

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTABILIDADE DE FILMES DE GeO_xN_y
CRESCIDOS TERMICAMENTE SOBRE Ge**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gabriela Copetti

Porto Alegre, 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Gabriela Copetti

**Estabilidade de filmes de GeO_xN_y crescidos
termicamente sobre Ge**

Dissertação apresentada como
requisito parcial para obtenção
do grau de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre, RS, Brasil

Dezembro 2015

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer a algumas pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação. Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Cláudio Radtke, pelos vários ensinamentos, pelo incentivo e pela imensa paciência. Quero agradecer também aos meus colegas de laboratório, pela ajuda e pela parceria. O acolhimento que recebi ao ingressar neste grupo fez de meu Mestrado uma experiência enriquecedora. Agradeço aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica, pelo auxílio ao longo deste trabalho, e ao professor Antônio Marcos de Andrade, do Laboratório de Conformação Nanométrica, pelas amostras depositadas. Agradeço também ao Diego e à Paloma, pelo carinho e suporte emocional ao longo desses anos. Por fim, quero agradecer à minha família, por todo apoio e amor.

RESUMO

A instabilidade térmica do óxido de germânio (GeO_2) é um obstáculo à utilização de germânio (Ge) como material semiconductor em dispositivos MOSFET. Essa instabilidade é induzida por vacâncias de oxigênio originadas de uma reação interfacial entre o óxido e o substrato. Essas vacâncias são responsáveis pela dessorção de GeO da superfície do óxido e pela deterioração das propriedades elétricas do transistor. Estudos sugerem que a incorporação de nitrogênio no GeO_2 aumenta a sua estabilidade. Nesta dissertação, filmes de oxinitreto de germânio (GeO_xN_y) foram crescidos termicamente sobre Ge, utilizando gás óxido nítrico (NO), em um forno aquecido resistivamente. Técnicas de análise por feixe de íons, como espectrometria de retroespalhamento Rutherford e análise por reações nucleares, foram utilizadas para investigar o transporte atômico durante o crescimento dos filmes e o papel do nitrogênio na estabilização do óxido. Para a determinação da espessura, da densidade e da rugosidade de alguns filmes, foram realizadas medidas de reflectometria de raios X. Os resultados mostram que a incorporação de uma pequena quantidade de nitrogênio resulta em uma diminuição substancial na dessorção de GeO e na formação de uma barreira eficiente contra a oxidação adicional do substrato. Átomos de nitrogênio incorporados na estrutura do óxido podem reduzir a difusividade das vacâncias de oxigênio, levando ao aumento da estabilidade térmica.

Palavras-chave: Oxinitreto de germânio. Óxido de germânio. Análise por feixe de íons. Análise por reações nucleares. Transporte atômico. Óxido nítrico.

ABSTRACT

The thermal instability of germanium oxide (GeO_2) hinders the use of germanium (Ge) as the semiconductor material in MOSFET devices. This instability is induced by oxygen vacancies originated from the interfacial reaction between the oxide and the substrate. These vacancies are responsible for GeO desorption from the oxide surface and deterioration of the device's electrical properties. Previous studies suggest that nitrogen incorporation increases the oxide's stability. In this dissertation, germanium oxynitride (GeO_xN_y) films were thermally grown on Ge using nitric oxide (NO) gas, in a conventional resistively heated furnace. Ion beam analysis techniques, such as Rutherford backscattering spectrometry and nuclear reaction analysis, were used to investigate atomic transport during thermal growth and the role of nitrogen in the improved stability. Film thickness, density and roughness were obtained through X-ray reflectometry. Results show that the incorporation of a small amount of nitrogen yields a substantial decrease in GeO desorption and the formation of a strong barrier against further oxidation of the substrate. Nitrogen atoms incorporated into the oxide structure may decrease oxygen vacancy diffusivity, leading to enhanced thermal stability.

Keywords: Germanium oxynitride. Germanium dioxide. Ion beam analysis. Atomic transport. Nuclear reaction analysis. Nitric oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação de um MOSFET. V_S , V_G , V_D e V_B são as tensões aplicadas na fonte, na porta, no dreno e no substrato, respectivamente. Como o terminal do substrato frequentemente está ligado à fonte, o dispositivo pode ser visto como tendo apenas três terminais.	3
Figura 2.2 – Mobilidade de elétrons (símbolos cheios) e lacunas (símbolos vazios) no <i>bulk</i> de diversos materiais semicondutores.	5
Figura 2.3 – Vacâncias de oxigênio produzidas pela reação interfacial se difundem até a superfície, onde promovem a dessorção de GeO.	7
Figura 2.4 – Como a concentração de vacâncias oxigênio na superfície C_s é menor que na interface C_{int} , há um fluxo F de vacâncias para a superfície, onde ocorre a dessorção de GeO. Adaptada de [16].	9
Figura 2.5 – Mecanismo de aniquilação de vacâncias. Adaptada de [18].	10
Figura 2.6 – Espessura dos filmes de Ge_3N_4 produzidos por Maeda et al. em função do tempo de nitretação [23].	11
Figura 2.7 – (A) Ajustes do espectro Ge 3d de um filme de Ge_3N_4 fabricado por Kutsuki et al., após ser exposto ao ar com umidade relativa de 40% durante alguns minutos (a), após 12h de exposição ao ar com 80% de umidade (b), e após 1 semana no ar com 80% de umidade (c). (B) Variação das componentes Ge-O e Ge-N do espectro Ge 3d, assim como da intensidade total do deslocamento químico, com o tempo de exposição, em amostras expostas ao ar com 40% e 80% de umidade relativa. Adaptada de [26].	12
Figura 2.8 – Medidas de XPS realizadas durante o aquecimento do filme de Ge_3N_4 . Em (a) é mostrada uma visão geral do espectro e em (b), o espectro do Ge 3d, com o pico de deslocamento químico. As medidas foram feitas com um ângulo de <i>take-off</i> (TOA) de 90 ° [20].	13
Figura 2.9 – Concentrações areais de nitrogênio e oxigênio em função da temperatura de oxinitretação, obtidas por MEIS. Os filmes de SiO_xN_y foram crescidos em NO durante 1 h. Imagem adaptada de [39]. Resultados de [52].	18
Figura 2.10 – Perfis de concentração de nitrogênio em função da profundidade em filmes de SiO_xN_y crescidos em NO, durante 1 h, a diferentes temperaturas: (1) 700 °C, (2) 775 °C, (3) 850 °C, (4) 925 °C, (5) 950 °C e (6) 1000 °C. Os perfis foram obtidos a partir de simulações do espectro de MEIS das amostras. As setas verticais marcam a posição da interface SiO_xN_y/Si . Imagem adaptada de [52].	18
Figura 2.11 – Espessura em função do tempo de oxinitretação em NO a diferentes temperaturas. Amostras foram crescidas em um forno de efeito Joule utilizando NO a um fluxo constante de 100 ml/min. Espessuras foram obtidas por elipsometria, assumindo filmes de SiO_2 . [49].	19
Figura 2.12 – (a) Espessura e (b) razão N/N+O, obtidas por XPS, em função do tempo de oxinitretação durante estágios iniciais de crescimento. As amostras foram expostas a 4 Torr de NO e aquecidas por efeito Joule [50].	20
Figura 2.13 – Nitrogênio acumulado em um pré-óxido de 4,5 nm de SiO_2 aquecido em NO a 850 °C. Símbolos fechados representam dados obtidos por MEIS; símbolos abertos, dados obtidos através de análise por reações nucleares NRA. Adaptada de [39].	20

Figura 2.14 – Perfis de ^{16}O (quadrados abertos), ^{18}O (círculos sólidos) e N (triângulos sólidos), em um filme de Si^{18}O_2 nitretado em N^{16}O , obtidos por MEIS [39].	21
Figura 2.15 – (A) Fração de nitrogênio $[\text{N}]/([\text{N}]+[\text{O}])$ e (B) espessura em função do tempo de oxidação em O_2 de amostras nitretadas previamente em amônia [57].	23
Figura 3.1 – Esquema do procedimento de limpeza do substrato de Ge para a remoção do óxido nativo.	26
Figura 3.2 – Ilustração do forno resistivo de atmosfera estática.	28
Figura 3.3 – Configuração utilizada para avaliar a dessorção de GeO	29
Figura 3.4 – Representação esquemática da deposição de filmes de GeO_2 por <i>magnetron sputtering</i> reativo.	30
Figura 4.1 – Esquema do funcionamento de um acelerador de íons. Adaptado de [64].	31
Figura 4.2 – Representação esquemática do acelerador Tandetron.	32
Figura 4.3 – Representação da colisão entre uma partícula de massa M_1 , com velocidade inicial v_0 , e um átomo do alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, no referencial fixo no laboratório. As velocidades da partícula incidente e do átomo do alvo após a colisão são, respectivamente, v_1 e v_2 . Adaptada de [65].	35
Figura 4.4 – Representação de um experimento de espalhamento de íons, no qual um feixe de íons é incidido em uma amostra de espessura t e densidade atômica N . Os íons retroespalhados com um ângulo θ são detectados por um detector em um ângulo sólido Ω . Adaptada de [65].	36
Figura 4.5 – Poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia E do íon incidente. Adaptada de [65].	39
Figura 4.6 – Um íon de energia E_0 perde energia ao penetrar o alvo, até ser retroespalhado a uma profundidade x . Durante o percurso de saída, também há perda de energia. A energia final E_1 é dada pela expressão 4.15.	39
Figura 4.7 – Um feixe de íons com energia E_0 atravessa três alvos: (a) um alvo de espessura δx , densidade ρ e densidade atômica N ; (b) o alvo (a) dividido em fatias espaçadas, de forma que sua espessura seja $\delta x'$; (c) um alvo de espessura $\delta x'$, densidade ρ' e densidade atômica N' , que corresponde a (b) com o volume adicional distribuído microscopicamente. A perda de energia δE é a mesma nos três casos. Adaptada de [65].	41
Figura 4.8 – Alargamento (<i>straggling</i>) da distribuição de energia do feixe transmitido através do alvo.	42
Figura 4.9 – Componentes do sistema de processamento do sinal detectado.	42
Figura 4.10 – (A) Espectros de RBS de uma amostra de Au sobre Si. Cada espectro foi obtido incidindo um feixe de He^{2+} com energias E_0 diferentes: 0,8 MeV, 1,0 MeV e 1,2 MeV. O ângulo de detecção foi 165° . As linhas pontilhadas marcam o canal correspondente aos íons retroespalhados na superfície com energia KE_0 . (B) Reta de calibração que mostra a correspondência entre canal e energia. (C) Espectro de RBS com escala em energia.	43
Figura 4.11 – (a) Representação esquemática de espectros RBS de um filme cuja primeira camada é composta por um elemento A, e a segunda por um elemento B. O filme se encontra sobre um substrato formado pelo elemento S. S é o elemento mais leve, e B o mais pesado. Em (b) e (c) são representados os espectros caso fosse aumentada a espessura da segunda e a primeira camada, respectivamente. Adaptada de [65].	44

Figura 4.12 – Espectro de RBS de um filme de 300 nm de SiO ₂ crescido sobre Si. Foi utilizado um feixe de He ²⁺ com 1,2 MeV de energia. Os íons foram detectados a um ângulo de 165° em relação ao eixo de incidência.	45
Figura 4.13 – Seção de choque diferencial da reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N em função da energia dos prótons incidentes. Partículas α emitidas foram detectadas em dois ângulos diferentes: 135° e 90°. Adaptada de [67].	50
Figura 4.14 – Arranjo experimental utilizado nas medidas de NRA com a reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N.	51
Figura 4.15 – Alcance de diversos íons no interior da lâmina Mylar em função da energia de incidência. Adaptada de [68].	52
Figura 4.16 – Espectros NRA obtidos incidindo um feixe de 730 keV sobre (A) uma amostra-padrão de SiO ₂ com uma densidade conhecida de 46,14 × 10 ¹⁵ ¹⁸ O/cm ² e (B) um filme de GeO ₂ com densidade a princípio desconhecida. Em cada espectro, pode ser visto o pico de ¹⁸ O devido à reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N. A densidade de ¹⁸ O presente no filme de GeO ₂ (19,1 × 10 ¹⁵ ¹⁸ O/cm ²) foi determinada comparando ambos espectros, através da equação (4.30).	53
Figura 4.17 – Seção de choque diferencial da reação ¹⁵ N(p,α) ¹² C em função da energia dos prótons incididos. Adaptada de [69].	53
Figura 4.18 – Espectros de NRA obtidos incidindo feixes de prótons com 900 e 925 keV em uma amostra de GeO _x N _y . O pico das partículas α devido à reação ¹⁵ N(p,α) ¹² C pode ser separado do sinal de RBS dos prótons retroespalhados diminuindo a energia do feixe. Contagens foram normalizadas pela carga em que a amostra foi submetida na obtenção de cada espectro. Ângulo de detecção é de 150°.	54
Figura 4.19 – Seção de choque da reação ¹⁶ O(α,α) ¹⁶ O normalizada pela seção de choque Rutherford. Ângulo de detecção é de 165°. Adaptado de [68].	55
Figura 4.20 – Espectro de uma amostra de GeO _x N _y obtido incidindo um feixe de partículas α com 3025 keV de energia (linha vermelha) e 3035 keV (linha preta). Em 3025 keV, ocorre a reação nuclear elástica ressonante ¹⁶ O(α,α) ¹⁶ O, de modo que um pico correspondente ao ¹⁶ O passa a ser visível. As partículas foram detectadas a um ângulo de 165°.	56
Figura 4.21 – Curvas de excitação de dois padrões de SiO ₂ com densidades conhecidas de ¹⁶ O. A razão entre as densidades é 124 × 10 ¹⁵ /37 × 10 ¹⁵ = 3,35; a razão entre as áreas das curvas de excitação, 1516/431 = 3,52, o que representa um erro de 5,0%.	57
Figura 4.22 – Inclinando a amostra um ângulo φ em relação ao plano de incidência, o feixe percorrerá uma distância d, mas uma camada de espessura d' = d cos φ estará sendo analisada.	58
Figura 4.23 – Procedimento realizado para a obtenção da curva de excitação e do perfil de concentração em profundidade. Neste caso, é suposta uma reação nuclear ressonante do tipo (p,α). Quando a energia do feixe E é igual à de ressonância E _R , a reação ocorre na camada superficial (a); quando maior que E _R , em uma camada mais profunda (b). A curva de excitação é dada pela área do sinal das partículas detectadas em função da energia do feixe. Utilizando o programa Flatus, simula-se um perfil de concentração em função da profundidade.	59
Figura 4.24 – Representação das transições eletrônicas em um átomo, responsáveis pela emissão de raios X. Adaptada de [72].	62

Figura 4.25 – Espectros de emissão de um alvo de Mo incidido por elétrons submetidos a diferentes potencias elétricos. Adaptada de [72].	62
Figura 4.26 – Coeficiente de absorção em massa da platina em função do comprimento de onda da radiação incidida. As bordas de absorção correspondem à excitação de elétrons dos orbitais $1s_{1/2}$ (K), $2s_{1/2}$ (L _I), $2p_{1/2}$ (L _{II}) e $2p_{3/2}$ (L _{III}). Adaptada de [73].	64
Figura 4.27 – Representação de um colimador tipo Soller, que permite somente a passagem dos raios X com trajetórias paralelas às suas placas.	64
Figura 4.28 – (a) Quando um feixe de raios X atravessa a fronteira entre dois meios, com índices de refração n_1 e n_2 , com um ângulo de incidência θ_i em relação à superfície, parte do feixe é refletido com um ângulo igual a θ_i e outra parte é refratado com um ângulo θ_t . (b) Se $n_1 < n_2$, existe um ângulo crítico θ_c , abaixo do qual todo o feixe é refletido. Quando $\theta_i = \theta_c$ o feixe refratado é paralelo à superfície.	66
Figura 4.29 – Reflexão de raios X nas interfaces de um filme multicamada, composto por dois materiais com índices de refração n_1 e n_2 . Adaptado de [76].	67
Figura 4.30 – Configuração θ - 2θ de medida.	68
Figura 4.31 – Medidas de XRR são influenciadas por parâmetros como: densidade (a), espessura (b), rugosidade na superfície (c) e rugosidade na interface (d). As curvas simuladas em (a) correspondem a filmes de 20 nm de Au, Cu e SiO ₂ sobre um substrato de Si (densidade 2,33 g/cm ³); em (b) a filmes de Au de 20 nm e 5 nm sobre Si; em (c) a dois substratos Si com rugosidades superficiais de 0,5 nm e 2 nm; e em (d) a filmes de Au sobre Si com rugosidades interfaciais de 0,5 nm e 2 nm. Adaptado de [78].	69
Figura 4.32 – Espalhamento difuso dos raios X devido à rugosidade da superfície.	70
Figura 5.1 – Espectros de RBS mostrando o sinal de Ge adsorvido na superfície do Si após oxidação em O ₂ e oxinitretação em NO durante 1 h, a 600 °C, em uma pressão de 200 mbar.	71
Figura 5.2 – Densidade areal de Ge, adsorvido sobre o Si durante a oxidação e oxinitretação do substrato de Ge em O ₂ e NO, em função da temperatura de tratamento.	72
Figura 5.3 – Imagens fotográficas das lâminas de Si, colocadas nas proximidades de substratos de Ge durante 1 hora de oxidação/oxinitretação a 600 °C em 200 mbar de O ₂ e NO, tiradas após os tratamentos.	73
Figura 5.4 – Curvas de excitação da reação $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ de um padrão de SiO ₂ e de amostras oxinitretadas em 200 mbar de NO durante 1 h a diversas temperaturas.	73
Figura 5.5 – Densidade areal de ^{16}O em função da temperatura de tratamento em NO ou O ₂ . Os filmes foram crescidos durante 1 h a uma pressão de 200 mbar. Valores de espessura foram estimados assumindo filmes de GeO ₂ com densidade 3,6 g/cm ³ .	74
Figura 5.6 – Densidade areal de ^{16}O em função da temperatura de tratamento com NO a duas pressões: 1 atm e 200 mbar. As amostras foram aquecidas durante 1 h. Valores de espessura foram estimados assumindo filmes de GeO ₂ com densidade 3,6 g/cm ³ .	76
Figura 5.7 – Densidade areal de ^{15}N em função do tempo de oxinitretação em 200 mbar de ^{15}NO , para duas temperaturas de tratamento: 500 °C e 550 °C.	77

Figura 5.8 – Densidade areal de ^{16}O em função do tempo de oxinitreção em 200 mbar de ^{15}NO ou ^{14}NO , para duas temperaturas de tratamento: 500 °C e 550 °C. Espessura estimada para amostras de GeO_2 com 3,6 g/cm ²	77
Figura 5.9 – Fração de nitrogênio em relação à densidade areal total de átomos de nitrogênio e oxigênio em uma série de amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 500 °C e 550 °C. A fração média de nitrogênio nas amostras crescidas a 500 °C é de 13,2%; nas amostras crescidas a 550 °C, 9,4%.	79
Figura 5.10 – Reflectogramas de três amostras oxinitretadas a 500 °C em 200 mbar de NO durante 23 min, 60 min e 120 min. Não há relação entre as intensidades de cada reflectograma. As linhas coloridas correspondem às curvas simuladas.	80
Figura 5.11 – Reflectogramas de duas amostras oxinitretadas a 550 °C em 200 mbar de NO durante 1 h e 4 h. Não há relação entre as intensidades de cada reflectograma. As linhas coloridas correspondem às curvas simuladas.	81
Figura 5.12 – Espessura simulada por XRR de filmes oxinitretados em 200 mbar de NO a 500 °C e a 550 °C em função do tempo de oxinitreção.	83
Figura 5.13 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ de duas amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 500 °C por 30 min e 4 h. As medidas foram realizadas incidindo um feixe de prótons com um ângulo de 60° em relação ao eixo normal à superfície das amostras. As contagens de raios γ foram normalizadas de modo que a altura da curva mais alta fosse igual a 1. A área de cada curva de excitação é proporcional à densidade areal de ^{15}N da amostra correspondente, obtida por NRA. A amostra oxinitretada por 30 min possui $1,21 \times 10^{15}$ $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$; a por 4 h, $1,99 \times 10^{15}$ $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$. As linhas correspondem às curvas de excitação simuladas a partir dos perfis da figura 5.14.	84
Figura 5.14 – Distribuição em profundidade do ^{15}N presente em duas amostras oxinitretadas por 30 min (linha tracejada) e 4 h (linha contínua) em 200 mbar de ^{15}NO a 500 °C. O eixo das ordenadas é expresso em concentração relativa entre as amostras. A concentração de nitrogênio a uma dada profundidade na amostra crescida por 4 h é 86% da concentração de nitrogênio na crescida por 30 min na mesma profundidade.	84
Figura 5.15 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ de amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 550 °C por 30 min, 1 h, 2 h e 4 h. As densidades areais de ^{15}N são, respectivamente, $3,85 \times 10^{15}$ $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$, $3,86 \times 10^{15}$ $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$, $5,07 \times 10^{15}$ $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$ e $4,51 \times 10^{15}$ $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$. As linhas correspondem às curvas de excitação simuladas a partir dos perfis da figura 5.16. O feixe foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície da amostra.	85
Figura 5.16 – Distribuição em profundidade do ^{15}N presente em amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 500 °C por 30 min, 1 h, 2 h e 4 h.	86

Figura 5.17 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ para duas amostras submetidas a oxinitretações sequenciais: (i) ^{14}NO seguida por ^{15}NO (círculos) e (ii) ^{15}NO seguida por ^{14}NO (triângulos). Cada etapa foi realizada a uma pressão de 200 mbar, a 550 °C durante 2 h. A linha vermelha representa a soma das curvas de excitação simuladas dessas duas amostras (linhas contínua e pontilhada). Para comparação, é mostrada também a curva de excitação de uma amostra oxinitretada em 200 mbar de ^{15}NO a 550 °C por 2 h (quadrados e linha tracejada). Na tabela, estão as densidades areais de ^{15}N em cada amostra.	88
Figura 5.18 – Perfis de ^{15}N de correspondentes às curvas de excitação da figura 5.17.	88
Figura 5.19 – NO remove nitrogênio já incorporado no oxinitreto, provavelmente substituindo-o por oxigênio e liberando-o na forma de uma molécula inerte, como N_2	89
Figura 5.20 – Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de filmes de $\text{Ge}^{16}\text{O}_x^{15}\text{N}_y$ e Ge^{16}O_2 , com espessuras iniciais de 8,9 nm e 9,5 nm, respectivamente, após um tratamento em $^{18}\text{O}_2$ (1 atm, 30 min, 550 °C). Para referência, é mostrada também a curva de excitação de um filme de Ge^{18}O_2 , crescido em $^{18}\text{O}_2$ nas mesmas condições que a amostra de Ge^{16}O_2 . O feixe de prótons foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície das amostras.	90
Figura 5.21 – Perfis de ^{18}O obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentadas na figura 5.20.	90
Figura 5.22 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ do filme de $\text{Ge}^{16}\text{O}_x^{15}\text{N}_y$ após o tratamento em $^{18}\text{O}_2$ (círculos; linha pontilhada). Para comparação, é mostrada a curva de excitação de um filme de $\text{Ge}^{16}\text{O}_x^{15}\text{N}_y$, crescido em ^{15}NO nas mesmas condições que o filme de oxinitreto submetido à reoxidação (quadrados; linha contínua). O feixe de prótons foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície das amostras.	91
Figura 5.23 – Perfis de ^{15}N obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentadas na figura 5.22. As setas indicam a posição da interface entre filme e substrato antes (seta vermelha) e após (seta preta) o tratamento em $^{18}\text{O}_2$	92
Figura 5.24 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ de filmes de GeO_2 depositados sobre Si (círculos) e Ge (quadrados), após tratamento térmico em NO (200 mbar, 500 °C, 2 h). O feixe de prótons foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície da amostra.	93
Figura 5.25 – Perfis de ^{15}N correspondentes às curvas de excitação apresentadas na figura 5.24.	93
Figura 5.26 – A inserção de nitrogênio na estrutura do GeO_2 retarda a difusão das vacâncias de oxigênio.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Densidade de estados interfaciais (D_{it}) média e mobilidade em nMOSFETs de Ge fabricados por Bhatt et al. com diferentes camadas passivadoras [31], para uma mobilidade de portadores de carga de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	16
Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição.	30
Tabela 5.1 – Estruturas utilizadas para simular os reflectogramas apresentados na figura 5.10 de três filmes de GeO_xN_y oxinitretados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 23 min, 60 min e 120 min. São mostradas a média ponderada da densidade e a espessura total do filme de oxinitreto crescido durante 120 min. A espessura do substrato é tratada como infinita.	80
Tabela 5.2 – Estruturas utilizadas para simular as curvas dos reflectogramas apresentados na figura 5.11 de duas amostras oxinitretadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em 200 mbar de NO, durante 1 h e 4 h.	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
2 ESTADO DO CONHECIMENTO	3
2.1 MOSFET de Ge.....	3
2.2 Interface GeO ₂ /Ge	7
2.3 Nitretação e oxinitretação de Ge	10
2.3.1 Ge ₃ N ₄	10
2.3.2 GeO _x N _y	14
2.4 Oxinitretação térmica do Si em óxido nítrico (NO)	17
2.4.1 O papel do nitrogênio na barreira de difusão	21
3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE GeO₂ E GeO_xN_y	26
3.1 Limpeza do substrato	26
3.2 Crescimento térmico	27
3.3 Deposição por <i>magnetron sputtering</i>	29
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
4.1 Análises por Feixes de Íons	31
4.1.1 Aceleradores	31
4.1.2 Detectores	33
4.1.3 Retroespalhamento Rutherford	34
4.1.3.1 Fator cinemático	34
4.1.3.2 Seção de choque de espalhamento	36
4.1.3.3 Poder de freamento	38
4.1.3.4 <i>Stragglings</i>	41
4.1.3.5 Interpretação dos espectros de RBS	42
4.1.4 Reações nucleares	46
4.1.4.1 Conceitos básicos	47
4.1.4.2 Quantificação da densidade areal de ¹⁸ O e ¹⁵ N	50
4.1.4.3 Quantificação da densidade areal de ¹⁶ O	55
4.1.4.4 Perfil em profundidade de ¹⁸ O e ¹⁵ N	57
4.2 Reflectometria de raios X	61
4.2.1 Produção do feixe de raios X monocromático	61
4.2.2 Reflexão de raios X	65
4.2.3 Medidas de reflectometria	68
5 RESULTADOS	71
5.1 Incorporação de nitrogênio aumenta a estabilidade térmica do GeO ₂	71
5.2 Concentração de nitrogênio incorporado é muito menor que de oxigênio.....	75
5.3 A espessura dos filmes de GeO _x N _y aumenta com a temperatura de oxinitretação.....	79
5.4 O nitrogênio está distribuído por todo filme de GeO _x N _y	83
5.5 Remoção de nitrogênio ocorre simultaneamente à incorporação.....	87
5.6 O nitrogênio dificulta oxidação adicional do substrato.....	89
5.7 O nitrogênio incorporado migra para a interface durante tratamentos térmicos.....	91
5.8 Há difusão intersticial de NO pelo GeO ₂	92
5.9 O nitrogênio diminui a difusividade das vacâncias de oxigênio.....	94
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

O transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), componente básico dos aparelhos eletrônicos do nosso dia a dia, deve grande parte de seu sucesso à alta qualidade da interface entre o silício (Si) e o dióxido de silício (SiO_2). Durante décadas, a indústria microeletrônica obteve dispositivos cada vez mais velozes e eficientes através da redução das dimensões dos transistores e dos demais componentes eletrônicos do circuito integrado. No entanto, a simples miniaturização do MOSFET de Si chegou aos seus limites.

Quando as dimensões do transistor se tornam demasiadamente pequenas, diversos fenômenos, como o tunelamento eletrônico, começam a prejudicar o desempenho do dispositivo. Agregar um número maior de transistores num mesmo chip, controlar a potência dissipada e, ao mesmo tempo, aumentar significativamente a performance é um desafio cada vez maior. Para contornar tais obstáculos, pesquisadores voltam-se a estratégias alternativas, como a utilização de dois ou mais núcleos processadores em um único chip [1], o desenvolvimento de transistores de efeito de campo com múltiplas portas (MuGFET) [2], o crescimento de Si tensionado sobre uma liga de silício-germânio [3] e o uso de materiais de porta de alta constante dielétrica [4]. Uma maneira de aprimorar a performance do dispositivo é a substituição do silício por outro material de canal com maior mobilidade de portadores de carga. O germânio (Ge) é um dos candidatos mais promissores nesse sentido, pois possui a maior mobilidade de lacunas dentre todos os semicondutores. O *International Technology Roadmap for Semiconductors* de 2013 prevê que o MOSFET com canal tipo p de Ge possa ser uma tecnologia existente a partir de 2018 [5].

Infelizmente, a estrutura dióxido de germânio/germânio (GeO_2/Ge) não possui as mesmas propriedades da SiO_2/Si . Primeiramente, o GeO_2 é solúvel em água, o que tornaria mais complexas etapas de produção que envolvam soluções aquosas. Além disso, a temperaturas acima de 400 °C, o GeO_2 crescido sobre Ge torna-se instável [6]. Aquecimentos a temperaturas ainda mais elevadas são exigidos durante o processo de fabricação do MOSFET, como na deposição dos dielétricos *high-k*. Tal instabilidade está relacionada com o fato do óxido reagir com o substrato de Ge, formando vacâncias de oxigênio, que se difundem até a superfície, onde promovem a dessorção de GeO. Os defeitos criados na interface deterioram as propriedades elétricas de tal forma que acabam com qualquer vantagem que o transistor de germânio pudesse ter sobre o de silício.

1.1 Objetivos

É essencial para o desenvolvimento de MOSFETs de germânio que sejam encontradas maneiras de produzir uma camada passivante mais estável sobre o substrato de Ge. Uma das táticas que vêm sendo exploradas é a formação de nitretos (Ge_3N_4) e oxinitretos (GeO_xN_y) de germânio, devido à sua estabilidade térmica superior. Grande parte dos métodos utilizados para realizar a nitretação fazem uso de fontes de plasma. No entanto, essas técnicas em geral tornam necessários mais estágios de processamento, onde recozimentos térmicos são executados para a eliminação de defeitos estruturais provocados pelo plasma. No presente trabalho, é investigada a oxinitretação térmica do germânio, em uma única etapa, utilizando gás óxido nítrico (NO). Este trabalho tem como objetivos demonstrar a estabilidade térmica superior de filmes de GeO_xN_y crescidos sobre Ge, adquirir uma maior compreensão dos mecanismos de transporte atômico no crescimento do oxinitreto e elucidar o papel do nitrogênio na estabilização do GeO_2 .

