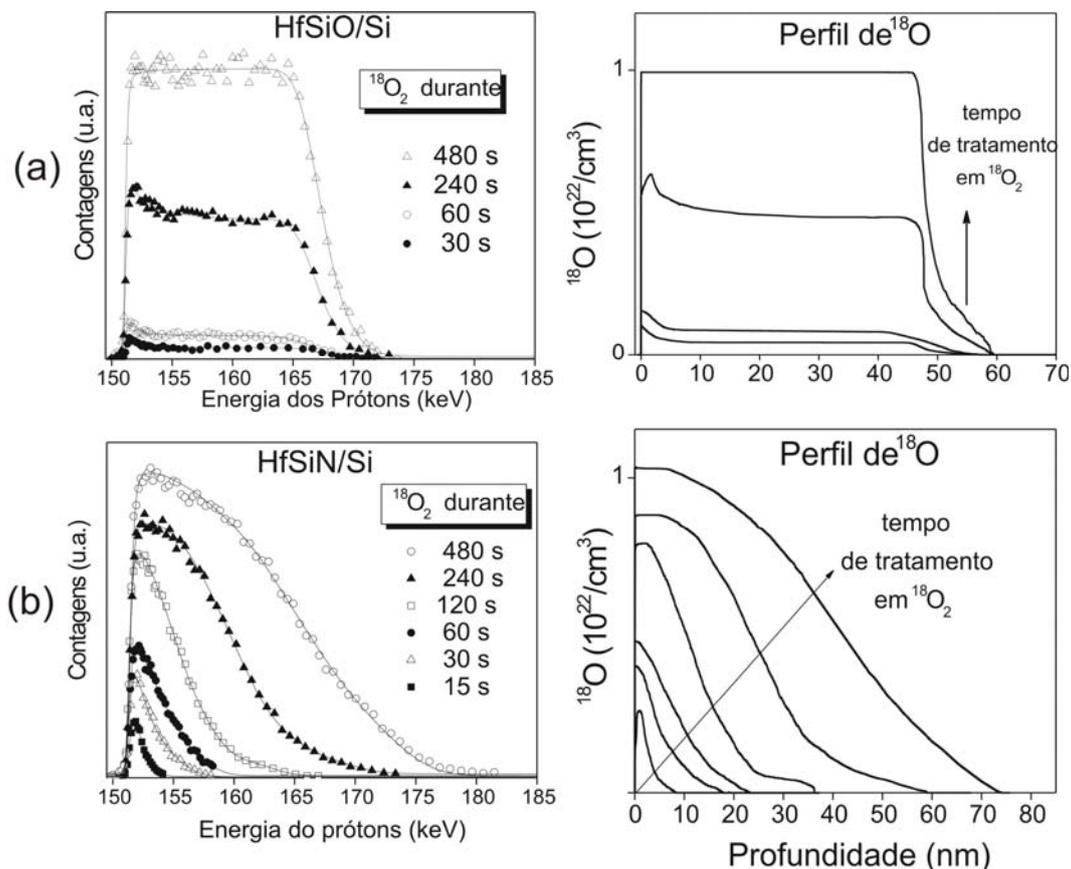


Figura 29: Curvas de excitação e respectivos perfis de concentração de ^{18}O em função da profundidade (a direita) em (a) HfSiO/Si tratados termicamente em $^{18}\text{O}_2$ durante 30, 60, 240 e 480 s, (b) HfSiN/Si tratados termicamente em $^{18}\text{O}_2$ durante 15, 30, 60, 120, 240 e 480 s.

Diferentemente do que ocorreu nas estruturas HfSiO/Si, no caso do HfSiN/Si o fator limitante para incorporação de O é a difusão (uma vez que o oxigênio tem tempo suficiente para reagir na região próxima à superfície antes de atingir a região da interface), o que está diretamente relacionado com a presença de N no filme, que serve como um inibidor à difusão de oxigênio [66].

A Figura 30 mostra os perfis de concentração de N nas estruturas HfSiN/Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$. Note que o perfil mostrado equivale à concentração total de N em função da profundidade, pois apesar de terem sido obtidos por NRP através da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, medindo-se o ^{15}N presente devido à abundância natural, os perfis foram normalizados pelas medidas das quantidades totais obtidas por NRA utilizando a reação

$^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$. A medida do perfil de concentração a partir do ^{15}N só é possível devido à presença de uma quantidade significativa de N no filme.

O perfil de N na amostra sem tratamento térmico (como-depositada) é constante ao longo do filme, enquanto que após os tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ observa-se uma gradual diminuição da concentração de N na região próxima à superfície dos filmes conforme o tempo de tratamento aumenta, até que regiões mais profundas do filme passam a apresentar o mesmo efeito.

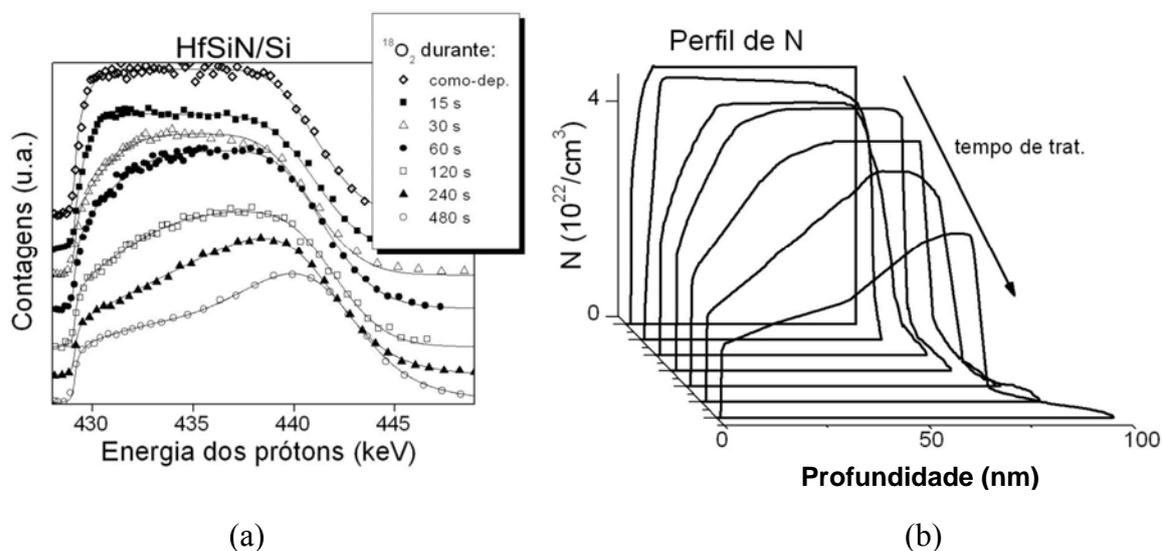


Figura 30: (a) Curvas de excitação e (b) respectivos perfis de concentração de N em função da profundidade nos filmes de HfSiN/Si sem tratamento e tratados termicamente em $^{18}\text{O}_2$ durante 15, 30, 60, 120, 240 e 480 segundos.

Comparando os perfis de concentração de ^{18}O (Figura 29 (b)) com os de N (Figura 30(b)), verifica-se que na mesma região onde ocorre perda de N, ocorre também uma incorporação equivalente de ^{18}O , complementando os resultados obtidos por NRA (Figura 28), os quais indicavam a troca de N por ^{18}O durante o tratamento térmico, com a informação adicional que esta troca se dá numa região bem definida do filme, ou seja, a partir da superfície e progressivamente em direção da interface HfSiN/Si. A distribuição de Hf em função da profundidade nas estruturas HfSiO/Si e HfSiN/Si (obtida por RBS) não foi alterada com os tratamentos térmicos, conforme ilustra a Figura 31 onde são mostrados os espectros de RBS para as amostras como-depositada e tratadas termicamente pelo período de tempo mais longo.

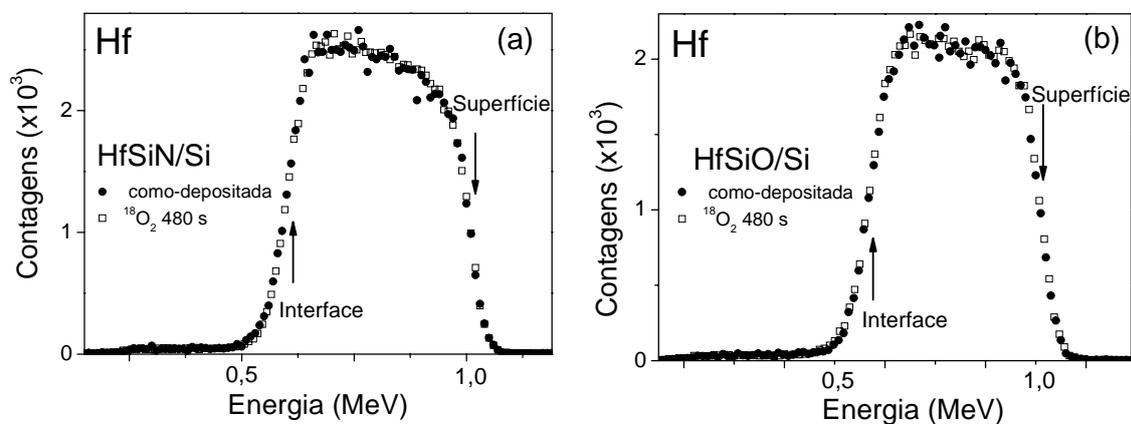


Figura 31: Região do Hf nos espectros de RBS para as estruturas (a) HfSiN/Si e (b) HfSiO/Si. O sinal proveniente do Hf está sobreposto ao sinal do Zr, contaminante natural do Hf.

O ambiente químico do Si e do N foi determinado por XPS nas estruturas de HfSiON (2,5nm)/Si. Essas estruturas foram tratadas termicamente por 15 s em vácuo (5×10^{-7} mbar) ou em atmosfera contendo 10 mbar de $^{18}\text{O}_2$.

Os espectros da região do Si 2p obtidos para os filmes sem tratamento e tratados termicamente em vácuo e $^{18}\text{O}_2$ são mostrados na Figura 32, para as análises realizadas com ângulo de emissão de 45° . Esses espectros foram ajustados com três componentes, onde cada componente indica um ambiente químico (ou ligação química) diferente. A posição em energia de cada componente do Si 2p será referida como o valor da energia do nível $2p_{3/2}$ do Si. A primeira componente corresponde ao sinal proveniente do Si no substrato e está centrada em 99,3 eV [67], identificada como ligações Si-Si.

A resolução em energia dessas análises (0,9 eV) não permite que os diferentes estados químicos do Si correspondente a Si ligado com um número determinado de N e O sejam distinguidos nos espectros de XPS. Mesmo assim, é possível atribuir aos espectros duas componentes relativas a Si ligadas a um número variado de O e N, uma delas mais rica em ligações com O (representada aqui por N-Si-O+), e a outra mais rica em ligações com N (representada aqui por +N-Si-O). Durante os ajustes dos espectros do Si 2p as posições em energia dessas componentes foram fixas em 102,9 eV (N-Si-O+) e 102,5 eV (+N-Si-O). A Figura 32 mostra que o tratamento térmico em vácuo não altera o ambiente químico do Si na

região da interface, em relação à estrutura como-depositada, no entanto, após o tratamento em $^{18}\text{O}_2$, a componente N-Si-O+ aumenta em relação à amostra sem tratamento, devido à incorporação de oxigênio no filme. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos para os filmes de HfSiON/Si espessos estudados na primeira etapa deste trabalho, onde o tratamento térmico em oxigênio promove a troca entre o oxigênio da fase gasosa com o N presente nos filmes, aumentando assim o número de ligações do tipo N-Si-O+.

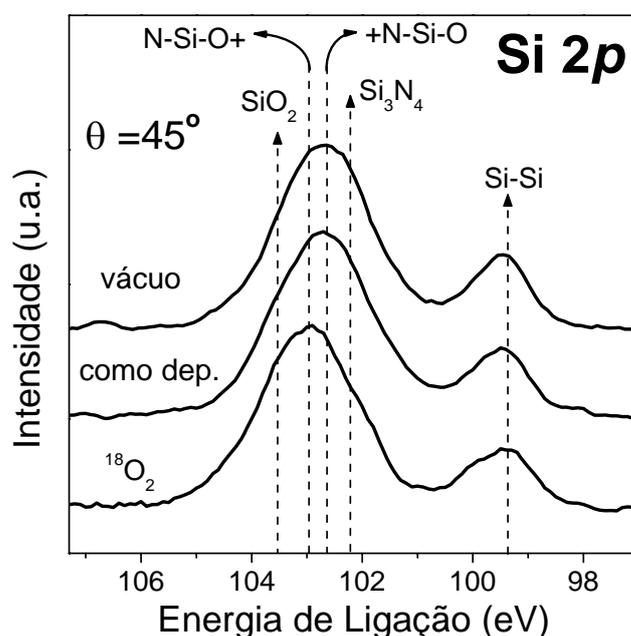


Figura 32: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do Si 2p das análises realizadas com $\theta = 45^\circ$ nas amostras como depositadas, e tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ ou em vácuo durante 15 s. As posições do sinal do Si 2p em SiO_2 e Si_3N_4 estão indicadas como referência.

As análises por XPS dos fotoelétrons provenientes do N 1s nas amostras HfSiON/Si (mostradas na Figura 33) indicam que N está envolvido em ligações do tipo N-Si₃ (o sub-índice indica o número de átomos, neste caso, número de átomos de Si envolvidos na ligação química), e, em ligações do tipo O-N-Si₂ [68,69].

Após tratamento térmico em vácuo, a intensidade da componente O-N-Si₂ diminui em relação à estrutura como-depositada, indicando que ligações do tipo O-N-Si₂ não são estáveis quando os filmes são tratados termicamente em alta temperatura (1000°C). Além disso, quando o tratamento térmico é realizado em atmosfera oxidante, a componente reaparece,

indicando que o oxigênio difunde através de troca com N e O presentes ao longo do filme. Essa troca pode ocorrer através de criação e destruição das ligações O-N-Si₂ que não são estáveis em alta temperatura (1000°C).

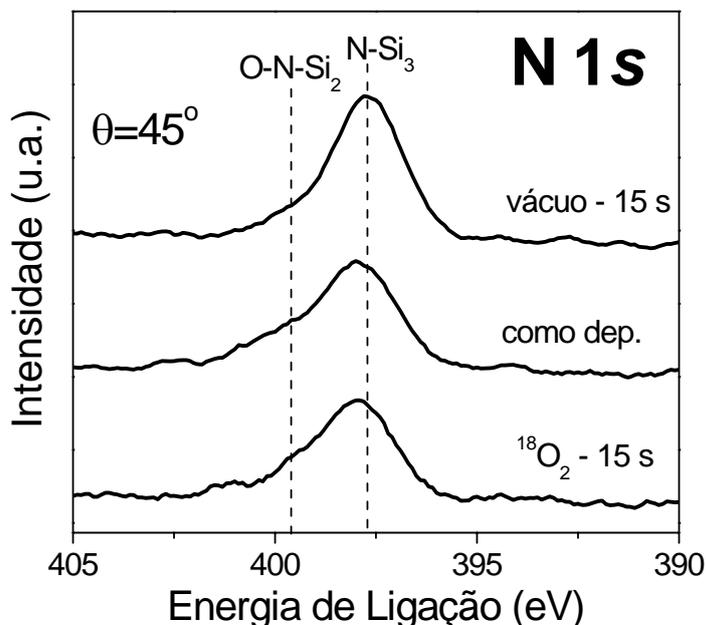


Figura 33: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do N 1s das análises realizadas com $\theta=45^\circ$ nas amostras como depositadas, e tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ ou em vácuo durante 15 s. As linhas pontilhadas correspondem às energias de ligação das componentes O-N-Si₂ e N-Si₃.

Para verificar a estabilidade estrutural dos filmes de HfSiO e HfSiON sobre silício, foram realizadas análises de difração de raios-X (XRD) das amostras como-depositadas e tratadas termicamente a 1000°C (em atmosfera de N₂), como mostrado na Figura 34.

Nota-se que após o tratamento térmico surgem picos correspondentes a fases cristalinas na estrutura HfSiO/Si, enquanto a amostra de HfSiON permanece com estrutura amorfa. De um ponto de vista do transporte atômico, esses resultados indicam que devido a presença de uma concentração maior de oxigênio no HfSiO/Si, o tratamento térmico acelera a segregação do filme de HfSiO em um composto pseudo-binário (HfO₂)_x(SiO₂)_{1-x}. Nessas condições o HfO₂, que possui temperatura de cristalização em torno de 600°C [70], torna-se cristalizado. Além disso, a presença de nitrogênio inibe o transporte atômico de oxigênio (como discutido anteriormente), e por essa razão o processo de cristalização (que tem como

ponto de partida o transporte atômico) é mais lento ou ocorre somente em temperaturas mais elevadas que 1000°C.

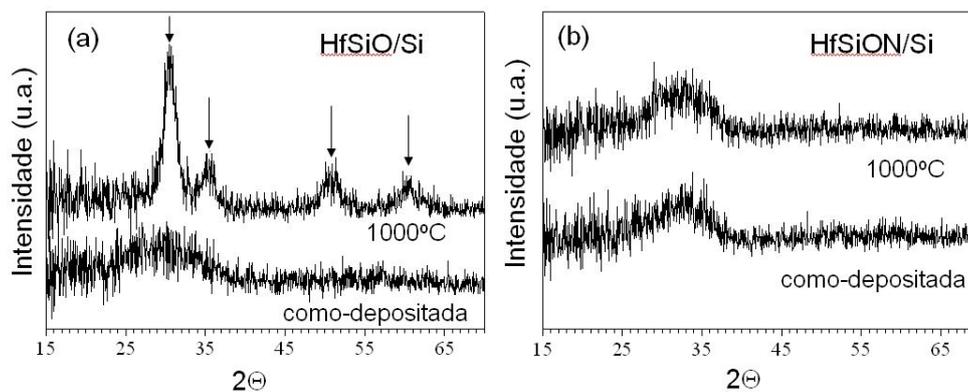


Figura 34: Padrões de difração observados nas amostras (a) HfSiO e (b) HfSiON sobre Si: como-depositadas e após tratamento térmico a uma temperatura de 1000°C. As setas em (a) correspondem à fase monoclinica do HfO₂ [71].

4.2 Estruturas $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ e $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$

4.2.1 Procedimento Experimental

Nesta etapa do trabalho são investigadas nanoestruturas compostas de camadas de $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}$ e $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}$ depositadas sobre silício. A preparação dessas estruturas foi realizada em duas etapas, conforme mostra a Figura 35.

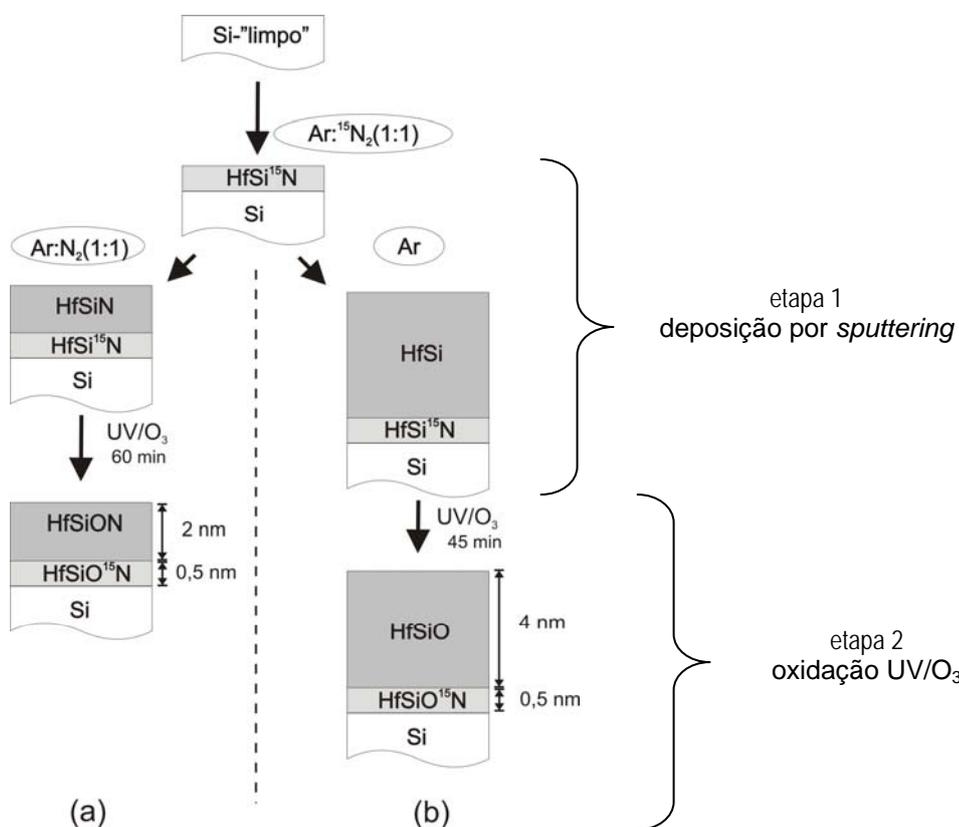


Figura 35: Esquema do processo de preparação das estruturas (a) $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ e (b) $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$. Os balões indicam a atmosfera utilizada na câmara durante o sputtering.