2 ESTADO DO CONHECIMENTO

2.1 MOSFET de Ge

O transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) possui três terminais principais: fonte, dreno e porta, mostrados na figura 2.1. A base do transistor é um substrato de um material semicondutor, tradicionalmente Si. Em um nMOSFET, o substrato é dopado com átomos aceitadores de elétrons, que dão origem a lacunas, cargas positivas móveis. A fonte e o dreno são regiões em meio a esse substrato altamente dopadas com átomos doadores de elétrons. Uma porta condutora (metálica ou de silício policristalino) é depositada sobre a região que separa a fonte e o dreno. No entanto, uma fina camada de óxido impede que ela entre em contato com o substrato semicondutor.

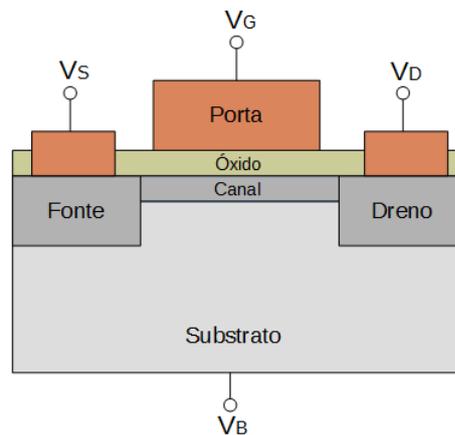


Figura 2.1 – Representação de um MOSFET. V_S , V_G , V_D e V_B são as tensões aplicadas na fonte, na porta, no dreno e no substrato, respectivamente. Como o terminal do substrato frequentemente está ligado à fonte, o dispositivo pode ser visto como tendo apenas três terminais.

Quando uma tensão positiva é aplicada entre a porta e o substrato, as lacunas são repelidas da região do semicondutor próxima ao óxido, formando uma camada destituída de cargas livres, chamada de zona de depleção. Se a tensão for suficientemente alta, ocorre a formação de uma camada de inversão de carga próxima à interface. Se uma tensão for aplicada entre a fonte e o dreno, a inversão de cargas na interface entre o óxido e o substrato permite a condução de elétrons livres da fonte até o dreno, em uma região que recebe o nome de canal. Como a tensão na porta controla a formação desse canal, variando essa tensão, modifica-se a corrente elétrica entre a fonte e o dreno. Permitindo e interrompendo a passagem de corrente, o MOSFET pode ser utilizado como uma chave eletrônica, com estados ligado e desligado, bastante útil em circuitos digitais. O óxido, por ser isolante, impede a passagem de corrente pela porta.

Um transistor pMOSFET possui os mesmos princípios de funcionamento. No entanto, ao contrário do nMOSFET, o pMOSFET possui um substrato com dopantes doadores de elétrons (tipo n), e fonte e dreno dopadas com aceitadores de elétrons (tipo p). A tensão aplicada à porta deve ser negativa para repelir os elétrons livres no substrato e provocar a formação de um canal na interface entre o óxido e o semiconductor. A condução de carga elétrica da fonte ao dreno, através desse canal, é realizada por lacunas, ao invés de elétrons.

Gordon Moore, co-fundador da Intel, estimou em 1965 que o número de transistores por circuito integrado dobraria a cada ano [7]. Essa previsão se concretizou durante várias décadas, através da miniaturização do MOSFET, que, além de permitir a incorporação de um número maior de transistores em um único chip, proporcionou o aumento do desempenho dos MOSFETs. A redução do comprimento do canal resulta em uma maior velocidade de resposta do dispositivo, já que o caminho que os portadores de carga devem percorrer para chegar da fonte ao dreno se torna menor. No entanto, com a redução das dimensões do transistor também surgem efeitos indesejados. Se o comprimento de canal for muito pequeno, mesmo o dispositivo estando em um estado desligado, ocorre a passagem de uma corrente de fuga significativa entre a fonte e o dreno. Para minimizar esse efeito, as dimensões verticais do transistor também devem ser reduzidas. Por essa razão, da década de 70 até 2002, a espessura do óxido de porta passou de 120 nm para 1,4 nm [4]. No entanto, quando a espessura do óxido se torna demasiadamente pequena (~ 2 nm), a probabilidade dos portadores de carga tunelarem através do mesmo passa a ser considerável, acarretando no surgimento de uma corrente de fuga da fonte para a porta [8]. Além disso, conforme a camada óxida se torna mais fina, a rugosidade e pequenas variações na composição podem causar flutuações nas características do dispositivo [4].

Para contornar esse obstáculo, o óxido de porta convencional, SiO_2 , pode ser substituído por materiais com alta constante dielétrica, como HfO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , entre outros [4, 9]. A alta constante dielétrica permite a utilização de uma camada isolante fisicamente mais espessa, evitando o tunelamento eletrônico, porém mantendo a mesma capacitância de uma camada mais fina de SiO_2 . Para comparar o *high-k* com o SiO_2 , utiliza-se uma grandeza chamada espessura de óxido equivalente (EOT), que expressa a espessura que teria uma camada de SiO_2 com aquela capacitância. Matematicamente,

$$\text{EOT} = \frac{k_{\text{SiO}_2}}{k_{\text{high-k}}} t_{\text{high-k}}, \quad (2.1)$$

em que k_{SiO_2} e $k_{\text{high-k}}$ são as constantes dielétricas do SiO_2 (3,9) e do material *high-k*, respectiva-

mente, e t_{high-k} é a espessura do *high-k* [10]. O uso, por exemplo, do HfO_2 , que possui constante dielétrica entre 20 a 25, permite aumentar a espessura física do óxido de porta em mais de 5 vezes. Em 2007, a Intel introduziu a tecnologia *high-k* em seus processadores, utilizando o HfO_2 como substituto para o SiO_2 , aumentando em 23% a velocidade de resposta dos transistores, em comparação com a geração anterior [11].

Uma alternativa para melhorar o desempenho do transistor é a substituição do Si por um material semiconductor no qual os portadores de carga possuam uma maior mobilidade. Isso permitiria que esses levassem menos tempo para percorrer o canal, diminuindo o tempo de chaveamento do transistor. Na figura 2.2, são mostradas as mobilidades de elétrons e lacunas no Si, no Ge e em vários semicondutores do grupo III-V. Dentre todos os semicondutores, o Ge possui a maior mobilidade de lacunas, tornando-o especialmente promissor como material de canal em pMOSFETs. A banda proibida do Ge possui uma largura de 0,66 eV, pequena em comparação à do Si, de 1,12 eV [6]. No entanto, MOSFETs de Ge seriam utilizados em aplicações com uso de uma baixa tensão de alimentação, de modo que a fuga de corrente devido ao tunelamento de portadores entre as bandas de condução e de valência do semiconductor não seria significativa [12].

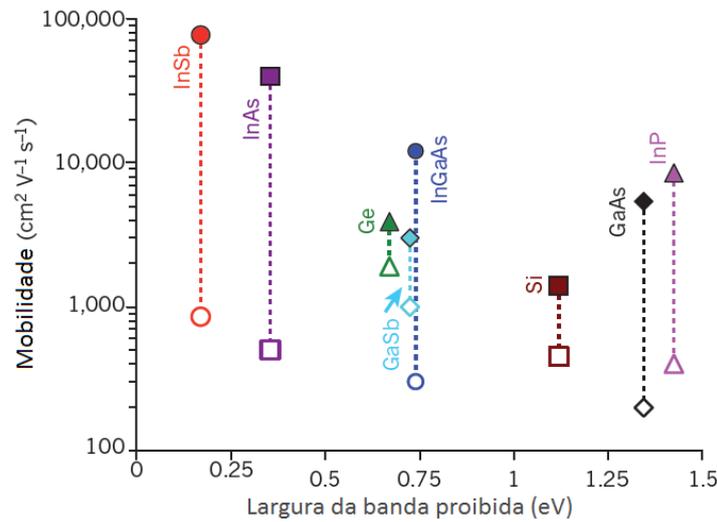


Figura 2.2 – Mobilidade de elétrons (símbolos cheios) e lacunas (símbolos vazios) no *bulk* de diversos materiais semicondutores.

Enquanto o SiO_2 é uma excelente camada passivadora para o Si, o GeO_2 crescido sobre Ge é instável a temperaturas acima de 400 °C, devido a uma grande quantidade de vacâncias que são geradas na interface [6]. Essas vacâncias são responsáveis por uma alta densidade de defeitos interfaciais, que causam o espalhamento dos portadores de carga, degradando consideravelmente a sua mobilidade [12].

A deposição de materiais *high-k* sobre o Ge eliminaria a necessidade de utilizar o GeO_2 como dielétrico de porta. No entanto, a deposição de desses materiais diretamente sobre a superfície do substrato de Ge resulta em uma alta densidade de estados interfaciais (D_{it}), entre $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Uma interface típica de SiO_2/Si possui uma densidade de estados de interface na ordem de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [6]. Esses estados são responsáveis por degradar as propriedades elétricas do transistor e diminuir a mobilidade dos portadores. Uma mistura de gás nitrogênio e hidrogênio, que recebe o nome de *forming gas*, é comumente utilizada para passivar as ligações pendentes no Si e diminuir a densidade de estados interfaciais. Contudo, o hidrogênio é incapaz de passivar ligações pendentes no substrato de Ge [13].

A deposição direta sobre Ge de HfO_2 , um dos materiais de alta constante dielétrica mais utilizados na tecnologia do Si, é problemática devido à reação do dielétrico com o substrato, que resulta na difusão de Ge para dentro do HfO_2 . Essa reação pode resultar na cristalização do dielétrico, que provoca o aumento da corrente de fuga, devido à passagem de portadores de carga pelas fronteiras de grãos cristalinos. Durante a deposição do HfO_2 , há a formação de uma camada de óxido de germânio interfacial. As vacâncias de oxigênio geradas na interface, devido à reação do GeO_2 com o substrato, podem ser responsáveis pela degradação das características elétricas dessas estruturas. É sugerido que tal degradação possa ser suprimida através do uso de camadas interfaciais, como filmes de GeO_xN_y , entre o dielétrico e o substrato de Ge [6].

Recentemente, a produção de estruturas de GeO_2/Ge com baixa densidade de estados interfaciais ($10^{10} - 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) tem sido obtida através de tratamentos térmicos realizados em condições que minimizem a reação interfacial e a dessorção de GeO. nMOSFETs de Ge produzidos utilizando GeO_2 como dielétrico de porta mostram que seria possível fabricar dispositivos até mesmo com uma mobilidade eletrônica superior à do Si [14]. Apesar das dimensões desses transistores serem muito maiores do que as requisitadas pela tecnologia atual, eles demonstram que a qualidade da interface pode ser melhorada expressivamente com o devido processamento. A instabilidade térmica do GeO_2 sobre o Ge permanece sendo a principal causa da deterioração das propriedades elétricas da interface. É essencial, portanto, para a implementação do Ge como material de canal em transistores MOSFET, que métodos para estabilizar o GeO_2 sejam investigados.

2.2 Interface GeO₂/Ge

A instabilidade de estruturas GeO₂/Ge é oriunda da reação interfacial



que ocorre a temperaturas maiores que 400 °C [6]. Essa reação gera vacâncias de oxigênio na região da interface (figura 2.3). As vacâncias se difundem em direção à superfície, conforme átomos de oxigênio migram em direção ao substrato para ocupá-las. Na superfície, é criada uma região rica em Ge e pobre em O. Moléculas de GeO ali formadas se dessovem facilmente, já que a temperatura de sublimação do GeO é em torno de 400 °C no vácuo [15, 16].

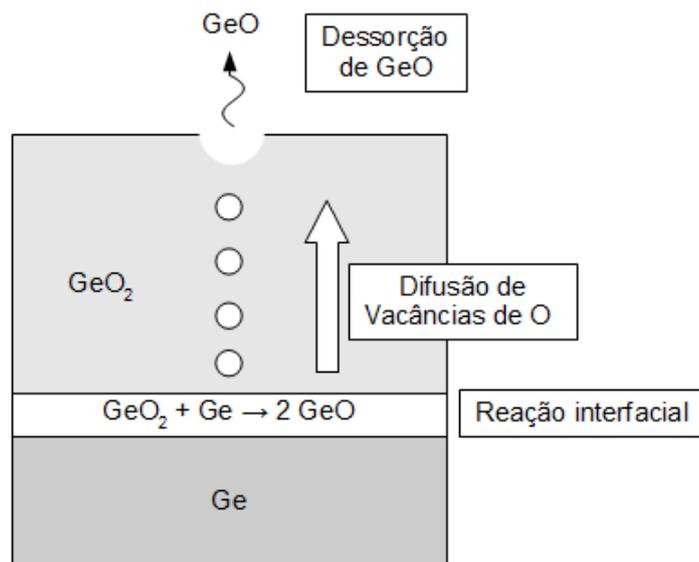


Figura 2.3 – Vacâncias de oxigênio produzidas pela reação interfacial se difundem até a superfície, onde promovem a dessorção de GeO.

A taxa de dessorção de GeO é limitada pela difusão das vacâncias de oxigênio [16]. O fluxo de vacâncias através do GeO₂ é dado pela lei de Fick

$$F = -D\nabla C, \quad (2.3)$$

em que ∇C é o gradiente de concentração de vacâncias e D é o coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão D é dado por

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right), \quad (2.4)$$

em que D_0 é o coeficiente de difusão máximo quando a temperatura tende ao infinito, E_a é a energia de ativação para difusão, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvin.

Assumindo uma condição de estado estacionário, tem-se que a taxa de dessorção de GeO R_d (quantidade de moléculas de GeO dessorvidas por segundo, por unidade de área), durante o aquecimento de uma estrutura GeO₂/Ge no vácuo, é igual ao fluxo de vacâncias. Se C_{int} for a concentração de vacâncias na interface e C_s a concentração de vacâncias na superfície, conforme a figura 2.4, tem-se que

$$R_d = F = D \frac{C_{int} - C_s}{t_{ox}}, \quad (2.5)$$

em que t_{ox} é a espessura do óxido. Como a concentração de vacâncias na interface é muito maior que na superfície,

$$R_d \approx D \frac{C_{int}}{t_{ox}}. \quad (2.6)$$

A concentração de vacâncias na interface C_{int} , pode ser expressa como

$$C_{int} = C_0 \exp\left(\frac{-E_{int}}{k_b T}\right), \quad (2.7)$$

em que C_0 é a concentração máxima e E_{int} é a energia de ativação para a reação interfacial. Tanto C_{int} quanto o coeficiente de difusão aumentam com a temperatura. Portanto, a elevação da mesma resulta em uma maior taxa de dessorção de GeO. No entanto, quanto mais espesso é o óxido, menos vacâncias por unidade de área e de tempo chegam à superfície, reduzindo a taxa de dessorção.

A dessorção de GeO resulta no aumento da rugosidade da superfície dos filmes [6]. Como a taxa de dessorção é maior quanto menor a espessura, o GeO tende a dessorver mais rápido em regiões onde o óxido é mais fino. Com o aumento do tempo de tratamento, ocorre a formações de sulcos com vários nanômetros de profundidade. Nesse estágio, a taxa de dessorção aumenta e passa a depender do crescimento lateral desses sulcos, de forma que a análise quantitativa do processo de dessorção se torna muito complexa.

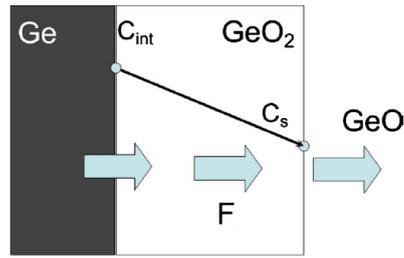


Figura 2.4 – Como a concentração de vacâncias oxigênio na superfície C_s é menor que na interface C_{int} , há um fluxo F de vacâncias para a superfície, onde ocorre a dessorção de GeO. Adaptada de [16].

As vacâncias de oxigênio têm um papel crucial no crescimento térmico de filmes de GeO₂ em O₂, pois atuam como sítios de incorporação de oxigênio. Experimentos de traçagem isotópica mostram que a introdução de oxigênio no bulk do GeO₂ através das vacâncias, em combinação com a perda de oxigênio devido à dessorção de GeO, resulta na troca do oxigênio existente no GeO₂ com oxigênio na fase gasosa [17]. Foi verificado que a quantidade de oxigênio incorporado no *bulk* do GeO₂ é dependente do substrato. A incorporação de oxigênio no GeO₂ sobre Ge é muito maior do que quando esse se encontra sobre Si, evidenciando a influência da reação interfacial nesse processo. A dessorção de GeO durante o crescimento do GeO₂ pode ser minimizada aumentando a pressão do gás O₂. Realizando uma oxidação em O₂ a alta pressão para evitar a dessorção de GeO, seguida por um tratamento térmico a baixa temperatura, ainda em uma atmosfera de oxigênio, para eliminar defeitos na interface, pode-se fabricar estruturas GeO₂/Ge com baixo D_{it} [14].

Wang et al. sugerem que melhorias na qualidade da interface GeO₂/Ge podem ser obtidas através da deposição de um material sobre o GeO₂ que impeça a dessorção de GeO [18]. Durante o aquecimento dessas estruturas, as vacâncias de oxigênio não podem ser removidas do GeO₂ por meio do GeO dessorvido. Como a existência de vacâncias no GeO₂ aumenta a energia do sistema, a tendência é que essas se aniquilem segundo a reação



conforme esquematizado na figura 2.5. Foi observado que a deposição de uma camada espessa (15 nm) de Y₂O₃ e a realização de tratamentos térmicos em O₂ a baixa temperatura (400 °C) resulta na redução dos defeitos interfaciais [19]. Como o Y₂O₃ age como uma barreira contra a dessorção de GeO, ocorre a aniquilação das vacâncias de oxigênio no interior do filme de GeO₂.

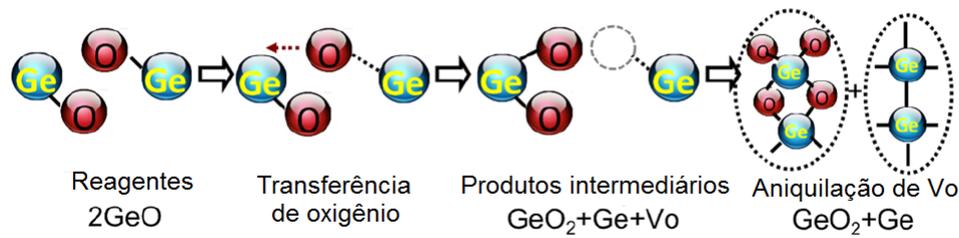


Figura 2.5 – Mecanismo de aniquilação de vacâncias. Adaptada de [18].

2.3 Nitretação e oxinitretação de Ge

2.3.1 Ge_3N_4

Dentre os materiais que têm sido considerados para atuar como camada interfacial entre o Ge e dielétricos *high-k*, ou até mesmo como o próprio dielétrico de porta, está o nitreto de germânio. O Ge_3N_4 apresenta estabilidade térmica superior ao GeO_2 [20], tem maior constante dielétrica ($\sim 9,5$) que o óxido ($\sim 5,5$) [21, 22] e é insolúvel em água [23]. Além disso, constitui uma barreira eficiente contra a difusão de impurezas. Assim como no caso do nitreto de silício (Si_3N_4) [24], a estrutura do nitreto de germânio é mais densa do que a do óxido, o que impede que diversas espécies de átomos, inclusive oxigênio, se movimentem através do filme formado. Tal barreira dificultaria a interdifusão entre o substrato de germânio e dielétricos *high-k* (como o HfO_2), que prejudica o desempenho do dispositivo.

Para o crescimento térmico de Si_3N_4 , a amônia (NH_3) é comumente utilizada como gás nitretante. No entanto, o germânio, livre de contaminantes de oxigênio, é inerte à amônia, mesmo quando aquecido a temperaturas de até $600\text{ }^\circ\text{C}$ [25]. Por essa razão, recorre-se a outras técnicas, como a deposição química em fase vapor (CVD) e a nitretação a plasma. A utilização de plasma, em geral, torna necessário algum tratamento térmico posterior à nitretação, com objetivo de reparar danos causados à estrutura do germânio devido ao bombardeamento iônico da sua superfície. Portanto, são utilizados preferencialmente arranjos experimentais que minimizem o impacto sobre o material.

Um exemplo de técnica de baixo dano é o plasma remoto, utilizado por Maeda et al. [23], na qual a fonte de plasma é mantida em uma câmara separada da qual se encontra o material a ser nitretado. O gás nitretante, neste caso gás nitrogênio (N_2), é introduzido por essa antecâmara, na qual são formados radicais de nitrogênio atômico ou molecular. O fluxo de gás transporta esses radicais até a câmara principal, onde reagem com o substrato. Desse modo,

não há bombardeamento iônico sobre a amostra, provocando menos defeitos. Foi realizada no trabalho de Maeda et al. uma calibração, ajustando a potência da fonte de plasma (500 W) e a pressão no interior da câmara ($7,5 \times 10^{-5}$ Pa), para obter o máximo fluxo de radicais atômicos N^* e assim intensificar a nitretação. O processo de limpeza do substrato de germânio é feito *in situ*, para evitar contaminantes de oxigênio e, desta forma, produzir uma camada pura de nitreto. Os filmes de Ge_3N_4 obtidos por eles, crescido a 300 °C por 30 min, apresentaram estrutura amorfa. Na figura 2.6 está mostrada a variação da espessura das amostras com o tempo de nitretação. É esperado que o filme de Ge_3N_4 atue como uma barreira à difusão de nitrogênio e outras espécies reativas, limitando o seu crescimento, similarmente ao que ocorre com o Si_3N_4 . De fato, verifica-se que o crescimento do nitreto, inicialmente rápido, apresenta um comportamento saturante para tempos de tratamento maiores.

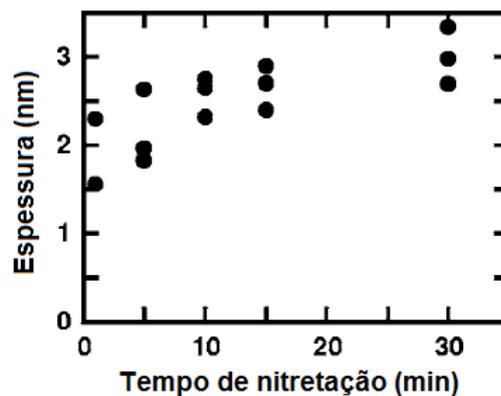


Figura 2.6 – Espessura dos filmes de Ge_3N_4 produzidos por Maeda et al. em função do tempo de nitretação [23].

Para testar a qualidade do filme de Ge_3N_4 como barreira de difusão em um ambiente oxidante, as amostras de Maeda et al. foram aquecidas até 500 °C em O_2 por 30 min. Verificou-se que só houve incorporação de oxigênio na superfície, sem a difusão deste para o interior do filme [23]. Foi observado por diversos autores que a camada de nitreto, mesmo à temperatura ambiente, incorpora facilmente oxigênio ao ser exposta ao ar [20, 23, 26, 27]. Como o Ge_3N_4 não permite que o oxigênio se difunda através do filme, não há oxidação na interface Ge_3N_4/Ge . Ocorre, no entanto, a troca do nitrogênio por oxigênio na superfície. A tendência do nitrogênio ser substituído por oxigênio pode estar relacionada à maior estabilidade da ligação Ge-O, que possui uma energia de ligação de 157 kcal/mol, em comparação com a ligação Ge-N, com energia de 65 kcal/mol [25, 28].

O papel da umidade no processo de troca de nitrogênio por oxigênio foi investigado por Kutsuki et al. [26]. Eles expuseram primeiramente um filme de nitreto de germânio ao ar, à temperatura ambiente, com umidade relativa de 40%, durante uma semana. A composição do nitreto foi monitorada por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS). Após uma oxidação rápida da superfície nos primeiros minutos de exposição, na qual as ligações Ge-N são convertidas a Ge-O, a taxa de oxidação diminui gradualmente com o tempo. Porém, um filme exposto ao ar com 80% de umidade relativa teve praticamente todas suas ligações Ge-N convertidas a Ge-O em 12 h, como pode ser observado na figura 2.7. Após essa conversão, o próprio óxido começou a se degradar com o tempo de exposição, aumentando a rugosidade. Esses resultados demonstram que a umidade é responsável pela aceleração da degradação do Ge_3N_4 durante a sua exposição ao ambiente.

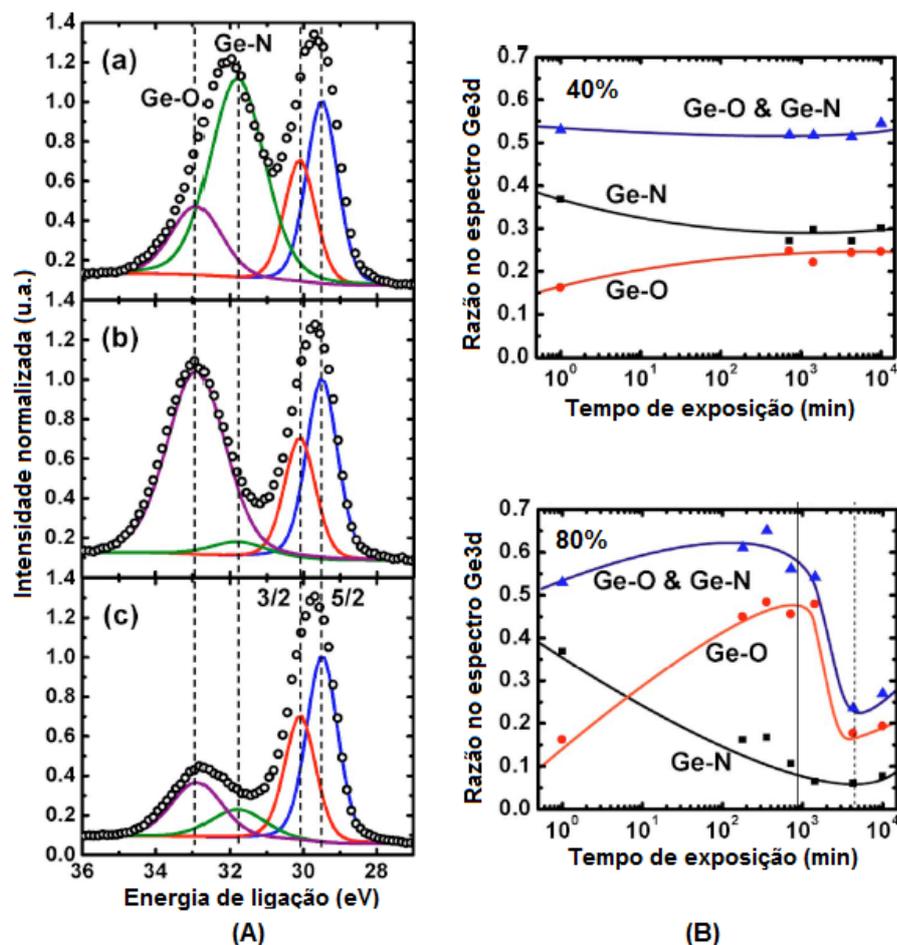


Figura 2.7 – (A) Ajustes do espectro Ge 3d de um filme de Ge_3N_4 fabricado por Kutsuki et al., após ser exposto ao ar com umidade relativa de 40% durante alguns minutos (a), após 12h de exposição ao ar com 80% de umidade (b), e após 1 semana no ar com 80% de umidade (c). (B) Variação das componentes Ge-O e Ge-N do espectro Ge 3d, assim como da intensidade total do deslocamento químico, com o tempo de exposição, em amostras expostas ao ar com 40% e 80% de umidade relativa. Adaptada de [26].

A estabilidade térmica do nitreto de germânio foi averiguada por Watanabe et al. [20]. A figura 2.8 apresenta medidas de XPS realizadas durante o aquecimento *in situ* de uma amostra de Ge_3N_4 até 674°C , em vácuo. As amostras foram nitretadas a 350°C por 30 min em um sistema que faz uso de um eletrodo poroso para formar plasma com alta densidade de íons. Os filmes resultantes possuem 3,5 nm de espessura. A presença de oxigênio deve-se à oxidação da superfície do nitreto após exposição ao ar. Sabe-se que o GeO_2 em contato com o substrato de Ge se decompõe termicamente, no vácuo, a temperaturas em torno de 420°C . Como as intensidades do pico do N 1s e da componente do deslocamento químico no espectro do Ge 3d começam a decair por volta de 550°C , conclui-se que a decomposição térmica do Ge_3N_4 começa nessa faixa de temperatura, comprovando a sua estabilidade térmica superior. Observa-se que o pico de O 1s diminui gradualmente a partir de 500°C , sem que haja mudanças no pico do N 1s. Isso mostra que a camada rica em oxigênio que existe sobre o nitreto é mais estável do que o GeO_2 sobre Ge. Ainda assim, essa camada oxidada pode ser removida seletivamente através do aquecimento em vácuo. Como apontado por Maeda et al., o GeO_xN_y na superfície, com grandes quantidades de oxigênio, pode ser também removido através de mergulhos em água, já que este permanece solúvel nela, enquanto o Ge_3N_4 é insolúvel [23].

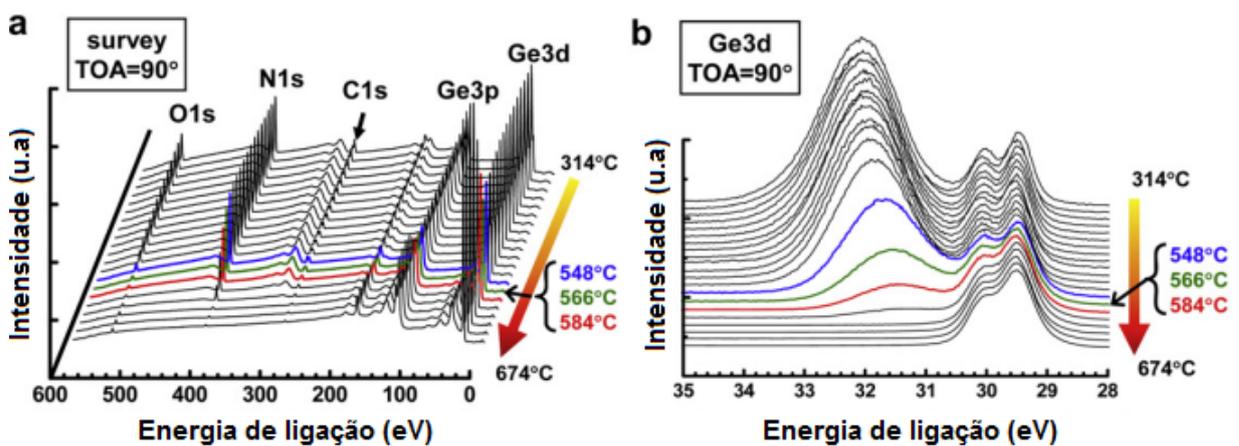


Figura 2.8 – Medidas de XPS realizadas durante o aquecimento do filme de Ge_3N_4 . Em (a) é mostrada uma visão geral do espectro e em (b), o espectro do Ge 3d, com o pico de deslocamento químico. As medidas foram feitas com um ângulo de *take-off* (TOA) de 90° [20].