A presença de uma camada interfacial contendo nitrogênio enriquecido no seu isótopo de massa 15 permite que se investigue, através de técnicas de análise por feixe de íons

sensíveis a esse isótopo, a estabilidade térmica do N presente na região de interface dos filmes, assim como a influência do N na estabilidade físico-química dessa interface.

O processo de oxidação por UV/O₃ é utilizado para se obter um controle do transporte atômico de oxigênio, que eventualmente ocorre na região de interface filme/substrato durante o processo de deposição. Desta forma se almeja a formação de uma interface filme/Si praticamente abrupta (sem formação de camada interfacial de SiO₂). A Figura 36 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão cedida pelo grupo de colaboradores da Universidade do Texas em Dallas. A imagem mostra uma estrutura de HfSiON/Si como-depositada preparada por *sputtering* seguido de oxidação utilizando UV/O₃. Note a ausência de camada interfacial nessa estrutura.

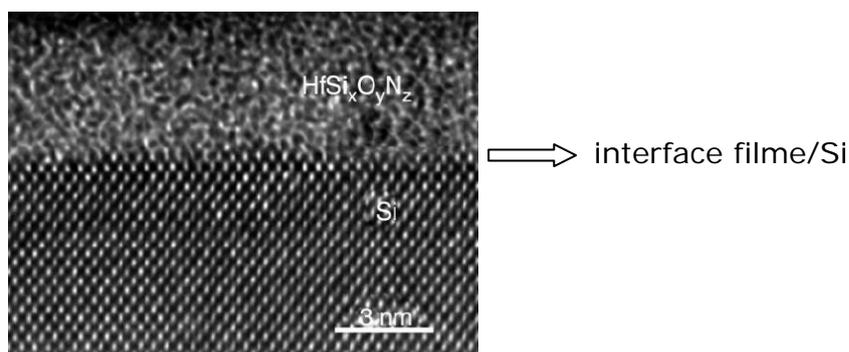


Figura 36: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da seção transversal de um filme de HfSiON sobre Si preparado por *sputtering* seguido de oxidação UV/O₃. Essa imagem foi cedida pelos colaboradores da Universidade do Texas em Dallas.

Em particular as referências [72,73,74] apresentam resultados de estruturas HfSiON/Si preparadas similarmente pelo mesmo grupo de colaboradores. As características elétricas C(V) e I(V) obtidas se mostraram aceitáveis após tratamentos térmicos pós-deposição em atmosfera de N₂, O₂ e N₂:H₂ a uma temperatura de 450°C.

4.2.2 Discussão dos Resultados

O processo de preparação (deposição+oxidação em UV/O₃) resultou em estruturas HfSiON(2 nm)/HfSiO¹⁵N(0,5 nm)/Si e HfSiO (4 nm)/HfSiO¹⁵N(0,5 nm)/Si conforme medido por microscopia eletrônica de transmissão e estimado pela taxa de deposição.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos rápidos nas seguintes condições: em 50 mbar de N₂, 1000°C, durante 10 s (referido como tratamento RTA-N₂) ou em 50 mbar de N₂, 1000°C durante 10 s seguido de tratamento térmico em 50 mbar de ¹⁸O₂, 1000°C, durante 10 s (esse último tratamento será referido como RTA-N₂+¹⁸O₂).

As curvas de excitação e respectivos perfis de concentração de ¹⁸O em função da profundidade medidos nas estruturas HfSiON/HfSiO¹⁵N/Si e HfSiO/HfSiO¹⁵N/Si submetidas ao tratamento RTA N₂+¹⁸O₂ são mostrados na Figura 37. Observa-se que esse tratamento térmico leva a uma incorporação de ¹⁸O principalmente nas regiões próximas à superfície dos filmes de HfSiON/HfSiO¹⁵N/Si, com um perfil de concentração típico de uma incorporação de oxigênio limitada por difusão, onde o N age como uma barreira à difusão de oxigênio (esse comportamento foi também observado nas estruturas HfSiON/Si estudadas na seção anterior).

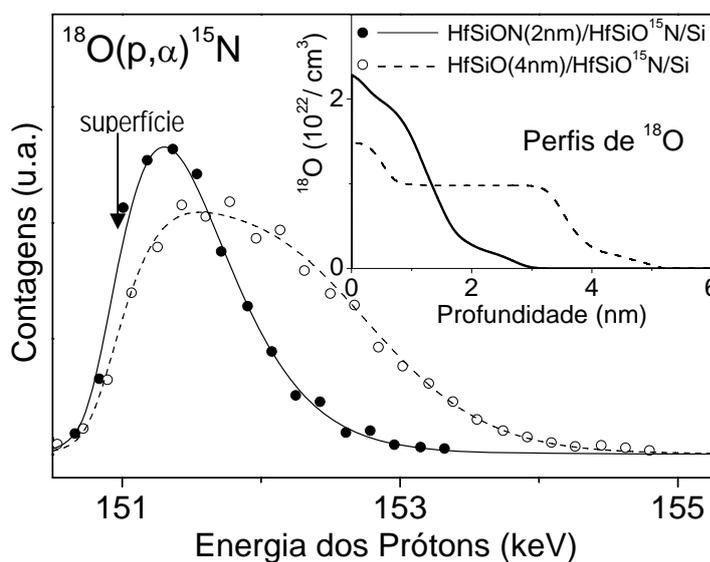


Figura 37: Curvas de excitação, simulações e respectivos perfis de concentração de ¹⁸O obtidos (no detalhe), das estruturas HfSiON/HfSiO¹⁵N/Si e HfSiO/HfSiO¹⁵N/Si tratados termicamente em RTA-N₂+¹⁸O₂. A seta indica a posição (em energia) da superfície do filme.

Já nas estruturas $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ ocorre um acúmulo de ^{18}O em regiões próximas à superfície dos filmes, e a incorporação de oxigênio segue por toda a extensão do filme, para as mesmas condições de tratamento térmico. Esse acúmulo observado na superfície do filme de HfSiO permanece uma questão em aberto, uma possível explicação para tal observação é a troca isotópica entre o oxigênio da fase gasosa e o oxigênio do filme através de defeitos do tipo peróxido [11]. As curvas de excitação e respectivos perfis de concentração de ^{15}N em função da profundidade obtidos para as estruturas $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ e $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ antes e após os tratamentos térmicos $\text{RTA-N}_2+^{18}\text{O}_2$ e RTA-N_2 são mostrados, respectivamente, nas partes (a) e (b) da Figura 38.

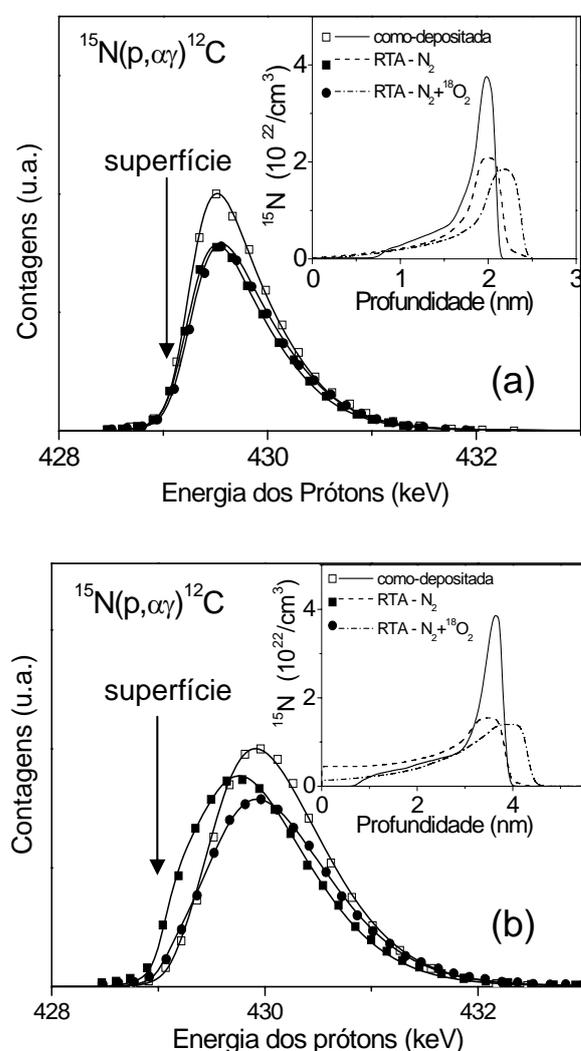


Figura 38: Curvas de excitação e respectivos perfis de concentração de ^{15}N (no detalhe), das estruturas (a) $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ e (b) $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ como-depositadas e submetidas aos tratamentos térmicos RTA-N_2 e $\text{RTA-N}_2+^{18}\text{O}_2$.

Pode-se notar que os tratamentos térmicos promovem uma redistribuição do ^{15}N presente na camada interfacial, principalmente em direção da região de superfície dos filmes em ambas as estruturas. Uma maior redistribuição do ^{15}N é observada nas estruturas $\text{HfSiO}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ (em comparação com a amostra como-depositada), o que indica que a presença de nitrogênio na camada superior também serve como barreira ao transporte atômico do próprio nitrogênio (isotopicamente “marcado”) durante os tratamentos térmicos.

Além disso, observa-se também o deslocamento da camada interfacial para regiões mais profundas (em direção ao substrato de Si) durante o tratamento $\text{RTA-N}_2+^{18}\text{O}_2$. Associando esse resultado ao perfil de concentração de ^{18}O medido (Figura 37), que mostra uma concentração de oxigênio localizada além da interface original, pode-se afirmar que ocorre a formação de uma camada interfacial. O deslocamento do perfil de concentração do ^{15}N está associado ao tratamento em $^{18}\text{O}_2$, o que indica que o oxigênio da fase gasosa está reagindo com a camada interfacial de $\text{HfSiO}^{15}\text{N}$ e com o substrato de Si, formando algum composto químico na região de interface, investigado a seguir por XPS.

Por outro lado, a presença de N na camada superficial da estrutura $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ deveria servir como barreira à difusão do oxigênio da fase gasosa, impedindo assim que o oxigênio alcance a interface e forme camada interfacial, conforme observado na seção anterior, porém tudo indica que a espessura reduzida da camada de HfSiON (2 nm) não é suficiente para impedir a difusão de oxigênio nessas condições de tratamento térmico.

O sinal dos fotoelétrons correspondentes à região do N 1s, medidos em $\theta=45^\circ$ (modo “bulk”) e $\theta=60^\circ$ (modo superfície) nas amostras $\text{HfSiON}/\text{HfSiO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ é mostrado na Figura 39. Os espectros foram ajustados com duas componentes, uma localizada em 397,5 eV, associada a ligações do tipo $\text{N}-(\text{Si})_{x<3}$ (lembrando que o sub-índice indica, neste caso, número de átomos de Si envolvidos na ligação química), e a outra, localizada em 399,0 eV, associada a ligações do tipo $\text{N-O}-(\text{Si})_{x<2}$.

Primeiramente pode-se observar na análise química no modo “bulk” das estruturas como-depositadas, que elas são ricas em ligações N-Si, embora possuam também a contribuição da componente associada a ligações do tipo $\text{N-O}-(\text{Si})_{x<2}$. Enquanto na análise no modo superfície, os filmes apresentam a componente das ligações N-O mais intensa em relação às outras. Após os tratamentos térmicos, a configuração química do N é alterada. A componente $\text{O-N}-(\text{Si})_{x<2}$ que está localizada preferencialmente em regiões próximas a

superfície dos filmes, decresce em relação a componente $N-(Si)_{x<3}$ após ambos os tratamentos térmicos RTA- N_2 e RTA- $N_2+^{18}O_2$. Isso indica que a redistribuição do ^{15}N da camada interfacial que se observou por NRP após os tratamentos térmicos deve acontecer por meio da quebra de ligações do tipo $O-N-(Si)_{x<2}$, que deve resultar em espécies móveis tipo NO , NO_2 , que são voláteis e são transportadas através da estrutura, tanto em direção a superfície quanto em direção à interface.

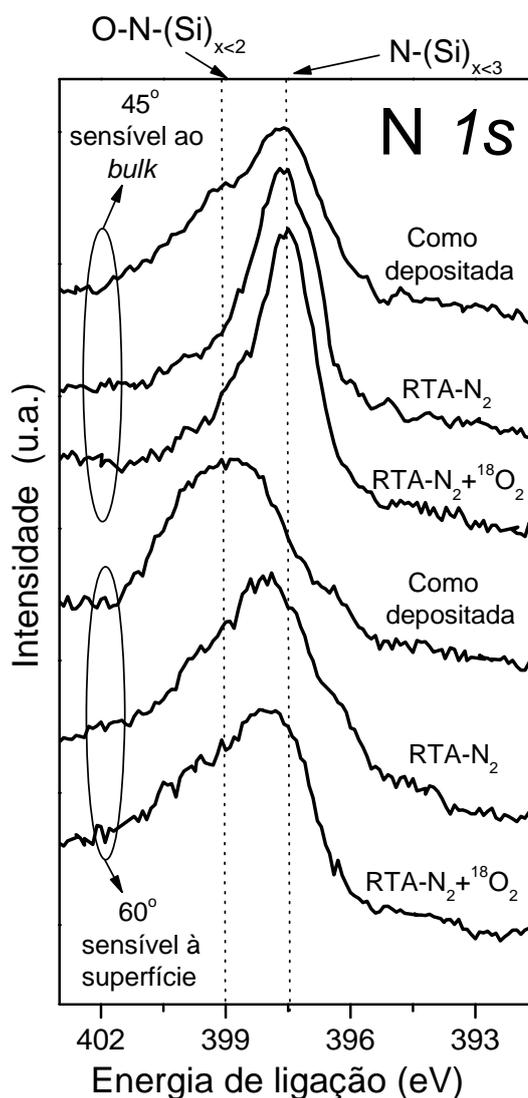


Figura 39: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do $N 1s$ das análises realizadas com $\theta=45^\circ$ e $\theta=60^\circ$ nas estruturas $HfSiON/HfSiO^{15}N/Si$ como depositadas e tratadas termicamente (RTA- N_2 e RTA- $N_2+^{18}O_2$).

Esse comportamento indica que as ligações O-N-(Si)_{x<2} não são estáveis o suficiente para suportar tratamentos térmicos nessas condições. A diminuição da componente O-N-(Si)_{x<2} em relação à componente N-(Si)_{x<3}, é associado ao rompimento de ligações do tipo N-O com os tratamentos térmicos, formando espécies móveis (voláteis) que contêm nitrogênio (NO₂, NO, etc.) provocando a mobilidade e a perda do ¹⁵N através dos filmes, conforme observado na Figura 38.

4.3 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram investigados filmes de oxinitreto de háfnio e silício (HfSiON) depositados sobre Si preparados de duas maneiras distintas e submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante sob diferentes condições. De um modo geral, o que se observa é que os tratamentos térmicos levam a um transporte seguido de perda de nitrogênio nessas estruturas. Além disso, o oxigênio da fase gasosa é incorporado principalmente em troca com o nitrogênio do filmes.

No primeiro estudo (seção 4.1) é realizada a investigação da estabilidade térmica de estruturas HfSiN(~50 nm)/Si e HfSiO(~50 nm)/Si durante tratamentos térmicos em atmosfera oxidante. Observa-se que a cinética de incorporação de oxigênio nesses filmes é completamente distinta. Nas estruturas HfSiO/Si o oxigênio da fase gasosa difunde rapidamente ao longo de todo o filme, mesmo para o tempo mais curto de tratamento térmico (15 s), sendo o mecanismo de incorporação um processo de troca isotópica entre o ^{18}O da fase gasosa e o oxigênio presente no filme, indicando um processo limitado por reação. No caso das estruturas HfSiN/Si essa incorporação ocorre principalmente através da troca de ^{18}O com o N do filme, e a incorporação ocorre através de uma frente propagante de ^{18}O a partir da superfície em direção à interface e que evolui com o tempo de tratamento térmico. Ao mesmo tempo os perfis de nitrogênio indicam perda de N nas regiões onde o ^{18}O é incorporado, logo a incorporação de oxigênio durante o tratamento térmico em O_2 é limitada por difusão, resultando na maior incorporação de O na região próxima à superfície. Observa-se ainda que diferentemente do HfSiON, o HfSiO apresenta fases cristalinas após tratamento térmico em 1000°C .

Na investigação da estabilidade térmica da camada interfacial de HfSiO ^{15}N presente nas nanoestruturas HfSiON(2 nm)/HfSiO ^{15}N (0,5 nm)/Si e HfSiO(4 nm)/HfSiO ^{15}N (0,5 nm)/Si (seção 4.2) observou-se que os tratamentos térmicos em atmosferas de N_2 ou $\text{N}_2+^{18}\text{O}_2$ induzem a mobilidade, perda e redistribuição do ^{15}N da camada interfacial de HfSiO ^{15}N . Esse transporte de nitrogênio ocorre tanto na direção da superfície do filme quanto em direção do substrato, indicando que a atmosfera oxidante leva à modificação da camada interfacial que está diretamente em contato com o substrato de silício. Logo o nitrogênio presente na camada

interfacial não serve como uma barreira à difusão de oxigênio da fase gasosa e portanto não evita a formação de camada interfacial nas condições de tratamento térmico utilizadas.

A configuração química do nitrogênio é basicamente a mesma em todas as estruturas HfSiON/Si investigadas nesse capítulo. As ligações do tipo O-N-Si, que estão presentes na região de superfície dos filmes são rompidas durante tratamentos térmicos a 1000°C em atmosfera oxidante. O nitrogênio que é liberado se recombina com o oxigênio da fase gasosa e do próprio filme formando espécies móveis do tipo NO₂, NO, que são as principais responsáveis pelo transporte e perda de nitrogênio observados nessas estruturas.

5 Oxinitretos de alumínio - AlON

Outro material que é bastante estudado para a aplicação em dispositivos microeletrônicos avançados é o óxido de alumínio (Al_2O_3) amorfo [75]. As características que destacaram o Al_2O_3 como possível dielétrico de porta são os valores da sua constante dielétrica ($\kappa=10$) e da banda de energia proibida (9 eV). Além disso, o óxido de alumínio apresenta uma alta temperatura de cristalização quando comparado a outros materiais *high- κ* . A aplicação do Al_2O_3 como dielétrico de porta seria uma solução de médio prazo, pois apesar da sua constante dielétrica ser mais de duas vezes maior que a do SiO_2 , a espessura física da camada de Al_2O_3 equivalente a 1,5 nm de SiO_2 é de 4 nm e, com isso, a contínua miniaturização exigida pelo avanço tecnológico levará o Al_2O_3 às mesmas limitações do SiO_2 (corrente de fuga) e, em alguns anos, um novo material deverá ser empregado. Além disso, vários trabalhos [66,76,77,78] relataram algumas instabilidades físico-químicas apresentadas pelo Al_2O_3 processado termicamente em atmosfera oxidante em certas condições de temperatura e pressão. O problema mais crítico é a migração de silício do substrato em direção à superfície do filme, sendo perdido através dela, alterando assim a estequiometria e reduzindo a constante dielétrica do material. A migração de Si leva a uma subsequente degradação física do filme devido à formação de cavidades na superfície do material, onde, em certas condições de processamento térmico, um acréscimo de 50°C na temperatura de tratamento térmico pode acarretar a destruição da superfície do filme, conforme ilustra a Figura 40.