Um empecilho para a aplicação do nitreto de germânio como camada passivadora ou dielétrica de porta é a maior densidade de estados de interface ($10^{13} - 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) quando comparada com filmes estado da arte de GeO_2 sobre Ge [20]. No entanto, aquecimentos em *forming gas* (FGA), uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, têm sido relatados como capazes de reduzir a D_{it} [29, 30]. Contudo, como comentado na seção 2.1, foi demonstrado que o

hidrogênio, ao contrário do que ocorre no Si, é ineficaz na passivação das ligações pendentes do Ge [13]. Sendo assim, é possível que a melhoria nas qualidades elétricas da amostra seja oriunda simplesmente da redução de defeitos devido a um efeito térmico, e não químico, do FGA.

2.3.2 GeO_xN_y

Pesquisadores têm se voltado ao oxinitreto de germânio pelas suas características intermediárias às do GeO_2 e do Ge_3N_4 : uma baixa densidade de estados na interface e uma maior estabilidade térmica. Mantendo-se baixa a concentração de nitrogênio na interface, garante-se uma D_{it} reduzida. Por outro lado, uma alta concentração de nitrogênio na superfície do filme permitiria a formação de uma barreira contra a difusão de oxigênio, nitrogênio e outras espécies de átomos.

Nos processos mais comumente utilizados para a produção de filmes de GeO_xN_y , uma camada de GeO_2 é crescida previamente sobre um substrato de Ge e, então, utiliza-se a nitretação a plasma ou um tratamento térmico em NH_3 para realizar a incorporação do nitrogênio. As técnicas de plasma apresentaram resultados superiores no que se refere às propriedades elétricas dos filmes formados, em comparação aos preparados com NH_3 [31]. No entanto, os processos de preparação de filmes em atmosfera de amônia utilizam temperaturas de tratamento entre 500 °C e 600 °C [31–34]. A alta temperatura a qual é submetida a amostra provavelmente resulta na reação do GeO_2 com o Ge na interface, na dessorção de GeO e na geração de uma grande quantidade de defeitos. Deve-se atentar também ao fato de que o tratamento em amônia possivelmente leva à incorporação de hidrogênio na amostra, o que pode ser indesejado. Há evidências de que o hidrogênio, ao ser incorporado em filmes de GeO_2 , promove uma maior dessorção de GeO [35].

Tratamentos em plasma e amônia são comparados por Bhatt et al. [31]. Neste trabalho, o GeO_2 foi primeiramente crescido por tratamento térmico rápido (RTP) dos substratos de Ge em oxigênio a 400 °C. Em seguida, algumas destas amostras foram nitretadas por RTP numa atmosfera de amônia a 600 °C. Outras amostras, foram nitretadas utilizando uma fonte de plasma desacoplada. Nesse sistema, uma fonte RF indutiva é usada para produzir o plasma e outra fonte RF, para carregar capacitivamente o substrato. O fluxo de íons é praticamente determinado somente pela fonte RF indutiva, enquanto a fonte que aplica a tensão no substrato é responsável por acelerar os íons. Assim, os íons são minimamente acelerados em direção ao

substrato, de forma que a energia das colisões seja baixa, enquanto se mantém uma alta densidade de íons, o que permite uma maior incorporação de nitrogênio. Utilizou-se N_2 como gás nitretante à temperatura ambiente. Após a nitretação, um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ em uma atmosfera de O_2 à baixa pressão foi realizado para eliminar os danos causados pelo plasma.

A partir de medidas de XPS de ângulo resolvido, investigou-se o perfil de nitrogênio na superfície das amostras. Na camada de GeO_xN_y produzida pelo plasma foi encontrada uma maior concentração de nitrogênio perto da superfície do que na interface, enquanto que na amostra tratada com amônia o nitrogênio estava distribuído mais uniformemente. A estabilidade térmica dos filmes foi testada aquecendo-as até $575\text{ }^\circ\text{C}$ em um ambiente inerte. O aquecimento não trouxe mudanças significativas no espectro da amostra nitretada a plasma, enquanto a tratada com amônia apresentou uma pequena degradação na componente do GeO_2 , o que indica a volatilização de óxido. Além disso, imagens de microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal das amostras mostram que a rugosidade RMS da interface GeON/Ge da amostra tratada com amônia (0,36 nm) foi maior que a da amostra nitretada com plasma (0,15 nm). A espessura medidas para as camadas foram de 1,0 nm e 1,3 nm, respectivamente.

Para realizar a caracterização elétrica dessas estruturas, nMOSFETs foram fabricados por Bhatt et al.. Cobriu-se os filmes de oxinitreto com 7 nm de SiO_2 , usando um processo de deposição por evaporação química (CVD). Sobre o SiO_2 , foi depositada uma porta metálica de Al, e contatos elétricos de Ni foram utilizados sobre a fonte e o dreno. Na tabela 2.1 são comparadas os valores obtidos para a D_{it} média e a mobilidade em nMOSFETs com camada interfacial de GeO_2 puro, de GeO_xN_y nitretado a plasma e de GeO_xN_y nitretado com amônia. Pode-se observar que a camada interfacial nitretada a plasma resultou em uma maior mobilidade e menor D_{it} do que a tratada com amônia. Comparando-as com amostra de GeO_2 puro, percebe-se que a estabilidade térmica foi obtida à custa de mobilidade e do aumento da densidade de estados interfaciais.

Tabela 2.1 – Densidade de estados interfaciais (D_{it}) média e mobilidade (para uma densidade de portadores de carga de $2 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$) em nMOSFETs de Ge fabricados por Bhatt et al. com diferentes camadas passivadoras [31].

Propriedades	GeO_2	GeO_xN_y (Plasma)	GeO_xN_y (NH_3)
D_{it} ($eV^{-1}\text{ cm}^{-2}$)	$2,2 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{11}$	$6,3 \times 10^{11}$
Mobilidade ($cm^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$)	725	390	261

Oxinitretos de alta qualidade também foram produzidos por Kutsuki et al. utilizando nitretação a plasma [36]. Primeiramente, cresceram-se camadas finas de GeO_2 por oxidação térmica a seco de superfícies de Ge, em um forno convencional a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 min. A espessura da camada de óxido foi estimada por XPS como sendo de 3 nm. Através de medidas de XPS, constatou-se a formação de uma camada de Ge_3N_4 com 0,7 nm de espessura na superfície do óxido. Isso implica que a nitretação a plasma permite formar uma capa ultrafina com alta densidade de nitrogênio, mantendo pouco nitrogênio na interface. Eletrodos de Au foram depositados sobre o oxinitreto e sobre óxido puro para a realização de medidas elétricas. As amostras com GeO_2 puro apresentaram correntes de fuga seis ordens de grandezas maiores do que as nitretadas. O oxinitreto apresentou constante dielétrica média de 6,5 (GeO_2 tem $k = 5,5$) e densidades de estados de interface comparáveis com interfaces GeO_2/Ge termicamente crescidas, com um valor mínimo de $3,3 \times 10^{11}\text{ eV}^{-1}\text{ cm}^{-2}$.

A troca de nitrogênio com o oxigênio é também observada no oxinitreto de germânio quando exposto ao ar. Foi sugerido por Minoura et al. que uma deposição *in situ* do eletrodo de porta seja um método prático de diminuir a perda de nitrogênio [37]. Os autores propõem um processo de diversas etapas para produzir estruturas Al/GeON/Ge. Primeiramente, o substrato de germânio é oxidado a baixas temperaturas ($400\text{ }^\circ\text{C}$) para evitar a dessorção de GeO. A nitretação a plasma é realizada então a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min para formar GeO_xN_y na superfície. Em seguida, é feito um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 min no vácuo. A temperatura alta corrige os danos causados pelo plasma e promove a relaxação térmica da interface GeO_2/Ge , diminuindo a densidade de estados na interface. Enquanto isso, a camada de GeO_xN_y suprime a dessorção de GeO. Em seguida, é realizada a deposição *in situ* de Al, sem a quebra de vácuo. A deposição *in situ* impede que as ligações Ge-N sejam convertidas a Ge-O em contato com o ar. O GeO_2 na superfície reage facilmente com o Al durante a deposição deste, degradando as propriedades elétricas da porta, o que resulta em um aumento da corrente de fuga. Dispositivos MOSFETs utilizando filmes com deposição *in situ* apresentaram menor corrente de fuga que os depositados *ex situ*, além de uma maior mobilidade de portadores. A mobilidade das lacunas obtida, $445\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, é cerca de 2,5 vezes maior que a mobilidade universal do Si em MOSFETs. Vantagens na mobilidade eletrônica também foram obtidas utilizando uma baixa densidade de portadores. A nitretação, somada à baixa temperatura de oxidação e à deposição *in situ* do eletrodo de porta, resultou em dispositivos com baixo EOT (1,4 nm) e com mobilidade bastante competitiva quando comparada às demais estruturas apresentadas na literatura [37].

2.4 Oxinitreção térmica do Si em óxido nítrico (NO)

Com a progressiva miniaturização do MOSFET de Si, surgiram problemas de instabilidade nas características elétricas do dispositivo devido à penetração de dopantes, como o boro (B), para o interior do óxido de porta [38]. Oxinitretos de silício (SiO_xN_y) foram extensivamente estudados devido à sua capacidade de suprimir a penetração de B proveniente da porta de silício policristalino para o interior do SiO_2 [39]. Outro benefício da incorporação de nitrogênio no óxido é que este também reduz a degradação por elétrons quentes [40].

Oxinitretos de Si podem ser crescidos termicamente ou fabricados a partir de técnicas de deposição químicas e físicas (CVD [41], nitreção a plasma [42], deposição por jato de vapor (JVD) [43]). Uma maneira de crescer termicamente um filme de SiO_xN_y é formar primeiramente uma camada de SiO_2 e, após, nitretá-la utilizando amônia (NH_3) [44]. É possível também realizar a nitreção térmica rápida (RTN) do óxido em N_2 [45]. A oxinitreção direta do substrato de silício, por sua vez, pode ser realizada através tratamentos térmicos em óxido nitroso (N_2O) [46–48] e óxido nítrico (NO) [48–51].

A oxinitreção térmica em NO e N_2O geralmente resulta em filmes de SiO_xN_y com uma concentração de nitrogênio relativamente baixa (da ordem de 10^{14} a 10^{15} N/cm²) [39]. Em ambos os casos, temperaturas de tratamento mais altas levam a maiores concentrações de N. Na figura 2.9, pode-se observar as concentrações de nitrogênio e oxigênio em função da temperatura de filmes crescidos sobre Si (100) em NO durante 1 h. Os perfis de nitrogênio para diferentes temperaturas, obtidos através da análise por espalhamento de íons de médias energias (MEIS), são mostrados na figura 2.10 [52]. O nitrogênio nestas amostras está distribuído quase uniformemente no interior do filme, exceto na região bem próxima à superfície. A distribuição uniforme de nitrogênio em amostras oxinitretadas em NO também foi observada em outro estudo de perfilometria, no qual foram feitas medidas de XPS entre sucessivos desbastes da superfície utilizando um canhão de Ar^+ [51]. É importante mencionar que a exposição ao ar causa a reoxidação da superfície de oxinitretos de Si [24], da mesma forma que em nitretos e oxinitretos de Ge.

O crescimento de filmes de SiO_xN_y em óxido nítrico é autolimitado [24]. Nas figuras 2.11 e 2.12 (a) são apresentadas curvas cinéticas de crescimento de filmes oxinitretados em NO [49, 50]. Pode-se observar que não há aumento significativo da espessura após os estágios iniciais de crescimento das amostras oxinitretadas a temperaturas abaixo de 1100 °C. A mudança

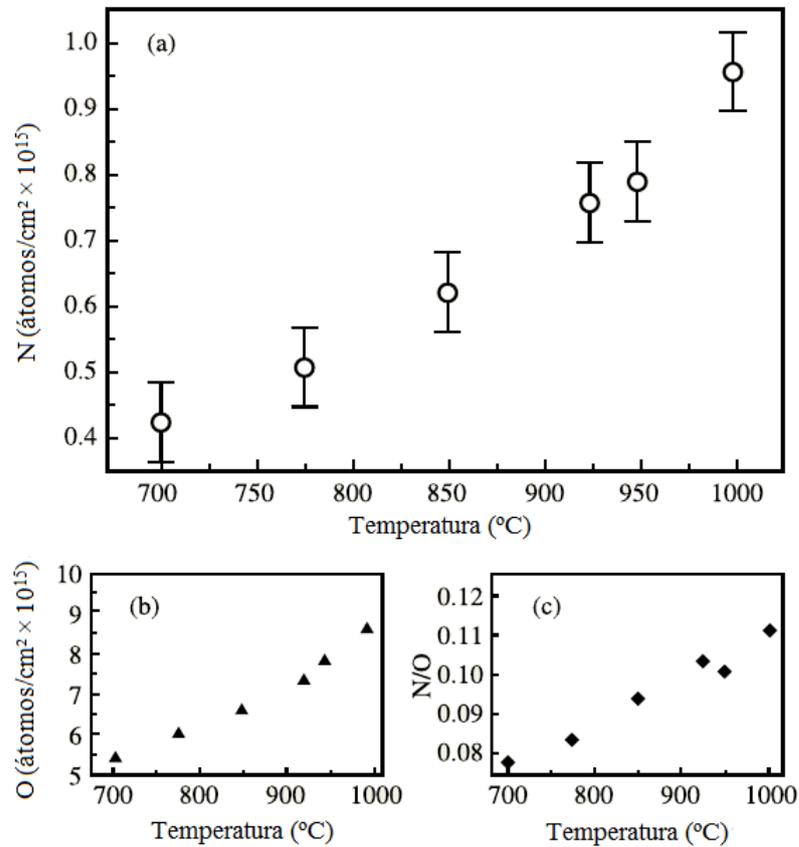


Figura 2.9 – Concentrações areais de nitrogênio e oxigênio em função da temperatura de oxinitretação, obtidas por MEIS. Os filmes de SiO_xN_y foram crescidos em NO durante 1 h. Imagem adaptada de [39]. Resultados de [52].

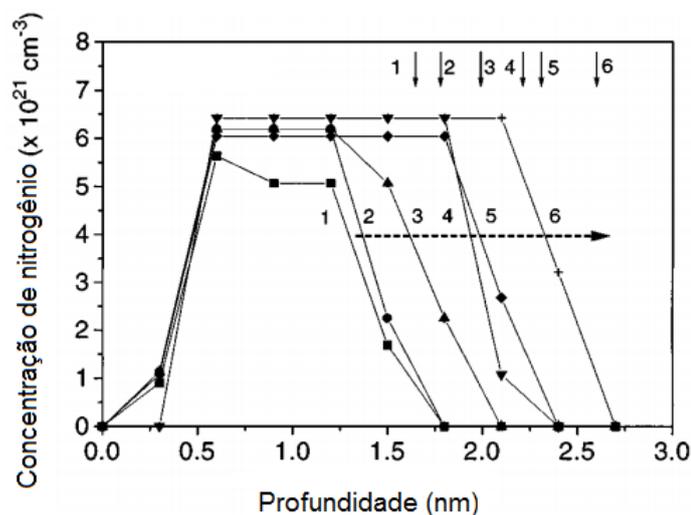


Figura 2.10 – Perfis de concentração de nitrogênio em função da profundidade em filmes de SiO_xN_y crescidos em NO, durante 1 h, a diferentes temperaturas: (1) 700 °C, (2) 775 °C, (3) 850 °C, (4) 925 °C, (5) 950 °C e (6) 1000 °C. Os perfis foram obtidos a partir de simulações do espectro de MEIS das amostras. As setas verticais marcam a posição da interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Imagem adaptada de [52].

de comportamento na cinética de crescimento para temperaturas $> 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser explicado pela decomposição das moléculas de NO a essas temperaturas [49]. A figura 2.12 (b) mostra a redução da razão $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$ durante o crescimento do filme. Como a incorporação de oxigênio é mais favorável termodinamicamente, conforme o filme cresce, há uma tendência à formação de SiO_2 . É sugerido que o NO remova nitrogênio previamente incorporado, liberando-o na forma de N_2 inerte e reduzindo, assim, a fração de nitrogênio presente no filme [50]. É interessante apontar que, nas amostras da figura 2.12, a fração de N é menor para temperaturas mais elevadas, ao contrário das amostras da figura 2.9, nas quais a razão N/O aumenta com a temperatura.

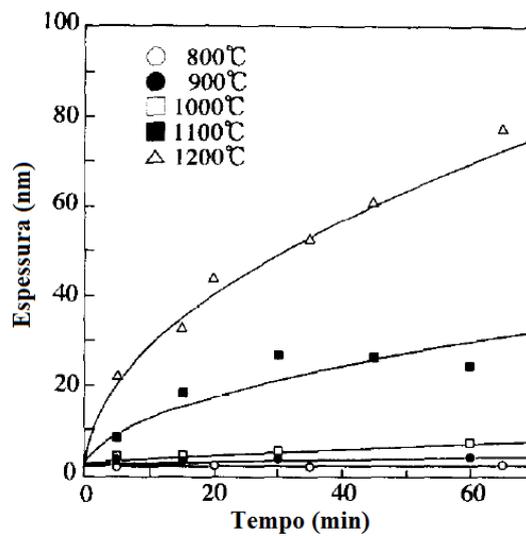


Figura 2.11 – Espessura em função do tempo de oxinitreção em NO a diferentes temperaturas. Amostras foram crescidas em um forno de efeito Joule utilizando NO a um fluxo constante de 100 ml/min. Espessuras foram obtidas por elipsometria, assumindo filmes de SiO_2 . [49].

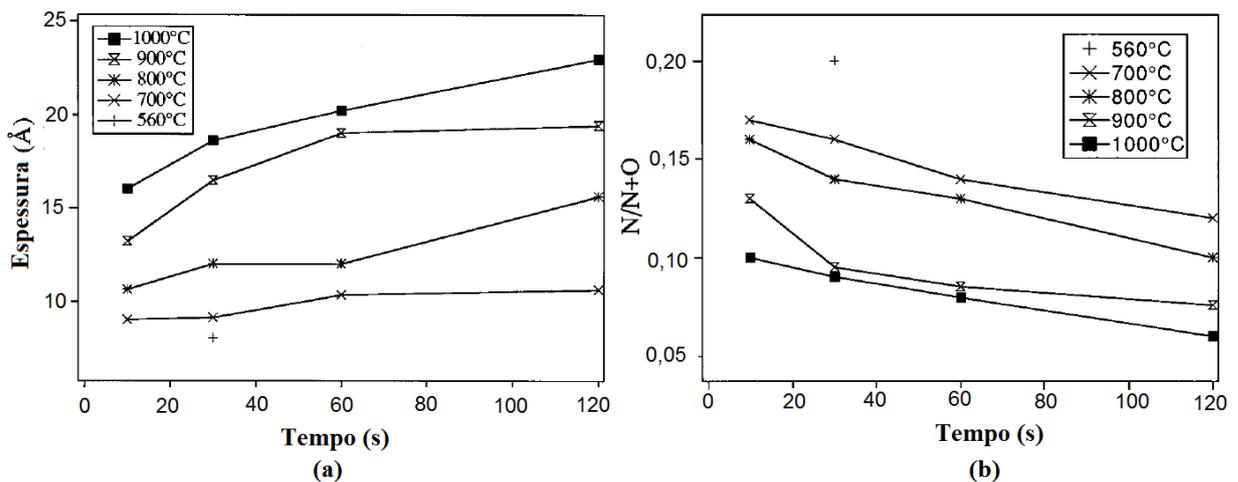


Figura 2.12 – (a) Espessura e (b) razão $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$, obtidas por XPS, em função do tempo de oxinitreção durante estágios iniciais de crescimento. As amostras foram expostas a 4 Torr de NO e aquecidas por efeito Joule [50].

Para produzir filmes de SiO_xN_y com maiores espessuras utilizando NO, pode-se primeiro oxidar uma camada de SiO_2 e em seguida nitretá-la em NO. É observado que o nitrogênio se acumula na região próxima à interface SiO_2/Si . [24, 39]. A quantidade de nitrogênio incorporado em um filme de 4,5 nm de SiO_2 em função do tempo de nitretação em NO, a 850 °C, é mostrado na figura 2.13. A concentração total de nitrogênio satura a partir de 60 min de tratamento e é comparável à concentração de nitrogênio de filmes oxinitretados diretamente em NO crescido em condições semelhantes [39].

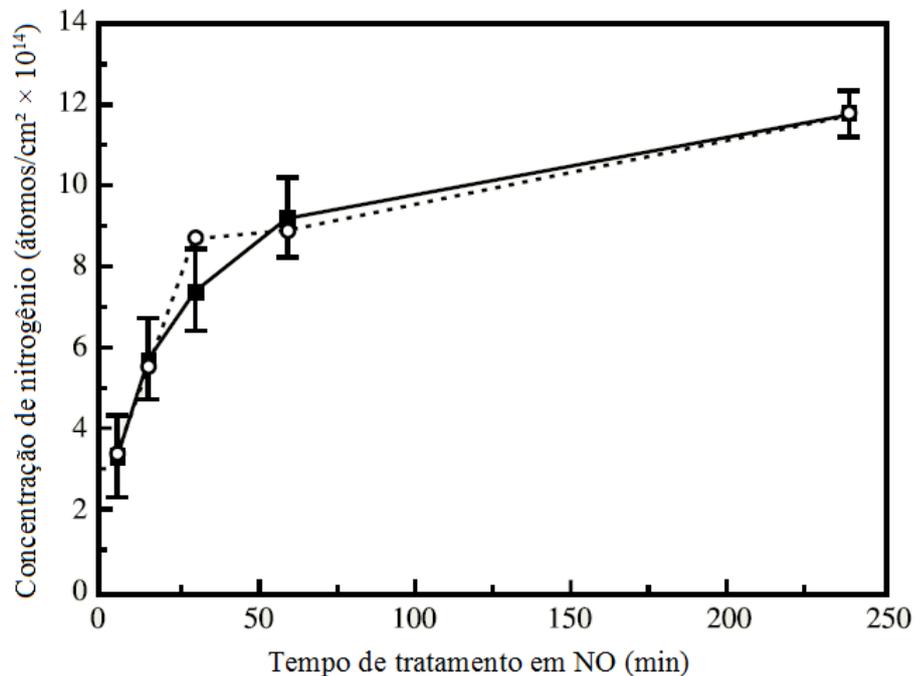


Figura 2.13 – Nitrogênio acumulado em um pré-óxido de 4,5 nm de SiO_2 aquecido em NO a 850 °C. Símbolos fechados representam dados obtidos por MEIS; símbolos abertos, dados obtidos através de análise por reações nucleares NRA. Adaptada de [39].

Estudos de traçagem isotópica foram utilizados para estudar os mecanismos de transporte atômico por trás da nitretação de filmes de óxido de silício em NO [24, 39]. Na figura 2.14 são mostrados os perfis de ^{16}O , ^{18}O e N presentes em um filme de Si^{18}O_2 , oxidado em $^{18}\text{O}_2$, e nitretado na sequência em N^{16}O . Na região próxima a interface, as concentrações de N e ^{16}O são semelhantes. É proposto que o NO se difunda molecularmente através do SiO_2 e se dissocie quando encontrar Si não-oxidado ou parcialmente oxidado na região próxima à interface, fixando tanto O quanto N, de forma análoga ao que ocorre com a molécula de O_2 durante a oxidação do silício [39].

Em um estudo similar, o Si foi primeiramente oxidado em $^{16}\text{O}_2$ e depois nitretado em $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ [24]. Através da técnica de perfilometria por reações nucleares (NRP), foram observadas concentrações areais comparáveis de ^{15}N e ^{18}O na região próxima à interface, em concordância com o estudo anterior. Para explicar o ^{18}O incorporado próximo à superfície, já que não é encontrado nitrogênio nessa região, foi sugerido que algum mecanismo, concomitante à incorporação de O e N pela dissociação das moléculas de NO, resultaria na liberação de nitrogênio previamente incorporado na forma de uma molécula não-reativa, como N_2 e NO_2 .

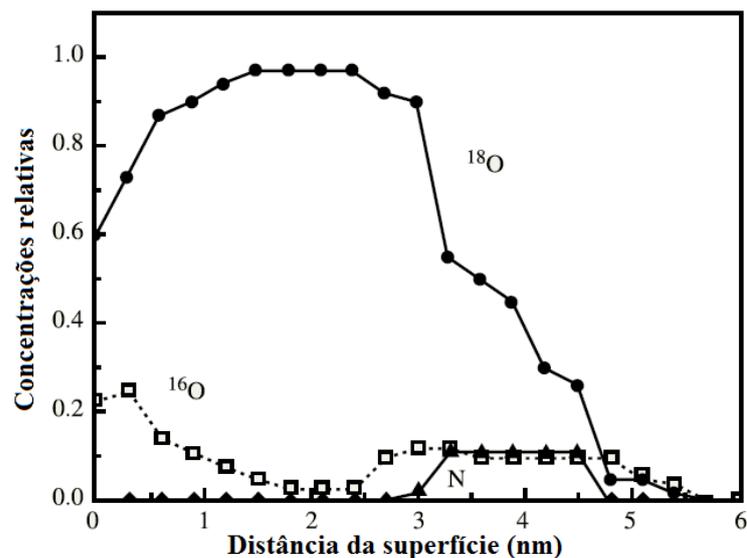


Figura 2.14 – Perfis de ^{16}O (quadrados abertos), ^{18}O (círculos sólidos) e N (triângulos sólidos), em um filme de Si^{18}O_2 nitretado em N^{16}O , obtidos por MEIS [39].

2.4.1 O papel do nitrogênio na barreira de difusão

No artigo de revisão de Gusev et al. sobre o crescimento de filmes finos de oxinitreto de silício, é apontado que o nitrogênio no interior do SiO_2 *bulk* não é termodinamicamente estável [39]. Isso torna questionável o porquê do nitrogênio ser incorporado no SiO_2 em primeiro lugar. Uma sugestão é que o nitrogênio está presente no óxido em um estado de não-equilíbrio, mas, como a transição para o equilíbrio ocorre lentamente, uma certa quantidade de nitrogênio acaba sendo aprisionada. Esse pode ser o caso de oxinitretos formados a partir de técnicas como a nitretação a plasma, nos quais a concentração de nitrogênio é muito maior do que em métodos térmicos e a nitretação da superfície é obtida. Outra sugestão para explicar a incorporação do nitrogênio é que este reage com defeitos estruturais no filme de SiO_2 . Em razão disto, o nitrogênio pode ter um papel estabilizante na interface SiO_2/Si , o que explicaria a tendência do mesmo de acumular-se nela.

A incorporação de nitrogênio no óxido de silício é conhecida por resultar em uma barreira contra a difusão de boro. Simultaneamente, há a diminuição da difusividade de espécies como o O_2 e o NO , reduzindo a taxa de posteriores oxidações e oxinitreções. Essa propriedade é assumida como responsável pelo crescimento autolimitante de oxinitretos crescidos em NO . No entanto, o mecanismo por trás da formação dessa barreira de difusão ainda é controverso. Uma proposta é que a incorporação de nitrogênio leve a um aumento da densidade, que provocaria a diminuição da difusividade de diversas espécies moleculares no interior do oxinitreto [39]. De fato, a densidade do nitreto de silício (Si_3N_4) ($3,1 \text{ g/cm}^3$) é mais alta do que a do óxido puro ($2,27 \text{ g/cm}^3$) [53]. No entanto, parece improvável que filmes de oxinitreto crescidos termicamente, nos quais o conteúdo de oxigênio é bastante alto e o pouco nitrogênio incorporado encontra-se distribuído em uma região de alguns nanômetros, possuam uma densidade muito superior à do óxido.

Outra sugestão é que a barreira de difusão se daria pela formação de Si_3N_4 [24]. Nos estágios iniciais da oxinitreção em NO , uma monocamada de Si_3N_4 seria formada na interface. Acima dessa monocamada, átomos de O ocupariam sítios de N na estrutura Si_3N_4 . Em estágios mais avançados de crescimento, a maioria do Si_3N_4 seria substituída por SiO_2 e SiO_xN_y . A propriedade de barreira de difusão seria consequência da alta concentração de N perto da interface, com a presença de uma monocamada ou frações de uma monocamada de Si_3N_4 impedindo a migração de moléculas de NO até a interface, onde reagiriam com o Si do substrato [24].

Em um trabalho de Schott et al. foi relatado que a implantação de nitrogênio na região interfacial de uma amostra com 20 nm de SiO_2 sobre Si a uma dose de apenas 3×10^{15} átomos/cm² resulta em um atraso de 20 h na reoxidação da mesma [54]¹. É apontado por Raider que o número de átomos de nitrogênio implantados seria equivalente a uma camada de Si_3N_4 com 0,5 nm de espessura [55]. Contudo, a eficácia da barreira contra a oxidação é equivalente à de um filme de 100 nm de Si_3N_4 . Raider conclui que a relação entre longos tempos de atraso da oxidação e baixas concentrações de nitrogênio indicam que a formação da barreira de difusão não é explicada pela formação de filmes uniformes de Si_3N_4 [55].

A superfície de filmes de Si_3N_4 , assim como no caso do Ge_3N_4 , oxida rapidamente em contato com o ar [56]. Schott e demais autores comentam que é de difícil compreensão como ligações $Si-N$, que são quimicamente reativas quando expostas a um ambiente oxidante, até mesmo à temperatura ambiente, sejam responsáveis pela resistência à oxidação em filmes

¹ O nitrogênio inibe a reoxidação do substrato por um período. Por atraso de oxidação, o autor se refere ao tempo necessário para que a taxa de crescimento do filme se torne igual à taxa de crescimento do SiO_2 durante a oxidação a seco do Si [54].

formados por implantação de uma baixa dose de N [54]. É sugerido por Murarka et al. que a maior resistência à oxidação é obtida em filmes de oxinitreto; e não de nitreto de silício estequiométrico [57]. Na figura 2.15 (A), é mostrada a fração média de nitrogênio em função do tempo de oxidação em O_2 de três filmes de oxinitreto crescidos termicamente em NH_3 . O oxigênio presente nas amostras previamente ao tratamento em O_2 pode provir de contaminantes de oxigênio e da exposição ao ambiente.

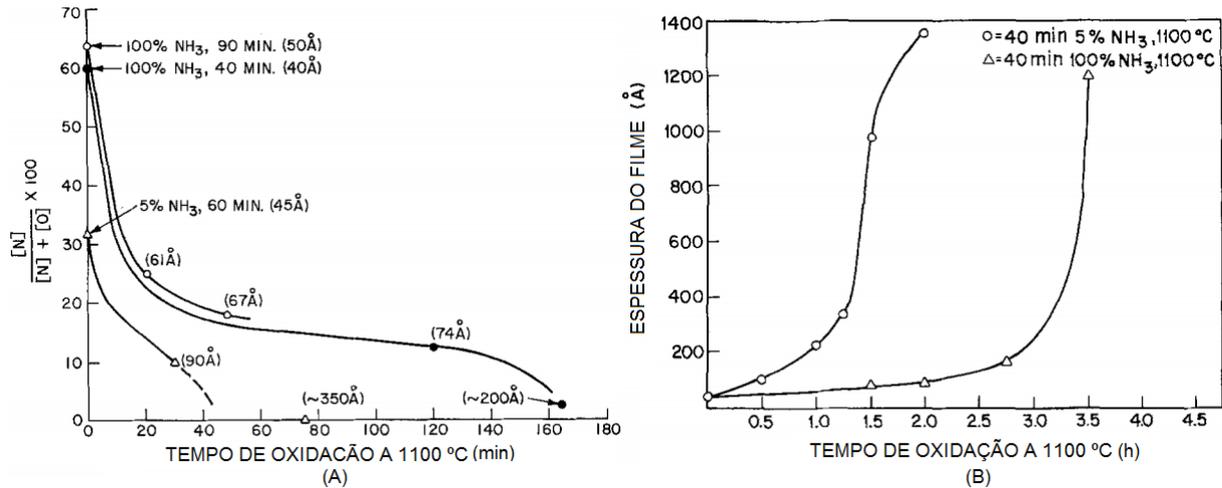


Figura 2.15 – (A) Fração de nitrogênio $[N]/([N]+[O])$ e (B) espessura em função do tempo de oxidação em O_2 de amostras nitretadas previamente em amônia [57].

São observados três estágios diferentes durante o processo de oxidação em O_2 . Primeiramente, há o declínio rápido do conteúdo de nitrogênio, devido à substituição do nitrogênio por oxigênio. Esse processo ocorre rapidamente para frações de nitrogênio acima de 20%. No segundo estágio, quando o filme possui frações de nitrogênio entre 20% e 10%, a taxa de perda de nitrogênio é baixa e há pouca variação da fração de nitrogênio com o tempo. Durante os dois primeiros estágios, o aumento da espessura dos filmes, apesar de pequeno, não pode ser somente contabilizado pela expansão volumétrica devido à substituição de Si_3N_4 por SiO_2 . Portanto, concluiu-se que pequenas quantidades de oxigênio difundem lentamente e conseguem alcançar o substrato, oxidando-o. Como não foi encontrada nenhuma região livre de nitrogênio na interface, os autores sugerem que outro processo além da simples oxidação esteja envolvido, como a migração do nitrogênio para o óxido recém formado.

No terceiro estágio, quando a fração de nitrogênio cai para abaixo de 10%, ela passa a decrescer rápido novamente. Após um tempo de oxidação ainda maior, a espessura dos filmes começa a aumentar rapidamente (figura 2.15 (B)). Não foi possível determinar a fração de nitrogênio dos filmes no momento em que o rápido crescimento é iniciado, porém estimou-

se que essa seria menor que 1%. Portanto, quantidades extremamente pequenas de nitrogênio podem afetar profundamente as propriedades do óxido de silício.

É apontado por Uematsu et al. que a penetração de boro para dentro do óxido é retardada mesmo com uma quantidade pequena (~ 2 at.%) de nitrogênio no interior do óxido de silício [58]. Acredita-se que a difusão de átomos de boro é intensificada devido à difusão de SiO gerado na interface SiO₂/Si [59]. Durante a oxidação do Si, ocorre a reação interfacial SiO₂ + Si → 2SiO [55, 60]. Quando o óxido é muito fino, os átomos de Si e O se difundem pelo SiO₂ em direção à superfície, onde, ou são desorvidos da superfície como SiO, ou são integrados ao SiO₂. Quando a camada óxida é muito espessa, a maioria dos átomos de Si emitidos da interface é oxidada por O₂ enquanto difunde através do SiO₂ e absorvida à estrutura do óxido. Por essa razão, a geração de SiO na interface só é relevante ao crescimento do óxido de Si nos estágios iniciais do crescimento ou quando a temperatura de tratamento é elevada (> 1000 °C). Uematsu e demais autores sugerem que a incorporação de nitrogênio reduz o coeficiente de difusão do SiO no SiO₂. Acredita-se que o SiO não se difunda como uma molécula intersticial, mas por meio da reconstrução de ligações Si-O. A presença de nitrogênio triplamente ligado com Si enrijeceria a estrutura do SiO₂, dificultando essa reconstrução. A difusão de SiO é significativamente reduzida por uma pequena quantidade de nitrogênio, pois o N teria influência sobre uma área grande na estrutura do óxido.

Essa hipótese é utilizada por Uematsu et al. para simular o crescimento saturante de filmes de SiO_xN_y em N₂O. Enquanto o gás NO é relativamente estável, o N₂O se decompõe a temperaturas elevadas rapidamente em N₂, O₂ e NO, sendo o NO formado o agente nitretante. A principal diferença entre a oxinitretação em NO e em N₂O é que no caso do N₂O ocorre uma maior remoção do nitrogênio simultaneamente à incorporação. Isso resulta em um crescimento com comportamento menos saturante e filmes com espessuras maiores do que filmes oxinitretados em NO. Porém, ainda que a taxa crescimento de filmes em N₂O seja mais alta que em NO, é ainda bem mais baixa do que em O₂ [24]. O retardo durante a oxinitretação da difusão do SiO devido ao nitrogênio, resultaria no aumento da concentração de SiO na interface, diminuindo a taxa com que ocorre a reação interfacial e inibindo o crescimento do filme.

Raider também enfatiza a importância da formação de SiO na taxa de crescimento de filmes finos de SiO₂. Raider acredita que o nitrogênio reaja com o SiO ou diretamente com os sítios de reação na interface onde o SiO é gerado, dando origem a uma barreira contra a oxidação adicional do substrato, mesmo em baixa concentração [55].

3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE GeO_2 E GeO_xN_y

3.1 Limpeza do substrato

Neste trabalho foram utilizados *wafers* de Ge (100) tipo-p, dopados com Ga, fabricados pela empresa Umicore. Os *wafers* foram recobertos com uma película de fotorresiste para evitar danos à superfície dos mesmos. Para remover o fotorresiste, os substratos foram submetidos a um banho de acetona em uma cuba ultrassônica durante 10 min.

Para a remoção do óxido nativo, realizou-se uma limpeza cíclica do substrato, baseada no trabalho de Okumura et al. [61]. Nesta limpeza, o substrato é primeiramente mergulhado em uma solução de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}(37\%)$ (4:1) por 30 s. Em seguida, é mergulhado em H_2O_2 (30%) por outros 30 s. Este procedimento é realizado duas vezes e, por fim, é feito um último mergulho na solução de HCl para retirar o óxido remanescente. O processo de limpeza está esquematizado na figura 3.1. O GeO_2 é de fácil remoção, sendo solúvel até mesmo em água. No entanto, subóxidos GeO_x são mais difíceis de serem removidos. O papel da água oxigenada é fornecer oxigênio a esses subóxidos e formar GeO_2 , que é facilmente retirado pelo HCl. A limpeza cíclica garante também a redução da rugosidade da superfície, como mostrado em [61].

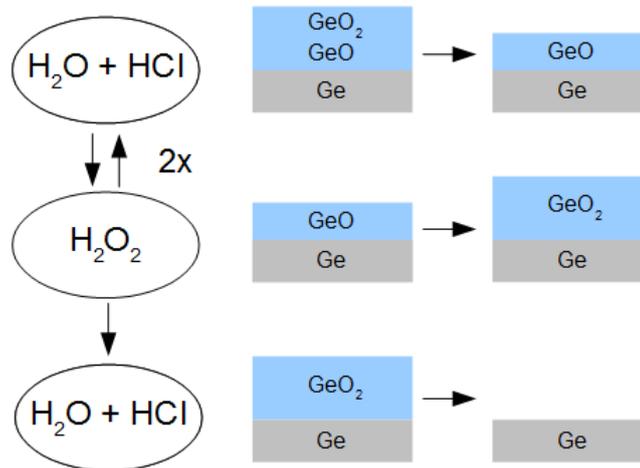


Figura 3.1 – Esquema do procedimento de limpeza do substrato de Ge para a remoção do óxido nativo.

Após, as amostras são enxaguadas em água deionizada, secadas com um jato de N_2 e imediatamente transferidas para a câmara em vácuo onde serão realizados os tratamentos ou as deposições subsequentes.

Os substratos de Si (100) tipo-n (Silicon Quest Int'l), dopados com Sb, foram submetidos a uma limpeza de quatro etapas. Na primeira etapa, substâncias orgânicas são removidas utilizando uma solução 4:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4(95\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$. Na segunda etapa, é realizada uma limpeza RCA SC-1 com uma solução 4:1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}(25\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$ para a remoção de alguns metais pesados (como o cobre) e outros contaminantes orgânicos. A terceira etapa consiste de uma limpeza RCA SC-2, na qual uma solução 4:1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}(37\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$ é utilizada para remover metais alcalinos e de transição. Cada uma destas três etapas possui duração de 10 min, durante os quais se mantém as soluções a uma temperatura em torno de 80 °C. Na última etapa, os substratos são mergulhados em uma solução 9:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}(40\%)$ durante 1 min, à temperatura ambiente, para remover o óxido nativo.

3.2 Crescimento térmico

Filmes de GeO_2 e GeO_xN_y foram crescidos termicamente em um forno resistivo de atmosfera estática pertencente ao Laboratório de Traçagem Isotópica da UFRGS, que está ilustrado na figura 3.2. Os substratos de Ge, após serem limpos, são imediatamente posicionados no interior de um tubo de quartzo, sobre um porta-amostras também de quartzo. Em seguida, utiliza-se uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular para realizar o bombeamento do ar presente no interior do tubo, até uma pressão da ordem de 10^{-6} mbar. A pressão de base utilizada no presente trabalho variou de $1,2 \times 10^{-7}$ mbar até $6,0 \times 10^{-6}$ mbar. Depois que a pressão de base desejada é atingida, isola-se o tubo de quartzo do sistema de bombeamento usando uma válvula gaveta. O tubo é então pressurizado com o gás de interesse. Após a pressurização do tubo, aquece-se o forno até a temperatura desejada. Apenas depois do forno atingir a temperatura de tratamento, ele é deslocado sobre trilhos de modo que as amostras sejam posicionadas na região de aquecimento.

O aquecimento do sistema gás-amostras é realizado por resistores elétricos existentes no forno, através de efeito Joule. Foi necessária uma calibração prévia para determinar a relação entre a temperatura da amostra e a definida no controlador de temperatura. Para isso, um termopar foi inserido no interior do tubo, e os valores de temperatura medidos foram comparados com os definidos no controlador. Também foi obtido o perfil da temperatura ao longo do eixo do tubo, posicionando o termopar em pontos diferentes, para determinar a região em que a variação de temperatura de um ponto a outro é pequena. É nessa região onde as amostras são posicionadas, com o intuito de manter o aquecimento o mais homogêneo possível.

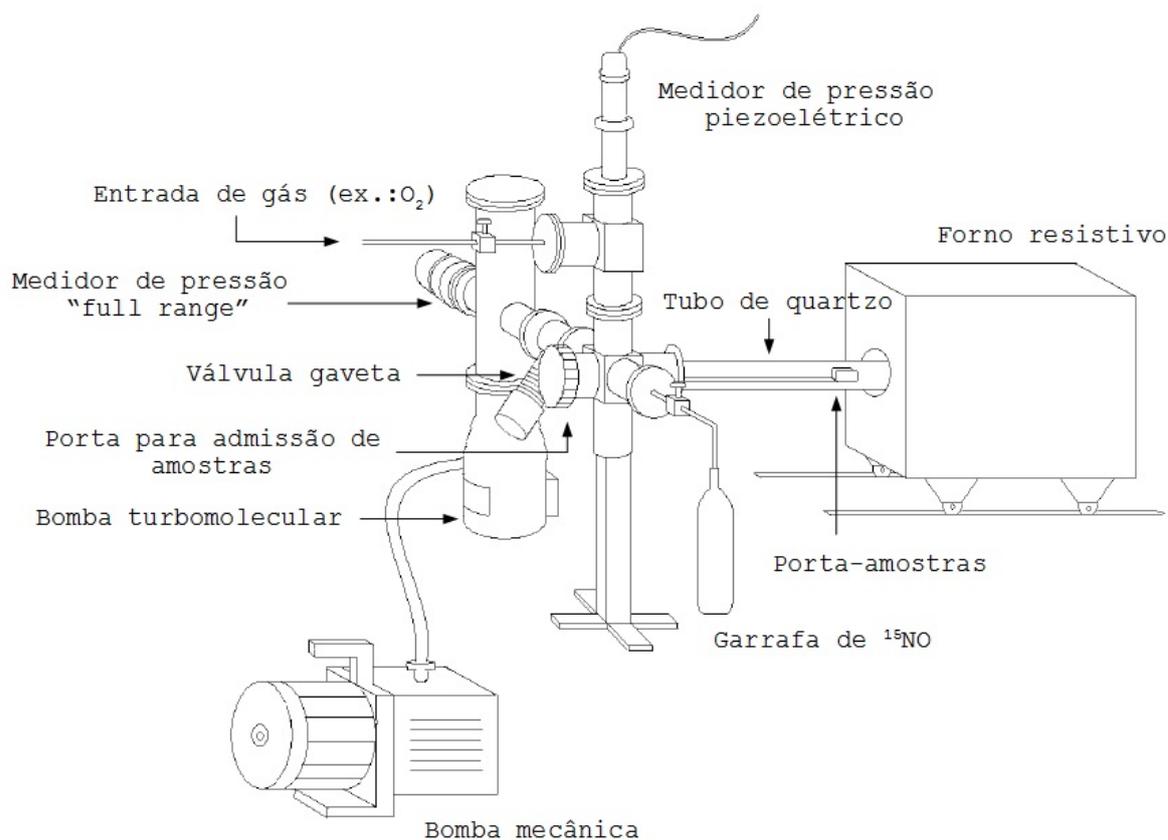


Figura 3.2 – Ilustração do forno resistivo de atmosfera estática.

No decorrer deste trabalho foram utilizados os seguintes gases: ¹⁶O₂ (oxigênio natural com 99,8% do isótopo ¹⁶O), ¹⁸O₂ (oxigênio enriquecido a 97% no isótopo ¹⁸O), ¹⁴N¹⁶O (óxido nítrico natural com 99,8% de ¹⁶O e 99,6% de ¹⁴N) e ¹⁵N¹⁶O (óxido nítrico com concentração natural de ¹⁶O e enriquecido a 98% no isótopo ¹⁵N)². Após serem utilizados, os gases ¹⁶O₂ e ¹⁴N¹⁶O foram bombeados para fora do forno por um sistema de exaustão. Os gases enriquecidos isotopicamente, por sua vez, foram recuperados para futura reutilização, bombeando-os de volta aos seus recipientes de origem. No caso do ¹⁵N¹⁶O, a recuperação é feita imergindo a garrafa ¹⁵N¹⁶O em nitrogênio líquido. Para recuperar o ¹⁸O₂, um reservatório de zeólitas que está conectado à garrafa de ¹⁸O₂ é imerso no nitrogênio líquido. O papel das zeólitas é aumentar a área superficial para a adsorção do oxigênio, aumentando a rapidez da recuperação.

A altas temperaturas, o gás NO pode se decompor em diversas espécies químicas (N₂, O₂, NO₂, N₂O, O, N) [62, 63]. Isso pode acarretar em mudanças na composição do gás durante tratamentos térmicos, inviabilizando a reutilização do gás ¹⁵NO recuperado. No entanto, como as temperaturas utilizadas neste trabalho são relativamente baixas (≤ 600 °C), não são espera-

² Por simplicidade, neste trabalho, quando o isótopo em questão é o mais abundante naturalmente, o seu número de massa é suprimido. Por exemplo, ¹⁴N¹⁶O e ¹⁵N¹⁶O passam a ser escritos como NO e ¹⁵NO, respectivamente.

das alterações perceptíveis na composição do gás. Utilizando as constantes de taxa de reação obtidas por Kaufman e Kelso [62] para o gás NO aquecido a 850 °C, calculou-se que apenas 1,7% do gás é decomposto a uma pressão de 200 mbar durante 1 h. A temperaturas ≤ 600 °C, essa porcentagem seria ainda menor, já que a taxa de decomposição diminui com a temperatura.

Para avaliar a dessorção de GeO durante os processos de oxidação/oxinitreção térmica de algumas amostras, lâminas de Si, com óxido nativo ainda presente, foram colocadas imediatamente acima dos substratos de Ge, conforme esquematizado na figura 3.3. Parte do GeO dessorvido dos filmes de GeO₂ e GeO_xN_y é adsorvido na superfície do silício.

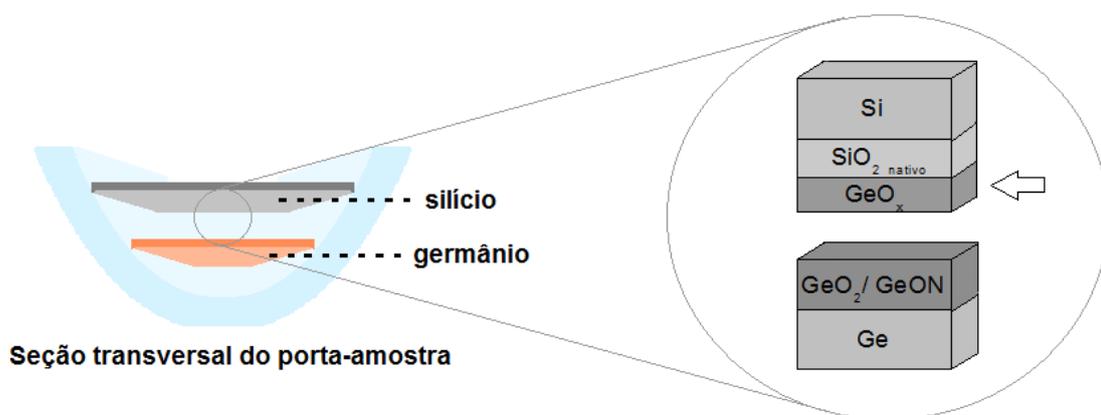


Figura 3.3 – Configuração utilizada para avaliar a dessorção de GeO.

Após cada tratamento térmico, as amostras são armazenadas em um dessecador para minimizar a exposição das mesmas à umidade. Elas são retiradas desse dessecador apenas para a realização das análises de caracterização, descritas no capítulo 4. Ao término dessas análises, as amostras retornam ao recipiente.

3.3 Deposição por *magnetron sputtering*

Filmes de GeO₂ foram depositados sobre substratos de Si e de Ge utilizando a técnica de *magnetron sputtering* reativo, na qual um alvo do material que se deseja depositar é bombardeado por íons de argônio, acelerados por uma diferença de potencial entre o alvo e a câmara de deposição (figura 3.4). A colisão dos íons com o alvo faz com que material seja arrancado deste e depositado por toda a câmara. Um substrato é colocado nas proximidades, de modo que parte do material ejetado se deposite aos poucos sobre ele, levando à formação do filme. Um campo magnético externo é utilizado para confinar o plasma nas proximidades do alvo, aumentando a eficiência da deposição e reduzindo danos provocados pelo plasma ao filme em formação.

Nas deposições realizadas neste trabalho, um alvo de Ge foi utilizado. Para realizar a oxidação do filme durante a deposição, gás $^{16}\text{O}_2$ foi introduzido à câmara. Por esse motivo, o *sputtering* é dito reativo. As deposições foram realizadas em um sistema Orion-8 UHV da empresa AJA, pertencente ao Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS. Os parâmetros de deposição que foram utilizados são apresentados na tabela 3.1. Pela técnica de reflectometria de raios X, descrita na seção 4.2, determinou-se que a espessura do GeO_2 depositado é aproximadamente 18 nm.

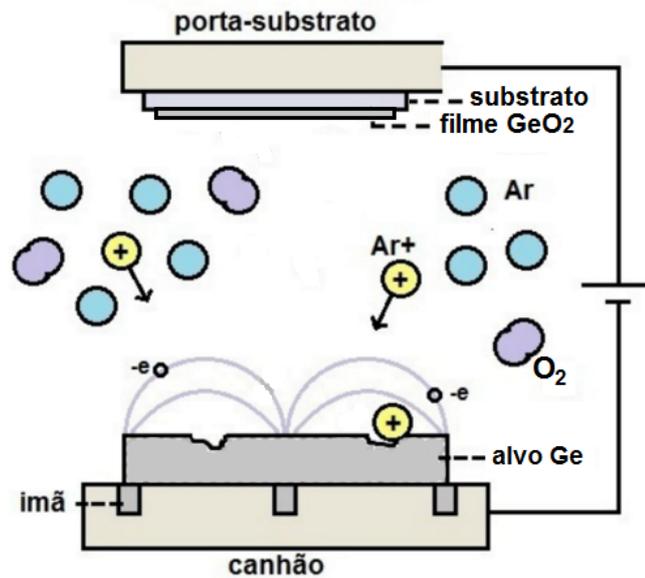


Figura 3.4 – Representação esquemática da deposição de filmes de GeO_2 por *magnetron sputtering* reativo.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição.

Alvo	Ge
Substrato	Si(100) ou Ge(100)
Temperatura	Ambiente
Potência fonte DC pulsada	55W
Pressão	6 mTorr
Fluxo de Ar	20 sccm
Fluxo de $^{16}\text{O}_2$	4,5 sccm
Tempo	2 min 42s

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Análises por Feixes de Íons

4.1.1 Aceleradores

Foram utilizados dois aceleradores de íons na realização deste trabalho: um acelerador *single-ended* de 500 kV e um Tandetron de 3 MV, pertencentes ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Os componentes básicos de um acelerador de íons estão esquematizados na figura 4.1. Utilizou-se uma fonte de íons na qual íons de hidrogênio e hélio são criados em uma fonte de plasma alimentada pelo vapor dos átomos que se deseja ionizar. Após serem criados, esses íons são acelerados por um potencial elétrico de extração em direção a um analisador de massa magnético. O campo magnético faz com que cada íon descreva uma curva, cujo raio depende da sua razão carga-massa. Uma abertura restrita permite que somente íons com uma determinada razão carga-massa passem para a coluna de aceleração. Portanto, modificando o campo magnético aplicado, pode-se selecionar os íons desejados. Os íons selecionados são, então, acelerados por um potencial adicional e, finalmente, atingem a amostra. Para alterar o foco e o tamanho do feixe, utiliza-se um sistema de quadrupolos magnéticos e fendas.

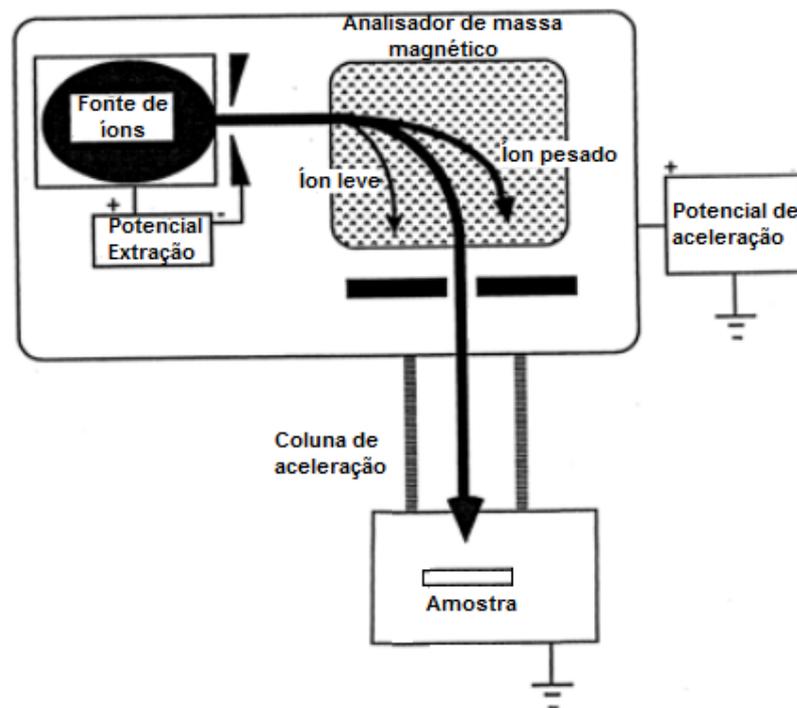


Figura 4.1 – Esquema do funcionamento de um acelerador de íons. Adaptado de [64].

O acelerador Tandetron faz uso de um artifício adicional para produzir feixes com energias maiores. Uma fonte de íons produz íons negativos que, após passarem pelo analisador de massa, são acelerados em direção a um terminal positivo localizado na metade do tubo de aceleração, que está representado na figura 4.2. Neste terminal, os íons passam por um *stripper*, dentro do qual há um gás tênue. Ao passar pelo *stripper* a uma alta velocidade, os elétrons dos íons negativos são transferidos aos átomos do gás com os quais colidem e se tornam positivos. Já que o terminal também é positivo, esses íons são repelidos por ele e novamente acelerados em direção à amostra. Como os íons ficam com cargas variadas após passarem pelo *stripper*, um campo magnético ao fim do tubo de aceleração seleciona os íons com a carga desejada.

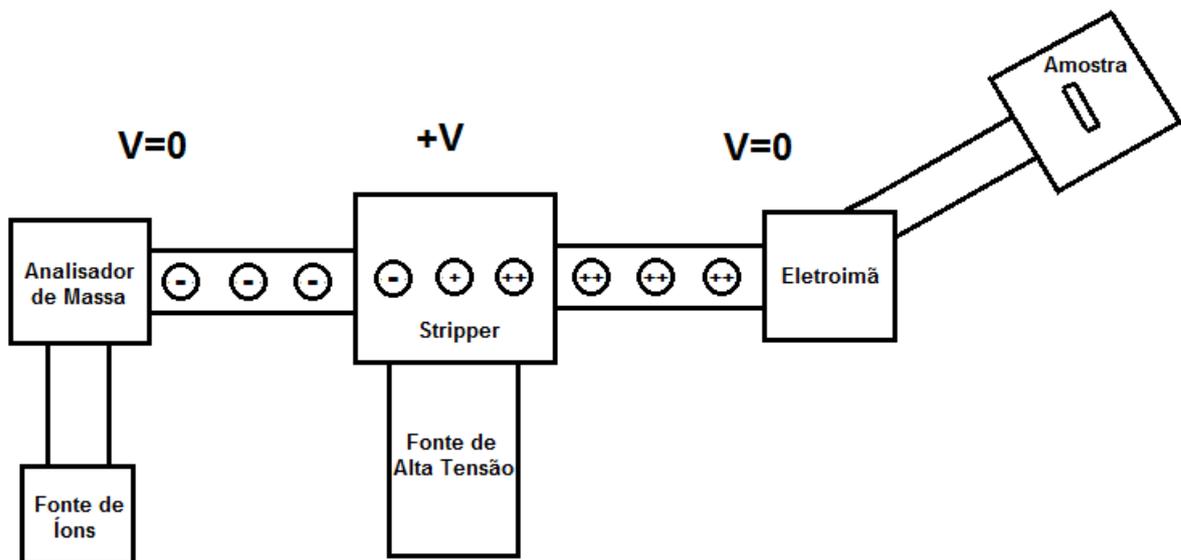


Figura 4.2 – Representação esquemática do acelerador Tandetron.

A energia final do feixe é igual a

$$E = (n_i + n_f)V, \quad (4.1)$$

em que V é a tensão aplicada ao terminal central, n_i a carga do íon antes de passar pelo *stripper*, e n_f a carga final do íon. Em um acelerador comum, com apenas dois terminais, essa energia é de apenas $E = nV$, sendo n a carga do íon após ser extraído e V , a tensão entre os terminais da coluna de aceleração. Por essa razão, o acelerador Tandetron permite a obtenção de energias muito maiores, aplicando a mesma tensão.

4.1.2 Detectores

Para a detecção de íons, como prótons (H^+) e partículas α (He^{2+}), utilizaram-se detectores de barreira de superfície de Si. Esses detectores fazem uso de uma barreira Schottky criada entre o Si e uma camada metalizada, a qual é aplicada uma tensão reversa. Quando um íon penetra a zona de depleção criada no semiconductor, ele cede energia a elétrons na banda de valência, promovendo-os à banda de condução, e dando origem a pares elétron-lacuna. Conforme esses pares são gerados, são varridos da zona de depleção pelo campo elétrico nesta região, produzindo um pulso de corrente. Como a intensidade do pulso é proporcional à quantidade de pares elétron-lacuna criados, que, por sua vez, é proporcional à energia do íon incidente, uma relação entre corrente e energia do íon detectado pode ser estabelecida.

A detecção de radiação γ foi realizada através do uso de um cintilador de $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO). Um cintilador é um material cristalino que transforma a energia recebida de um fóton de alta energia (como radiação γ) em vários fótons de baixa energia (com comprimento de onda na faixa da luz visível). O número de fótons de baixa energia produzidos é proporcional à energia da radiação incidente. Como o BGO é transparente para esses fótons, a reabsorção é muito pequena. Os fótons emitidos atingem o fotocátodo de uma fotomultiplicadora, da qual elétrons são arrancados devido ao efeito fotoelétrico. Tais elétrons são acelerados por um potencial elétrico em direção a um dínodo. Quando um elétron colide com o dínodo, transfere sua energia cinética para um grande número de elétrons do dínodo, resultando na emissão de elétrons adicionais. Esses elétrons, por sua vez, são acelerados para um segundo dínodo, e assim por diante. Um grande conjunto de dínodos resulta em um efeito cascata que produz ao fim do processo um sinal elétrico mensurável, proporcional à energia da radiação γ incidente.