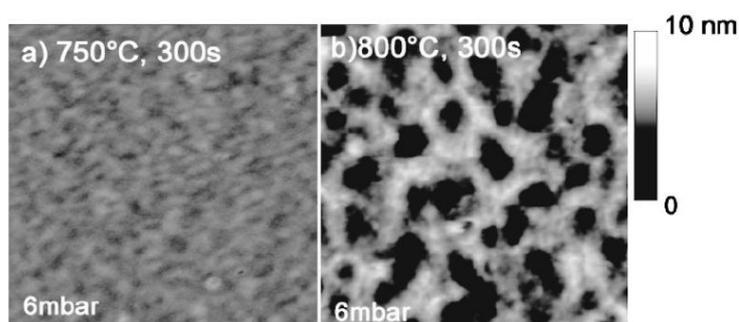


Figura 40: Imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) de filmes de Al_2O_3 submetidos a tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes nas condições de temperatura, tempo e pressão de O_2 descritas na imagem. Adaptado de [78].

A introdução de nitrogênio no óxido de alumínio, formando filmes de oxinitreto de alumínio (AlON), tem como objetivo aumentar a estabilidade térmica do material em comparação ao Al_2O_3 . Nesta etapa do trabalho, foram estudados os efeitos cinéticos associados à presença do nitrogênio no transporte atômico das espécies químicas que constituem os filmes de oxinitreto de alumínio depositados sobre Si e tratados termicamente em atmosfera inerte e/ou oxidante.

5.1 Procedimento Experimental

Estruturas $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ foram preparadas conforme descrição a seguir. Primeiramente foram depositados filmes de Al_2O_3 sobre um substrato de silício (100) tipo-p pela técnica de RPECVD [79, 80], conforme descrição a seguir: primeiramente o substrato de silício foi introduzido na câmara de CVD e mantido aquecido a uma temperatura 300°C . O alumínio foi então introduzido na câmara de deposição através de um “vaporizador” contendo gás He (gás carregador) e o precursor líquido Trietildialumínio Tri-Sec-Butóxido (TEDA-TSB). Durante a deposição, a pressão na câmara de deposição foi de 0,4 mbar de uma mistura gasosa contendo O_2/He excitado por 30 W de uma fonte de potência RF.

Logo após a deposição, as amostras foram nitretadas por plasma remoto (ver seção 2.2), que consiste em expor as estruturas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ a um plasma gerado em uma mistura gasosa $\text{He}/^{15}\text{N}_2$ (0,1 mbar) a uma temperatura de 300°C . As espécies de ^{15}N ativas que são geradas pelo plasma reagem com o filme, introduzindo o nitrogênio. Este processo de preparação resultou em estruturas AlO^{15}N (12 nm)/Si (medido por elipsometria). Conforme descrito na Tabela I, essas estruturas foram depositadas na *North Carolina State University* e submetidas a tratamentos térmicos pós-deposição do tipo RTA no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (IF-UFRGS) nas condições descritas na Tabela III.

A quantificação e a distribuição do nitrogênio nessas estruturas e em sua superfície, assim como a configuração química dos filmes antes e após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas foram investigadas neste trabalho. O efeito da atmosfera de tratamento térmico também é investigado.

5.2 Discussão dos Resultados

Imagens da superfície dos filmes de $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ deste trabalho foram obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e são mostradas na Figura 41. As imagens correspondem à superfície da amostra como-depositada (Figura 41 (a)) e tratada termicamente em oxigênio a 1000°C (Figura 41(b)), que corresponde ao tratamento térmico mais agressivo realizado neste conjunto de amostras.

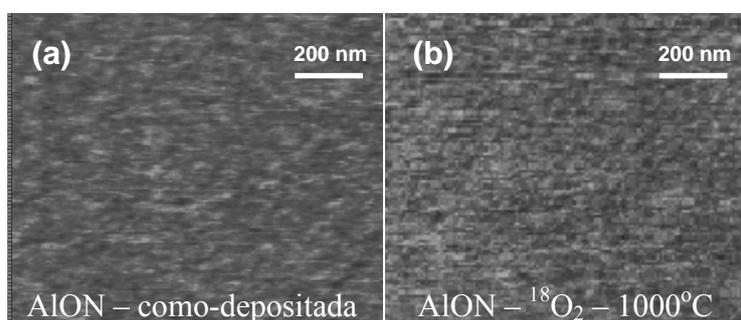


Figura 41: Imagem de AFM das amostras de $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ (a) como depositada e (b) tratada termicamente. Nota-se na imagem que o aparecimento de buracos (cavidades) não ocorre na superfície do filme após o tratamento térmico em alta temperatura.

Na Figura 41 é possível observar que os filmes de AlO^{15}N investigados neste trabalho mantêm a integridade física após o tratamento térmico. Diferentemente do que foi observado para as estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, cujas imagens estão mostradas na Figura 40, onde ocorreu a desintegração da superfície do filme através do aparecimento de cavidades¹⁰. No caso do Al_2O_3 , essa instabilidade estrutural foi atribuída à formação e subsequente dessorção de SiO e AlO dos filmes [78].

As quantidades de ^{15}N , ^{18}O , ^{16}O e ^{27}Al nas estruturas $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ foram determinadas através de análises por reações nucleares e estão mostradas na Tabela III. Os resultados mostram que a nitretação do tipo RPN efetivamente incorporou nitrogênio nessas estruturas. Além disso, pode-se observar que os tratamentos térmicos promovem perda do nitrogênio,

¹⁰ Apesar das condições de temperatura e pressão utilizadas no tratamento térmico não serem idênticas, é possível realizar uma comparação do estado físico da superfície dos filmes.

sendo essa perda mais acentuada no caso dos tratamentos em atmosfera oxidante. Observa-se também a ocorrência de um processo de troca isotópica entre o ^{18}O da fase gasosa e o oxigênio previamente existente no filme em paralelo a um processo de troca entre o ^{18}O e o nitrogênio. A quantidade de Al permanece constante após os tratamentos térmicos (dentro da incerteza experimental).

Tabela III: Densidades superficiais de ^{15}N , ^{18}O , ^{16}O e ^{27}Al nas estruturas AlO^{15}N (12nm)/Si conforme determinadas pelas análises por reação nuclear. As incertezas experimentais estimadas são 10% para Al e ^{16}O e 5% para ^{15}N e ^{18}O .

Condições dos tratamentos térmicos	Quantidade (10^{15} átomos/cm ²)				
	Al	^{16}O	^{18}O	$^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$	^{15}N
Como-depositada	97,1	71,2	0,4	71,6	2,7
10 s em vácuo (1×10^{-7} mbar), 1000°C	96,1	70,2	-.	70,2	1,7
10 s em 7 mbar de $^{18}\text{O}_2$, 1000°C	102,7	57,8	15,5	73,3	1,4
60 s em vácuo (1×10^{-7} mbar), 600°C	101,3	72	-.	72	2,2
60 s em vácuo (1×10^{-7} mbar), 600°C + 10 s em 7 mbar de $^{18}\text{O}_2$, 1000°C	99,9	61,9	10,3	72,2	1,3

Para uma melhor compreensão da estabilidade físico-química, o transporte atômico do nitrogênio e do oxigênio nessas estruturas é investigado. A Figura 42 mostra as curvas de excitação e os perfis de concentração de ^{15}N (Figura 42 (a)) e ^{18}O (Figura 42 (b)) das estruturas AlO^{15}N (12 nm)/Si sem tratamento térmico (como depositada) e tratadas termicamente nas condições descritas na Tabela III.

O perfil de concentração de ^{18}O medido na amostra como depositada equivale à abundância natural de ^{18}O em oxigênio natural. Observa-se que os tratamentos térmicos promovem perda de ^{15}N principalmente da região de superfície dos filmes, onde originalmente havia um acúmulo de ^{15}N (resultante do processo de nitretação). Os tratamentos térmicos em atmosfera oxidante (precedido ou não por tratamento em vácuo) promovem uma perda de ^{15}N maior, em comparação aos tratamentos em vácuo somente.

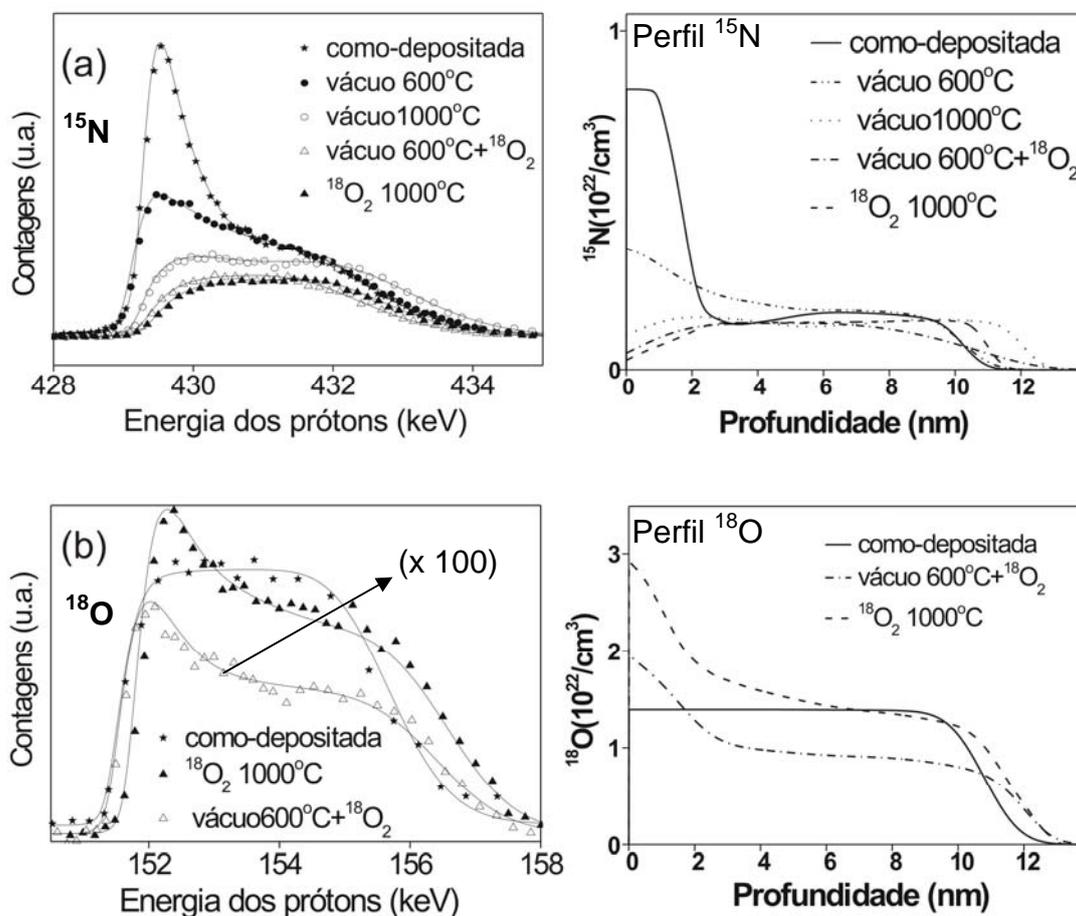


Figura 42: Curvas de excitação e respectivos perfis de concentração (à direita) de (a) ^{15}N e (b) ^{18}O nas amostras de $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$.

Os tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ promovem a incorporação do oxigênio em toda a extensão do filme, conforme mostram os perfis de concentração de ^{18}O . Esse tipo de comportamento também foi observado nos estudos realizados em filmes de Al_2O_3 não nitretados [66,78], indicando que o mesmo mecanismo de incorporação de oxigênio está presente, ou seja, uma frente propagante de ^{18}O que difunde a partir da superfície interagindo com a rede do filme de AlO^{15}N . Observa-se ainda um acúmulo de ^{18}O na região de superfície dos filmes, que é justamente a região onde a perda de ^{15}N é mais significativa, indicando que parte do ^{18}O é incorporada por troca com o ^{15}N do filme [81]. Esses resultados indicam que parte do nitrogênio está presente nos filmes de $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ em uma configuração química metaestável, que se decompõe com o tratamento térmico, formando compostos voláteis com nitrogênio que difundem para o exterior dos filmes.

As análises por XPS da região correspondente aos N 1s das amostras como depositada e tratadas termicamente são mostradas na Figura 43(a) e revelam dois tipos de ambientes químicos nos filmes de $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$: uma primeira componente, localizada em 398 eV, associada a ligações do tipo N-Al [82,83,84] e outra componente localizada em 402,2 eV, associada a ligações do tipo N-O-Al [85,86,87].

Os tratamentos térmicos em vácuo ou em oxigênio promovem um aumento da componente N-O-Al em relação à componente N-Al, principalmente após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. Na Figura 43 (b) é mostrada a análise da amostra como-depositada realizada em diferentes ângulos, buscando priorizar a região de superfície ($\theta = 60^\circ$) ou a região da interface filme/substrato ($\theta = 45^\circ$ ou $\theta = 30^\circ$). Pode-se notar que em regiões da superfície dos filmes, a componente N-Al é maior em relação à componente N-O-Al, e torna-se menos intensa à medida que a análise prioriza a região de interface. O aumento da componente associada a ligações N-O-Al em relação à componente N-Al após os tratamentos térmicos pode ser atribuído ao rompimento de ligações metaestáveis N-Al a partir da superfície dos filmes. O nitrogênio que é liberado a partir do rompimento dessas ligações em parte difunde e é perdido através da superfície do filme através da formação de compostos NO, NO_2 (que são voláteis) enquanto a outra parte reage com a rede de Al_2O_3 formando AlO_2N (ligações do tipo N-O-Al).

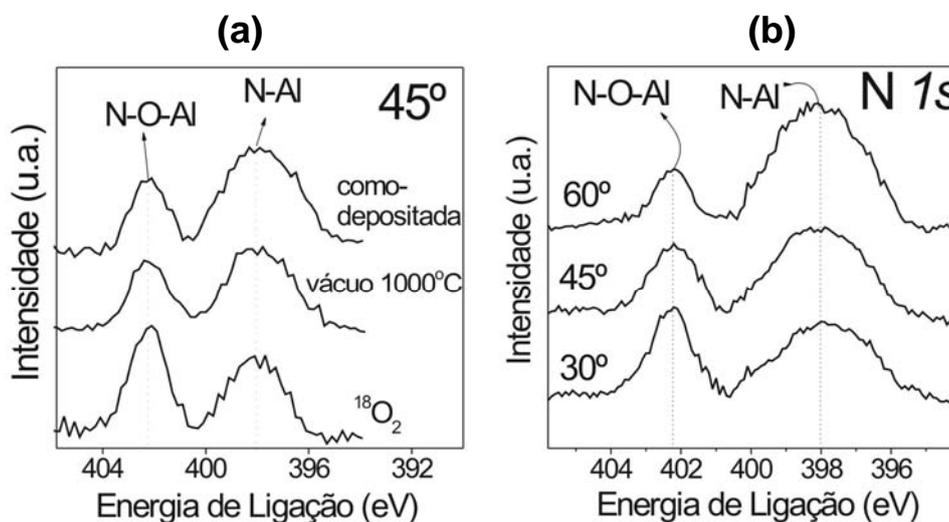


Figura 43: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do N 1s (a) das amostras como-depositada e tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ e vácuo (analisadas com $\theta = 45^\circ$) e (b) da amostra como depositada analisada com $\theta = 30^\circ$, 45° e 60° .

Para investigar o transporte de silício do substrato através do filme de AlO^{15}N foi realizada a análise por espectroscopia de íons de baixa energia (LEIS), buscando investigar a presença de silício na superfície dos filmes após tratamentos térmicos. As análises por LEIS foram realizadas antes e após tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ - 1000°C , conforme ilustra a Figura 44.

O espectro de LEIS da amostra como-depositada não apresenta contribuição do Si no espectro, que apareceria na proximidade do sinal do Al. Por outro lado, após o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$, surge o sinal no valor de energia correspondente a íons de He^+ espalhados pelo Si, indicando a presença de Si na superfície dos filmes. O espectro de LEIS também indica a troca isotópica entre o ^{18}O e o ^{16}O durante o tratamento térmico. A ausência do sinal do nitrogênio no espectro é devido ao fato que o N reside em sítios localizados sob a superfície dos filmes, e permanece então protegido (blindado) do feixe de He^+ incidente. Esse fato já foi observado em análises por LEIS em filmes de oxinitreto de silício sobre Si [88].

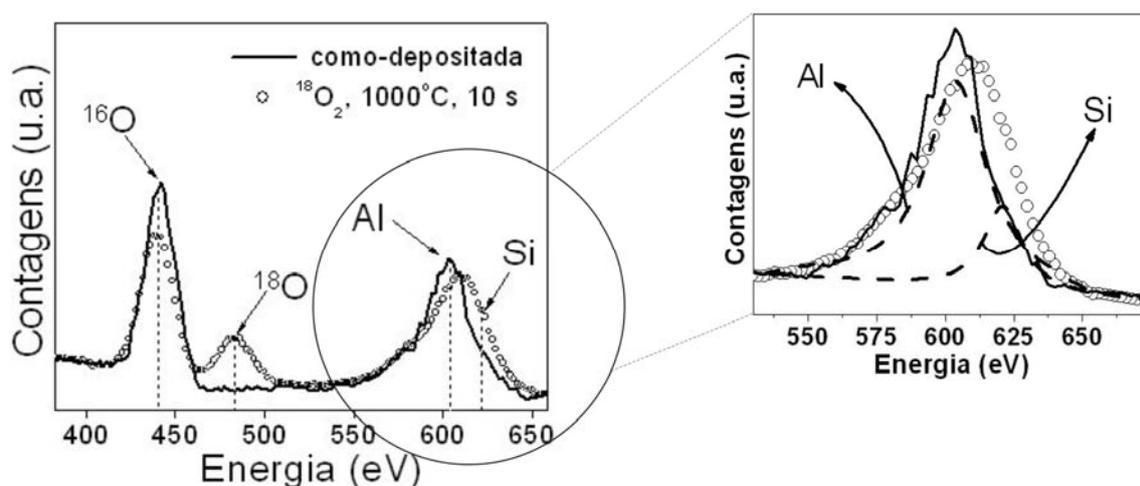


Figura 44: Espectro de LEIS das estruturas $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ antes e após tratamento térmico em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$, obtido com feixe incidente de He^+ de energia 1 keV. As linhas pontilhadas indicam as posições em energia correspondentes ao He^+ espalhado pelas diferentes espécies químicas presentes na superfície dos filmes.

As análises por XPS da região correspondente aos fotoelétrons do Si 2p obtidas com $\theta=45^\circ$ é mostrada na Figura 45 para as amostras como-depositada e tratadas termicamente em vácuo e oxigênio a 1000°C .

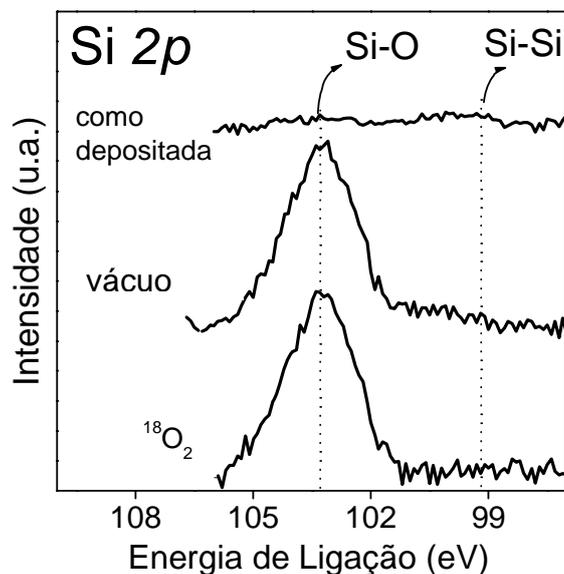


Figura 45: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do Si 2p das análises realizadas com $\theta=45^\circ$ para as amostras como depositada e tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ ou em vácuo a 1000°C . As posições correspondentes ao sinal do Si 2p em SiO_2 e em Si do substrato (ligações Si-Si) [68] estão indicadas como referência.