Deve-se atentar a diversos fenômenos que fazem com que o espectro da radiação γ emitida não seja igual ao espectro detectado. Parte da radiação pode sofrer espalhamento Compton no interior do cintilador, perdendo energia antes de ser absorvida, o que resulta em um fundo contínuo no espectro. A radiação pode também interagir com o núcleo dos átomos do cintilador, dando origem a pares elétron-pósitron. O pósitron logo se combina com um elétron em um processo de aniquilação, liberando dois fótons com energia de 0,511 MeV. Se ambos os fótons forem absorvidos pelo cintilador, o sinal produzido corresponderá à energia total da radiação γ incidida sobre o detector. Porém, há a probabilidade de um ou ambos os fótons escaparem do cintilador sem serem absorvidos, dando origem a dois picos chamados de escape, com energia

0,511 MeV e 1,022 MeV mais baixa que a energia total. Dentre outros fenômenos que podem ser pertinentes estão o espalhamento Compton que parte da radiação sofre ao interagir com materiais na vizinhança do cintilador, a emissão de raios X característicos devido a interações com o cristal e vizinhança, e a emissão de radiação devido à desaceleração de partículas β geradas (radiação *bremsstrahlung*).

4.1.3 Retroespalhamento Rutherford

A espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica de caracterização de materiais que permite determinar composição, estequiometria e distribuição em profundidade de espécies atômicas. Para tanto, é realizada a análise de um feixe de íons retroespalhados pelo material de interesse. A energia do feixe incidente varia de algumas centenas de keV (para prótons) até vários MeV (para partículas α e íons mais pesados). Para essas energias, a interação entre os íons incidentes e os átomos do alvo pode ser vista como uma colisão clássica entre dois corpos e descrita através de potenciais Coulombianos. Alguns conceitos físicos básicos para a compreensão do processo de espalhamento e da interação dos íons com a matéria serão descritos a seguir.

4.1.3.1 Fator cinemático

A figura 4.3 representa a colisão elástica entre um íon de massa M_1 , com energia inicial $E_0 = M_1 v_0^2/2$, e um átomo do alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, segundo um referencial fixo no laboratório. Após a colisão, o íon terá uma energia $E_1 = M_1 v_1^2/2$ e o átomo do alvo adquirirá uma energia $E_2 = M_2 v_2^2/2$. Aplicando os princípios de conservação de energia e de momentum, pode-se mostrar que, para $M_1 \leq M_2$,

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1}, \quad (4.2)$$

em que θ representa o ângulo de espalhamento do íon [65].

O fator cinemático K é definido como

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}, \quad (4.3)$$

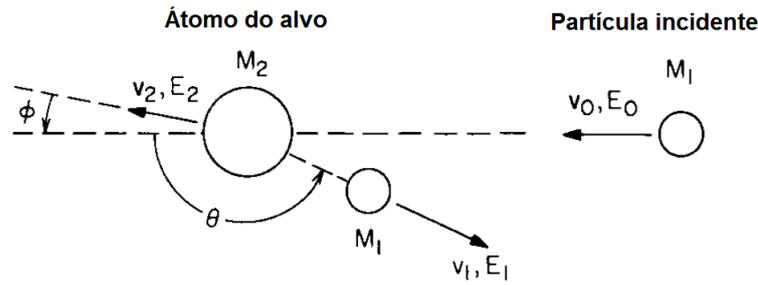


Figura 4.3 – Representação da colisão entre uma partícula de massa M_1 , com velocidade inicial v_0 , e um átomo do alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, no referencial fixo no laboratório. As velocidades da partícula incidente e do átomo do alvo após a colisão são, respectivamente, v_1 e v_2 . Adaptada de [65].

de modo que

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2. \quad (4.4)$$

Como a massa M_1 e a energia E_0 do íon incidente são conhecidas e o detector é posicionado a um ângulo θ escolhido, medindo a energia E_1 dos íons após a colisão pode-se determinar a massa M_2 e, conseqüentemente, a composição do alvo. Se o alvo for composto por dois tipos de átomos diferentes, para que a diferença ΔM_2 entre as suas massas seja mensurável, é necessário que ela provoque uma variação de ΔE_1 suficientemente grande. Uma variação ΔM_2 produz a maior mudança em K quando $\theta = 180^\circ$. Como posicionar o detector exatamente a 180° não é possível, já que este obstruiria a passagem do feixe, é comum posicioná-lo a um ângulo próximo a 170° para obter uma boa resolução em massa. Para ângulos de espalhamento próximos a 180° e $M_2 \gg M_1$, tem-se que

$$\Delta E_1 = E_0(4 - \delta^2) \frac{M_1}{M_2^2} \Delta M_2, \quad (4.5)$$

em que $\delta = \pi - \theta$.

O aumento da resolução também é obtido aumentando a energia do feixe E_0 ou utilizando um feixe de íons com maior massa M_1 . No entanto, é importante apontar que íons com massa M_1 maior que a massa M_2 do átomo do alvo não podem ser retroespalhados. É preciso também levar em consideração que a resolução em massa é intrinsecamente melhor na análise de átomos leves do que na de átomos pesados, pois decai com M_2^2 .

4.1.3.2 Seção de choque de espalhamento

A probabilidade de um íon retroespalhado ser detectado está relacionada com a seção de choque de espalhamento diferencial $d\sigma/d\Omega$. Tomando Q como o número total de partículas do feixe que atingiram o alvo e dQ como o número de partículas retroespalhadas detectadas em um ângulo sólido diferencial $d\Omega$ por um detector posicionado a um ângulo θ em relação ao eixo de incidência (figura 4.4), $d\sigma/d\Omega$ é definido por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \left(\frac{1}{Nt} \right) \left[\frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\Omega} \right], \quad (4.6)$$

em que N é a densidade volumétrica de átomos do alvo e t é a sua espessura. O produto Nt , portanto, representa o número de átomos por unidade de área no alvo.

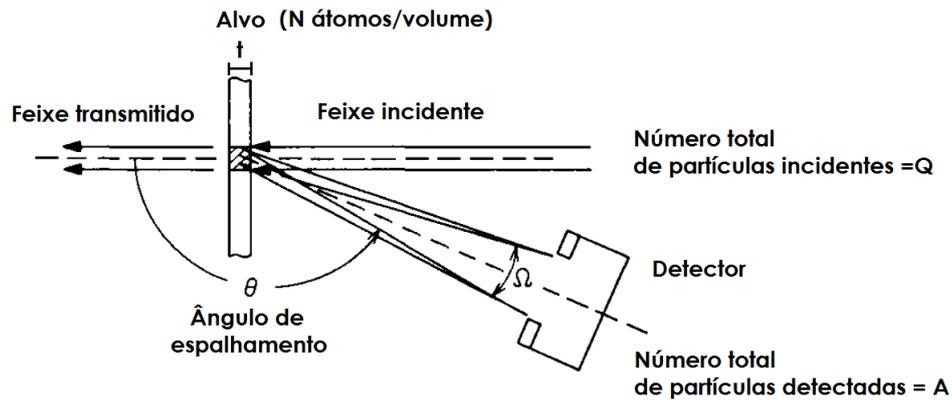


Figura 4.4 – Representação de um experimento de espalhamento de íons, no qual um feixe de íons é incidido em uma amostra de espessura t e densidade atômica N . Os íons retroespalhados com um ângulo θ são detectados por um detector em um ângulo sólido Ω . Adaptada de [65].

A seção de choque diferencial média é dada por

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (4.7)$$

sendo Ω o ângulo sólido do detector. Tem-se então que

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{NtQ\Omega} \int_{\Omega} \frac{dQ}{d\Omega} d\Omega. \quad (4.8)$$

Portanto, o número total de íons detectados A é

$$A = \int_{\Omega} \frac{dQ}{d\Omega} d\Omega = NtQ\Omega \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle, \quad (4.9)$$

assumindo que a eficiência do detector é de 100%. Um sistema de detecção real tem uma eficiência $\xi < 100\%$, de forma que o número de íons de detectados será $A' = \xi A$.

Para calcular $d\sigma/d\Omega$ é necessário adotar um modelo que descreva as forças que atuam no sistema durante a colisão dos íons do feixe com os átomos do material. Na faixa de energias utilizadas no RBS, a interação entre um íon de número atômico Z_1 e um átomo do alvo de número atômico Z_2 é bem descrita como uma colisão elástica entre os seus núcleos, devido à repulsão Coulombiana entre eles. A energia potencial do sistema pode ser escrita como

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad (4.10)$$

em que r é a distância entre o íon e o alvo, e é a carga elétrica elementar e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Assumindo um potencial Coulombiano, obtém-se a seção de choque diferencial de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4\theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \text{sen}^2\theta} + \cos\theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \text{sen}^2\theta}}, \quad (4.11)$$

em que E é a energia do íon incidente imediatamente antes do espalhamento. Se $M_1 \ll M_2$ a expressão acima pode ser expandida em série de potências como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left[\text{sen}^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.12)$$

Pode-se então supor que

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E \text{sen}^2(\theta/2)} \right)^2, \quad (4.13)$$

quando $M_1 \ll M_2$. A seção de choque diferencial é proporcional a Z_1^2 e Z_2^2 , o que mostra que átomos pesados são mais eficientes em espalhar os íons de um dado feixe e íons pesados

têm maior probabilidade de serem espalhados. Também pode-se perceber que $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto E^{-2}$, de forma que a quantidade de íons espalhados aumenta rapidamente com a redução da energia. A dependência angular da seção de choque evidencia que um íon tem menor probabilidade de ser retroespalhado a um ângulo de 180° em relação ao eixo de incidência do que a ângulos menores.

4.1.3.3 Poder de freamento

Apenas uma pequena parte dos íons que compõem o feixe incidente são retroespalhados ao atingirem a superfície do alvo. A probabilidade destes sofrerem uma colisão elástica com um núcleo de um átomo do alvo é bastante baixa. A maioria penetra o alvo, perdendo energia no processo. Considera-se que um íon após atravessar uma certa profundidade Δx do material, terá perdido uma energia ΔE . A perda de energia por unidade de comprimento é dada pelo poder de freamento (*stopping power*), que é definido como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E). \quad (4.14)$$

A perda de energia ocorre devido a dois processos dominantes. Um deles é o freamento nuclear dos íons devido a colisões elásticas com núcleos do alvo com pequenos ângulos de espalhamento. Como o ângulo de espalhamento é pequeno, o íon permanece no interior do alvo, sendo suscetível a sofrer outros espalhamentos. Outro processo é o freamento eletrônico, que resulta da resistência que o íon encontra ao passar pelas nuvens eletrônicas ao redor dos núcleos. Como a interação do íon com as nuvens eletrônicas pode resultar na excitação ou ionização de elétrons, ela pode ser vista em termos de colisões inelásticas. Cálculos da perda de energia nesse processo são bastantes complexos, já que envolvem os possíveis estados energéticos de cada elétron e a população média de cada estado.

Se a energia do íon incidente for bastante alta, esse íon perde pouca energia ao atravessar as nuvens eletrônicas do material. Conforme a energia do feixe diminui, o poder de freamento eletrônico, inicialmente, aumenta (figura 4.5). Porém, com a redução da energia, os elétrons mais fortemente ligados contribuem cada vez menos para o processo de perda de energia. O poder de freamento eletrônico cresce mais lentamente e eventualmente passa a decrescer. Além disso, aumenta a probabilidade do íon ser neutralizado e ter sua carga efetiva reduzida. Na faixa de energias utilizadas no RBS, o freamento eletrônico é o processo dominante. Para energias muito baixas, o freamento nuclear se torna relevante.

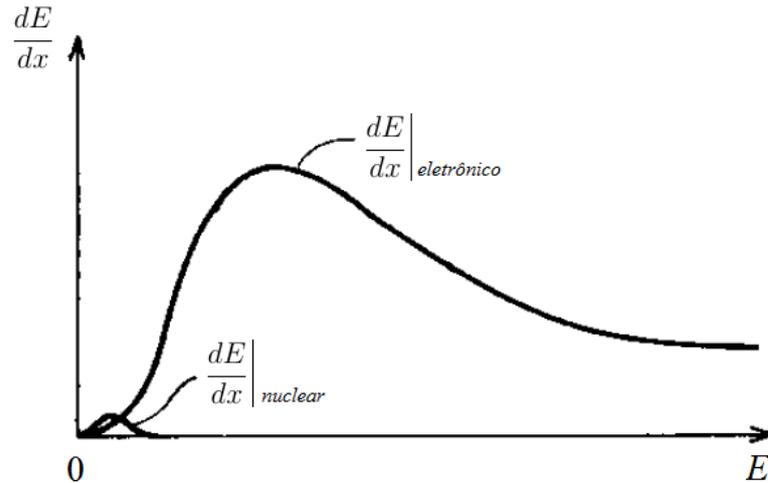


Figura 4.5 – Poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia E do íon incidente. Adaptada de [65].

Um íon de energia inicial E_0 , após ser retroespalhado a uma profundidade x com um ângulo θ , possuirá uma energia final E_1 que pode ser aproximada por

$$E_1(x) = K \left[E_0 - x \left(\frac{dE}{dx} \right) \Big|_{E_0} \right] - \frac{x}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right) \Big|_{E_1}, \quad (4.15)$$

assumindo que o eixo de incidência é normal à superfície do alvo, conforme a figura 4.6. A expressão entre colchetes corresponde à energia do íon no instante anterior ao espalhamento, levando em consideração a energia perdida para atravessar uma espessura x de material. O último termo da equação, por sua vez, corresponde à energia perdida pelo íon durante o percurso de saída. Como o íon foi espalhado com um ângulo θ em relação ao eixo de incidência, ele percorre uma distância maior para sair do alvo, igual a $x/|\cos(180^\circ - \theta)| = x/|\cos(\theta)|$.

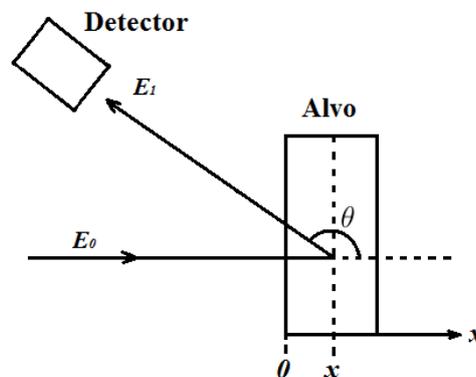


Figura 4.6 – Um íon de energia E_0 perde energia ao penetrar o alvo, até ser retroespalhado a uma profundidade x . Durante o percurso de saída, também há perda de energia. A energia final E_1 é dada pela expressão 4.15.

Uma grandeza bastante útil é a seção de choque de freamento, definida como

$$S \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (4.16)$$

em que N é a densidade atômica do alvo.³ S é uma grandeza que independe da densidade do material, o que pode ser verificado pelo exemplo representado na figura 4.7. Em (a), um íon perde uma energia δE ao atravessar um alvo com espessura δx . Se esse alvo for fatiado em diversas partes e essas partes forem espaçadas entre si, aumentando a sua espessura para $\delta x'$, o íon perderá atravessando-o a mesma quantidade de energia δE (figura 4.7 (b)). Isso ocorre porque não há matéria presente nos espaços vazios com que ele possa interagir. Se o volume adicional for distribuído microscopicamente e uniformemente pelo alvo, o efeito será o mesmo (figura 4.7 (c)). No entanto, a densidade N' do alvo será menor, já que a quantidade de matéria é a mesma e $\delta x' > \delta x$. O número de átomos por unidade de área, por sua vez, permanecerá constante,

$$N' \delta x' = N \delta x, \quad (4.18)$$

de modo que $S' = S$.

Para calcular a perda de energia que um íon sofre ao penetrar um material composto por átomos diferentes, é uma boa aproximação considerar que o íon interage com um átomo por vez e, portanto, a perda de energia é independente dos demais átomos vizinhos. Por essa razão, a perda de energia total do íon atravessando o material pode ser vista como a soma das perdas devido a cada tipo de átomo, pesadas de acordo com a sua abundância. Esta é a chamada regra de Bragg. Segundo esta regra, a seção de choque de freamento de um material composto por moléculas $A_m B_n$ é dada por

$$S^{A_m B_n} = m S^A + n S^B, \quad (4.19)$$

em que S^A é a seção de choque de freamento devido ao átomo A , e S^B , devido ao átomo B .

³ Por vezes é mais prático utilizar a seção de choque de freamento em unidades de $keV/[\mu g/cm^2]$. Para isso, basta definir a seção de choque de freamento como

$$S^* = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (4.17)$$

em que ρ é a densidade do alvo em $\mu g/cm^3$.

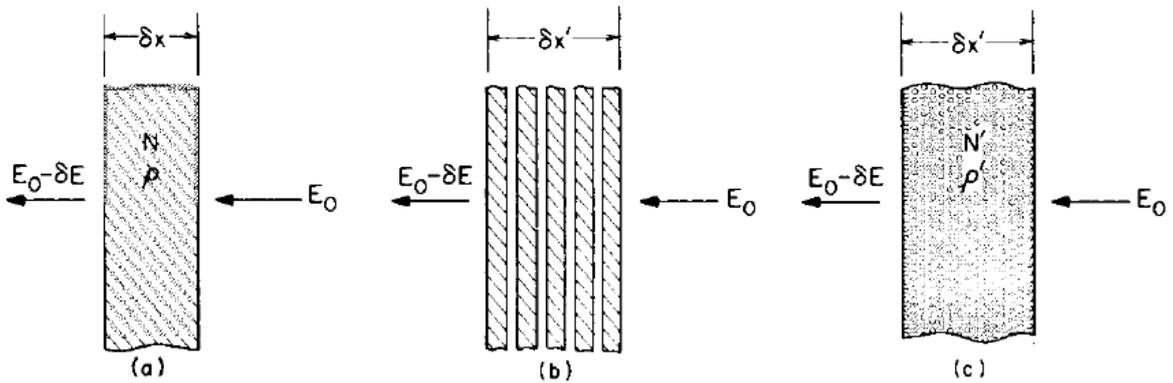


Figura 4.7 – Um feixe de íons com energia E_0 atravessa três alvos: (a) um alvo de espessura δx , densidade ρ e densidade atômica N ; (b) o alvo (a) dividido em fatias espaçadas, de forma que sua espessura seja $\delta x'$; (c) um alvo de espessura $\delta x'$, densidade ρ' e densidade atômica N' , que corresponde a (b) com o volume adicional distribuído microscopicamente. A perda de energia δE é a mesma nos três casos. Adaptada de [65].

4.1.3.4 Straggling

Conforme um feixe de íons de mesma energia inicial E_0 penetra um alvo, nem todos os íons sofrem a mesma quantidade de colisões atravessando a mesma espessura Δx . Por essa razão, alguns íons acabam perdendo mais ou menos energia que outros. Dito de outra forma, flutuações estatísticas na quantidade de interações que os íons sofrem ao atravessar a matéria resultam no alargamento da distribuição de energia do feixe (figura 4.8), fenômeno que recebe o nome de *straggling*. O fato do feixe não ser mais monoenergético acarreta na perda de resolução em profundidade. A distribuição de energia resultante é uma gaussiana, cuja variância foi estimada por Bohr como sendo

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 N Z_2 \Delta x \left(1 + \frac{1}{|\cos \theta|} \right). \quad (4.20)$$

Para o caso de um alvo composto por tipos de átomos diferentes, uma regra de adição pode ser utilizada. Se o material for formado por moléculas $A_m B_n$, sendo Z_A e Z_B os números atômicos dos átomos A e B , a variância resultante pode ser aproximada por

$$\frac{(\Omega_B^{A_m B_n})^2}{N_{A_m B_n}} = m \frac{(\Omega_B^A)^2}{N_A} + n \frac{(\Omega_B^B)^2}{N_B}, \quad (4.21)$$

em que $N_{A_m B_n}$ é a densidade atômica do material composto, N_A , a densidade de átomos A e N_B , a densidade de átomos B .

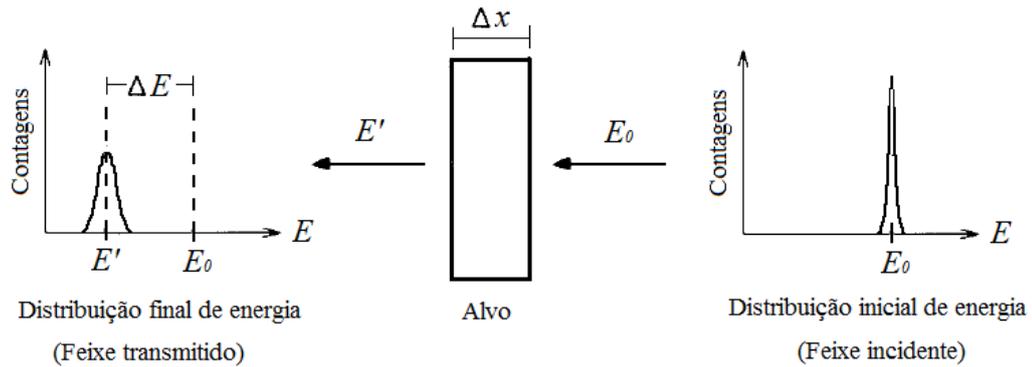


Figura 4.8 – Alargamento (*straggling*) da distribuição de energia do feixe transmitido através do alvo.

4.1.3.5 Interpretação dos espectros de RBS

A figura 4.9 resume os principais componentes eletrônicos utilizados para processar o sinal detectado. O íon retroespalhado, ao atingir o detector, produz um sinal elétrico. Esse sinal passa por um pré-amplificador e um amplificador, que o transformam em um pulso de tamanho adequado para o processamento subsequente. Ele passa então por um analisador multicanal que transforma o sinal analítico em um sinal digital. O analisador multicanal subdivide as amplitudes dos sinais recebidos em incrementos chamados canais. Cada pulso elétrico é designado a um determinado canal de acordo com a sua intensidade. Todo pulso que se enquadrar em um certo canal é registrado como uma contagem naquele canal. Como a intensidade do pulso está relacionada com a energia do íon retroespalhado, existe uma correspondência entre canal e energia.

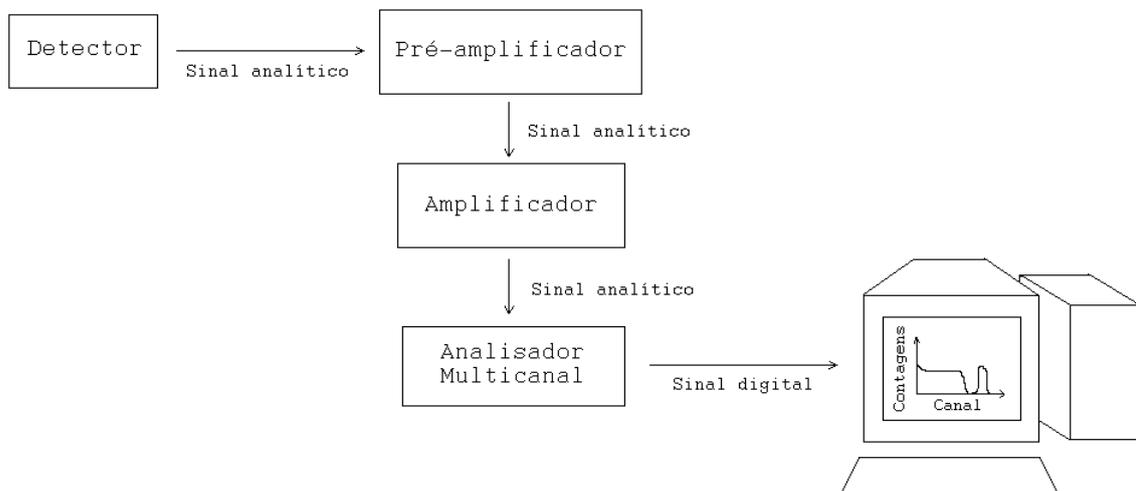


Figura 4.9 – Componentes do sistema de processamento do sinal detectado.

Na figura 4.10 (A) são mostrados três espectros RBS de uma amostra composta por um filme de ouro sobre um substrato de silício. Cada espectro foi obtido incidindo um feixe de He^{2+} com energias E_0 diferentes e detectando os íons retroespalhados a um ângulo de 165° . Sabe-se que os íons de maior energia são aqueles retroespalhados pelos átomos de Au na superfície e que essa energia é igual a KE_0 . As linhas pontilhadas em cada espectro marcam o canal correspondente aos íons espalhados na superfície com energia KE_0 . Pode-se então determinar a correspondência entre energia e canal, através de uma reta de calibração como a mostrada em (B). Isso permite escrever o eixo das abscissas em termos da energia dos íons retroespalhados, ao invés do canal, como em (C).

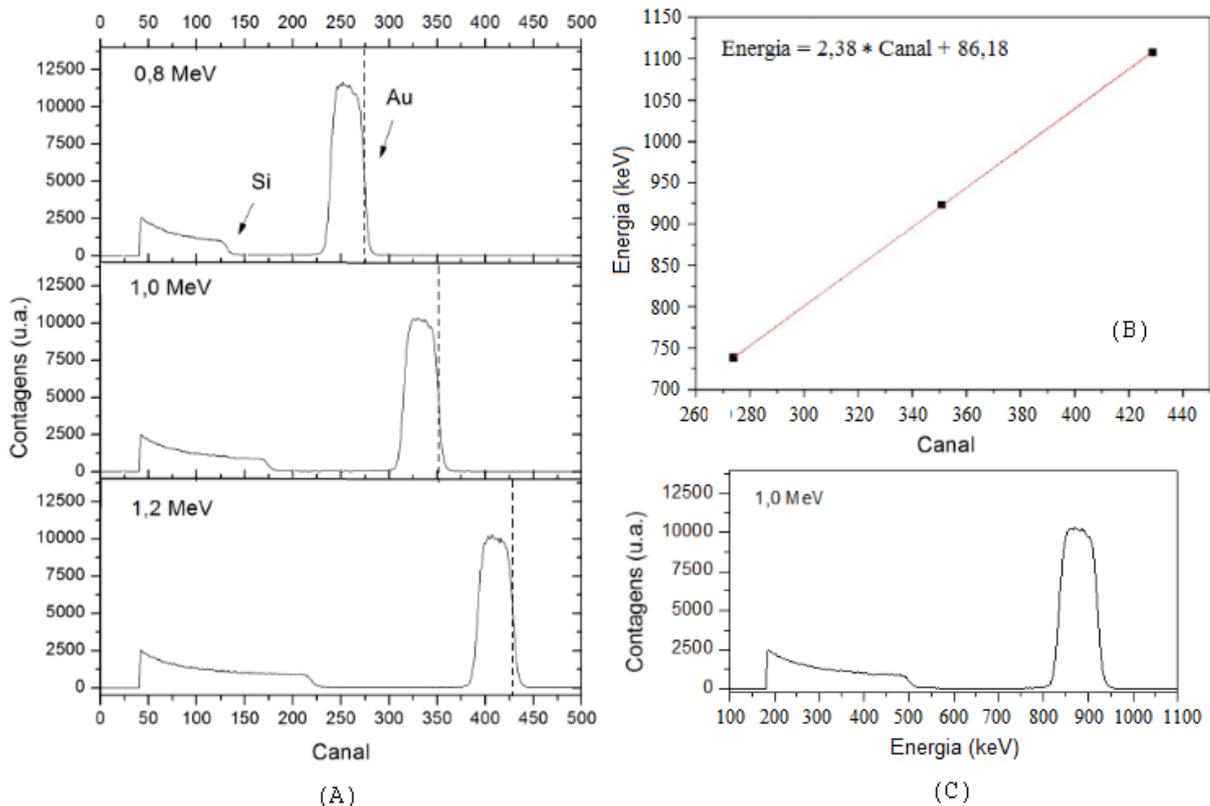


Figura 4.10 – (A) Espectros de RBS de uma amostra de Au sobre Si. Cada espectro foi obtido incidindo um feixe de He^{2+} com energias E_0 diferentes: 0,8 MeV, 1,0 MeV e 1,2 MeV. O ângulo de detecção foi 165° . As linhas pontilhadas marcam o canal correspondente aos íons retroespalhados na superfície com energia KE_0 . (B) Reta de calibração que mostra a correspondência entre canal e energia. (C) Espectro de RBS com escala em energia.

Para ser possível comparar as alturas de diferentes espectros, é necessário realizar uma normalização que as tornem independentes do tempo no qual a amostra foi submetida ao feixe. Para isso, utiliza-se uma hélice metálica, que corta o feixe periodicamente durante o processo de medição. Um detector independente detecta os íons retroespalhados pela hélice, gerando um

espectro de RBS próprio. Seleciona-se então um intervalo de canais do espectro. O número de contagens medidas nesse intervalo durante a obtenção dos espectros das amostras de interesse é a carga pela qual esses espectros serão normalizados.

Na figura 4.11(A), é esquematizado o espectro RBS de uma amostra que possui uma camada superficial constituída pelo elemento A e uma camada mais profunda composta pelo elemento B. Essas camadas se encontram sobre um substrato do elemento S. O elemento A possui menor massa que B, de modo que $K_A < K_B$.

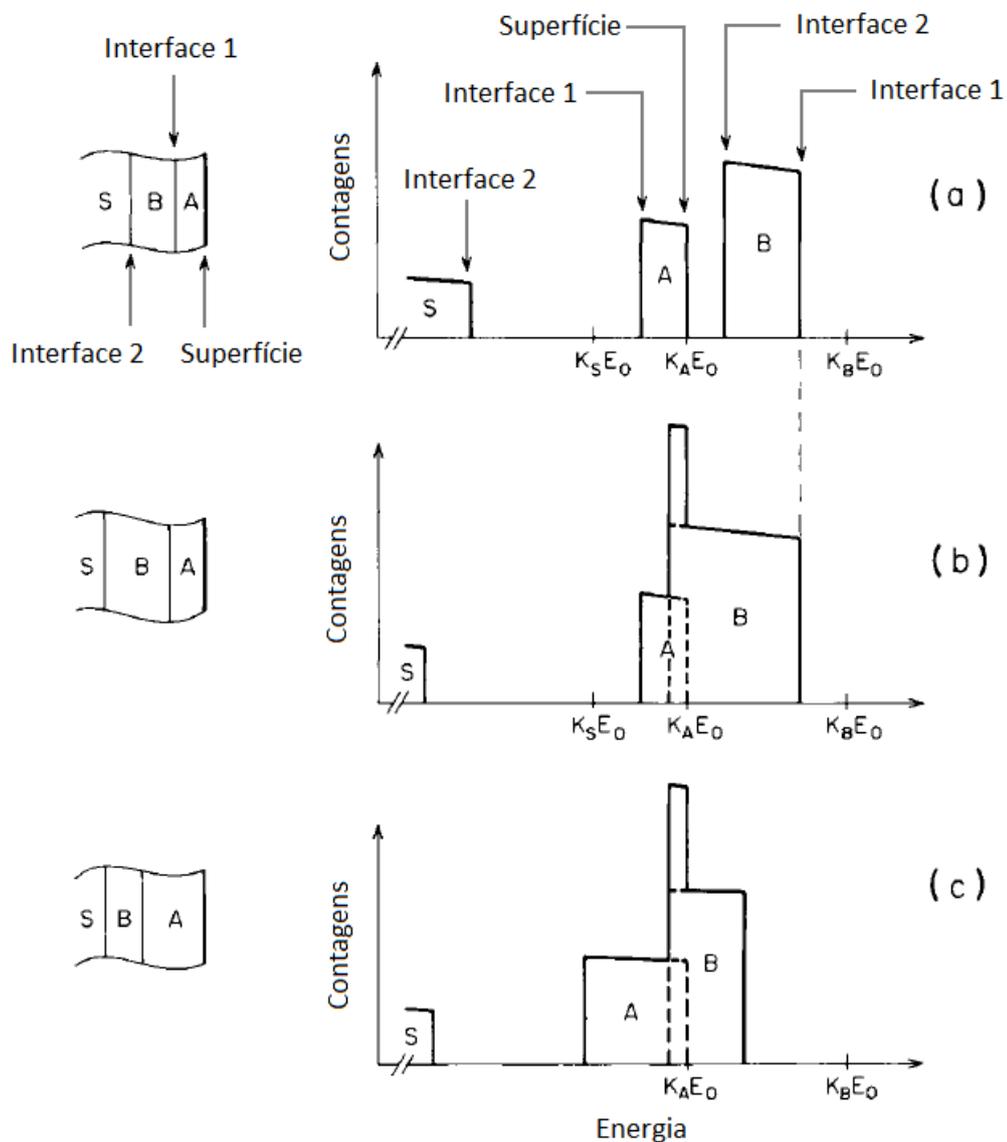


Figura 4.11 – (a) Representação esquemática de espectros RBS de um filme cuja primeira camada é composta por um elemento A, e a segunda por um elemento B. O filme se encontra sobre um substrato formado pelo elemento S. S é o elemento mais leve, e B o mais pesado. Em (b) e (c) são representados os espectros caso fosse aumentada a espessura da segunda e a primeira camada, respectivamente. Adaptada de [65].

O sinal de A tem sua borda correspondente à superfície na energia $K_A E_0$, pois seu sinal é inalterado pelas camadas inferiores. No entanto, o sinal do elemento B se encontra deslocado para energias inferiores a $K_B E_0$. Isso ocorre porque o feixe perde energia ao passar pela primeira camada do filme. Da mesma forma, o sinal de S se encontra deslocado para energias menores que $K_S E_0$, já que o feixe deve atravessar as camadas compostas por A e B antes de atingir o substrato. Se a espessura da segunda camada for maior, como em (b), o sinal de B passa a se sobrepor ao de A. Em (c), é a espessura da primeira camada que é aumentada. Nesse caso, o sinal de B é deslocado para energias ainda mais baixas, de modo que ocorre novamente uma sobreposição de sinais.

A sobreposição de sinais pode ser observada no espectro da figura 4.12. O espectro é de uma amostra 300 nm de SiO_2 crescida sobre um substrato de Si, submetida a um feixe de íons He^{2+} com 1,2 MeV de energia. Pode-se observar um degrau correspondente ao Si presente no óxido. Um segundo degrau a energias mais baixas corresponde ao sinal do Si no substrato. O oxigênio presente no SiO_2 é um elemento mais leve, de forma que seu sinal aparece sobreposto ao do Si.

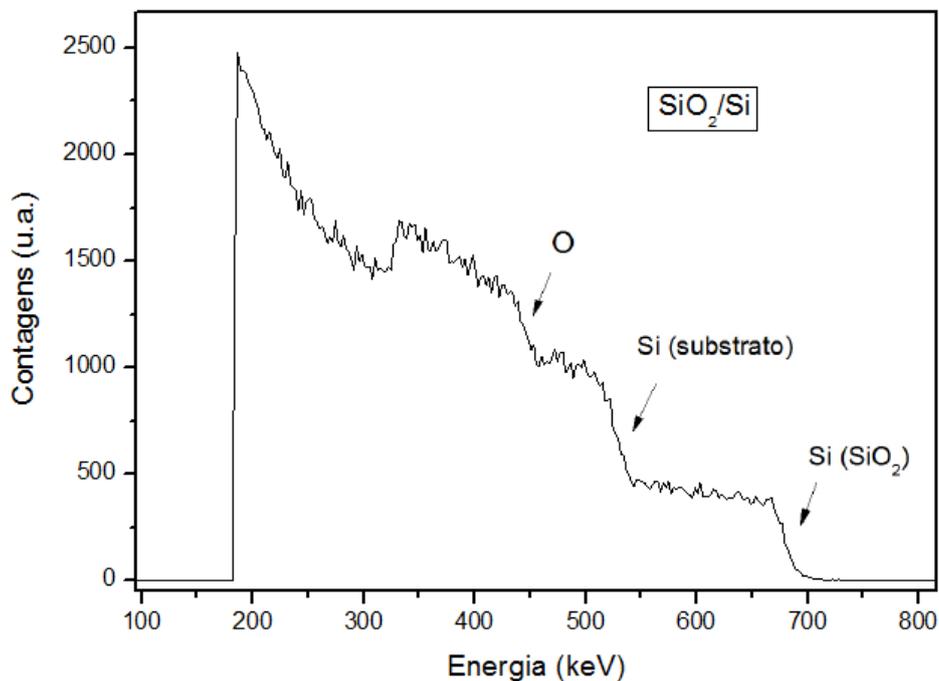


Figura 4.12 – Espectro de RBS de um filme de 300 nm de SiO_2 crescida sobre Si. Foi utilizado um feixe de He^{2+} com 1,2 MeV de energia. Os íons foram detectados a um ângulo de 165° em relação ao eixo de incidência.

No presente trabalho, medidas de RBS foram utilizadas para monitorar a dessorção de GeO durante a oxidação e nitretação do Ge. Como explicado no Capítulo 2, uma lâmina de Si com óxido nativo foi colocada nas proximidades do substrato de Ge durante os tratamentos térmicos. A quantidade de Ge adsorvido no Si foi determinada através da técnica de RBS. Para isso, foi utilizado um padrão de bismuto com densidade areal já conhecida ($d_{Bi} = 1,49 \times 10^{16}$ Bi/cm²). A densidade areal de Ge adsorvido d_{Ge} foi obtida comparando a área do sinal do Bi A_{Bi} no padrão com a área A_{Ge} do sinal de Ge nas amostra de interesse, seguindo a seguinte expressão:

$$d_{Ge} = d_{Bi} \frac{A_{Ge} C_{Bi} \sigma_{Bi}}{A_{Bi} C_{Ge} \sigma_{Ge}}, \quad (4.22)$$

em que C_{Ge} é a carga de feixe a qual foi exposta a amostra com Ge, C_{Bi} é a carga a que o padrão foi exposto, σ_{Ge} é a seção de choque para o Ge e σ_{Bi} é a seção de choque para o Bi. Utilizou-se um feixe de He²⁺ com energia de 2,0 MeV ou 3,0 MeV e um ângulo de detecção de 165°. Análises de RBS também foram usadas para determinar a quantidade de oxigênio em algumas amostras, a partir da simulação dos espectros no programa SIMNRA [66].

4.1.4 Reações nucleares

A espectrometria de Rutherford é bastante útil para determinar a composição de filmes formados por elementos pesados sobre substratos de elementos mais leves. Porém, a técnica torna-se menos eficiente quando elementos leves estão colocados sobre um substrato pesado. Neste caso, o espectro RBS do elemento leve fica sobreposto ao do elemento pesado (como no caso do O na figura 4.12). Como a seção de choque é proporcional a Z^2 , o sinal do elemento leve será visto sobre um fundo muito maior. Se a concentração deste elemento for baixa, pode não ser possível sequer distinguir o seu sinal. A análise por reações nucleares permite detectar elementos leves sem esse fundo. Além disso, como as reações nucleares são seletivas quanto ao isótopo do elemento em questão, é possível distinguir diferentes isótopos presentes no interior do filme. Isso faz da análise por reações nucleares uma poderosa ferramenta para a investigação de mecanismos de transporte atômico. Reações nucleares permitem determinar a densidade areal de um certo isótopo em um material através da técnica de NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) e a distribuição desse isótopo em função da profundidade através da técnica de NRP (*Nuclear Reaction Profiling*).

4.1.4.1 Conceitos básicos

Se a energia dos íons incidentes for suficientemente baixa, a sua interação com o núcleo dos átomos do alvo pode ser descrita apenas por uma repulsão Coulombiana. Conforme a energia aumenta, o íon passa a ter energia suficiente para penetrar na região de influência de forças nucleares de pequeno alcance. A força nuclear atrativa resulta em um espalhamento com divergências do espalhamento Rutherford simples, e reações nucleares podem ocorrer. Uma reação nuclear pode ser escrita como



ou



em que a é a partícula incidente, X é o alvo estacionário no referencial de laboratório e Y e b são os produtos da reação. Y normalmente é um produto pesado, e b é um produto leve que será detectado.

A energia total e o momentum do sistema são conservados durante uma reação nuclear. A massa do sistema, no entanto, não precisa ser conservada. A diferença de energia devido à variação da massa é

$$Q = (m_a + m_X)c^2 - (m_b + m_Y)c^2, \quad (4.25)$$

em que m_a é a massa na partícula a , m_X do alvo X , m_b e m_Y são as massas dos produtos b e Y e c é a velocidade da luz no vácuo. Como a energia do sistema é conservada, tem-se que

$$Q = T_f - T_i, \quad (4.26)$$

em que T_f é a energia cinética dos produtos e T_i é a energia cinética das partículas reagentes.

Q pode ser tanto positivo quanto negativo, ou seja, a reação pode ser exotérmica ou endotérmica. Quando $Q \geq 0$, para que a reação nuclear ocorra, basta que o projétil tenha energia suficiente para vencer a barreira Coulombiana e estar dentro do alcance das forças nucleares. Nos casos em que $Q > 0$, massa nuclear é convertida em energia cinética dos produtos. Quando

$Q = 0$, os produtos são emitidos com a mesma energia cinética dos reagentes, e a reação nuclear resulta em um espalhamento elástico. Se $Q < 0$, parte da energia cinética dos reagentes é convertida em massa nuclear dos produtos. Portanto, para que esse tipo de reação ocorra, é necessário fornecer à partícula incidente uma energia adicional.

Quando uma partícula atinge um núcleo, uma variedade de produtos finais podem ser formados. Diz-se então que existem vários "canais" possíveis para aquela reação. Por exemplo, se um núcleo de ^{56}Fe é bombardeado por partículas α , alguns possíveis canais são



O primeiro canal representa um espalhamento elástico, ou seja, o núcleo do alvo após a reação é deixado em seu estado fundamental, e $Q = 0$. Para os demais canais, $Q \neq 0$.

Quando a partícula incidente penetra o núcleo, ela pode ser capturada pelo potencial atrativo do núcleo e sofrer várias reflexões no seu interior. Conforme a partícula interage através de sucessivas colisões com os prótons e nêutrons que constituem o núcleo, ela transfere sua energia a eles. Os prótons e nêutrons atingidos, por sua vez, podem também colidir sucessivamente com outros núcleons. Depois de várias colisões randômicas, há uma distribuição estatística da energia dos núcleons. Alguns deles, com energia mais alta, acabam por escapar do interior do núcleo. Após a absorção da partícula incidente e antes da emissão de uma partícula, o núcleo se encontra em um estado intermediário, chamado de núcleo composto.

Um núcleo composto pode decair de diversas formas, dando origem a diversos produtos. A probabilidade de um conjunto de produtos ser formado independe do modo como o núcleo composto foi criado. Dito de outra forma, o processo de formação do núcleo composto é "esquecido". Por essa razão, as partículas emitidas de reações envolvendo núcleos compostos possuem distribuição angular quase que isotrópica. Se forem utilizados íons incidentes leves, pode-se considerar que as partículas serão emitidas igualmente em todas as direções, independentemente do ângulo de incidência do feixe. Além disso, muitas vezes, as partículas emitidas de uma reação nuclear possuem energia alta o suficiente para que o poder de freamento $\frac{dE}{dx}$ seja pequeno e a energia perdida durante o trajeto de saída da partícula através do material seja negligenciável. Quando isso ocorre, a energia das partículas detectadas é praticamente independente do ângulo de detecção. A distribuição isotrópica permite o uso de detectores com uma área de

detecção maior, pois o ângulo de detecção não precisa ser tão bem definido quanto no caso das medidas de RBS.

Após o núcleo ser levado ao estado intermediário de núcleo composto, ele demora um tempo Δt para decair e emitir uma partícula. Um estado quântico tem sempre uma incerteza na sua energia ΔE associada ao tempo de vida daquele estado. Matematicamente,

$$\Delta E \Delta t \leq \hbar, \quad (4.28)$$

em que \hbar é a constante reduzida de Planck. Se o tempo de vida médio do estado excitado for τ , então a energia do estado terá uma distribuição de largura Γ , dada por

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (4.29)$$

Quando a largura Γ dos estados individuais é muito maior que o espaçamento energético entre diferentes estados, estes se sobrepõem de modo a formar um contínuo.

Reações nucleares ressonantes ocorrem quando a energia da partícula incidente corresponde à energia de estados quasiligados do núcleo. Estas reações têm uma grande probabilidade de ocorrer e, portanto, possuem uma alta seção de choque. Além disso, os estados ressonantes possuem tempos de vida longos e têm pequena largura em energia. Por essas razões, são caracterizadas por picos estreitos nas curvas de seção de choque. Na figura 4.13, é mostrada a seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em função da energia dos prótons incidentes, para dois ângulos de detecção diferentes. Pode-se observar diversos picos ao longo da curva, em especial a 151 keV, que correspondem às ressonâncias. Percebe-se também que há pouca mudança na seção de choque com o ângulo de detecção, evidenciando a distribuição angular praticamente isotrópica das partículas α emitidas.

Calcular a seção de choque pode ser uma tarefa bastante complexa quando reações nucleares estão envolvidas, já que a seção de choque de um determinado canal é afetada pela ocorrência de outros canais. Tome-se como exemplo o espalhamento elástico $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$. Quando partículas α são incididas em átomos de ^{16}O , o núcleo composto formado é ^{20}Ne . Este núcleo pode decair tanto através do canal $\alpha + ^{16}\text{O}$ quanto do canal $p + ^{19}\text{F}$. Portanto, o cálculo da seção de choque da reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ deve levar em conta a probabilidade da reação resultar na formação do outro canal.

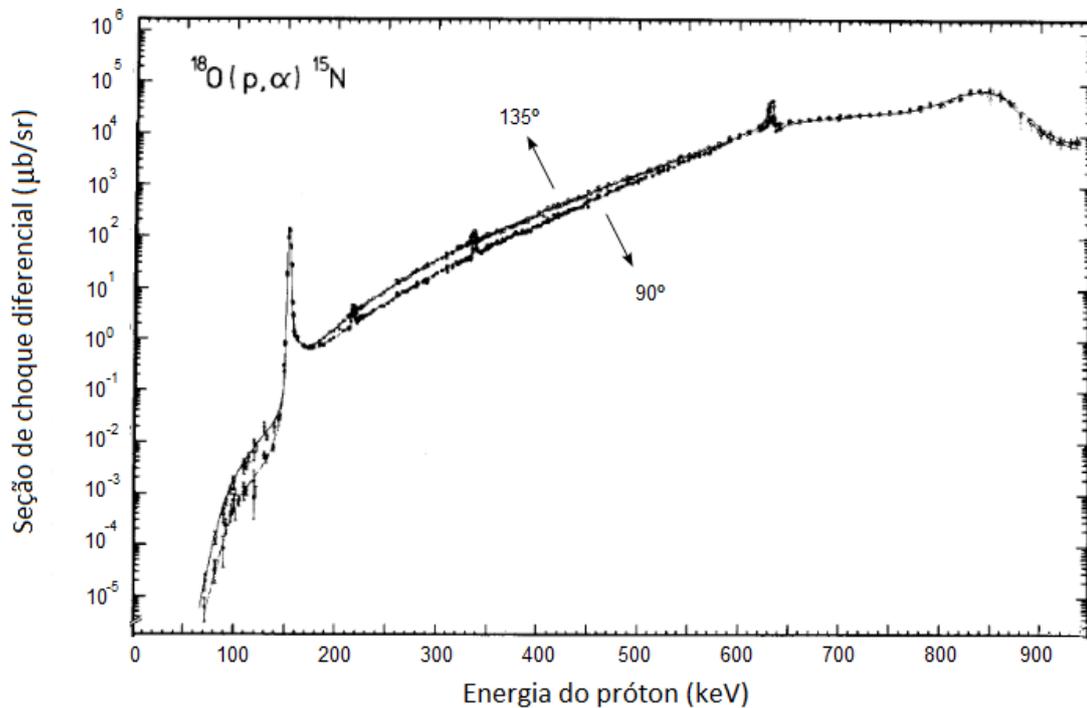


Figura 4.13 – Seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em função da energia dos prótons incidentes. Partículas α emitidas foram detectadas em dois ângulos diferentes: 135° e 90° . Adaptada de [67].

4.1.4.2 Quantificação da densidade areal de ^{18}O e ^{15}N

O uso de padrões com quantidades bem estabelecidas de um isótopo possibilita a obtenção da densidade areal daquele isótopo em uma amostra desconhecida, sem a inconveniência de calcular a seção de choque da reação nuclear utilizada. Se no espectro obtido para o padrão, o sinal obtido é um pico de área A_p , e, no espectro da amostra desconhecida, é um pico de área A , a densidade areal d do isótopo na amostra será dada por

$$d = d_p \frac{A}{A_p} \frac{C_p}{C}, \quad (4.30)$$

em que C e C_p são as cargas coletadas durante a obtenção do espectro da amostra e do padrão, respectivamente, e d_p é a densidade areal do isótopo no padrão. As cargas C e C_p são determinadas utilizando o mesmo procedimento usado nas análises de RBS, descrito na seção 4.1.3.5. É importante para que a equação (4.30) seja válida que a seção de choque da reação não sofra mudanças significativas devido à perda de energia do feixe ao atravessar os filmes.

No presente trabalho, foi utilizada a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para determinar a densidade areal de ^{18}O em uma série de amostras. Essa reação tem um valor de $Q = 3,98$ MeV e produz partículas α com 3,4 MeV [68]. Foi usado um feixe de prótons com energia de 730 keV. Pode-se observar na figura 4.13 que a seção de choque da reação varia muito pouco na região em torno desta energia. Isso significa que, mesmo que a amostra analisada seja bastante espessa e o feixe perca uma quantidade de energia atravessando uma certa profundidade de material, a seção de choque será praticamente constante. A constância da seção de choque permite utilizar a equação (4.30) para quantificar a densidade de ^{18}O no filme. O ângulo de incidência do feixe nas amostras foi de 0° , e o ângulo de detecção 150° , conforme a figura 4.14.

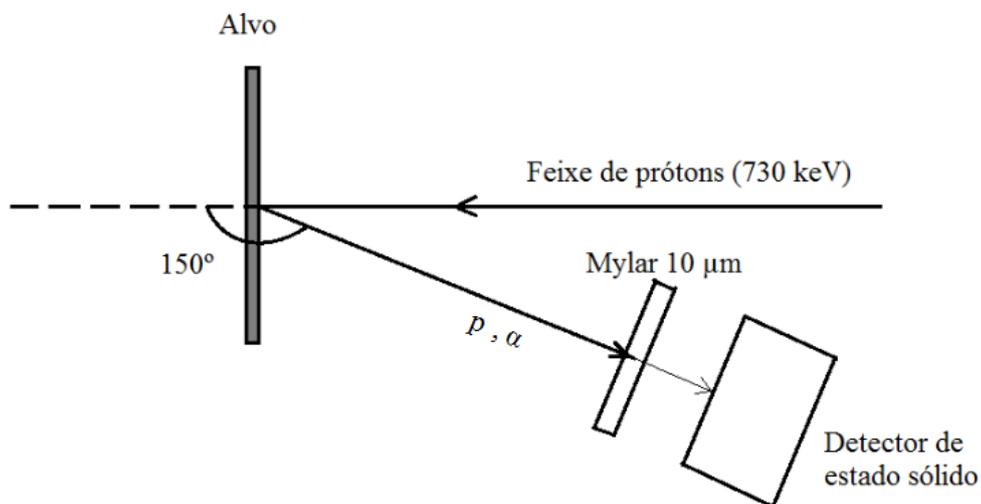


Figura 4.14 – Arranjo experimental utilizado nas medidas de NRA com a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.

Para filtrar os prótons retroespalhados, evitando *pile-up* do sinal e diminuindo o tempo morto do sistema de detecção, utilizou-se uma lâmina absorvedora Mylar aluminizada de 10 μm em frente ao detector. O alcance dos prótons (H^+), partículas α (He^{2+}) e outros íons ao atravessar uma lâmina Mylar, em função da energia de incidência, é mostrado na figura 4.15. A lâmina impede que os prótons retroespalhados com energias menores que 700 keV cheguem ao detector. Como os prótons espalhados a 150° pelos átomos de Si e de Ge presentes na superfície dos padrões de SiO_2 e das amostras de GeO_2 e GeON tem energia por volta de 638 keV e 693 keV, respectivamente, somente alguns prótons mais energéticos devido à distribuição de energia do feixe conseguem atravessar a lâmina e atingir o detector. As partículas α emitidas pela reação nuclear, por sua vez, têm energia suficientemente alta para atravessar o Mylar com facilidade e serem detectadas.

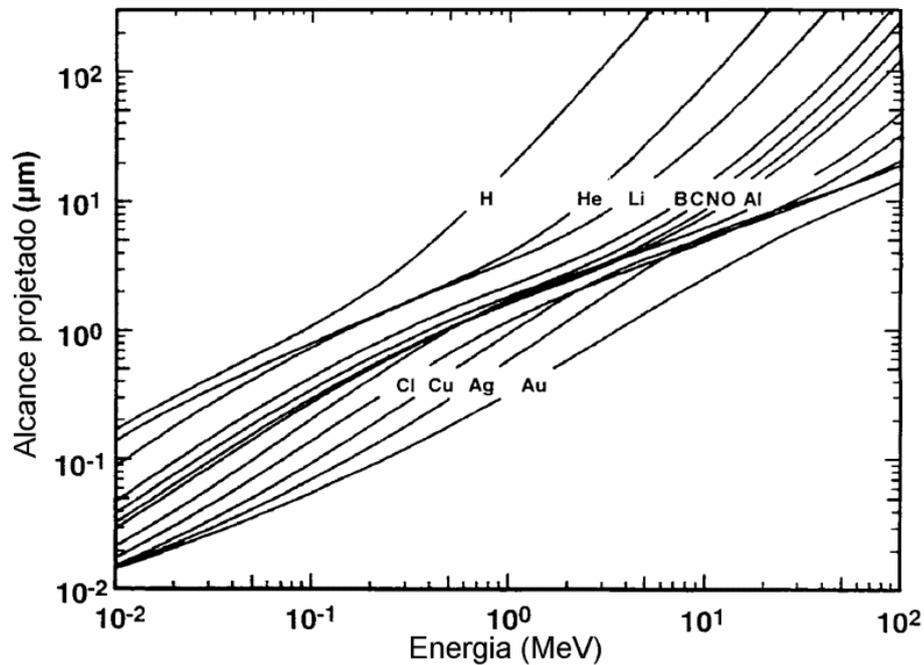


Figura 4.15 – Alcance de diversos íons no interior da lâmina Mylar em função da energia de incidência. Adaptada de [68].

Na figura 4.16 (A), é mostrado o espectro obtido de um padrão de SiO_2 com uma densidade de ^{18}O conhecida de $46,14 \times 10^{15}$ átomos/ cm^2 . Em (B), pode ser visto o espectro de uma amostra de GeO_2 crescida em $^{18}\text{O}_2$ e cuja a densidade é, a princípio, desconhecida. Observa-se algum resquício do sinal RBS em canais de número mais baixo, devido a poucos prótons que conseguem atravessar a lâmina Mylar. Utilizando as áreas dos picos gaussianos simulados e as cargas adquiridas em cada medida, determina-se através da equação (4.30) que a amostra de GeO_2 possui $19,11 \times 10^{15}$ $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$.

A reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ foi utilizada para determinar a densidade de ^{15}N nos filmes oxinitretados. Esta reação possui $Q = 4,97$ MeV e produz partículas α com 3,98 MeV. A curva da seção de choque diferencial em função da energia dos prótons incidentes é apresentada na figura 4.17. Pode-se observar uma ressonância larga em torno de 1 MeV e uma ressonância estreita em 1,2 MeV. Em termos de menor variação da seção de choque, a melhor energia para realizar a medida de NRA seria em 1 MeV, onde há um pequeno platô com 30 keV de largura. No entanto, alguns fatores levaram à necessidade de utilizar um feixe de prótons com energia de 900-925 keV.

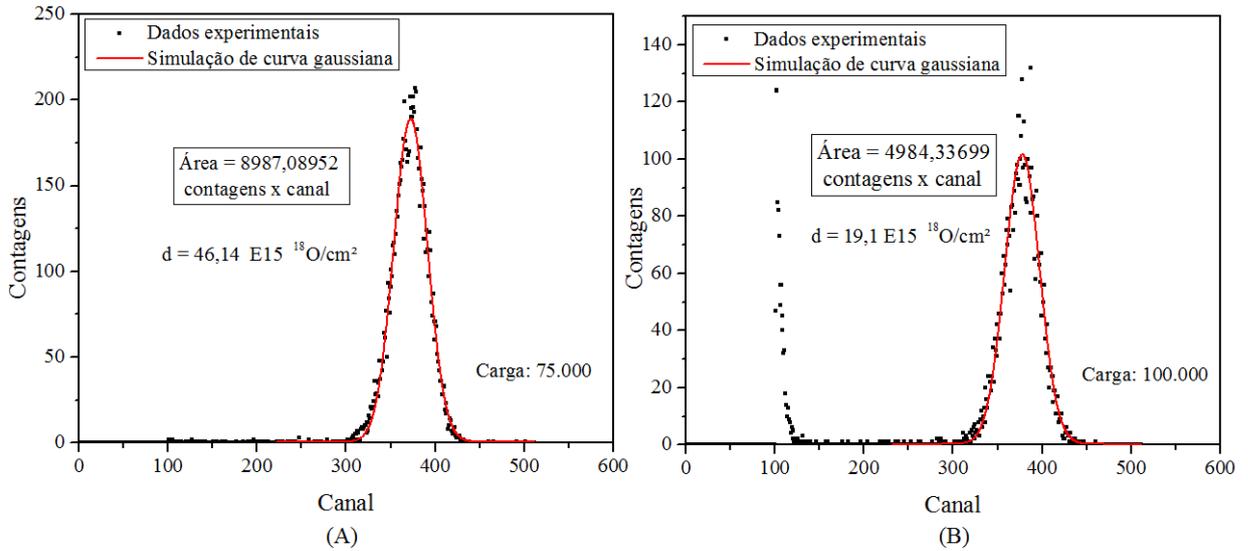


Figura 4.16 – Espectros NRA obtidos incidindo um feixe de 730 keV sobre (A) uma amostra-padrão de SiO₂ com uma densidade conhecida de $46,14 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ e (B) um filme de GeO₂ com densidade a princípio desconhecida. Em cada espectro, pode ser visto o pico de ¹⁸O devido à reação ¹⁸O(p,α)¹⁵N. A densidade de ¹⁸O presente no filme de GeO₂ ($19,1 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$) foi determinada comparando ambos espectros, através da equação (4.30).

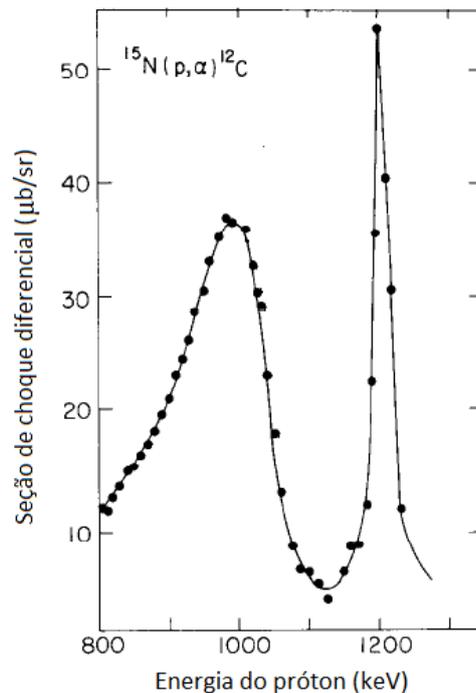


Figura 4.17 – Seção de choque diferencial da reação ¹⁵N(p,α)¹²C em função da energia dos prótons incididos. Adaptada de [69].

Se um feixe de 1 MeV for utilizado, o poder de freamento da lâmina Mylar é tal que, após atravessá-la, os prótons retroespalhados na superfície da amostra (com 950 keV) terão uma energia final muito próxima à energia final das partículas α. A separação em energia dos

sinais dos prótons e das partículas α detectados acaba sendo pequena demais para distingui-los. A solução adotada foi diminuir a energia do feixe incidente. As partículas α , que têm sua energia determinada pela reação nuclear, continuam sendo emitidas com 3,98 MeV. Os prótons retroespalhados, por sua vez, possuem uma energia menor e são mais efetivamente freados pela lâmina Mylar. O resultado é o aumento da separação entre os sinais. Este efeito pode ser observado na figura 4.18, na qual são mostrados os espectros obtidos variando a energia do feixe incidente de 925 keV a 900 keV.