As amostras analisadas não apresentam o sinal correspondente a ligações do tipo Si-Si (em 99,3 eV) [67], o que é um resultado esperado uma vez que o filme tem 12 nm de espessura e a técnica de XPS é sensível à região de superfície dos filmes. No entanto, após tratamentos térmicos em vácuo ou oxigênio, surge o sinal correspondente a ligações Si-O (em 102,3 eV) [68].

Esse resultado, juntamente com o resultado de LEIS, é mais uma indicação de que o Si do substrato migra através do filme, em direção à superfície do mesmo, reagindo com o oxigênio do próprio filme ou com o oxigênio da fase gasosa (no caso de tratamento em atmosfera oxidante) e formando SiO_2 . Esse fato foi também observado nos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ [66,78], indicando então que a adição de nitrogênio nos filmes de Al_2O_3 através da nitretação por plasma remoto não inibe a migração de Si do substrato em direção à superfície do filme, embora essa migração seja significativamente reduzida em comparação aos filmes sem nitrogênio [66].

5.3 Conclusões Parciais

Neste capítulo investigou-se a estabilidade térmica de estruturas $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ preparadas por nitretação em plasma remoto e tratadas termicamente em vácuo e/ou em atmosfera oxidante. A nitretação do dielétrico por RPN mostrou-se eficiente na introdução de nitrogênio em filmes de Al_2O_3 . Os perfis de concentração do N revelaram que após a preparação (filmes como-depositados) o nitrogênio fica localizado principalmente na região de superfície dos filmes.

Observa-se ainda a perda de nitrogênio dos filmes durante os tratamentos térmicos. Essa perda é mais significativa durante os tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, em comparação com os tratamentos em vácuo. Essa perda ocorre principalmente na região de superfície dos filmes, onde originalmente havia um acúmulo de ^{15}N (resultante do processo de nitretação). O tratamento térmico em atmosfera oxidante promove ainda a troca entre o oxigênio da fase gasosa com o nitrogênio existente no filme, além de troca isotópica entre ^{18}O da fase gasosa e o ^{16}O previamente existente nos filmes. Não ocorre o transporte atômico de alumínio nas condições de tratamento térmico utilizadas neste trabalho, diferentemente do que foi observado em filmes de Al_2O_3 sobre Si.

A análise química revela o rompimento de ligações N-Al metaestáveis, a partir da superfície dos filmes liberando uma parcela do N, que se recombina com o oxigênio do próprio filme ou da fase gasosa, formando compostos voláteis do tipo NO, NO_2 que em parte difunde e é perdido através da superfície do filme, enquanto a outra parte reage com a rede de Al_2O_3 formando AlO_2N (ligações do tipo N-O-Al). Os átomos de Al envolvidos nesse processo permanecem no filme, reagindo com o oxigênio do filme ou da fase gasosa. A presença de N não inibe a migração de silício do substrato em direção à superfície do filme, nas condições de tratamento térmico utilizadas, embora essa migração seja reduzida em comparação aos filmes de óxido de alumínio sem nitrogênio.

6 Oxinitretos de lantânio e alumínio - LaAlON

Estruturas baseadas em lantânio, como o aluminato de lantânio sobre Si (LaAlO_3/Si), também têm sido estudadas para possível aplicação como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET [89,90,91,92]. As principais características que fazem do LaAlO_3 um candidato a dielétrico de porta são sua constante dielétrica relativamente elevada ($\kappa = 25-27$) e seu valor de largura de banda de energia proibida considerável (6,5 eV). No entanto, o processamento térmico desse material pode induzir reações físico-químicas no filme e na interface filme/substrato [89,90]. Essas instabilidades térmicas são observadas principalmente quando o tratamento térmico é realizado em atmosfera oxidante, onde o oxigênio proveniente da fase gasosa difunde através do filme e alcança a interface com o substrato de silício, oxidando-o, e formando compostos do tipo aluminossilicato de lantânio (LaAlOSi) e SiO_2 na região de interface [93]. A migração de silício do substrato através do filme em direção à superfície também é uma instabilidade apresentada pelos filmes de aluminato de lantânio. Além disso, o transporte atômico de lantânio e alumínio, tanto em direção ao interior do substrato de silício como em direção à superfície do filme, com subsequente perda (no caso de migração em direção da superfície), também foi observada após tratamentos térmicos em oxigênio ou em vácuo [93,94].

Mais uma vez, conforme apresentado até aqui neste trabalho, a adição de N no LaAlO_3 , formando um oxinitreto de lantânio e alumínio (LaAlON), é vista como uma alternativa para aumentar a estabilidade térmica do material, em relação aos filmes sem N [95,96,97]. Alguns trabalhos confirmam essa tendência, como mostra a Figura 46 onde um padrão de difração de raios-X em ângulo (XRD) ilustra uma comparação entre filmes de LaAlO_3 e LaAlON sobre Si, inicialmente amorfos e tratados termicamente sob as mesmas condições. Nessa figura pode-se observar a existência de picos originados da presença de fases cristalinas no filme de LaAlO_3 , enquanto o filme de LaAlON permanece amorfo. Isso indica que a presença de nitrogênio induz uma maior resistência (estabilidade) estrutural no que diz respeito ao transporte atômico e difusão dos elementos químicos constituintes dos filmes, eventos que precedem o fenômeno de cristalização.

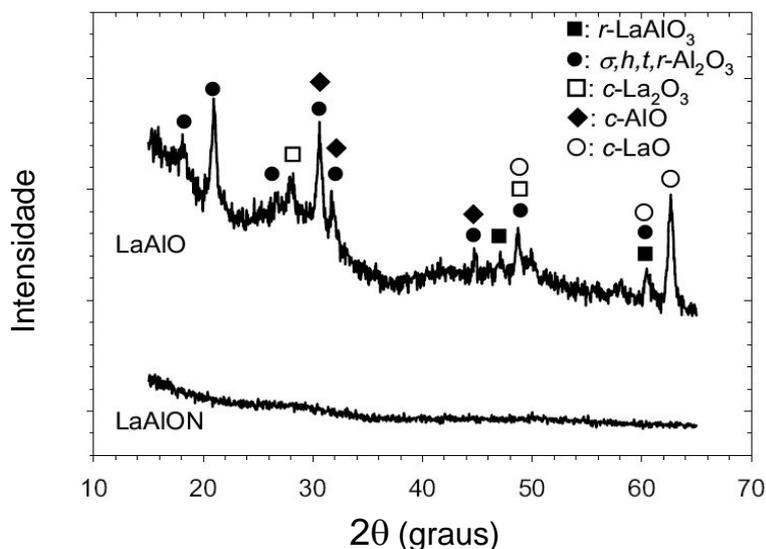


Figura 46: Padrões de difração de raios-X obtidos em filmes de LaAlO/Si e LaAlON/Si tratados termicamente nas mesmas condições. A legenda descreve as diferentes fases cristalinas correspondentes aos padrões de difração. Adaptado de [97].

Nesta etapa do trabalho, foi realizado um estudo completo de materiais para aplicação como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET, que inclui desde a etapa de deposição dos filmes, a caracterização físico-química, a investigação do transporte atômico que eventualmente ocorre durante os tratamentos térmicos, a deposição do eletrodo, até a fase de caracterização elétrica de estruturas MOS construídas. As estruturas estudadas nesse capítulo foram depositadas e caracterizadas eletricamente durante estágio de doutorado realizado no *Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas - LPGP*, na *Université Paris-Sud*, França.

Inicialmente, dois conjuntos de amostras de $\text{LaAlO}^{15}\text{N/Si}$ preparados de diferentes maneiras foram investigados. Em um primeiro conjunto, o nitrogênio é introduzido no dielétrico durante sua formação, ou seja, durante a deposição do filme por *sputtering* (seção 6.1), e a constante dielétrica desses filmes foi obtida através das medidas elétricas C(V). No outro conjunto, o nitrogênio foi introduzido após a deposição de um filme de LaAlO_3 por *sputtering*, formando as amostras de $\text{LaAlO}^{15}\text{N/Si}$ através da nitreção térmica [98] dos filmes em uma atmosfera contendo $^{15}\text{NH}_3$ (seção 6.2). Neste caso, os resultados foram comparados com estruturas de LaAlO_3/Si para investigar qual o papel desempenhado pelo

nitrogênio no transporte atômico dessas estruturas durante as etapas de processamento térmico.

Na seção 6.3 são discutidos os resultados obtidos para filmes de LaAlO_3 que foram depositados sobre um substrato de silício previamente nitretado ($\text{LaAlO}_3/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$), de forma que o nitrogênio foi propositalmente colocado na região de interface do filme com o substrato de silício. O comportamento do nitrogênio foi investigado após os tratamentos térmicos.

As etapas de caracterização físico-química e de investigação da estabilidade térmica dessas estruturas baseadas em lantânio foram realizadas nos laboratórios brasileiros. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada um desses estudos.

6.1 Estruturas LaAlO¹⁵N/Si depositadas por sputtering

6.1.1 Procedimento Experimental

Estruturas LaAlO¹⁵N/Si foram preparadas pela técnica de *sputtering* na Université Paris-Sud. Os filmes estudados foram depositados sobre substratos de Si (100) tipo-p fornecido pela STM electronics[®], com resistividade nominal de 13,5 Ω.cm. O processo de preparação dos filmes inicia na etapa de limpeza do substrato de silício, realizado com banhos seqüenciais de tricloroetileno, acetona, e álcool isopropílico, durante 3 minutos cada um (Figura 47). Os substratos são então imersos durante 1 minuto em uma solução de 20% de ácido fluorídrico (HF) diluído em água deionizada [99], e, após, são imediatamente inseridos na câmara de pré-vácuo do equipamento de deposição (Figura 7).

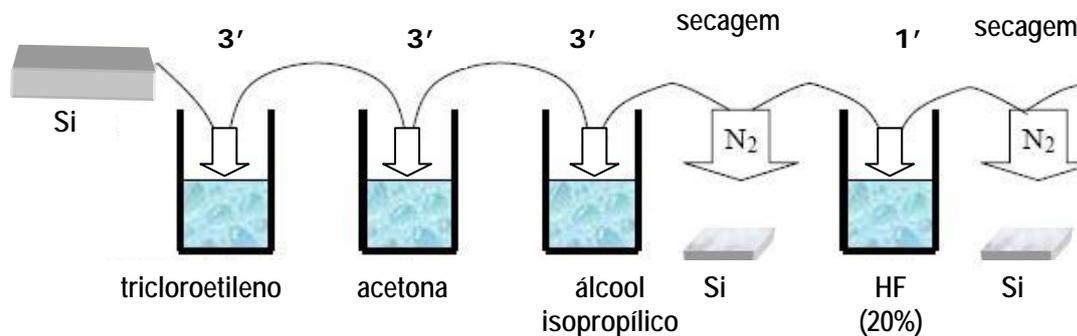


Figura 47: Ilustração do processo de limpeza e preparação dos substratos de Si utilizados.

Os filmes de LaAlO¹⁵N foram depositados sobre Si pela técnica de *sputtering*, em 5×10^{-2} mbar de uma mistura gasosa Ar:¹⁵N₂ (150:5 sccm) com um plasma RF de densidade de potência 1W/cm². O nitrogênio utilizado é enriquecido em 99% de ¹⁵N. Os filmes foram depositados a partir de um alvo de LaAlO₃ da Praxair Electronics[®] com dimensões de 15 cm de diâmetro, 0,7 cm de espessura e grau de pureza de 99,9%. O processo de deposição resultou em estruturas LaAlO¹⁵N(6nm)/Si (conforme determinado por XRR). Essas estruturas

foram então tratadas termicamente em atmosfera de 0,5 mbar de $^{18}\text{O}_2$ ou em vácuo (10^{-7} mbar) a diferentes temperaturas e durante diferentes períodos de tempo: 600°C - 20 minutos, 800°C - 5 minutos e 1000°C - 10 segundos.

6.1.2 Discussão dos Resultados

As estruturas foram analisadas antes e após os tratamentos térmicos e as densidades superficiais de La, Al, ^{16}O , ^{18}O e ^{15}N obtidas através de análises por feixe de íons são mostradas na Tabela IV.

Tabela IV: Descrição dos tratamentos térmicos realizados sobre os filmes de $\text{LaAlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ e quantidades obtidas de La, Al, ^{16}O , ^{18}O e ^{15}N . As incertezas experimentais estimadas são 3% para La, 10% para Al e 5% para ^{15}N e O.

Condições dos tratamentos térmicos	Quantidade (10^{15} átomos/cm ²)					
	La	Al	^{16}O	^{18}O	$^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$	^{15}N
como-depositada	8,8	8,6	35	-	35	2,4
$^{18}\text{O}_2$ – 600 °C – 20 min	8,7	8,4	33	2,7	36	2,0
$^{18}\text{O}_2$ – 800 °C – 5 min	8,4	8,8	28	12	40	1,8
$^{18}\text{O}_2$ – 1000 °C – 10 s	8,9	9,0	29	25	54	0,7
vácuo 1000 °C – 10 s	9,0	8,4	35	-	35	1,4

A estequiometria do filme como-depositado foi determinada como sendo aproximadamente $\text{LaAl}_1\text{O}_4^{15}\text{N}_{0,3}$, que corresponde a uma concentração atômica de 4% de N. O excesso de oxigênio observado nos filmes, em relação ao LaAlO_3 , é atribuído à oxidação do substrato de silício, que aparentemente formou uma camada interfacial durante o processo de deposição [100, 101]. O processo de *sputtering* é relativamente agressivo quando comparado com processos por deposição química, como o CVD e o ALD (*Atomic Layer Deposition*), e isso pode ter levado à oxidação do substrato observada nesse caso. Baseando-se na densidade do SiO_2 crescido termicamente ($2,21 \text{ g/cm}^3$) e no excesso de oxigênio

observado, que é de $8,6 \times 10^{15}$ átomos/cm², estima-se uma camada interfacial de 2 nm de SiO₂.

Pode-se observar na Tabela IV que os tratamentos térmicos não alteram as quantidades de La e Al nos filmes. No entanto ocorre perda de ¹⁵N das estruturas, sendo essa perda mais significativa no caso de tratamento térmico em oxigênio, em comparação ao tratamento térmico em vácuo, para a mesma faixa de temperatura. Isso indica que o tratamento térmico remove nitrogênio do filme, e, além disso, que a atmosfera oxidante induz um processo de troca do oxigênio da fase gasosa com parte do nitrogênio do filme.

A quantidade de oxigênio não é alterada com o tratamento térmico em vácuo, porém o tratamento térmico em oxigênio (¹⁸O₂) leva a uma perda de ¹⁶O e, ao mesmo tempo, uma incorporação de ¹⁸O, indicando a ocorrência de um processo de troca isotópica.

Com os tratamentos térmicos em ¹⁸O₂ a temperaturas de 800°C e 1000°C, a quantidade de oxigênio total (¹⁶O+¹⁸O) presente no filme é maior que a quantidade previamente existente, indicando assim que além da incorporação pelo processo de troca isotópica, ocorre ainda a incorporação líquida de oxigênio da fase gasosa, deixando os filmes ainda mais ricos em oxigênio. A Figura 48 mostra um espectro de RBS canalizado medido nas amostras LaAlO¹⁵N/Si como-depositada e tratada termicamente em ¹⁸O₂ a 800°C. Através destes espectros é possível observar a incorporação de ¹⁸O e a troca isotópica entre ¹⁶O e ¹⁸O.

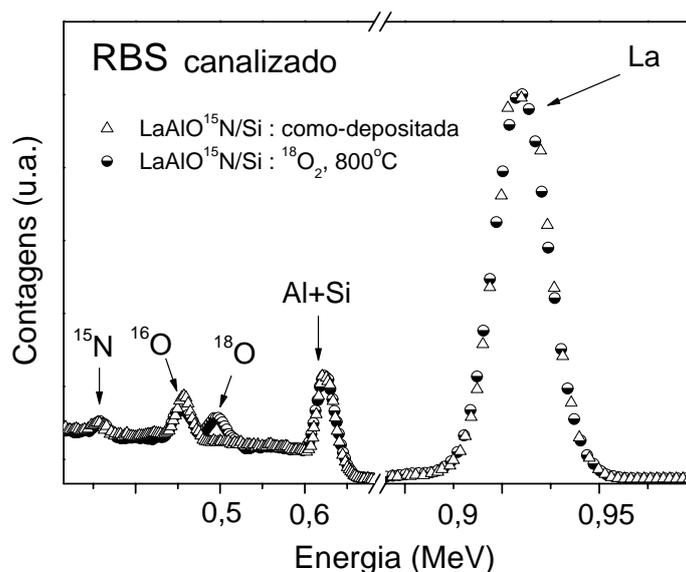


Figura 48: Espectro RBS para as amostras de LaAlO¹⁵N/Si como-depositada e tratada termicamente em ¹⁸O₂ a 800°C.

As quantidades de La e Al não são alteradas com os tratamentos térmicos, e, além disso, a distribuição desses elementos ao longo do filme permanece constante, conforme mostra a Figura 49(a), para o caso do alumínio (no caso do lantânio as distribuições foram medidas por RBS, veja Figura 48). As curvas de excitação do alumínio obtidas por NRP para as amostras tratadas termicamente não apresentaram nenhuma modificação em relação à amostra como-depositada, indicando assim que o nitrogênio previne o transporte atômico do Al nessas estruturas, diferentemente do que foi observado para estruturas LaAlO_3/Si submetidas a tratamentos térmicos nas mesmas condições, cujas curvas de excitação são mostradas na Figura 49(b). Nota-se que durante os tratamentos térmicos em vácuo ou oxigênio ocorre transporte e perda de alumínio dessas estruturas.

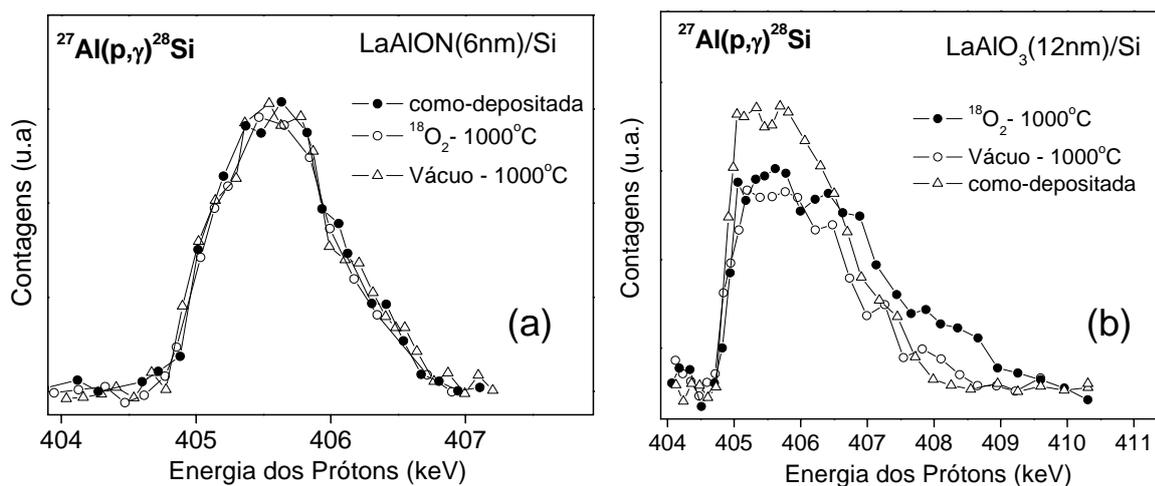


Figura 49: Curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ para as estruturas (a) $\text{LaAlO}^{15}\text{N}(6\text{nm})/\text{Si}$ e (b) $\text{LaAlO}_3(12\text{nm})/\text{Si}$ antes e após tratamentos térmicos em oxigênio e vácuo a 1000°C .

A Figura 50 mostra as curvas de excitação (Figura 50(a)) e os perfis de concentração de ^{15}N (Figura 50(b)), obtidos a partir da simulação das curvas de excitação das amostras de $\text{LaAlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ antes e após tratamentos térmicos. Observa-se nos perfis de concentração que a amostra como-depositada apresenta um acúmulo de nitrogênio próximo à interface com o substrato de silício. O tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a uma temperatura de 600°C reduz a concentração de nitrogênio em relação à amostra como-depositada, enquanto o tratamento

térmico a 800°C, além de remover o nitrogênio, leva a um transporte do mesmo para uma região além da interface original (localizada em torno de 6 nm). Para os tratamentos térmicos a 1000°C em vácuo ou oxigênio, os mesmos efeitos são observados, porém com maior intensidade.

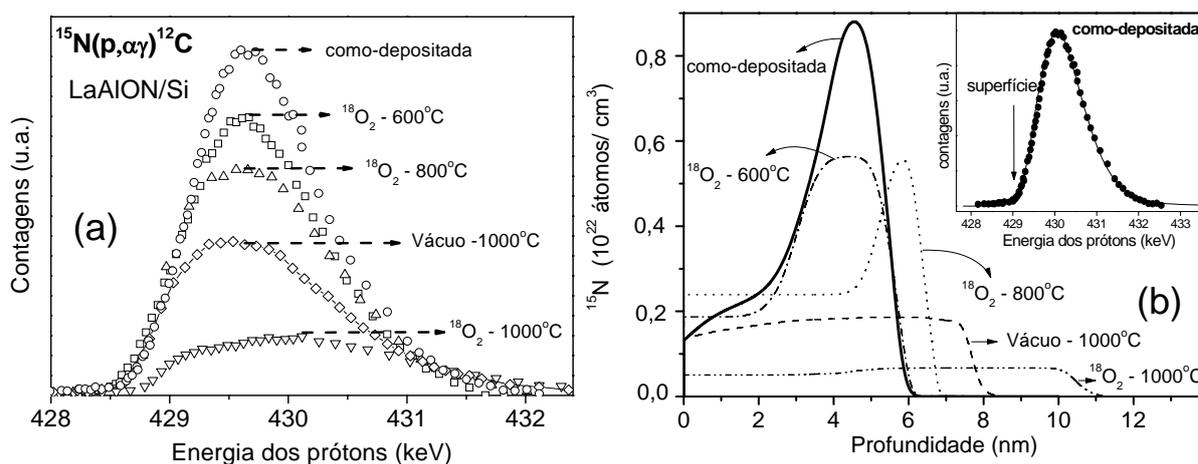


Figura 50: (a) Curvas de excitação obtidas com a reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ e (b) perfis de concentração de ^{15}N para as amostras $\text{LaAlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ antes e após tratamentos térmicos em vácuo e oxigênio a diferentes temperaturas.

Para compreender o que ocorre durante os tratamentos térmicos, a Figura 51 mostra as curvas de excitação do ^{18}O medidas e seus respectivos perfis de concentração para as amostras de $\text{LaAlO}^{15}\text{N}$ sobre Si tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas. Estruturas de LaAlO/Si com espessuras similares foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos para comparação. Em uma primeira comparação é possível notar que os tratamentos térmicos a 600°C e 800°C levam a um maior alcance do ^{18}O nos filmes sem nitrogênio, indicando, mais uma vez, que a presença do nitrogênio reduz a difusividade do oxigênio nos filmes dielétricos. Além disso, os perfis constantes ao longo do filme indicam que o oxigênio é incorporado no LaAlO por um processo limitado por reação, tal como observado nos filmes de HfSiO estudados no Capítulo 4. Tratamentos térmicos a 1000°C provocam a incorporação de ^{18}O para a região além da interface original, implicando uma oxidação do substrato de Si , além daquela resultante do processo de deposição. Adicionando esse resultado ao perfil de nitrogênio obtido para esse tratamento térmico, pode-se afirmar a formação de uma camada

interfacial composta de LaAlOSiN. É importante notar aqui que o tratamento térmico a 600°C não leva oxigênio até a região de interface. Esse resultado será útil para a caracterização elétrica dessas estruturas.

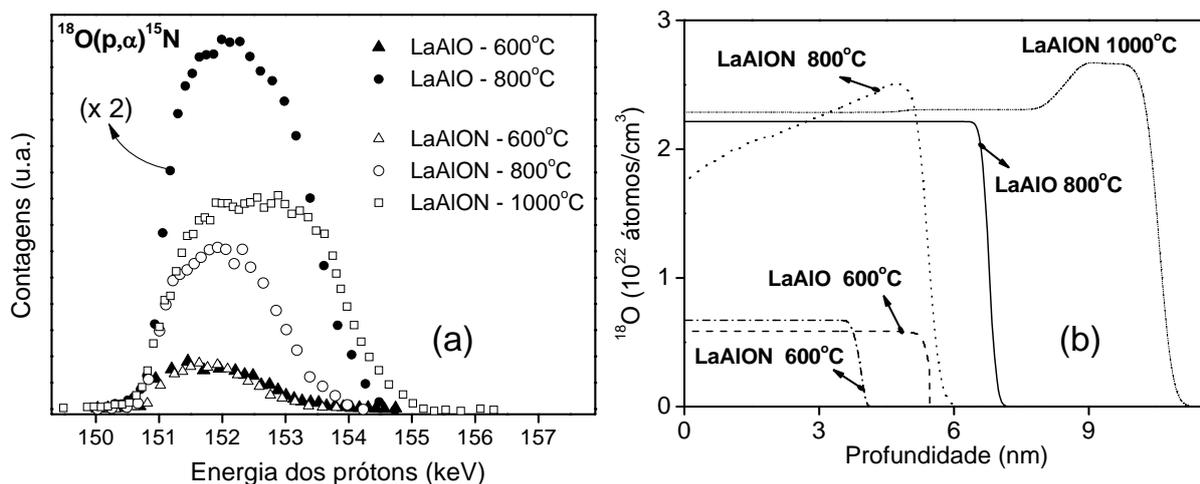


Figura 51: (a) Curvas de excitação obtidas com a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e (b) perfis de concentração de ^{18}O para as amostras de LaAlO/Si e LaAlO¹⁵N/Si após tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas.

A análise da distribuição de oxigênio e nitrogênio nesses filmes é agora complementada com a investigação das ligações químicas presentes nos filmes antes e após tratamentos térmicos. A Figura 52 mostra o espectro de XPS obtido para a região de energia correspondente aos fotoelétrons provenientes da região do N 1s. Essa análise foi realizada no modo “superficial” ($\theta=60^\circ$), ou seja, a geometria do experimento foi otimizada para detectar preferencialmente os fotoelétrons oriundos da região de superfície do filme. Pode-se notar que a componente correspondente à ligação N-Al é a mais intensa na amostra como-depositada. Além disso, o tratamento térmico em vácuo praticamente não altera a configuração química original do filme, e o pequeno deslocamento em direção de energias de ligação menores pode indicar apenas um rearranjo dos átomos, sem evidências de formação de novas ligações. Já o tratamento térmico em oxigênio muda a configuração química do filme, que pode ser notada pelo aparecimento de uma nova componente associada a uma configuração do tipo NO_2^- ou N_2 [102,103]. De um ponto de vista termodinâmico, a energia necessária para quebrar as ligações químicas N-Al, N-La, N-O e N-N é de aproximadamente 297, 519, 630,57 e 945,33

kJ/mol, respectivamente [104]. Assim, similarmente ao que ocorre nas estruturas AlON/Si estudadas no Capítulo 5, o tratamento térmico em oxigênio promove a quebra de ligações do tipo N-Al e N-La, que estão presentes principalmente na região de superfície do filme, e o tratamento térmico a 1000°C em atmosfera oxidante leva à formação de compostos N-O, principais responsáveis pela perda de N observada.

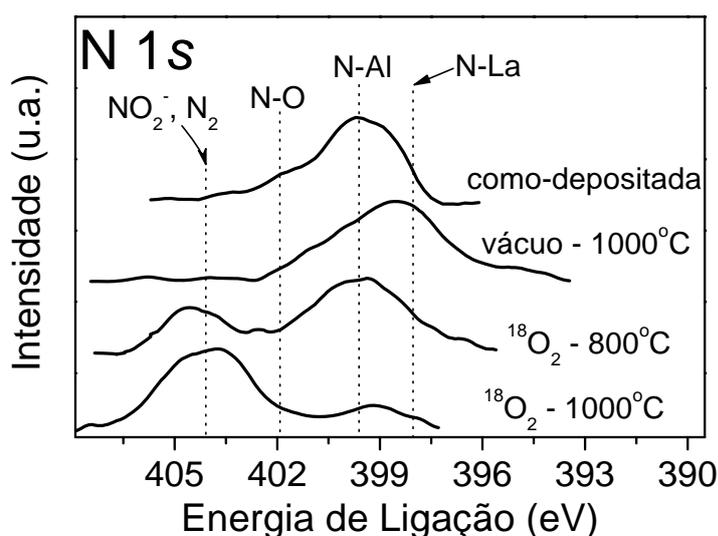


Figura 52: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do N 1s das análises realizadas com $\theta = 60^\circ$ (modo superficial) nas amostras como-depositada e tratadas termicamente em ¹⁸O₂ ou em vácuo. As linhas pontilhadas indicam as energias de ligação das componentes correspondentes a cada configuração química.

A Figura 53 mostra os espectros de XPS correspondentes à região do Si 2s, da análise realizada com $\theta = 30^\circ$ (modo “bulk”), que prioriza a detecção de fotoelétrons provenientes de regiões do interior do filme e da interface com o substrato de Si. Pode-se notar a existência de pelo menos duas componentes que foram associadas a Si-O (SiO₂ em 154 eV) e Si em uma configuração de silicato (LaAlSiON), que aparece em torno de 151,6 eV. Após o tratamento térmico a intensidade da componente associada ao SiO₂ aumenta com relação à componente associada ao silicato, indicando que o tratamento térmico em O₂ a 1000°C promove uma oxidação ainda maior dos átomos de Si nessas estruturas. Os espectros de XPS das regiões do La 4d e do Al 2p, que não estão mostrados, não apresentaram nenhuma alteração significativa após os tratamentos térmicos em vácuo e oxigênio.

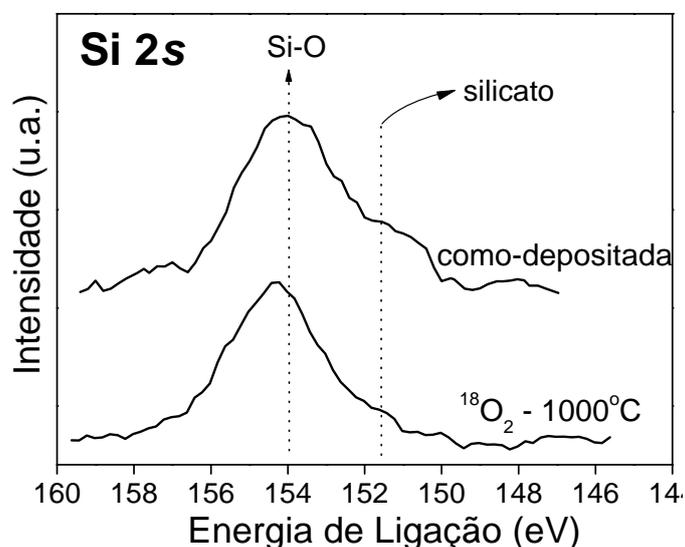


Figura 53: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do Si 2s medida com $\theta = 30^\circ$ (modo - “bulk”) nas amostras como depositada e tratada termicamente em $^{18}\text{O}_2$. As linhas pontilhadas indicam as energias de ligação das componentes correspondentes a cada configuração química.

Estruturas selecionadas de LaAlON/Si foram preparadas para a caracterização elétrica. Para isso, eletrodos circulares de RuO_2 foram depositados sobre os filmes, formando assim as estruturas MOS: $\text{RuO}_2/\text{LaAlON}/\text{Si}$ (Figura 54). O óxido de rutênio foi escolhido como eletrodo de porta, pois ele é condutor e apresenta uma função trabalho de 5,0 eV, apropriada para capacitores MOS com substratos de Si tipo-p [105,106]. Os eletrodos foram depositados sobre os filmes através de uma máscara (com furos circulares) pela técnica de *sputtering*, utilizando para isso um alvo de Ru em um plasma contendo 5×10^{-2} mbar de uma mistura gasosa de $\text{Ar}:\text{O}_2$ como atmosfera de deposição.

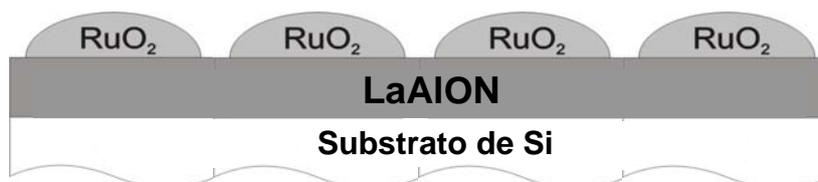


Figura 54: Estruturas MOS investigadas neste trabalho. O substrato de silício utilizado é do tipo-p.

Por razões de estatística, as curvas de capacitância para cada amostra foram medidas, em média, para cinco eletrodos. Os eletrodos (de área média de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) foram escolhidos de forma aleatória sobre a superfície da estrutura MOS.

Curvas $C(V)$ foram medidas para as amostras como-depositada e tratada termicamente em um forno de fluxo¹¹ de O_2 a uma temperatura de 600°C durante 30 minutos. A Figura 55(a) mostra um exemplo das curvas $C(V)$ medidas para amostras antes do tratamento térmico (como-depositada) e medida novamente logo após o tratamento térmico. Como se pode notar, as amostras como-depositadas apresentam uma curva $C(V)$ fora dos padrões aceitáveis para utilização como dielétrico de porta. Como características básicas aceitáveis, as curvas $C(V)$ devem, além de outros fatores [58], apresentar o mínimo de histerese possível (em uma varredura de ida e volta na voltagem), além de praticamente não apresentar deslocamento na escala de voltagem (em relação a $V=0$, para eletrodo de RuO_2 e essa dopagem de substrato), como mostra a parte inferior da Figura 55(b). Essas duas características representam, respectivamente, a existência de estados interfaciais (alargamento da histerese na curva $C(V)$) enquanto que o deslocamento das curvas $C(V)$ na escala de voltagem representa a presença de carga fixa no dielétrico. Ambas as características degradam o funcionamento de um dispositivo MOSFET resultando na perda de controle dos estados “ligado” e “desligado”, ou seja, o dispositivo perde sua base lógica de operação.

O tratamento térmico em atmosfera oxidante levou à obtenção de características $C(V)$ aceitáveis para uma estrutura MOS (Figura 55 (a)), pois a histerese e o deslocamento na escala de voltagem da curva $C(V)$ foi consideravelmente reduzido em relação à amostra como-depositada (apesar de também ocorrer uma redução no valor da capacitância), o que significa que os filmes depositados nessa etapa do trabalho devem, imperativamente, passar por um tratamento térmico pós-deposição antes de utilizá-los como dielétrico.

As características originais dos filmes provavelmente se devem, mais uma vez, ao fato de que o processo de deposição por *sputtering* é relativamente agressivo quando comparado com técnicas de deposição como CVD ou ALD¹². Assim, a melhoria das características elétricas observada pode ser atribuída a um rearranjo estrutural do filme através do tratamento

¹¹ O forno de fluxo (disponível no laboratório francês) utiliza um fluxo de O_2 como atmosfera de tratamento térmico.

¹² O processo de deposição por camadas atômicas (ALD – *Atomic Layer Deposition*) é visto pelas indústrias como o melhor método de obtenção dos dielétricos *high- κ* para substituir o crescimento térmico dos filmes de óxido e oxinitreto de silício.

térmico, que supre as deficiências resultantes do processo de deposição. As características elétricas podem ser aprimoradas através da variação dos parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos, de modo a aperfeiçoar ainda mais as curvas $C(V)$ medidas para essas estruturas.

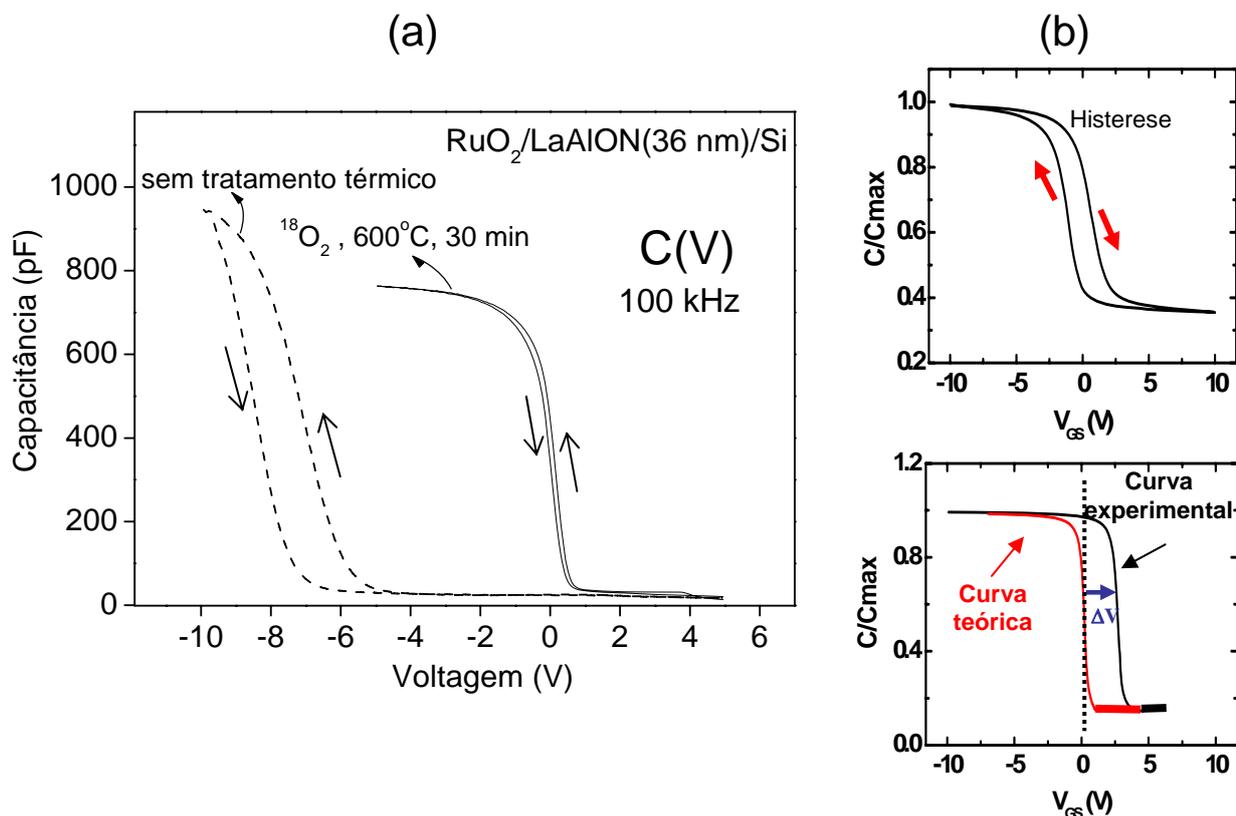


Figura 55: (a) Curvas $C(V)$ medidas em estruturas $RuO_2/LaAlON/Si$ como-depositada e após tratamento térmico em O_2 . (b) Características elétricas que degradam o funcionamento de um MOSFET: a histerese da curva $C(V)$, na parte superior e o deslocamento da voltagem em relação a $V=0$, na parte inferior.

Para o cálculo da constante dielétrica do LaAlON, utilizou-se estruturas $RuO_2/LaAlON/Si$ com diferentes espessuras de dielétrico. Essas estruturas foram submetidas ao tratamento térmico em fluxo de O_2 , a 600°C durante 30 minutos. As curvas $C(V)$ foram medidas com uma frequência de 1 MHz, e o valor da capacitância na região de acumulação foi extraído para cada espessura de dielétrico, e a partir da equação 1 e da equação para espessura equivalente (x_{eq}), é possível extrair a constante dielétrica do material. O valor de κ

foi então calculado a partir da inclinação da curva de espessura equivalente (x_{eq})¹³ em função da espessura do dielétrico LaAlON (Figura 56).