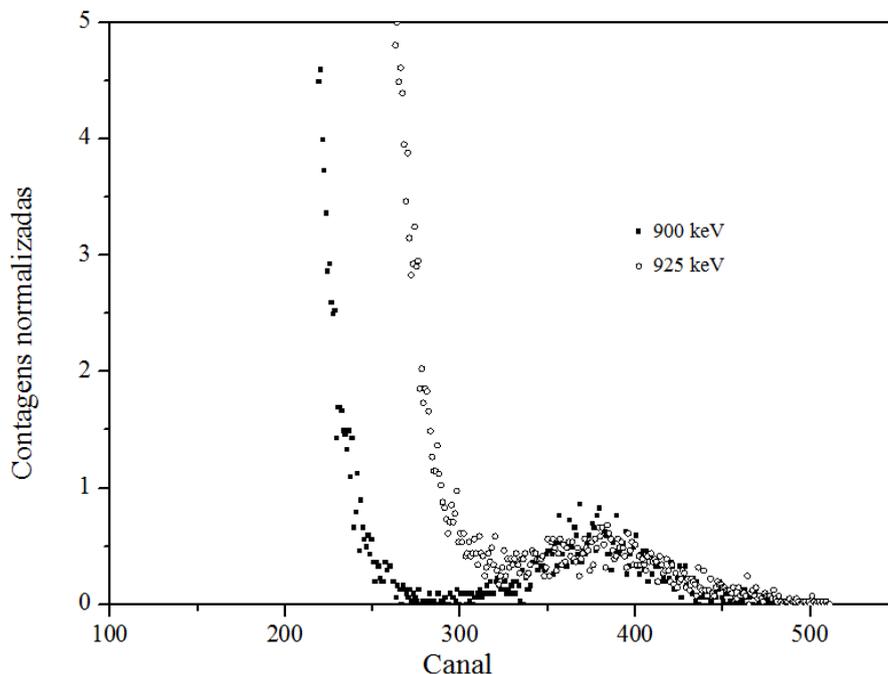


Figura 4.18 – Espectros de NRA obtidos incidindo feixes de prótons com 900 e 925 keV em uma amostra de GeO_xN_y . O pico das partículas α devido à reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ pode ser separado do sinal de RBS dos prótons retroespalhados diminuindo a energia do feixe. Contagens foram normalizadas pela carga em que a amostra foi submetida na obtenção de cada espectro. Ângulo de detecção é de 150° .

As amostras e padrões utilizados neste trabalho têm espessuras suficientemente pequenas para não causar uma grande variação da seção de choque devido à perda de energia do feixe ao atravessá-las. Incidindo um feixe de 900 keV, essa perda de energia não é maior que 1 keV, de modo que a seção de choque pode ser considerada constante. Em todas as análises de NRA com a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ utilizou-se uma lâmina Mylar com $12,5 \mu\text{m}$ e ângulos de incidência e de detecção de 0° e 150° , respectivamente.

4.1.4.3 Quantificação da densidade areal de ^{16}O

Para determinar a densidade areal de ^{16}O foi utilizada a reação de espalhamento elástico ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, cuja seção de choque, normalizada pela seção de choque de Rutherford, é mostrada na figura 4.19. Fez-se uso da ressonância existente em torno de 3,030 MeV - 3,045 MeV, que possui uma largura de aproximadamente 10 keV. A energia exata da ressonância varia na literatura [68, 70, 71]. O ângulo de detecção foi de 165° , sendo o aparato experimental usado o mesmo de medidas RBS.

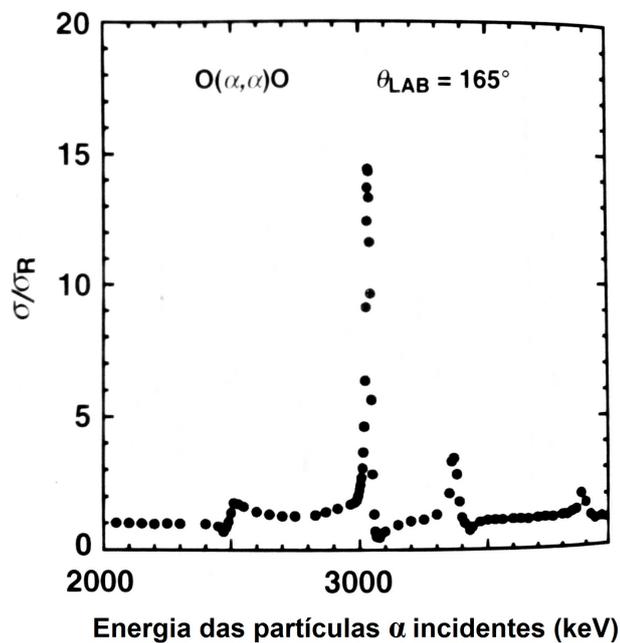


Figura 4.19 – Seção de choque da reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ normalizada pela seção de choque de Rutherford. Ângulo de detecção é de 165° . Adaptado de [68].

A utilidade da reação ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ é demonstrada na figura 4.20, na qual são mostrados espectros de uma amostra de GeO_xN_y obtidos incidindo um feixe de partículas α com 3025 keV (fora da ressonância) e 3035 keV (na ressonância). A 3035 keV, o sinal do oxigênio não pode sequer ser distinguido do fundo criado pelo sinal RBS do Ge. Aumentando a energia para 3035 keV, passa-se a ver claramente um pico que corresponde ao ^{16}O .

Para obter a densidade de oxigênio através desta reação, não basta somente comparar o sinal de oxigênio com o de um padrão aplicando um feixe na energia de ressonância. A razão disso é que a perda de energia do feixe mesmo em filmes de pequena espessura pode provocar uma mudança considerável na seção de choque. Por exemplo, a perda em energia de um feixe de partículas α com 3030 keV ao atravessar um filme de apenas 10 nm de GeO_2 é 2,4 keV. Tendo

a ressonância 10 keV de largura, essa perda pode provocar uma variação perceptível na seção de choque. Por esse motivo, foram realizadas séries de medidas utilizando feixes de diversas energias próximas à de ressonância, com o objetivo de construir uma curva de contagens em função da energia, denominada curva de excitação. Cada ponto desta curva corresponde à área do sinal do oxigênio em cada espectro, normalizada pela carga a qual a amostra foi submetida. Como a área das curvas de excitação é proporcional à densidade de ^{16}O presente nas amostras, é possível calcular esta densidade comparando a área da curva de uma amostra padrão com a de um filme desconhecido.

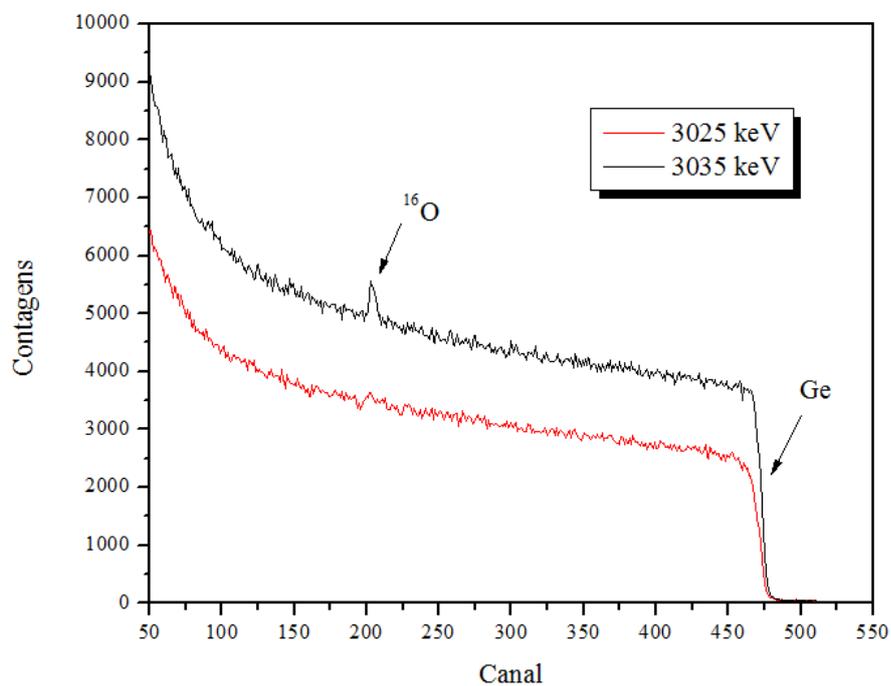


Figura 4.20 – Espectro de uma amostra de GeO_xN_y obtido incidindo um feixe de partículas α com 3025 keV de energia (linha vermelha) e 3035 keV (linha preta). Em 3025 keV, ocorre a reação nuclear elástica ressonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, de modo que um pico correspondente ao ^{16}O passa a ser visível. As partículas foram detectadas a um ângulo de 165° .

A figura 4.21 apresenta curvas de excitação de dois padrões de SiO_2 com densidades de ^{16}O conhecidas. Utilizando a equação (4.30), pode-se verificar que as áreas das duas curvas são proporcionais a essas densidades, com um erro de 5%. Pequenas variações (~ 5 keV) na posição da curva de excitação de uma amostra são vistas em análises realizadas em dias diferentes. Esse efeito é, provavelmente, consequência de incertezas na energia do feixe. Durante o decorrer deste trabalho, por vezes foram observadas distorções nas curvas de excitação, possivelmente devido a uma variação indesejada na energia do feixe ou a falhas no sistema de integração de carga. Problemas desse tipo podem acarretar no aumento do erro associado à medida.

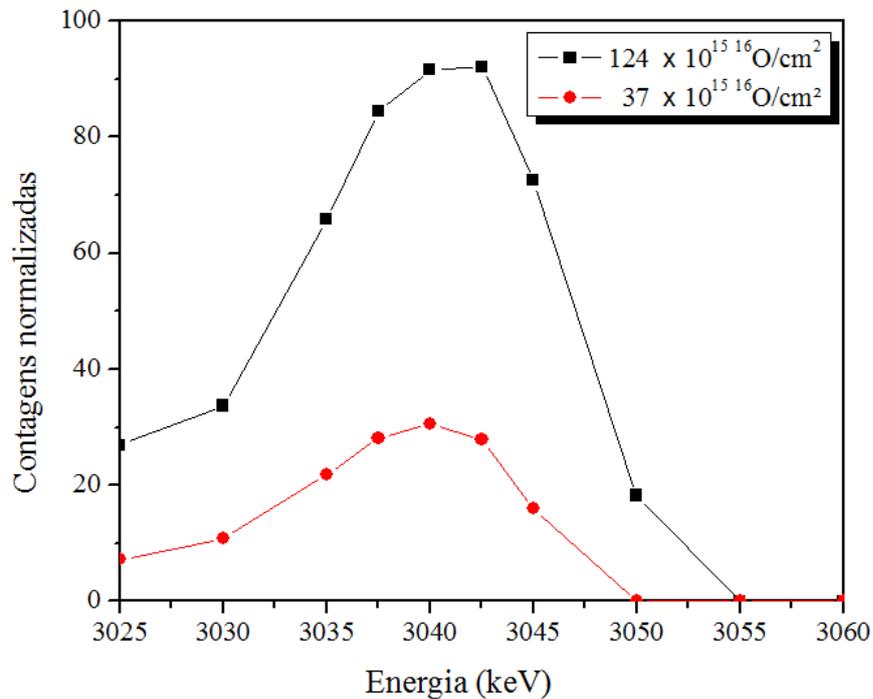


Figura 4.21 – Curvas de excitação de dois padrões de SiO_2 com densidades conhecidas de ^{16}O . A razão entre as densidades é $124 \times 10^{15} / 37 \times 10^{15} = 3,35$; a razão entre as áreas das curvas de excitação, $1516/431 = 3,52$, o que representa um erro de 5,0%.

4.1.4.4 Perfil em profundidade de ^{18}O e ^{15}N

Os perfis da concentração de ^{18}O e ^{15}N em função da profundidade no interior do material podem ser obtidos através de reações nucleares ressonantes bastante estreitas. Sendo estreitas, a sua seção de choque cai rapidamente para energias um pouco acima ou abaixo da energia de ressonância E_R . Se um feixe de energia E_R incide sobre uma amostra, a reação do feixe com os átomos da superfície resulta em um grande número de contagens (figura 4.23 (a)). Quando o feixe penetra um pouco mais a amostra, perde energia devido ao poder de freamento do material. Como a seção de choque para uma energia ligeiramente abaixo de E_R já é bastante reduzida, os átomos presentes naquela faixa do material não contribuem para as contagens. Porém, se um feixe com energia maior que E_R é incidido, são os átomos da superfície que já não contribuem, pois a seção de choque para uma energia maior que E_R é baixa. Conforme o feixe penetra na amostra, ele é freado até atingir uma energia E_R . Quando isso acontece, a seção de choque aumenta, e uma camada interna do material produzirá um grande número de contagens (figura 4.23 (b)). Portanto, essas ressonâncias permitem a análise da concentração do átomo de interesse em faixas estreitas no interior do material.

A resolução em profundidade Δx é dada por

$$\Delta x = \frac{\sqrt{\Gamma^2 + x\Omega_B^2 + \Delta E^2}}{dE/dx|_{E_R}}, \quad (4.31)$$

em que Γ é a largura da ressonância, Ω_B^2 é a variância de Bohr para o alargamento da energia devido ao *straggling*, ΔE é a largura em energia do feixe incidente, e $dE/dx|_{E_R}$ é o poder de freamento na energia de ressonância [68]. Pode-se perceber que quanto mais o feixe penetra no material, menor é a resolução, em razão do *straggling* do feixe.

A resolução pode ser ainda melhorada inclinando a amostra um ângulo ϕ em relação ao plano de incidência do feixe, como na figura 4.22. A distância percorrida pelo feixe para chegar até a mesma profundidade no material aumenta, de forma que a resolução passa a ser

$$\Delta x = \cos \phi \frac{\sqrt{\Gamma^2 + \frac{x}{\cos \phi} \Omega_B^2 + \Delta E^2}}{dE/dx|_{E_R}}. \quad (4.32)$$

Deve-se atentar, porém, ao fato do aumento da distância percorrida pelo feixe também intensificar o *straggling*, que contribui para a perda de resolução, de forma que os dois efeitos competem entre si.

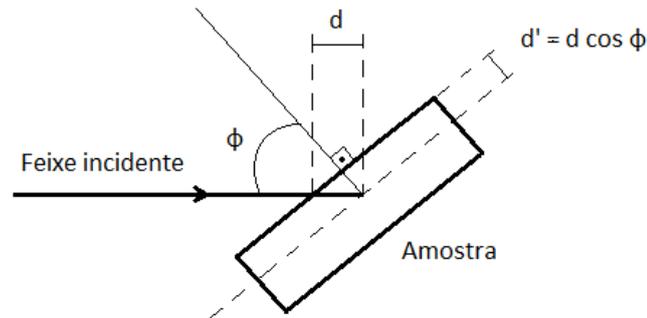


Figura 4.22 – Inclinando a amostra um ângulo ϕ em relação ao plano de incidência, o feixe percorrerá uma distância d , mas uma camada de espessura $d' = d \cos \phi$ estará sendo analisada.

O perfil de concentração do isótopo de interesse em uma amostra pode ser determinado construindo uma curva de excitação, em um processo semelhante ao descrito na seção 4.1.4.3. Uma série de medidas é realizada, variando a energia do feixe incidente. O sinal em cada espectro dos produtos da reação nuclear é integrado. A curva de excitação é obtida traçando a área obtida, normalizada pela carga, em função da energia do feixe incidente (figura 4.23). O eixo das abscissas da curva de excitação, que mostra a variação da energia do feixe incidido, está relacionado à profundidade no interior da amostra: quanto maior a energia, mais profunda é a

seção da amostra analisada. O eixo das ordenadas, por sua vez, está relacionado à concentração do nuclídeo naquela profundidade.

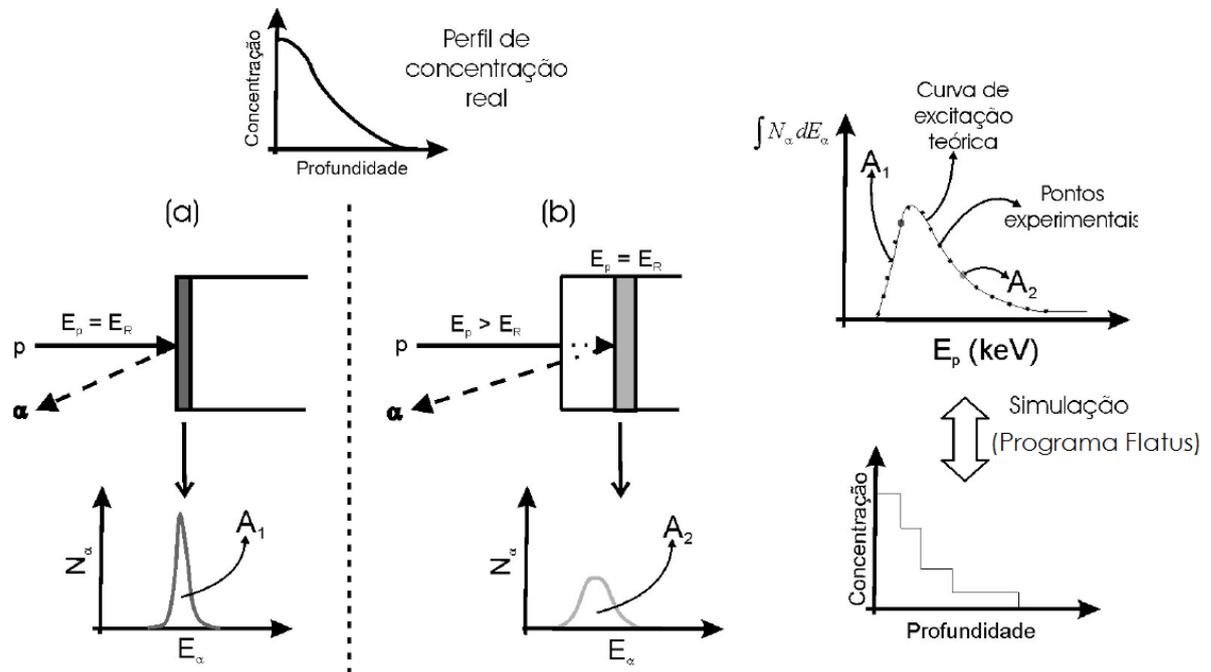


Figura 4.23 – Procedimento realizado para a obtenção da curva de excitação e do perfil de concentração em profundidade. Neste caso, é suposta uma reação nuclear ressonante do tipo (p,α) . Quando a energia do feixe E é igual à de ressonância E_R , a reação ocorre na camada superficial (a); quando maior que E_R , em uma camada mais profunda (b). A curva de excitação é dada pela área do sinal das partículas detectadas em função da energia do feixe. Utilizando o programa Flatus, simula-se um perfil de concentração em função da profundidade.

A carga a qual foi submetida a amostra durante cada medida é determinada nas análises de NRP apenas contabilizando a carga elétrica que escoou através da amostra para o porta-amostra condutor, que atua como um copo de Faraday. O fato de algumas amostras serem mais isolantes que outras pode interferir na contagem dessas cargas. Por essa razão, costuma-se normalizar a curva de excitação obtida por NRP de modo a tornar sua área igual à densidade areal total do nuclídeo naquela amostra, determinada através das medidas de NRA. O sistema de integração de carga utilizando nas análises de NRA é mais preciso, pois a carga é obtida contabilizando prótons retroespalhados pela hélice metálica descrita na seção 4.1.3.5.

Neste trabalho, utilizou-se o programa Flatus para simular as curvas de excitação, supondo determinados perfis de concentração em função da profundidade. A curva de excitação experimental é determinada pela convolução do perfil real de concentração com funções que descrevem o formato da ressonância e a dispersão experimental. Matematicamente, a curva de

excitação é descrita pela função $N(E)$, que é dada por

$$N(E) = n\Omega\xi\sigma_{RN}(E) * h(E) * \int_0^{\infty} C(x)g(\Delta E, x)dx, \quad (4.33)$$

em que E é a energia do feixe, n é o número de íons incidentes, Ω é o ângulo sólido do detector, ξ é a eficiência do detector, σ_{RN} é a função que descreve o formato da ressonância, $h(E)$ é a função de dispersão instrumental, $C(x)$ é o perfil de concentração real do nuclídeo e $g(\Delta E, x)$ é a função que descreve o freamento dos íons no material⁴. O formato σ_{RN} das reações usadas neste trabalho é tomado como sendo uma lorentziana de largura à meia altura (FWHM) igual a Γ . A dispersão instrumental $h(E)$, por sua vez, pode ser descrita por uma gaussiana, cuja FWHM depende da dispersão em energia do feixe produzido pelo acelerador de íons usado e do efeito Doppler causado pela agitação térmica dos átomos do alvo. Nas análises realizadas neste trabalho, a FWHM de $h(E)$ é em torno de 100 eV.

O perfil de ^{18}O em função da profundidade foi determinado em uma série de amostras utilizando a ressonância a 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, que possui $\Gamma = 100$ eV [68]. Para um filme de GeO_2 , com densidade de 3,6 g/cm³, a resolução em profundidade na região próxima à superfície é de 1,52 nm. Inclinando a amostra um ângulo de 60° em relação ao plano de incidência, essa resolução passa a ser subnanométrica (0,76 nm). O detector de estado sólido é colocado nas proximidades da amostra. Como a distribuição das partículas α produzidas é angularmente isotrópica e a perda de energia das partículas no trajeto de saída do material é insignificante, as contagens independem do ângulo de detecção.

Para determinar o perfil de ^{15}N nas amostras oxinitretadas, foi utilizada a ressonância a 429 keV da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$. Como a ressonância possui uma largura Γ de apenas 120 eV, ela possibilita a obtenção do perfil de concentração com uma boa resolução em profundidade. Essa reação nuclear produz uma grande quantidade de raios γ , cuja energia é em torno de 4,43 MeV. A radiação γ foi detectada utilizando um cintilador BGO. Uma janela eletrônica seleciona as contagens que correspondem aos raios γ de 4,43 MeV e os seus picos de escape oriundos da interação com o detector. Essas contagens são proporcionais à densidade de ^{15}N presente no material. Ao início de cada série de medidas, foi realizada a calibração em energia dos raios γ detectados utilizando uma fonte radioativa de ^{207}Bi .

⁴ O símbolo * representa a operação de convolução, que é definida por

$$A(x) * B(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x - \epsilon)B(\epsilon)d\epsilon. \quad (4.34)$$

Pode-se dizer que a convolução de duas curvas gera uma terceira que mede a área subentendida pela superposição dessas em função do deslocamento entre elas.

4.2 Reflectometria de raios X

A reflectometria de raios X (XRR) é uma técnica que permite determinar a espessura, densidade e rugosidade de filmes finos cristalinos e amorfos. As medidas de XRR apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando um sistema de difração de raios X X'Pert da PANalytical, pertencente ao Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

4.2.1 Produção do feixe de raios X monocromático

A fonte de raios X possui um filamento de tungstênio, pelo qual é passada uma corrente, que o aquece por efeito Joule. O filamento aquecido emite elétrons, que são acelerados em direção a um alvo metálico (no caso deste trabalho, de cobre (Cu)) por uma diferença de potencial elétrico aplicada. Os elétrons, ao colidirem com o alvo, são desacelerados, emitindo raios X (radiação *bremstrahlung*). Apenas uma pequena parte da energia cinética do elétron é transformada em raios X ($\sim 1\%$); a maioria vira energia térmica do alvo [72]. Esses raios X possuem diversos comprimentos de onda e constituem o contínuo do espectro de emissão. Raios X com um comprimento de onda mínimo são produzidos quando toda a energia do elétron é transformada em energia de um único fóton. O comprimento de onda mínimo é, portanto,

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV}, \quad (4.35)$$

sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz, e a carga do elétron e V a diferença de potencial com que o elétron é acelerado. Não há um limite máximo para o comprimento de onda da radiação emitida.

Se a energia dos elétrons incidentes for suficientemente alta, a interação destes com o alvo pode resultar na excitação dos átomos do metal. Um elétron de alta energia pode arrancar um elétron presente na camada energética mais interna K de um átomo, deixando este átomo em uma configuração de alta energia. Um elétron das camadas mais externas, decai para ocupar a vacância deixada pelo elétron arrancado, emitindo radiação com um comprimento de onda definido pela diferença energética entre as camadas. Essa radiação dá origem ao espectro característico. As linhas K_α e K_β , por exemplo, correspondem aos raios X liberados no decaimento de elétrons da camada L e M, respectivamente, para a camada K (figura 4.24). É muito mais provável que a transição da camada L para K ocorra, de forma que a intensidade da linha K_α

é muito maior que a da linha K_{β} . Na figura 4.25, é mostrado o espectro de emissão de raios X de um alvo de molibdênio, incidido por elétrons acelerados aplicando diferentes diferenças de potencial V . Se a diferença de potencial elétrico for suficientemente alta, as linhas K_{α} e K_{β} se tornam visíveis.

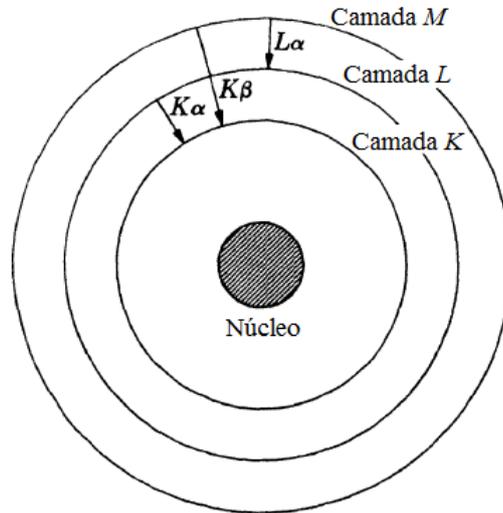


Figura 4.24 – Representação das transições eletrônicas em um átomo, responsáveis pela emissão de raios X. Adaptada de [72].

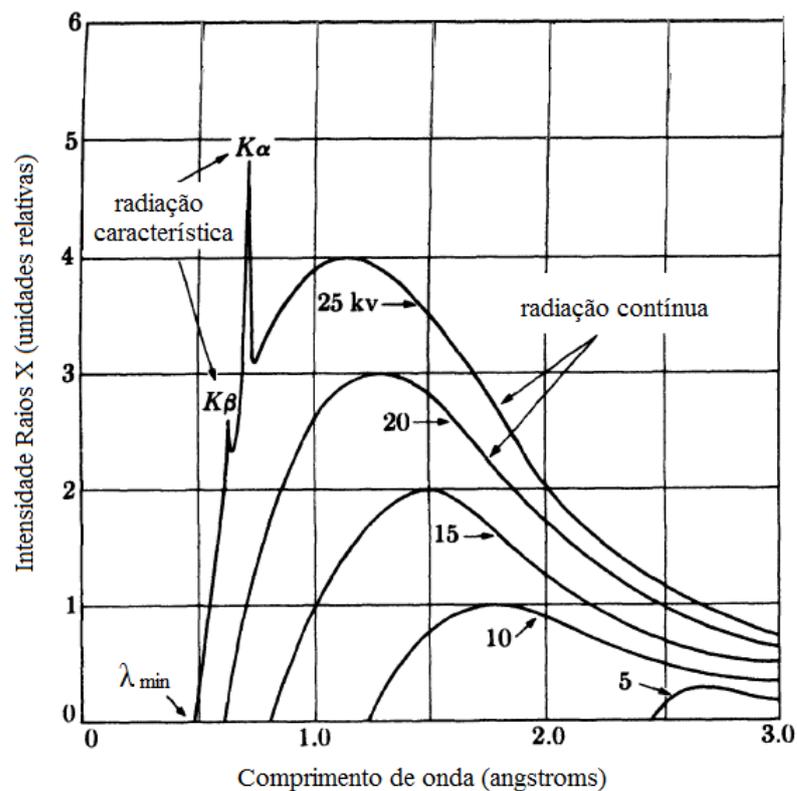


Figura 4.25 – Espectros de emissão de um alvo de Mo incidido por elétrons submetidos a diferentes potências elétricas. Adaptada de [72].

Outras transições entre elétrons dos vários níveis energéticos ocorrem. Quando um elétron de uma camada mais externa decai para preencher a vacância deixada por um elétron da camada K, ele também deixa em seu lugar uma vacância. Essa vacância pode levar ao decaimento de outro elétron, e assim por diante. Portanto, radiação característica com vários comprimentos de onda é liberada. Porém, a radiação de maior comprimento de onda (menos energética) tem maior probabilidade de ser absorvida pelo material do que a radiação K_α e K_β , de forma que não são importantes para a técnica aqui discutida.

A técnica de XRR requer o uso de um feixe o mais monocromático possível. Para que essa condição seja satisfeita, filtra-se parte dos raios X emitidos correspondente à linha K_β e ao espectro contínuo, deixando que somente a radiação K_α seja transmitida. Em geral, quanto menor a energia dos raios X e, portanto, maior o seu comprimento de onda, mais facilmente a radiação será absorvida por um material-filtro, devido a espalhamentos que a radiação sofre no seu interior. Porém, um fóton de raios X também pode ser absorvido se possuir a energia necessária para ejetar um elétron pertencente a um determinado nível energético de um átomo do filtro. A intensidade do feixe transmitido através de um material I é dada por

$$I = I_0 e^{-x\mu(E)}, \quad (4.36)$$

em que x é a espessura do material, I_0 é a intensidade do feixe antes de atravessá-lo e $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção para um feixe de energia E . Normaliza-se o coeficiente de absorção pela densidade do material absorvedor para torná-lo independente desta. O coeficiente normalizado é chamado de coeficiente de absorção em massa. Na figura 4.26, é mostrado o coeficiente de absorção em massa da platina em função do comprimento de onda da radiação incidida. Pode-se notar que a curva é formada por vários segmentos separados por variações bruscas no coeficiente de absorção, que recebem o nome de bordas de absorção.

Se o comprimento de onda da radiação for suficientemente pequeno, de modo que o fóton de raios X tenha a energia necessária para arrancar um elétron situado um certo nível energético de um átomo do absorvedor, há o aumento brusco no coeficiente de absorção. Conforme o comprimento de onda é reduzido ainda mais, o fóton tem energia mais do que suficiente para excitar o átomo, porém fótons mais energéticos atravessam o material com uma probabilidade menor de interação, e, portanto, o coeficiente de absorção decresce. Ao diminuir ainda mais o comprimento de onda, chega um momento em que o fóton adquire a capacidade de ejetar um elétron mais fortemente ligado, e há um salto na absorção novamente.