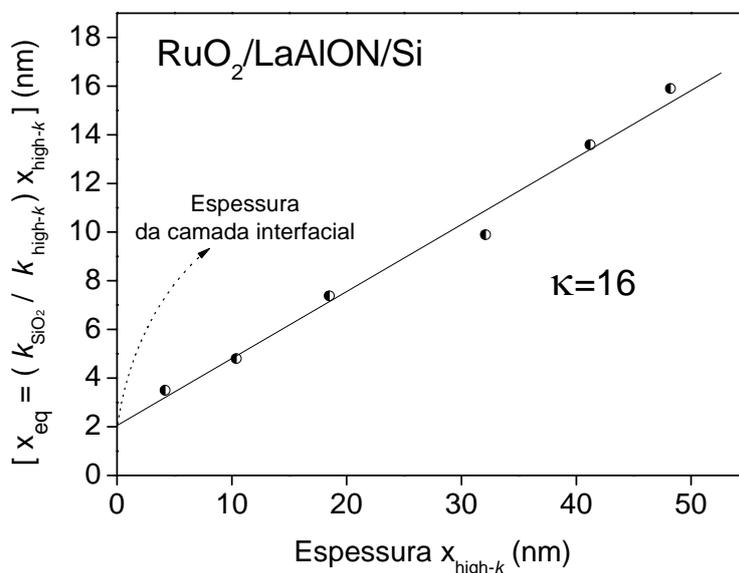


Figura 56: Curva medida para extração da constante dielétrica (κ_{LaAlON}) dos filmes investigados nesta etapa do trabalho.

Uma constante dielétrica $\kappa=16$ foi obtida para o LaAlON preparado neste trabalho. Este valor é similar ao valor encontrado para os filmes de LaAlO₃/Si de um estudo anterior [92]. Logo, a presença de nitrogênio no aluminato de lantânio parece não influenciar as características dielétricas do material quando comparado com o LaAlO₃. No entanto, no que diz respeito ao transporte atômico nessas estruturas, os filmes de LaAlON se mostram mais resistentes à difusão de oxigênio através do filme e à migração de silício do substrato para o interior do dielétrico, aumentando assim sua estabilidade composicional durante os processamentos térmicos. Note ainda que a curva fornece informação a respeito da espessura de camada interfacial formada (coeficiente linear da reta), e, conforme discutido anteriormente, essa camada interfacial é originária do processo de deposição dos filmes de LaAlON uma vez que o oxigênio não alcança a interface com o tratamento térmico a 600°C.

¹³ Veja definição na página 5.

6.2 Estruturas $\text{LaAlO}_3^{15}\text{N}/\text{Si}$ obtidas por nitretação em $^{15}\text{NH}_3$

6.2.1 Procedimento Experimental

Filmes de LaAlO_3 foram depositados sobre Si pela técnica de *sputtering*, utilizando um alvo de LaAlO_3 e um plasma a uma pressão de 5×10^{-2} mbar com um fluxo de 150 sccm de Ar. Após a deposição, estruturas selecionadas foram nitretadas termicamente em um forno “rápido” contendo NH_3 enriquecida isotopicamente em 10% no isótopo ^{15}N . A temperatura e o tempo de nitretação foram 700°C e 30 minutos, respectivamente, conforme ilustra a Figura 57. Para comparação, algumas estruturas de LaAlO_3/Si não foram nitretadas (amostras não-nitretadas). Para investigar o efeito da nitretação no transporte atômico durante tratamentos térmicos na temperatura utilizada em etapas de ativação de dopantes, essas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera contendo 10 mbar de $^{18}\text{O}_2$ em 1000°C , durante 20 s. As amostras foram então analisadas através de técnicas com feixe de íons.

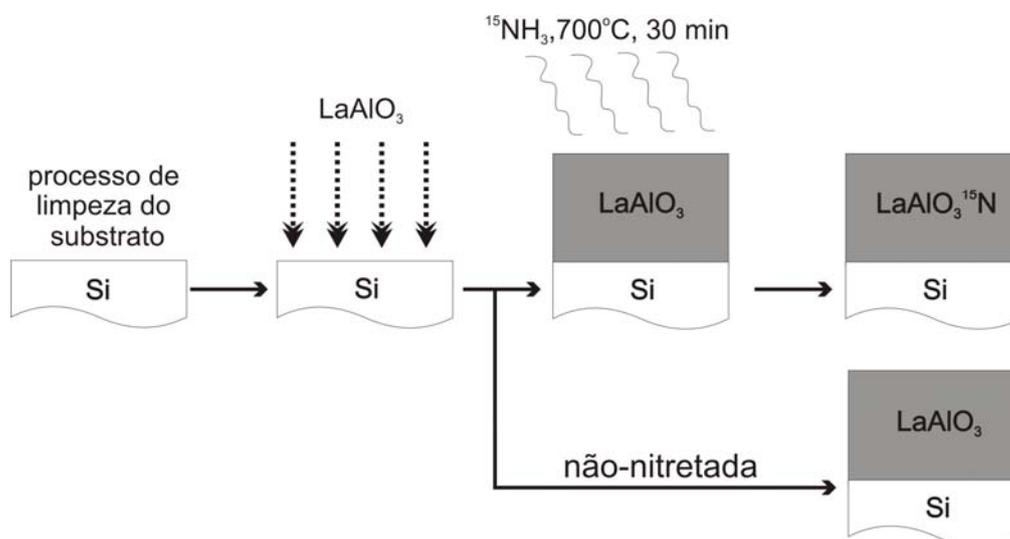


Figura 57: Esquema de preparação das estruturas $\text{LaAlO}_3^{15}\text{N}/\text{Si}$ por nitretação térmica em NH_3 .

6.2.2 Discussão dos Resultados

A nitretação térmica das estruturas $\text{LaAlO}_3(22 \text{ nm})/\text{Si}$ resultou em incorporação de nitrogênio conforme o perfil de concentração¹⁴ mostrado na Figura 58(a). A curva mostra um acúmulo de nitrogênio na superfície do filme, indicando que a incorporação do nitrogênio ocorreu principalmente nessa região, diferentemente do que ocorre na deposição por *sputtering* de filmes de LaAlON sobre Si, onde o N (proveniente do processo de deposição) fica acumulado principalmente na região de interface filme/silício (ver seção 6.1). Além disso, nota-se que nitrogênio também foi incorporado ao longo do filme alcançando a região de interface (embora em menor concentração, comparado com a superfície). O tratamento térmico em atmosfera oxidante removeu nitrogênio ao longo de todo o filme, de forma similar ao que foi observado nas amostras de $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ que foram investigadas no Capítulo 5. A Figura 58(b) mostra o perfil de concentração de ^{18}O após o tratamento térmico. Nota-se dessa curva que o oxigênio é incorporado ao longo de todo o filme.

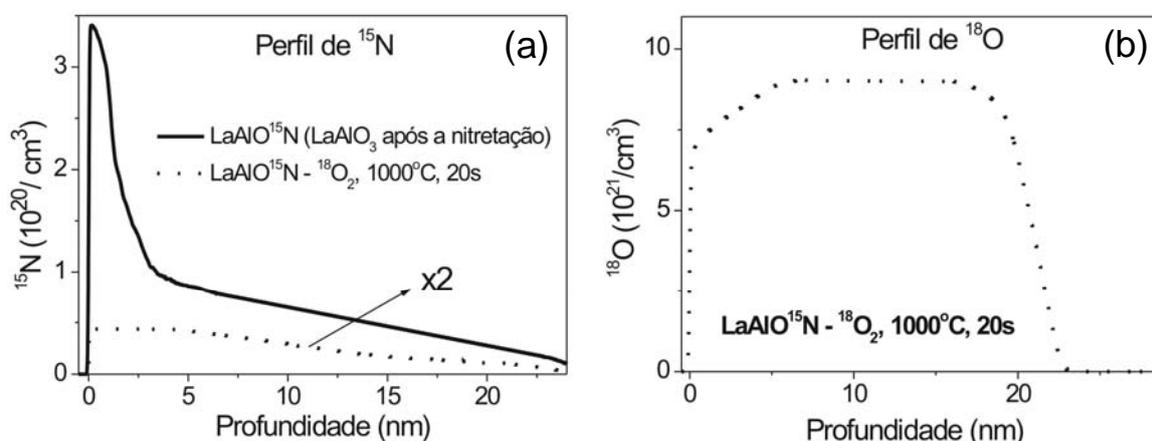


Figura 58: (a) Perfis de concentração de ^{15}N ; (b) Perfil de concentração de ^{18}O .

A quantidade de ^{18}O incorporada é significativamente maior que a quantidade de ^{15}N perdida. Isso se deve à incorporação de ^{18}O através de troca isotópica com o ^{16}O previamente existente no filme, além da troca de N com ^{18}O da fase gasosa. Essa troca ocorre

¹⁴ Após a simulação da curva de excitação, a concentração de nitrogênio foi normalizada através das densidades superficiais medidas por NRA.

possivelmente pela quebra de ligações do tipo N-Al e N-La [81,82], que são metaestáveis, seguido da formação de ligações do tipo N-O, dando origem a compostos como NO e NO₂ que são voláteis e difundem para o exterior do filme.

Observa-se também que a região de superfície do filme apresenta uma menor concentração de ¹⁸O em comparação com o resto do filme. Essa região é justamente aquela na qual o nitrogênio estava presente em maior concentração. A formação de compostos voláteis do tipo NO e NO₂ a partir de N do filme e O da fase gasosa explicaria também essa observação. Outra explicação é a possível diminuição da troca isotópica de ¹⁶O e ¹⁸O devido à presença de uma concentração maior de N nessa região em comparação com o resto do filme. Isso está de acordo com o fato de que a incorporação de oxigênio é significativamente maior nas amostras não-nitretadas. Essa comparação está mostrada na Tabela V, onde são mostradas as quantidades de oxigênio medidas por NRA antes e após o tratamento térmico em ¹⁸O₂.

Tabela V: Densidades superficiais de ¹⁸O medidas por NRA. A incerteza experimental é de 10%.

Amostra	¹⁶O+¹⁸O (10¹⁵ átomos/cm²)
LaAlO ₃ (como-depositada)	46
LaAlO ₃ - ¹⁸ O ₂ , 1000°C, 20 s	119
LaAlON (como-preparada)	12,7
LaAlON - ¹⁸ O ₂ , 1000°C, 20 s	15

O aumento na quantidade de ¹⁸O nos filmes sem nitrogênio após os tratamentos térmicos é cerca de 140% maior em relação à amostra como-depositada. Já na amostra nitretada, ocorre um aumento de aproximadamente 15% na quantidade de oxigênio, o que é muito menor se comparado com a não-nitretada. Além disso, como será discutido a seguir, a presença de nitrogênio diminui significativamente a oxidação do substrato de silício [107].

Do ponto de vista atômico, algumas das principais instabilidades¹⁵ observadas em estruturas LaAlO₃/Si são a migração de silício do substrato para o interior do filme dielétrico e a oxidação do substrato de silício durante os tratamentos térmicos pós-deposição [93,94]. A

¹⁵ Outras instabilidades apresentadas nesse material são a migração de metal (La e Al) do filme para o substrato de silício e a baixa resistência a umidade.

Figura 59 (a) mostra a análise do comportamento do silício nas estruturas $\text{LaAlO}_3(12\text{nm})/\text{Si}$ investigadas através de NRP. As curvas de excitação ilustram a migração de silício do substrato para o interior do filme após tratamento térmico em oxigênio a 1000°C , em relação à amostra como depositada. Além disso, pode-se notar também a ocorrência de oxidação do substrato. Por outro lado, a Figura 59 (b) ilustra que as amostras de $\text{LaAlO}_3^{15}\text{N}(22\text{nm})/\text{Si}$ tratadas termicamente nas mesmas condições praticamente não apresentaram nenhuma migração de silício nem formação de camada interfacial. Assim, pode-se concluir que o nitrogênio tem um efeito inibidor na difusão do silício nessas estruturas.

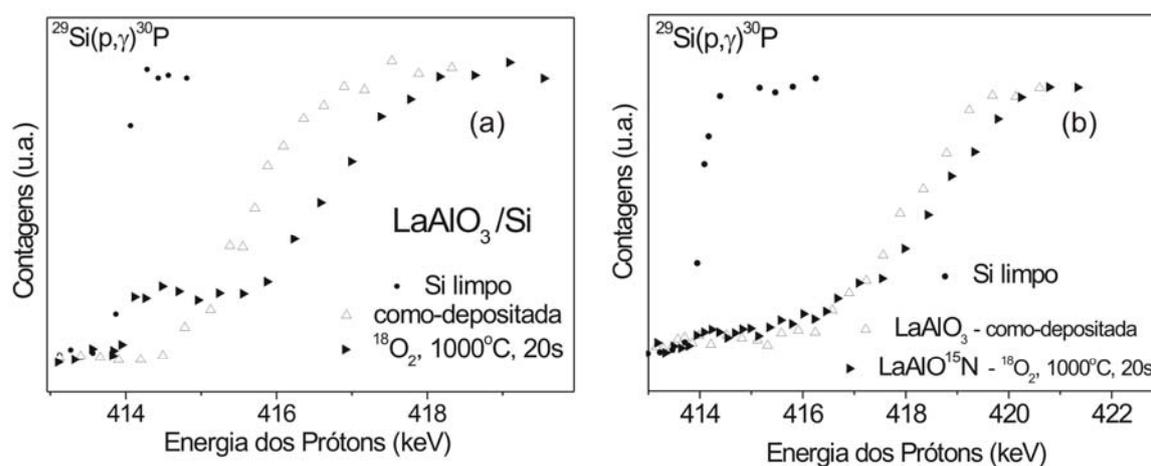


Figura 59: Curvas de excitação obtidas com a reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ em torno de 414 keV. (a) Estruturas $\text{LaAlO}_3(12\text{ nm})/\text{Si}$ como-depositada e tratada termicamente em $^{18}\text{O}_2$. A curva obtida para uma amostra de Si “limpo” é mostrada para comparação. (b) Estruturas de $\text{LaAlO}_3(22\text{ nm})/\text{Si}$ como-depositada e $\text{LaAlO}_3^{15}\text{N}/\text{Si}$ tratada termicamente em $^{18}\text{O}_2$.

6.3 Estruturas $\text{LaAlO}_3/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$

6.3.1 Procedimento Experimental

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos para estruturas $\text{LaAlO}_3/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$. A preparação das estruturas $\text{LaAlO}_3/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$ foi realizada em duas etapas. Primeiramente foi realizada a etapa de nitretação do substrato, que consiste em expor o substrato de Si (“limpo”) a uma atmosfera de 10 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ enriquecido 10% no isótopo ^{15}N a uma temperatura de 900°C durante 1 minuto [108], resultando em uma estrutura com espessura estimada de

$\text{Si}^{15}\text{N}(1\text{ nm})/\text{Si}$. Após essa etapa, filmes com espessuras de 3 nm ou 10 nm de LaAlO_3 foram depositados sobre essa camada através da técnica de *sputtering*, utilizando um alvo de LaAlO_3 em um plasma contendo um fluxo de Ar (idem ao processo utilizado na obtenção dos filmes investigados na seção 6.2), resultando em estruturas $\text{LaAlO}_3/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$, conforme ilustra o esquema na Figura 60.

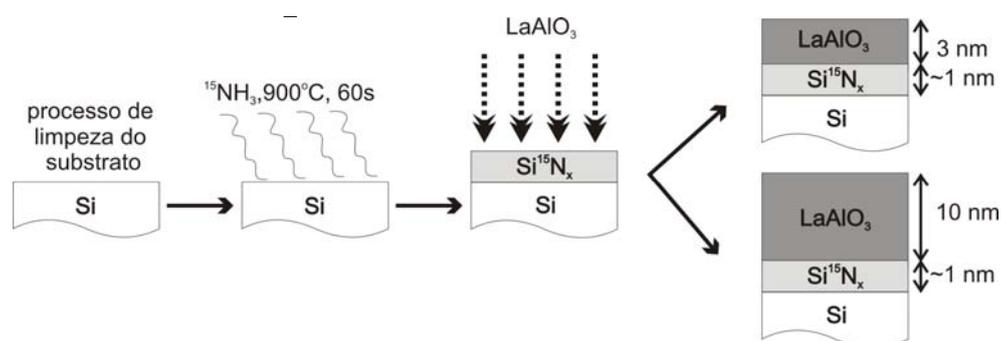


Figura 60: Esquema de preparação das estruturas $\text{LaAlO}_3/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$ investigadas.

Essas estruturas foram tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio ou em vácuo nas seguintes condições: vácuo (1×10^{-7} mbar), 1000°C , 20 s ou 0,5 mbar de $^{18}\text{O}_2$, 600°C por 60 s ou 1000°C por 20 s. O comportamento do nitrogênio e do oxigênio nessas estruturas foi investigado antes e após os tratamentos térmicos.

6.3.2 Discussão dos Resultados

A Figura 61 mostra as curvas de excitação do ^{15}N medidas nas estruturas (a) $\text{LaAlO}_3(10\text{nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$ e (b) $\text{LaAlO}_3(3\text{nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$, antes e após os tratamentos térmicos em vácuo ou oxigênio. É importante lembrar que na amostra como-depositada o sinal do nitrogênio é proveniente da camada interfacial, ou seja, o nitrogênio se encontra enterrado sob a camada de aluminato de lantânio. O detalhe na Figura 61(a) corresponde à curva de excitação do ^{15}N medida em um substrato de silício logo após sua nitretação.

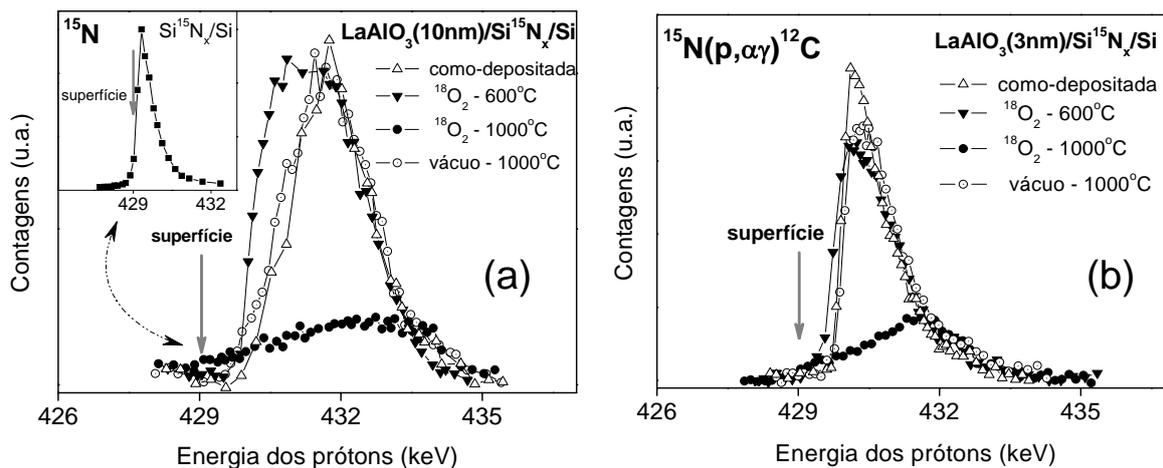


Figura 61: Curvas de excitação do ^{15}N medidas com a reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ para as amostras (a) $\text{LaAlO}_3(10\text{ nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$ e (b) $\text{LaAlO}_3(3\text{ nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$, como-depositada e tratadas termicamente.

As curvas de excitação do ^{15}N indicam que os tratamentos térmicos em atmosfera oxidante (600°C ou 1000°C) promovem o transporte atômico do nitrogênio até a região de superfície do filme. Para o tratamento térmico em 1000°C , além da redistribuição, ocorre também a perda de nitrogênio, cuja quantidade está representada pela área sob a curva de excitação [109]. O tratamento térmico em vácuo, mesmo em 1000°C , não altera significativamente a localização do nitrogênio nessas estruturas, indicando que o oxigênio da fase gasosa é o responsável pela redistribuição do nitrogênio. As partes (a) e (b) da Figura 62 mostram as curvas de excitação do ^{18}O nas estruturas $\text{LaAlO}_3(10\text{nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$ e $\text{LaAlO}_3(3\text{nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$, respectivamente.

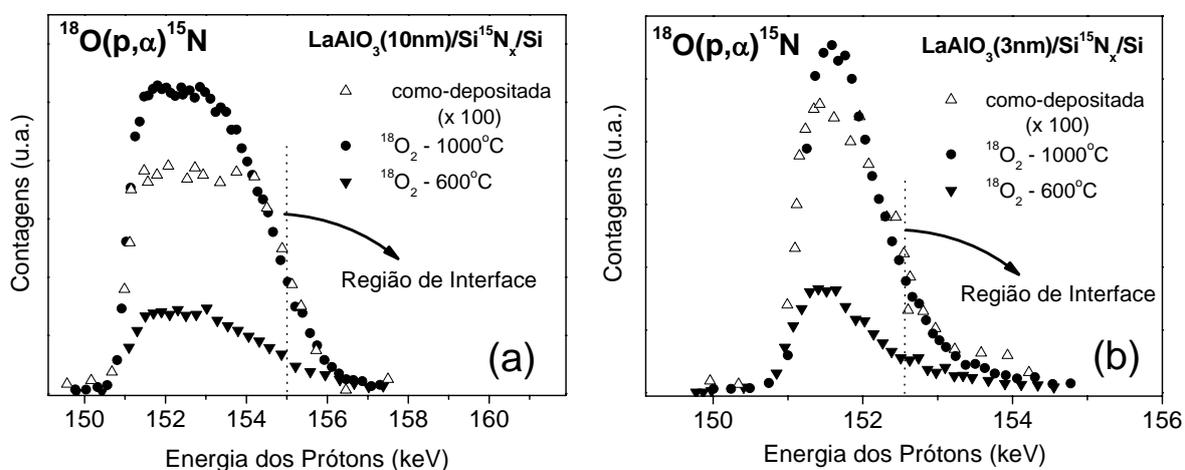


Figura 62: Curva de excitação obtida com a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para as estruturas (a) $\text{LaAlO}_3(10\text{nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$ e (b) $\text{LaAlO}_3(3\text{nm})/\text{Si}^{15}\text{N}_x/\text{Si}$.

A curva de excitação do ^{18}O da amostra como-depositada corresponde aos 0,2% de ^{18}O no oxigênio natural e serve para indicar a posição da interface original. Nota-se que o oxigênio da fase gasosa difunde até a região de interface, mas não a ultrapassa, indicando que a camada de Si^{15}N_x age como uma barreira eficiente à difusão do oxigênio, evitando a formação de camada interfacial. Esse resultado é diferente do que foi observado nas amostras de $\text{LaAlO}_3(6\text{nm})/\text{Si}$ investigadas na seção 6.1 (Figura 51(a)), onde tratamentos térmicos similares promoveram a difusão do oxigênio para regiões além da interface original, indicando a formação de camada interfacial [93].

A investigação da configuração química do nitrogênio nessas estruturas foi realizada por XPS na amostra com camada de LaAlO_3 de 3 nm. A região correspondente aos fotoelétrons do N 1s é mostrada na Figura 63. Nota-se que na amostra como-depositada praticamente todo o nitrogênio encontra-se ligado ao silício, em uma configuração do tipo Si_3N_4 [109, 110]. Durante os tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, a componente do nitrogênio associada à ligações do tipo N-O aumenta, comparando-se com a amostra como-depositada. A formação de ligações N-O já foi discutida anteriormente neste trabalho, onde se associou a perda de nitrogênio das estruturas com a formação de espécies voláteis do tipo NO e NO_2 que deixam os filmes durante os tratamentos térmicos.

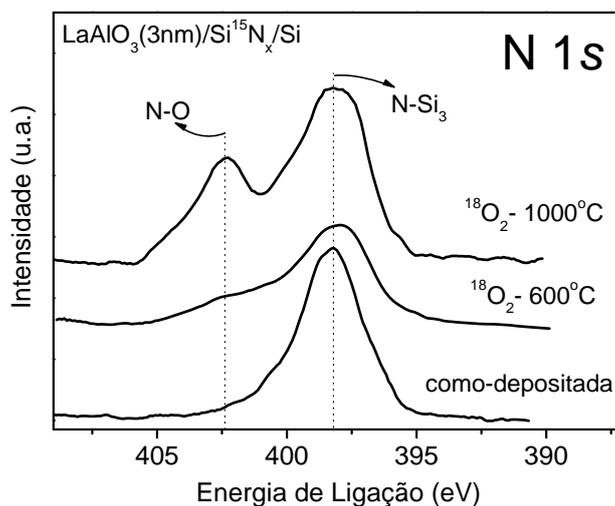


Figura 63: Espectro de fotoelétrons correspondente à região do N 1s das análises realizadas com $\theta = 45^\circ$ nas amostras como depositada, e tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ a 600°C e 1000°C . As linhas pontilhadas indicam as energias de ligação das componentes correspondentes a cada configuração química.

6.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram investigados filmes de aluminato de lantânio e alumínio (LaAlON) depositados sobre silício preparados de diferentes maneiras e submetidos a tratamentos térmicos em diferentes condições. De um modo geral o que se observa é que mais uma vez os tratamentos térmicos promovem a mobilidade e a perda de nitrogênio dessas estruturas, essa perda é mais evidente nos tratamentos térmicos em atmosfera oxidante em comparação aos tratamentos em vácuo. A formação de compostos do tipo NO e NO₂ (que são voláteis) é a responsável pela difusão do nitrogênio em direção ao exterior do filmes, similarmente ao observado no Capítulo 5 desta tese, para as estruturas de AlO¹⁵N/Si, indicando que o nitrogênio encontra-se em uma configuração química semelhante nas estruturas de LaAlON/Si. Quando se compara esses resultados com aqueles obtidos para estruturas sem nitrogênio (LaAlO/Si), pode-se afirmar que o nitrogênio previne transporte atômico tanto de alumínio quanto de Si do substrato, assim como serve de barreira à difusão de oxigênio. Portanto a presença de nitrogênio aumenta a estabilidade térmica do material em relação aos filmes sem nitrogênio.

Resumindo as principais conclusões obtidas em cada seção deste capítulo: - o primeiro estudo (seção 6.1) mostra que a deposição por *sputtering* de estruturas LaAlON/Si resulta em estruturas ricas em oxigênio. O excesso de oxigênio observado nos filmes é atribuído à oxidação do substrato de silício, que aparentemente formou uma camada interfacial durante o processo de deposição. No que diz respeito à composição dos filmes, os tratamentos térmicos promovem a perda de ¹⁵N das estruturas, sendo essa perda mais significativa nos tratamentos em atmosfera oxidante. Parte do oxigênio da fase gasosa é incorporada através de troca isotópica com o oxigênio previamente existente no filme, uma pequena parte é incorporada por troca com o nitrogênio do filme, e outra parte consiste em incorporação líquida de oxigênio (que depende da temperatura do tratamento térmico). Tratamentos térmicos a 1000°C provocam a incorporação de ¹⁸O para a região além da interface original, implicando oxidação do substrato de Si, além daquela resultante do processo de deposição, e, além disso, observa-se uma grande perda e redistribuição do ¹⁵N em comparação com os outros tratamentos térmicos. Não foram observadas alterações nas quantidades e nas distribuições de La e Al nessas estruturas, mesmo nas condições de tratamento mais agressivas (1000°C, ¹⁸O₂), diferentemente do que foi observado em estruturas LaAlO₃/Si, indicando que o N age

aumentando a estabilidade térmica desse material com respeito ao transporte atômico desses elementos. Os filmes de LaAlON investigados nessa etapa apresentaram uma constante dielétrica $\kappa=16$, equivalente ao valor obtido para filmes de LaAlO_3 depositados da mesma maneira. Além disso, é imperativa a realização de um tratamento térmico para que esses filmes sejam utilizados como dielétrico em estruturas MOS.

Dos resultados obtidos na seção 6.2 pode-se concluir que o tratamento térmico em atmosfera de amônia incorpora nitrogênio nos filmes de aluminato de lantânio sobre silício, resultando em estruturas $\text{LaAlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$. A incorporação ocorre ao longo de todo o filme e resulta em uma concentração maior de nitrogênio na região de superfície dos filmes. Quando essas estruturas são tratadas termicamente na presença de O_2 , observa-se a ocorrência de incorporação de oxigênio e perda de nitrogênio, o que indica que o nitrogênio está presente em uma configuração química semelhante ao observado nas estruturas $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$. Assim, essa perda de nitrogênio pode ser atribuída à quebra de ligações do tipo N-Al e N-La que são metaestáveis, seguido da formação de compostos voláteis que difundem para o exterior do filme, equivalente ao que ocorre nas estruturas $\text{AlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$. A incorporação de oxigênio ocorre através da troca entre o oxigênio da fase gasosa e o nitrogênio do filme concomitantemente com a troca isotópica de ^{18}O pelo oxigênio previamente existente nos filmes. A troca isotópica é o principal mecanismo de incorporação de oxigênio nesses filmes. Quando esses resultados são comparados com as amostras não-nitretadas observa-se que o tratamento térmico em atmosfera oxidante introduz uma quantidade significativamente menor de oxigênio nas amostras nitretadas. Isso se deve à presença do nitrogênio, que induz uma menor incorporação de oxigênio no interior do filme além de reduzir a difusão de oxigênio através do filme, evitando assim que o oxigênio alcance a região de interface e forme uma camada interfacial.

O nitrogênio age como uma importante barreira ao transporte atômico de silício do substrato. Nas estruturas de $\text{LaAlO}^{15}\text{N}/\text{Si}$ praticamente não ocorre a migração de silício, enquanto que em amostras não-nitretadas tratadas termicamente nas mesmas condições, o silício chega a difundir até a superfície do filme.

Dos resultados obtidos na seção 6.3 pode-se concluir que o tratamento térmico destas estruturas em atmosfera oxidante é responsável pelo transporte atômico do nitrogênio, que inicialmente encontrava-se somente na camada interfacial. Paralelamente a essa redistribuição, observa-se também a perda de nitrogênio dessas estruturas, e essa perda é tanto

maior, quanto maior é a temperatura do tratamento. O oxigênio da fase gasosa alcança a região de interface, porém não chega a ultrapassá-la, indicando que o nitrogênio evita a formação de camada interfacial nessas estruturas, diferentemente do que foi observado nas amostras de LaAlO_3/Si , onde o tratamento em atmosfera oxidante (mesmo em temperaturas mais baixas que as utilizadas aqui) promovia a formação de camada interfacial. O transporte atômico e a perda de nitrogênio dessas estruturas devem ocorrer por meio da quebra de ligações do tipo Si-N e formação de compostos do tipo NO, NO_2 , que são voláteis e deixam o filme durante os tratamentos térmicos.

7 Conclusões Gerais e Perspectivas

Nesta tese foi investigada a estabilidade térmica de materiais dielétricos high- k com nitrogênio, que são potenciais candidatos à utilização como dielétrico de porta nas próximas gerações de dispositivos MOSFET. Os materiais estudados foram depositados sobre Si, formando filmes ultrafinos (com alguns nanômetros de espessura) de oxinitreto de háfnio e silício, oxinitreto de alumínio e oxinitretos de lantânio e alumínio, basicamente. Essas estruturas foram tratadas termicamente em temperaturas que variaram de 600°C até 1000°C em atmosfera inerte ou oxidante. Foi realizado então um estudo sistemático da estabilidade térmica e das propriedades físico-químicas das estruturas $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$, $\text{AlO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ e $\text{LaAl}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$ durante os tratamentos térmicos pós-deposição. Em cada um dos estudos realizados foi observada a ocorrência de importantes efeitos durante os tratamentos térmicos, e, a seguir, esses efeitos são resumidos para uma compreensão maior das mudanças introduzidas pelo nitrogênio nas características físico-químicas dos materiais investigados.

De um modo geral a principal conclusão deste trabalho é que o nitrogênio aumenta a estabilidade térmica dos filmes dielétricos investigados em comparação a estruturas não-nitretadas. O aumento da estabilidade foi observado através da diminuição do transporte atômico tanto de silício do substrato quanto dos metais que compõem essas estruturas durante tratamentos térmicos pós-deposição, quando comparados com as estruturas sem nitrogênio submetidas às mesmas condições. Apesar de ocorrer perda e redistribuição de nitrogênio nas estruturas investigadas, vários aspectos foram melhorados em relação às amostras sem nitrogênio. Essa perda e redistribuição ocorre principalmente durante tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, onde a alta temperatura promove a quebra de ligações do tipo N-Si (no caso das estruturas HfSiON/Si) e das ligações N-Al nas estruturas AlON/Si e LaAlON/Si , e o nitrogênio que é liberado recombina-se com oxigênio da fase gasosa (ou do próprio filme) formando compostos voláteis do tipo NO, NO_2 que difundem em direção a superfície dos filmes e, em parte, são perdidos dos mesmos.

Oxigênio da fase gasosa é incorporado em troca com o nitrogênio dessas estruturas, no entanto a cinética de incorporação de oxigênio nas estruturas com nitrogênio é totalmente diferente daquela observada nas estruturas sem nitrogênio, onde é observado que o oxigênio difunde rapidamente até a interface com o substrato de silício mesmo em tempos curtos de

tratamento térmico (e o principal mecanismo de incorporação é o processo de troca isotópica entre o oxigênio da fase gasosa e o oxigênio do filme). Nas estruturas nitretadas o nitrogênio age como uma barreira à difusão de oxigênio de modo que é possível obter um maior controle da estabilidade físico-química do material, assim como evitar ou controlar a formação de camada interfacial.

Compreender e controlar as reações que ocorrem no material assim como na região de interface dielétrico/substrato é um fator determinante na obtenção de filmes dielétricos *high-k* de qualidade, e o nitrogênio mostrou ser uma ferramenta adequada para obter o controle físico-químico dessas estruturas. Apesar disso, as diferentes propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais *high-κ* não permitem, até o momento, o desenvolvimento de uma única metodologia eficiente para ser aplicada na fabricação de um dispositivo MOSFET com esses materiais.

Como perspectivas de trabalhos futuros no tema dielétricos alternativos para a tecnologia CMOS, a investigação de materiais do tipo HfLaON, HfLaAlON e outras variações composicionais estão sendo foco da pesquisa atual. A área relacionada à nova geração de dispositivos MOSFET abre um leque de possibilidades de pesquisa tanto na substituição do substrato semiconductor (de Si para Ge ou mesmo GaAs) quanto na pesquisa de novos materiais a serem utilizados como eletrodo de porta nas próximas gerações de dispositivos.

8 Referências

- [1] BUCHANAN, D. A. Scaling the gate dielectric: Materials, integration and reliability. *IBM Journal of Research and Development*, New York, v. 43, n. 3, p. 245-264, Maio 1999.
- [2] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 1-4, Abr. 1965.
- [3] KRUG, C. *Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 2003. Tese.
- [4] YU, H.Y.; LIM, H.F.; CHEN, J.H.; LI, M.F.; ZHU, C.; TUNG, C.H.; DU, A.Y.; WANG, W.D.; CHI, D.Z.; KWONG, D.-L. Physical and Electrical Characteristics of HfN Gate Electrode for Advanced MOS Devices. *IEEE Electron Device Letters*, v. 24, n.4, p.230-232, Abr. 2003.
- [5] IEONG, M.; NARAYANAN, V.; SINGH, D.; TOPOL, A.; CHAN, V.; REN, Z. Transistor scaling with novel materials. *Materials Today*, v. 9, n. 6, p. 26-31, Jun. 2006.
- [6] 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.
- [7] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). Disponível em <<http://public.itrs.net/>>. Acesso em: 30 jan. 2007.
- [8] BARRET, C.R. The Digital Evolution. *Materials Research Society Bulletin*, v. 31, p. 906-913, Nov. 2006.

- [9] MULLER, D.A.; SORSCH, T.; MOCCIO, S.; BAUMANN, F.H.; EVANS-LUTTERODT, K.; TIMP, G. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, v. 399, p. 758-760, Jun. 1999.
- [10] HOUSSA, M. High-*k* gate dielectrics. In: Series in Materials Science and Engineering. 1st ed. Bristol, IOP publishing Ltd., 2004.
- [11] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, v. 36, n. 1/8, p. 1-166, Dez. 1999.
- [12] OATES, A. S. Reliability Issues for high-*k* gate dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*, v. 24, n. 8-10, p. 38.2.1-38.2.4, Dez. 2003.
- [13] GREEN, M.L.; GUSEV, E.P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E.L. Ultrathin (<4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, Set. 2001.
- [14] HATTANGADY, S. V.; NIIMI, H.; LUCOVSKY, G. Controlled nitrogen incorporation at the gate oxide surface. *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 25, p. 3495-3498, Jun. 1995.
- [15] GOSSET, L. G.; GANEM, J.-J.; TRIMAILLE, I.; RIGO, S.; ROCHET, F.; DUFOUR, G.; JOLLY, F.; STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. High resolution depth profiling in silicon oxynitride films using narrow nuclear reaction resonances. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 136-138, p. 521-527, Mar. 1998.
- [16] LEE, B.H.; OH, J.; TSENG, H.H.; JAMMY, R.; HUFF, H. Gate Stack technology for nanoscale devices. *Materials Today*, v. 9, n. 6, p. 32-40, Jun. 2006.
- [17] 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.

- [18] WALLACE, R. M. Challenges for the characterization and integration of high- k dielectrics. *Applied Surface Science*, v. 231-232, p. 543-551, Abr. 2004.
- [19] BERSUKER, G.; ZEITZOFF, P.; BROWN, G.; HUFF, H. R. Dielectrics for future transistors. *Materials Today*, p. 26-33, Jan. 2004.
- [20] BAUMVOL, I. J. R.; de ALMEIDA, R. M. C. Reaction-diffusion in high- k dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, v. 49, p. 1-114, 2003.
- [21] RAYNER JR. 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, Maio 2001.
- [22] LEE, J.-H.; ICHIKAWA, M. Analysis of interfacial silicates and silicides formed by annealing ultrathin Hf on SiO₂: Effect of Hf/SiO₂ thickness ratio. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 4, p. 1929-1936, Ago. 2002.
- [23] KIM, H.; MARSHALL, A.; McINTYRE, P. C.; SARASWAT, K. C. Crystallization kinetics and microstructure-dependent leakage current behavior of ultrathin HfO₂ dielectrics: In situ annealing studies. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 12, p. 2064-2067, Mar. 2004.
- [24] VISOKAY, M. R.; CHAMBERS, J. J.; ROTONDARO, A. L. P.; SHANWARE, A.; COLOMBO, L. Application of HfSiON as a gate dielectric material. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 17, p. 3183-3185, Abr. 2002.
- [25] ZHU, J.; LIU, Z. G.; LI, Y. R. HfAlON films fabricated by pulsed laser ablation for high- k dielectrics applications. *Materials Letters*, v. 59, p. 821-825, 2005.
- [26] LU, X.-b.; LIU, Z.-g.; WANG, Y.-p.; YANG, Y. Structure and dielectric properties of amorphous LaAlO₃ and LaAlO_xN_y films as alternative gate dielectric materials. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 2, p. 1229-1234 Jul. 2003.

- [27] SHANG, G.; PEACOCK, P. W.; ROBERTSON, J. Stability and band offsets of nitrogenated high-dielectric-constant gate oxides. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 84, n.1, p. 106-108, Jan. 2004.
- [28] KANG, C. S.; CHO, H. J.; ONISHI, K.; NIEH, R.; CHOI, R.; GOPALAN, S.; KRISHNAN, S.; HAN, J. H.; LEE, J. C. Bonding states and electrical properties of ultrathin HfO_xN_y gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 14, p. 2593–2595, Sept. 2002.
- [29] STEMMER, S. Thermodynamic considerations in the stability of binary oxides for alternative gate dielectrics in complementary metal-oxide-semiconductors. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v.22, n.2, p. 791-800, Mar. 2004.
- [30] GAVARTIN, J. L.; SHLUGER, A. L.; FOSTER, A.S.; BERSUKER, G.I. The role of nitrogen related defects in high-k dielectric oxides: Density functional studies. *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 053704-1- 053704-3, Feb 2005.
- [31] LEE, C.; CHOI, J.; CHO, M.; PARK, J.; HWANG, C.S.; KIM, H. J. Nitrogen Incorporation engineering and electrical properties of high-k gate dielectric (HfO₂ and Al₂O₃) films on Si (100) substrate. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 22, n. 4, p. 1838-1843, Jul./Ago. 2004.
- [32] QUEVEDO-LOPEZ, M. A.; EL-BOUANANI, M.; KIM, M. J.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; VISOKAY, M. R.; LIFATOU, A.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L. Effect of nitrogen incorporation on boron penetration from p⁺ polycrystalline-Si through HfSixOy films. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 26, p. 2064-2067, Jun. 2003.
- [33] TAN, S. S.; CHEN, T. P.; SOON, J. M.; LOH, K. P.; ANG, C. H.; CHAN, L. Nitrogen-enhanced negative bias temperature instability: An insight by experiment and first-principle calculations. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 12, p. 1881-1883, Mar. 2003.
- [34] KAMIYAMA, S.; TAKAYOSHI, M.; NARA, Y.; ARIKADO, T. Structural and Electrical Properties of Nitrogen-Incorporated MOCVD Hf-Silicate Gate dielectrics treated by

plasma nitridation in an Ar/N₂ ambient. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 152, n. 10, p. G750- G753, Ago. 2005.

[35] CHOI, K.-J.; KIM, J.-H.; YOON, S.-G.; SHIN, W.-C. Structural and electrical properties of HfO_xN_y and HfO₂ gate dielectrics in TaN gated nMOSCAP and nMOSFET devices. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 22, n. 4, Jul./Ago. 2004.

[36] QUEVEDO-LOPEZ, M.A.; KRISHNAN, S.A.; KIRSCH, P. D.; PANT, G.; GNADE, B.E.; WALLACE, R.M. Ultrascaled hafnium silicon oxynitride gate dielectrics with excellent carrier mobility and reliability. *Applied Physics Letters*, v. 87, p. 262902-1-262902-3, Dez. 2005.

[37] MIN, B.; DEVIREDDY, S.P.; ÇELIK-BUTER, Z.; SHANWARE, A.; GREEN, K.; CHAMBERS, J.J.; VISOKAY, M.V.; COLOMBO, L. Low-frequency noise characteristics of HfSiON gate-dielectric metal-oxide-semiconductor-field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 082102-1-082102-3, Fev. 2005.

[38] COTE, D.R.; NGUYEN, S.V.; STAMPER, A.K.; ARMBRUST, D.S.; TÖBBEN, D.; CONTI, R.A.; LEE, G.Y. Plasma-assisted chemical vapor deposition of dielectric thin films for ULSI semiconductor circuits. *IBM Journal of Research and Development*, New York, v. 43, n. 1/2, p. 05-38, Jan./Mar. 1999.

[39] P. CHEN, BHANDARI, H.B.; KLEIN, T.M. Effect of nitrogen containing plasmas on interface stability of hafnium oxide ultrathin films on Si (100). *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 9, p. 1574-1576, Ago. 2004.

[40] NIIMI, H.; KHANDELWAL, A.; LAMB, H.H.; LUCOVSKY, G. Reaction pathways in remote plasma nitridation of ultrathin SiO₂ films. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 1, p. 48-55 Jan. 2002.

- [41] BENEDICTIS, S.D.; DILECCE, G. Relaxation of excited species in He/N₂ pulsed RF discharges: kinetics of metastable species. *Plasma Sources Science and Technology*. v. 4, n.2, p. 212-223, Maio 1995.
- [42] POWELL, R. A.; ROSSNAGEL, S. *Thin films PVD for microelectronics – Sputter Deposition applied to Semiconductor Manufacturing*, v. 26, Academic Press, 1999.
- [43] RAMANI, K.; ESSARY, C.R.; SON, S.Y.; CRACIUM, V.; SINGH, R.K. Low temperature nitrogen incorporation method for enhanced electrical properties in hafnia based gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 16, p. 242902-242904, Dez. 2006.
- [44] RAMANATHAN, S.; WILK, G.D.; MULLER, D.A.; PARK, C-M.; MCINTYRE, P.C. Growth and characterization of ultrathin zirconia dielectrics grown by ultraviolet ozone oxidation. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 16, p. 2621-2623, Out. 2001.
- [45] BALLAND, B.; GLACHANT, A. Silica, silicon nitride and oxynitride thin films: an overview of fabrication techniques, properties and applications. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). *Instabilities in silicon devices*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B.V., v. 3, p. 3–144, 1999.
- [46] FIORY, A. T. Methods in microelectronics for rapid thermal annealing of implanted dopants. In: SOPORI, B. L. (Ed.). *Workshop on crystalline silicon solar cell materials and processes proceedings*. Golden: U.S. National Renewable Energy Laboratory, 2001. v. 11, p. 102–114.
- [47] PEZZI, R. P. *Perfil de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes: automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 2003. Dissertação.
- [48] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.

[49] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; d'ARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: application to isotopic tracing. II. High-resolution depth profiling of ^{18}O . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 66, n. 1/2, p. 1–10, Mar. 1992.

[50] AMSEL, G.; COHEN, C.; MAUREL, B. A new measurement of the 429 keV $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ resonance: applications of the very narrow width found to ^{15}N and ^1H depth location. 2. Applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 14, n. 2, p. 226–233, Fev. 1986.

[51] 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, n. 1, p. 538–542, Maio 2002.

[52] VICKRIDGE, I. Théorie stochastique de la perte d'énergie des ions rapides et sa mise en oeuvre pour le profilage à haute résolution en profondeur par résonances nucléaires étroites: applications à des expériences de traçage par isotopes stables en sciences des matériaux. 1990. 103f. Thèse (Docteur en Sciences des Matériaux)—Groupe de Physique des Solides, Université Paris VII, Paris, 1990.

[53] CHU, W.-K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

[54] VICKERMAN, J. C. *Surface analysis: the principal techniques*. Chichester: John Wiley, 1997.

[55] FELDMAN, L. C., MAYER, J. W., PICRAUX, S. T. *Materials analysis by ion channeling – Submicron crystallography*. New York: Academic Press, 1982.

[56] NIEHUS, H.; HEILAND, W.; TAGLAUER, E. Low-energy ion scattering at surfaces. *Surface Science Reports*, v. 17, p. 213-303, Maio 1993.

- [57] KWOK, R. XPS Peak fitting program version 4.1. Disponível em:
< <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>>. Acesso em: 30 jun. 2007.
- [58] KANO, K. Semiconductor Devices. New Jersey , Prentice Hall, 1998.
- [59] INUMIYA, S.; SEKINE, K.; NIWA, S.; KANEKO, A.; SATO, M.; WATANABE, T.; FUKUI, H.; KAMATA, Y.; KOYAMA, M.; NISHIYAMA, A.; TAKAYANAGI, M.; EGUCHI, K.; TSUNACHIMA, Y. Fabrication of HfSiON Gate Dielectrics by Plasma Oxidation and Nitridation, Optimized for 65nm node Low Power CMOS Applications. 2003 *Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, p.17-18, 2003.
- [60] KOIKE, M.; INO, T.; KAMIMUTA, Y.; KOYAMA, M.; KAMATA, Y.; SUZUKI, M.; MITANI, Y.; NISHIYAMA, A. Dielectric properties of noncrystalline HfSiON. *Physical Review B*, v. 73, p. 125123-125127, Mar. 2006.
- [61] OHTA, A.; MUNETAKA, Y.; TSUGOU, A.; MAKIHARA, K.; MURAKAMI, H.; HIGASHI, S.; MIYAZAKI, S.; INUMIYA, S.; NARA, Y. Characterization of chemical bonding features and defect state density in HfSiO_xN_y/SiO₂ gate stack. *Microelectronic Engineering*, v.84, p. 2386-2389, Set. 2007.
- [62] CHEN, W.B.; XU, J.P.; LAI, P.T.; LI, Y.P.; XU, S.G. Gate leakage properties of MOS devices with tri-layer high-*k* gate dielectric. *Microelectronics Reliability*, v.47, p. 937-943, 2007.
- [63] MORAIS, J. Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 16, p. 2995-2997, Out. 2002.
- [64] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEGDE, R. I.; TSENG, H.H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 9, p. 1669-1671, Ago. 2002.

[65] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Composition, atomic transport, and chemical stability of ZrAlO ultrathin films deposited on Si (001). *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 13, p. 1998-2000, Set. 2001.

[66] KRUG, C.; da ROSA, E. B. O.; ALMEIDA, R. M. C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin Al₂O₃ films on silicon. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 19, p. 4120-4123, Nov. 2000.

[67] OPILA, R. L.; WILK, G. D.; ALAM, M. A.; van DOVER, R. B.; BUSH, B. W. Photoemission study of Zr- and Hf-silicates for use as high-k oxides: Role of second nearest neighbors and interface charge. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 10, p. 1788-1790, Set. 2002.

[68] 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.

[69] KANG, C. S.; CHO, H. J.; ONISHI, K.; NIEH, R.; CHOI, R.; GOPALAN, S.; KRISHNAN, S.; HAN, J. H.; LEE, J. C. Bonding states and electrical properties of ultrathin HfO_xN_y gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 14, p. 2593-2595, Set. 2002.

[70] CHOI, K.-J.; KIM, J.-H.; YOON, S.-G. Characterization of HfO₂ and HfO_xN_y Gate Dielectrics Grown by PE Metallorganic CVD with a TaN Gate Electrode. *Journal of Electrochemical Society*, v.151, n.4, p. G262-G265, Fev. 2004.

[71] HAUSSMAN, D.M.; GORDON, R.G. Surface morphology and cristallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*, v. 249, p. 251-261, Jan. 2003.

[72] PANT, G., PUNCHAIPETCH, P., KIM, M. J., WALLACE, R. M., GNADE, B. Low temperature UV/ozone oxidation formation of HfSiON gate dielectric. *Thin Solid Films*, v. 460, p.242-246, Mar. 2004.

[73] PUNCHAIPETCH, P., PANT, G., KIM, M.J., WALLACE, R.M., GNADE, B. Growth and characterization of hafnium silicate films prepared by UV/ozone oxidation. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 22, n. 2, p. 395-400, Mar./Abr. 2004.

[74] PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; QUEVEDO-LOPEZ, M.; ZHANG, H.; EL-BOUANANI, M.; KIM, M. J.; WALLACE, R. M.; GNADE, B. Hafnium silicate formation by ultra-violet/ozone oxidation of hafnium silicide. *Thin Solid Films*, v. 425, p.68-71, Fev. 2003.

[75] MANCHANDA, L.; LEE, W.H.; BOWER, J.E.; BAUMANN, F.H.; BROWN, W.L.; CASE, C.J.; KELLER, R.C.; KIM, Y.O.; LASKOWSKI, E.J.; MORRIS, M.D.; OPILA, R.L.; SILVERMAN, P.J.; SORSCH, T.W.; WEBER, G.R. Gate Quality Doped High-K films for CMOS Beyond 100 nm: 3-10 nm Al₂O₃ with Low Leakage and Low Interface States. *Electron Devices Meeting, 1998. IEDM'98 Technical Digest International*, p. 605-608, Dez. 1998.

[76] KUNDU, M.; ICHIKAWA, M.; MIYATA, N. Effect of oxygen pressure on the structure and thermal stability of ultrathin Al₂O₃ films on Si(001). *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 1, p. 492-500, Jan. 2002.

[77] KUNDU, M.; ICHIKAWA, M.; MIYATA, N. Investigation of the effect of high-temperature annealing on stability of ultrathin Al₂O₃ films on Si (001). *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 4, p. 1914-1921, Ago. 2002.

[78] da ROSA, E.B.O.; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J.; de ALMEIDA, R. M. C.; PAPALEO, R. M.; STEDILE, F. C. Diffusion reaction of oxygen in aluminum oxide films on Si. *Physical Review B*, v.65, n. 12, p. 121303-121307, Mar. 2002.

[79] HINKLE, C., LUCOVSKY, G. Remote plasma-assisted nitridation (RPN): applications to Zr and Hf silicate alloys and Al₂O₃. *Applied Surface Science* v. 216, p. 124-132, 2003.

[80] JOHNSON, R.S.; LUCOVSKY, G.; BAUMVOL, I. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 19, n.4, p. 1353-1358, Jul./Ago. 2001.

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

[82] 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.

[83] KATNANI, A. D.; PAPATHOMAS, K. I. Kinetics and initial stages of oxidation of aluminum nitride: Thermogravimetric analysis and x-ray photoelectrons spectroscopy study. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v.5, n. A11, p. 1335, 1987.

[84] TAYLOR, J. A.; RABALAIS, J. W. Reaction of N₂⁺ beams with aluminum surfaces. *Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 4, p. 1735, Ago. 1981.

[85] CHO, Y.; KIM, Y.; WEBER, E. R.; RUVIMOV, S.; LILIENTAL-WEBER, Z. Chemical and structural transformation of sapphire (Al₂O₃) surface by plasma source nitridation. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 11, p. 7909-7913, Jun. 1999.

[86] KOVACICH, J. A.; KASPERKIEWICZ, J.; LICHTMAN, D.; AITA, C. R. Auger electron and x-ray photoelectron spectroscopy of sputter deposited aluminum nitride. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 8, p. 2935-2939, Abr. 1984.

[87] SOHAL, R.; TORCHE, M.; HENKEL, K.; HOFFMAN, P.; TALLARIDA, M.; SCHMEIBER, D. Al-oxynitrides as a buffer layer for Pr₂O₃/SiC interfaces. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 9, n.6, p. 945-948, Dez. 2006.

[88] BOSZO, F.; AVOURIS, Ph. Reaction of Si (100) with NH_3 : Rate-limiting Steps and Reactivity Enhancement via Electronic Excitation. *Physical Review Letters*, v. 57, n. 9, p. 1185-1189, Set. 1986.

[89] LU, X. B.; LIU, Z. G.; ZHANG, X.; HUANG, R.; ZHOU, H. W.; WANG, X. P.; NGUYEN, B.Y. Investigation of high-quality ultra-thin LaAlO_3 films as high- k gate dielectrics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. 3047-3050, Nov. 2003.

[90] LING, H.; LU, X.; LI, A.; WU, D.; SHAO, Q.; SHENG, J.; LIU, Z.; MING, N.; WANG, X.; NGUYEN, B.-Y.; ZHOU, H. Study of interfacial oxide layer of LaAlO_3 gate dielectrics on Si for metal-insulator-semiconductor devices. *Applied Physics A*, v. 80, p. 641-644, Jun. 2003.

[91] LU, X. B.; ZHANG, X.; HUANG, R.; LU, H. B.; CHEN, Z. H.; XIANG, W. F.; HE, M.; CHENG, B. L.; ZHOU, H. W.; WANG, X. P.; WANG, C. Z.; NGUYEN, B. Y. Thermal stability of LaAlO_3/Si deposited by laser molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 14, p. 2620-2622, Abr. 2004.

[92] MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; DRIEMEIER, C.; EDON, V.; HUGON, M. C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Effects of post-deposition annealing in O_2 on the electrical characteristics of LaAlO_3 films on Si. *Applied Physics Letters*, v. 87, p. 022901.1-022901.3, Jul. 2005.

[93] MIOTTI, L.; DRIEMEIER, C.; TATSCH, F.; RADTKE, C.; EDON, V.; HUGON, M.-C.; VOLDOIRE, O.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport in LaAlO_3 films on Si induced by thermal annealing. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 9, p. F49-F52, Abr. 2006.

[94] 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

LaAlO₃ in direct contact with silicon (001). *Applied Physics Letters* v. 86, p. 201901.1-201901.3, Maio 2005.

[95] LU, X. B.; LIU, Z.-G.; WANG, Y.P.; YANG, Y.; WANG, X.P.; ZHOU, H.W.; NGUYEN, B.Y. Structure and dielectric properties of amorphous LaAlO₃ and LaAlO_xN_y films as alternative gate dielectrics materials. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 2, p.1229-1234, Jul. 2003.

[96] LU, X. B.; LU, H. B.; CHEN, Z. H.; ZHANG, X.; HUANG, R.; ZHOU, H. W.; WANG, X. P.; NGUYEN, B. Y.; WANG, C. Z.; XIANG, W. F.; HE, M.; CHENG, B. L. Field-effect transistors with LaAlO₃ and LaAlO_xN_y gate dielectrics deposited by laser molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters* v. 85, n. 16, p.3543-3545, Out. 2004.

[97] SIVASUBRAMANI, P.; KIM, J.; KIM, M. J.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M. Effect of nitrogen incorporation on the thermal stability of sputter deposited lanthanum aluminate dielectrics on Si (100). *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 152903- 152905, Out. 2006.

[98] NIEH, R.; CHOI, R.; GOPALAN, S.; ONISHI, K.; KANG, C.S.; CHO, H-J.; KRISHNAN, S.; LEE, J.C. Evaluation of silicon surface nitridation effects on ultrathin ZrO₂ gate dielectrics, *Applied Physics Letters*, v 81, n, 9, p. 1665-1667, Ago. 2002.

[99] MUKASHEV, B.N.; TOKMOLDIN, S.Z. Hydrogen states and passivation in silicon. *Materials Science Forum*, Trans. Tech. Publications, Switzerland v.196-201, p. 843-848, 1995.

[100] LU, X.B.; LIU, Z.G.; SHI, G.G.; LING, H.Q.; ZHOU, H.W.; WANG, X.P.; NGUYEN. Interfacial structures of LaAlO₃ films on Si(100) substrates. *Applied Physics A*, v.78, n. 6, p. 921-924, Mar. 2003.

[101] BASTOS, K.P.; SALVADOR, L.; KRUG, C.; EDON, V.; HUGON, M.-C.; AGIUS, B.; BAUMVOL, I. J. R. Thermally Induced Atomic Transport in Nanometric LaAlON Films on Si. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 10, n.10, p. G69-G71, Jul. 2007.

[102] NIST – X-Ray Photoelectrons Spectroscopy Database versão 3.4. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>

[103] CHO, M.H.; CHUNG, K.B.; MOON, D.W. Electronic structure and thermal stability of nitrided Hf silicate films using a direct N plasma. *Applied Physics Letters*, v.89, p. 182908-192910, Out. 2006.

[104] WEST, R.C.; ASTLE, M.J.; BEYER, W.H. Editores, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed., CRC Boca Raton, FL 1985.

[105] FRÖHLICH, K.; HUSEKOVA, K.; MACHAJDIK, D.; HOOKER, J.C.; PEREZ, N.; FANCIULLI, M.; FERRARI, S.; WIEMER, C.; DIMOULAS, A.; VELLIANITIS, G.; ROOZEBOOM, F. Ru and RuO₂ gate electrodes for advanced CMOS technology. *Materials Science and Engineering B*, v 109, p. 117-121, Jun. 2004.

[106] PAPADATOS, F.; SKORDAS, S.; CONSIGLIO, S.; KALOYEROS, A.E.; EISENBRAUN, E. Characterization of Ruthenium and Ruthenium Oxide Thin Films deposited by Chemical Vapor Deposition for CMOS Gate Electrode Applications. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 745, p. N3.3.1 – N3.3.6, 2003.

[108] BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C.; GANEM, J.J., RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Mechanisms of Thermal Nitridation of Silicon. *Journal of Electrochemical Society*, v.142, n.4, p. 1205-1208, Abr. 1995.

[109] KUNDU, M.; MIYATA, N.; MORITA, Y.; HORIKAWA, T.; NABATAME, T.; ICHIKAWA, M.; TORIUMI, A. Decomposition of SiN interlayer during thermal annealing of HfAlO_x/SiN/Si structures. *Applied Physics Letters*, v 84, n, 26, p. 5326-5328, Jun. 2004.

[110] KIRSCH, P. D.; KANG, C. S.; LOZANO, J.; LEE, J. C.; EKERDT, J. G. Electrical and spectroscopic comparison of HfO₂/Si interfaces on nitrided and un-nitrided Si (100). *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 7, p. 4353-4363, Abr. 2002.