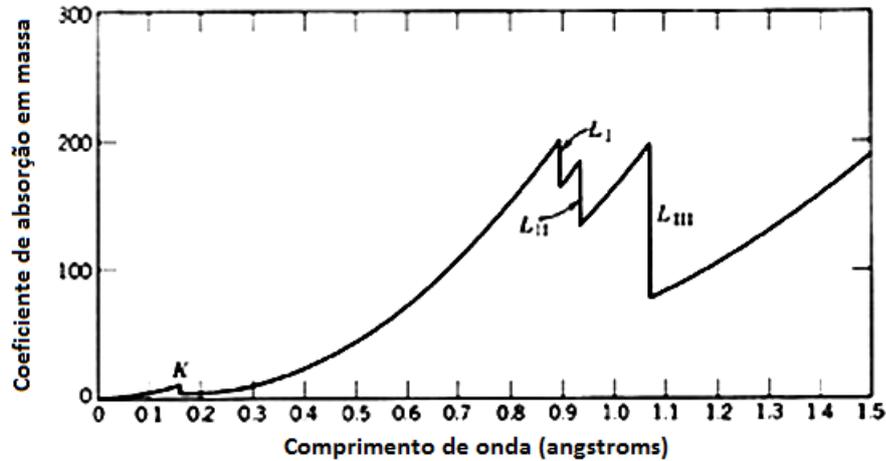


Figura 4.26 – Coeficiente de absorção em massa da platina em função do comprimento de onda da radiação incidente. As bordas de absorção correspondem à excitação de elétrons dos orbitais $1s_{1/2}$ (K), $2s_{1/2}$ (L_I), $2p_{1/2}$ (L_{II}) e $2p_{3/2}$ (L_{III}). Adaptada de [73].

Utilizando como filtro um material que possua uma linha absorção em um comprimento de onda entre os das radiações K_α e K_β , consegue-se diminuir consideravelmente a intensidade da radiação K_β . No caso de raios X emitidos de um alvo de Cu, como o utilizado neste trabalho, o filtro indicado é o Ni. Utilizando um filtro de Cu, a radiação K_α também sofre atenuação. O fundo contínuo a baixas energias é atenuado facilmente por espalhamentos sucessivos no interior do filtro. A radiação transmitida através do filtro consiste majoritariamente na radiação característica K_α do cobre, com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

O feixe transmitido através do filtro passa por fendas e máscaras que determinam o tamanho da área da amostra iluminada pelo feixe. Além disso, o feixe atravessa um colimador do tipo Soller, representado na figura 4.27, que permite a passagem somente dos raios X que possuem trajetórias paralelas às placas do colimador, reduzindo diferenças no ângulo de incidência desses sobre a amostra. Fendas e um colimador Soller também são postos em frente ao detector para selecionar os raios X espalhados em um determinado ângulo.

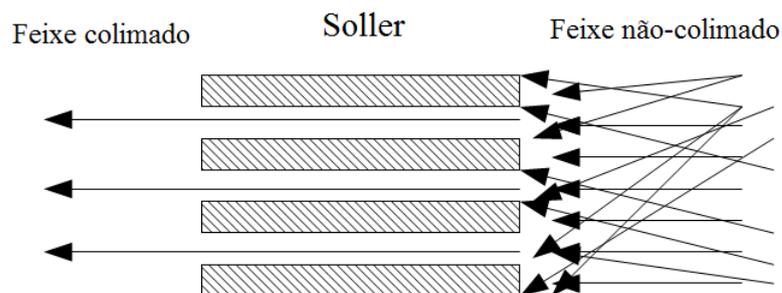


Figura 4.27 – Representação de um colimador tipo Soller, que permite somente a passagem dos raios X com trajetórias paralelas às suas placas.

4.2.2 Reflexão de raios X

Quando o feixe de raios X atinge a superfície de um material de índice de refração n_2 , parte do feixe é refletida e outra parte é refratada e transmitida para o interior do material. A lei de Snell fornece a relação entre o ângulo de incidência θ_i e o ângulo de transmissão θ_t , representados na figura 4.28,

$$n_1 \cos \theta_i = n_2 \cos \theta_t, \quad (4.37)$$

em que n_1 é, nesse caso, o índice de refração do ar. O índice de refração é definido como $n = c/v$, em que $c = 3,0 \times 10^8$ m/s é a velocidade da onda eletromagnética no vácuo e v é a velocidade de fase da onda no interior do material. Para o caso do ar, pode-se aproximar n como sendo igual a 1. Portanto,

$$\cos \theta_t = \frac{\cos \theta_i}{n_2}. \quad (4.38)$$

Para ondas de raios X, o índice de refração dos materiais costuma ser ligeiramente menor que 1. A oscilação dos elétrons dos materiais, em resposta à passagem do raios X, modifica a onda eletromagnética do modo que a sua velocidade de fase seja maior que do que c . Como a função $\cos \theta_t$ não pode ter valores maiores que a unidade, para que haja transmissão de feixe

$$\frac{\cos \theta_i}{n_2} \leq 1. \quad (4.39)$$

Logo, existe um ângulo crítico θ_c , abaixo do qual todo feixe é refletido, fenômeno que é chamado de reflexão externa total. Como θ_c é um ângulo bem pequeno, tem-se que

$$\cos \theta_c = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} + \dots = n_2, \quad (4.40)$$

$$\theta_c \approx \sqrt{2(1 - n_2)}. \quad (4.41)$$

O índice de refração de um material, na sua forma complexa, pode ser escrito como

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (4.42)$$

sendo

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_j (Z_j + \Delta f'_j) N_j \quad (4.43)$$

e

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_j \Delta f''_j N_j, \quad (4.44)$$

em que $r_e = 2,82 \times 10^{-15}$ m é o raio clássico do elétron, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, Z_j é o número atômico dos átomos j que compõem o material, N_j é o número de átomos j por unidade de volume, e $\Delta f'_j$ e $\Delta f''_j$ são correções devido à dispersão do feixe por absorção [74, 75].

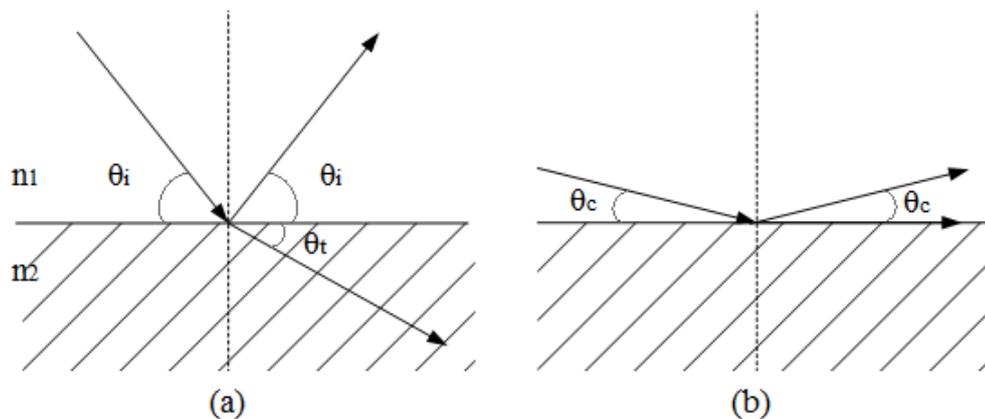


Figura 4.28 – (a) Quando um feixe de raios X atravessa a fronteira entre dois meios, com índices de refração n_1 e n_2 , com um ângulo de incidência θ_i em relação à superfície, parte do feixe é refletido com um ângulo igual a θ_i e outra parte é refratado com um ângulo θ_t . (b) Se $n_1 < n_2$, existe um ângulo crítico θ_c , abaixo do qual todo o feixe é refletido. Quando $\theta_i = \theta_c$ o feixe refratado é paralelo à superfície.

O ângulo crítico de reflexão total pode ser reescrito como

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta}. \quad (4.45)$$

O termo δ é proporcional à densidade de átomos no material por unidade de volume N , e pode ser reescrito em função da densidade de massa por volume ρ , já que $\rho = \frac{A}{N_A} N$, sendo A a massa molar e N_A o número de Avogadro. É possível, portanto, estabelecer uma relação entre o ângulo crítico e a densidade do material. Pode-se perceber que $\theta_c \propto \rho^{1/2}$.

A reflectometria de raios X é realizada incidindo um feixe de raios X de modo rasante sobre uma amostra e analisando o feixe refletido. Se um feixe de raios X com comprimento de onda λ incide sobre a amostra com um ângulo θ em relação à superfície muito pequeno, a projeção do comprimento de onda na direção normal à superfície $\lambda/\sin\theta$ é muito maior que as distâncias interatômicas no material. A difração do feixe devido à estrutura cristalina do material, portanto, não é relevante. No entanto, se a amostra for composta por camadas com diferentes índices de refração, os raios X não são somente refletidos na superfície e na interface com o substrato, mas também na interface entre as camadas, como representado na figura 4.29. A análise do padrão de interferência entre as ondas refletidas permite determinar a espessura das diferentes camadas.

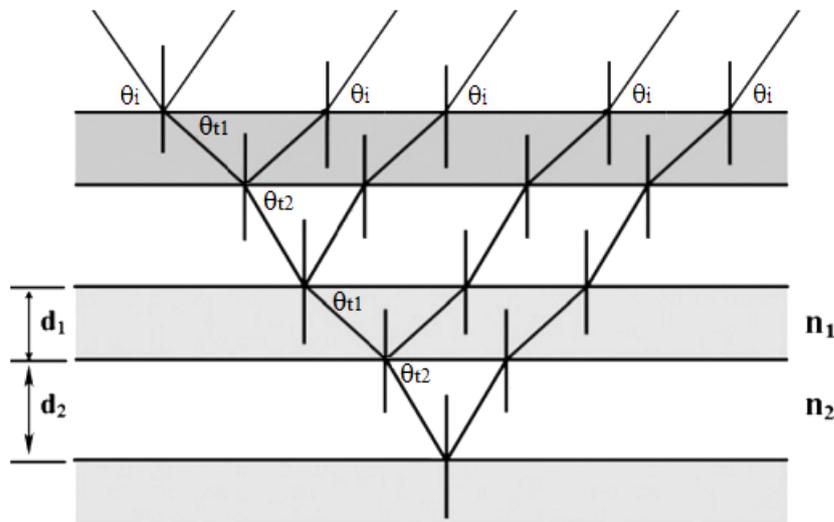


Figura 4.29 – Reflexão de raios X nas interfaces de um filme multicamada, composto por dois materiais com índices de refração n_1 e n_2 . Adaptado de [76].

Em uma amostra composta somente por um filme homogêneo de espessura d crescido/depositado sobre um substrato, a diferença entre os caminhos percorridos Δl por raios X refletidos na superfície do filme e na interface entre o filme e o substrato, é

$$\Delta l = \frac{2d}{\sin\theta_t}(1 - \cos\theta_t \cos\theta_i), \quad (4.46)$$

em que θ_i é o ângulo de incidência em relação à superfície e θ_t é o ângulo entre o feixe refratado e a interface. Para que a interferência entre as ondas seja construtiva, a diferença entre os caminhos deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Portanto, os máximos

de interferência ocorrem para determinados ângulos de incidência θ_{im} , sob a condição de que

$$m\lambda = \frac{2d}{\text{sen}\theta_t}(1 - \cos\theta_t \cos\theta_{im}), \quad (4.47)$$

com $m = 1, 2, 3, \dots$. Utilizando a lei de Snell, pode-se reescrever (4.47) como

$$m\lambda = 2d \text{sen}\theta_{im} \left(1 - \frac{\delta}{\text{sen}^2\theta_{im}} \right). \quad (4.48)$$

Como δ é muito pequeno ($10^{-4} - 10^{-8}$ [77]), pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$\text{sen}^2\theta_{im} = \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 m^2 + 2\delta. \quad (4.49)$$

Essa expressão recebe o nome de lei de Bragg modificada [76].

4.2.3 Medidas de reflectometria

Em medidas de reflectometria, o feixe de radiação CuK_α produzido pelo tubo de raios X é incidido sobre a amostra a ser analisada com um ângulo θ em relação à sua superfície. Os raios X refletidos são detectados por um detector por ionização de gás a uma posição angular 2θ em relação ao feixe incidente, como representado na figura 4.30. Varia-se o ângulo θ , com o detector sempre acompanhando o tubo de raios X, de forma que a configuração permaneça sempre sendo θ - 2θ . Nos gráficos da figura 4.31, são mostradas curvas simuladas da intensidade da radiação detectada em função do ângulo de detecção, exemplificados os efeitos de diversos parâmetros como densidade, espessura e rugosidade nos reflectogramas.

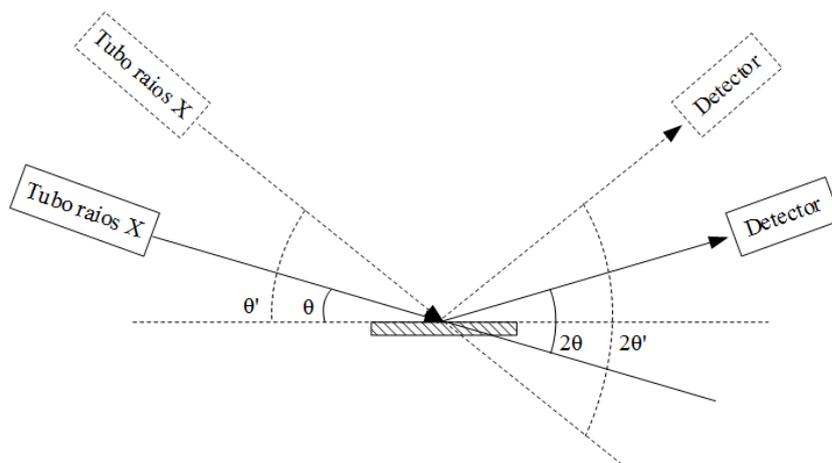


Figura 4.30 – Configuração θ - 2θ de medida.

As oscilações em reflectogramas como os da figura 4.31, produto da interferência entre as ondas refletidas pela amostra, são chamadas de franjas de Kiessig [77]. A periodicidade dessas franjas está relacionada com a espessura do filme analisado, como mostrado em (b). A amplitude, por sua vez, depende da diferença entre os índices de refração dos filmes e do substrato. Como o índice de refração do material está relacionado com a sua densidade, quanto maior a diferença entre as densidades, maior a amplitude, como pode ser visto em (a). A densidade também determina o ângulo crítico, que corresponde ao início da queda de contagens na curva.

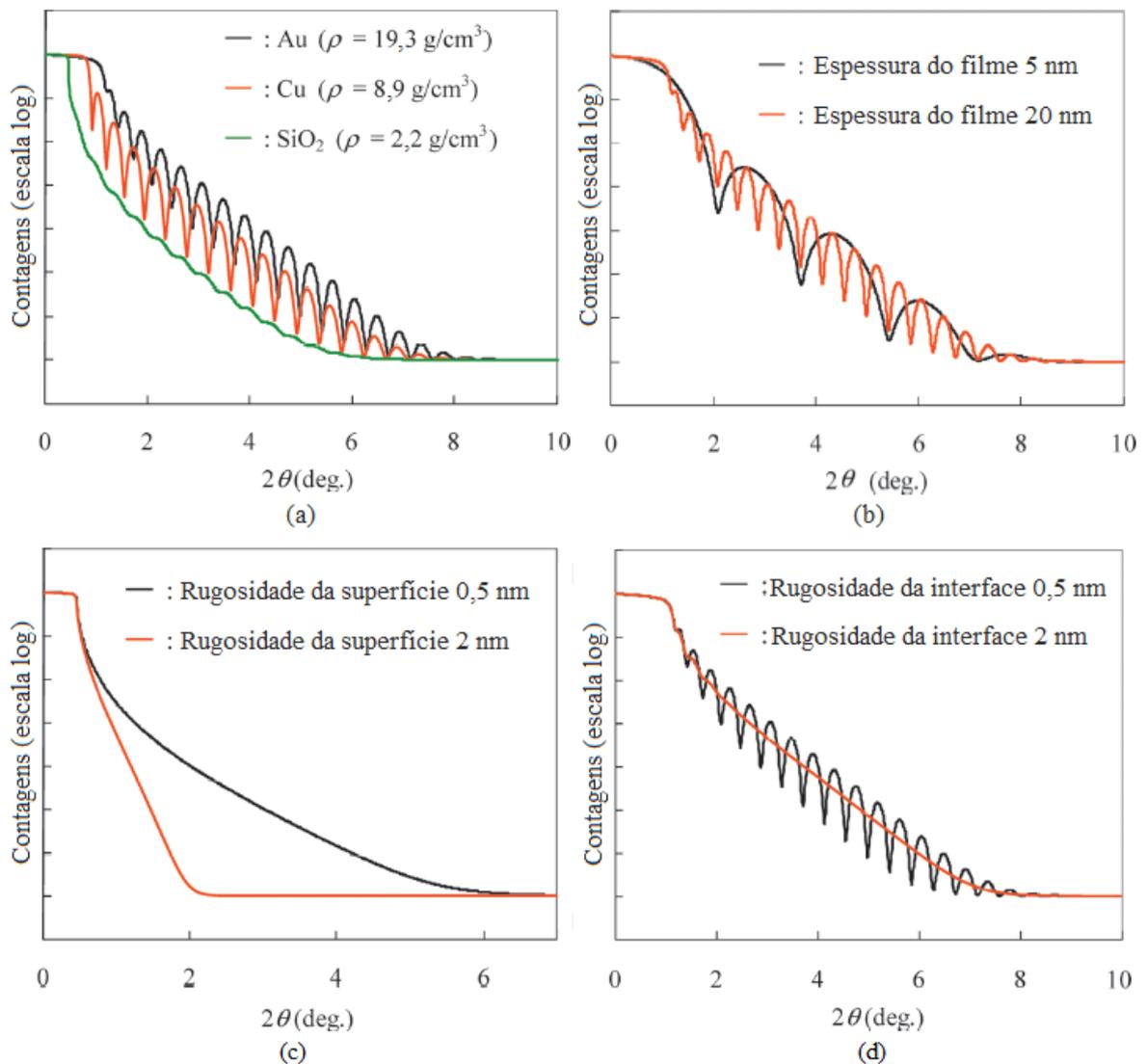


Figura 4.31 – Medidas de XRR são influenciadas por parâmetros como: densidade (a), espessura (b), rugosidade na superfície (c) e rugosidade na interface (d). As curvas simuladas em (a) correspondem a filmes de 20 nm de Au, Cu e SiO₂ sobre um substrato de Si (densidade 2,33 g/cm³); em (b) a filmes de Au de 20 nm e 5 nm sobre Si; em (c) a dois substratos Si com rugosidades superficiais de 0,5 nm e 2 nm; e em (d) a filmes de Au sobre Si com rugosidades interfaciais de 0,5 nm e 2 nm. Adaptado de [78].

A teoria apresentada na seção 4.2.2 considera a superfície e as interfaces da amostra como sendo completamente lisas. A reflexão do raios X, nesse caso, é dita especular. Porém, em casos reais, existe sempre uma rugosidade associada a essas superfícies e interfaces. Essa rugosidade é comumente expressa como a raiz do valor quadrático médio (RMS) da distância a partir de uma linha média das irregularidades da superfície/interface. A rugosidade na superfície é responsável por causar a dispersão do feixe em direções diferentes da de reflexão especular, conforme a figura 4.32. O espalhamento difuso do feixe devido à rugosidade resulta na diminuição mais rápida das contagens em função do ângulo, como mostrado na figura 4.31 (c). A rugosidade na interface pode significar tanto que a interface é fisicamente irregular ou que ela é constituída por uma camada de transição com uma variação contínua na densidade [78]. Ambos os casos são interpretados como mudanças na densidade eletrônica na direção perpendicular à interface. A rugosidade interfacial causa a diminuição da amplitude das franjas de Kiessig com o aumento do ângulo de detecção. Em (d), pode ser visto que a alta rugosidade resulta na supressão quase total das franjas.

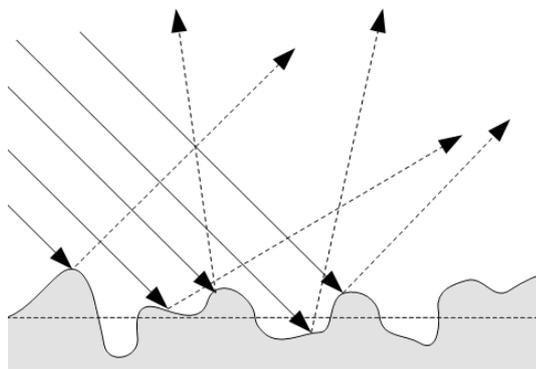


Figura 4.32 – Espalhamento difuso dos raios X devido à rugosidade da superfície.

No presente trabalho, o programa X'Pert Reflectivity da PANalytical foi utilizado para simular os reflectogramas adquiridos de algumas amostras de GeO_xN_y . Para realizar a simulação é necessário primeiramente supor uma estrutura para a amostra, fornecendo parâmetros como composição, densidade, espessura e rugosidade, para cada camada dessa estrutura. Em seguida, o programa realiza uma série de iterações, ajustando esses parâmetros, com o objetivo de aproximar a curva de reflectividade teórica associada àquela estrutura à curva experimental.

5 RESULTADOS

5.1 Incorporação de nitrogênio aumenta a estabilidade térmica do GeO₂

A instabilidade térmica do GeO₂ a temperaturas maiores que 400 °C é um obstáculo na implementação de MOSFETs de Ge. Como discutido na seção 2.2, essa instabilidade está relacionada com a reação $\text{Ge} + \text{GeO}_2 \rightarrow 2\text{GeO}$ que ocorre na interface GeO₂/Ge, e, consequentemente, com a dessorção de GeO da superfície. Para verificar o aumento da estabilidade térmica devido à incorporação de nitrogênio, a dessorção de GeO foi monitorada durante o crescimento térmico dos filmes de GeO_xN_y em ¹⁴N¹⁶O. Para comparação, amostras foram oxidadas em ¹⁶O₂ nas mesmas condições. Durante a oxidação/oxinitreção, lâminas de Si foram colocadas logo acima dos substratos de Ge, de modo que parte do GeO volatilizado fosse adsorvido na superfície do Si. A partir de espectros de RBS, como os da figura 5.1, foram determinadas as densidades areais de Ge depositado sobre o Si, conforme o procedimento descrito na seção 4.1.3.5. A densidade areal de Ge obtida, em função da temperatura de tratamento em NO ou O₂, é mostrada na figura 5.2. Todas as amostras foram submetidas a uma pressão de 200 mbar e aquecidas durante 1 h.

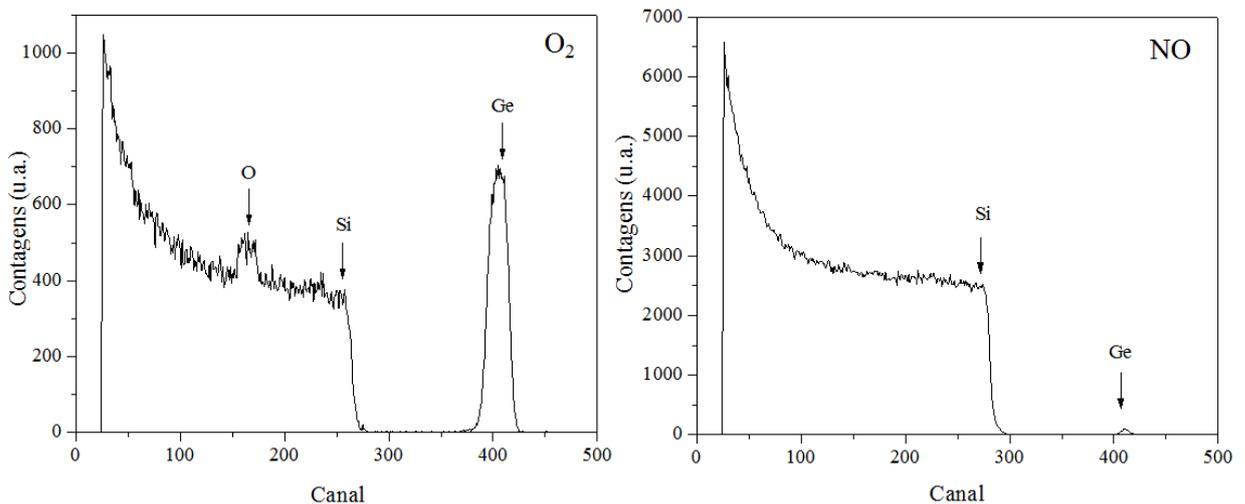


Figura 5.1 – Espectros de RBS mostrando o sinal de Ge adsorvido na superfície do Si após oxidação em O₂ e oxinitreção em NO durante 1 h, a 600 °C, em uma pressão de 200 mbar.

Os tratamentos em NO a temperaturas menores que 600 °C resultaram em uma concentração de Ge abaixo da sensibilidade da técnica. No entanto, quantidades detectáveis de Ge foram obtidas para todas as temperaturas de oxidação em O₂. Pode-se observar que a densidade areal de Ge cresce com a temperatura de tratamento em O₂, como mostrado em trabalhos an-

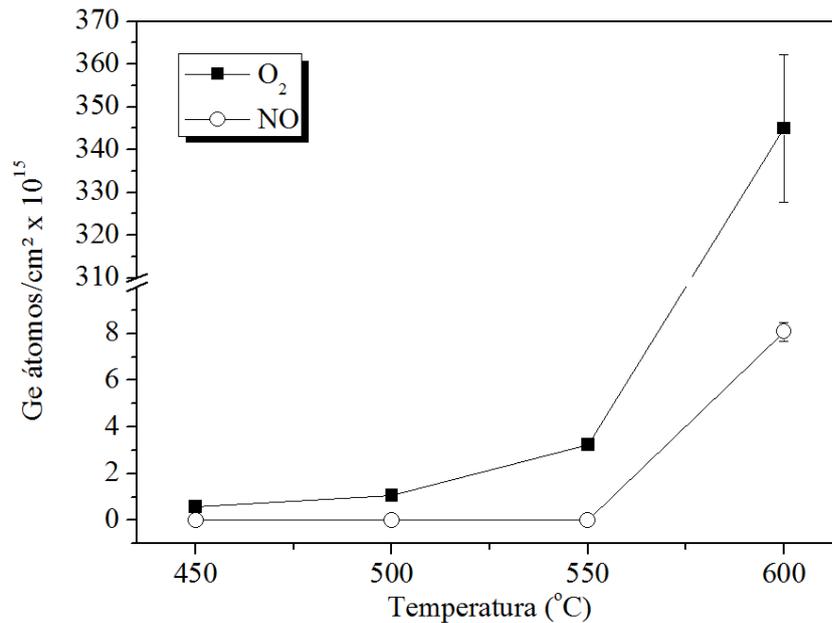


Figura 5.2 – Densidade areal de Ge, adsorvido sobre o Si durante a oxidação e oxinitretação do substrato de Ge em O₂ e NO, em função da temperatura de tratamento.

teriores [17]. Tanto para tratamento em NO quanto em O₂, há um salto na densidade areal de Ge de 550 °C para 600 °C. A temperatura elevada permite que a barreira energética de ativação da reação interfacial seja vencida com maior facilidade, provocando um aumento na taxa de geração de vacâncias. O aumento da temperatura resulta também em um maior coeficiente de difusão das vacâncias no interior do óxido. Ambos fenômenos contribuem para a intensificação da dessorção de GeO. Além disso, conforme uma grande quantidade de GeO é dessorvida, pode ocorrer a formação de sulcos nos filmes, como descrito na seção 2.2, o que resultaria em um aumento na taxa de dessorção. No entanto, não foram feitas análises que permitam confirmar a existência de tais sulcos nessas amostras.

O aumento da dessorção de GeO a 600 °C é, contudo, muito mais acentuado para o tratamento em O₂ do que em NO. A concentração de Ge adsorvido no Si após o tratamento em O₂ a 600 °C é duas ordens de grandeza maior do que após o tratamento em NO na mesma temperatura. O contraste entre a quantidade de GeO adsorvido sobre o Si após os tratamentos a 600 °C em NO e O₂ pode até mesmo ser constatado visualmente, observando as lâminas de Si (figura 5.3). Estes resultados evidenciam a capacidade do nitrogênio incorporado de suprimir a dessorção de GeO e, portanto, demonstram a superior estabilidade térmica do oxinitreto.

Na figura 5.5, são apresentadas as densidades areais de ¹⁶O presente nos filmes oxidados/oxinitretados, obtidas por NRA utilizando o espalhamento elástico ressonante ¹⁶O(α,α)¹⁶O. As densidades foram determinadas utilizando curvas de excitação como as da figura 5.4, con-

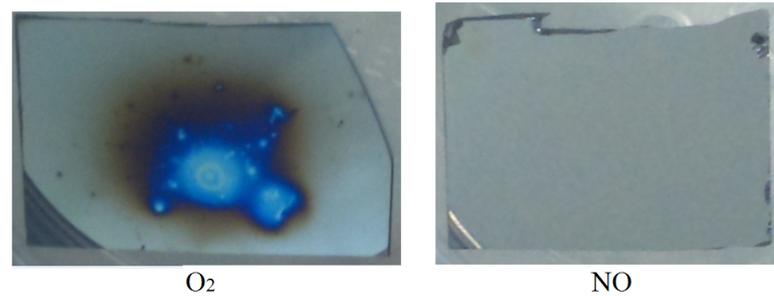


Figura 5.3 – Imagens fotográficas das lâminas de Si, colocadas nas proximidades de substratos de Ge durante 1 hora de oxidação/oxinitretação a 600 °C em 200 mbar de O₂ e NO, tiradas após os tratamentos.

forme descrito na seção 4.1.4.3. É possível observar que a quantidade de oxigênio aumenta com a temperatura, tanto para amostras oxidadas em O₂ quanto para as oxinitretadas em NO. A 600 °C, pode-se observar um salto também na densidade de oxigênio presente nos filmes. Como o mecanismo de oxidação do Ge está intrinsicamente ligado à formação de vacâncias, este é um outro indício de que ocorre um aumento da instabilidade dos filmes na faixa de temperatura entre 550 °C e 600 °C. Novamente, o efeito é menos pronunciado na amostra oxinitretada em NO. A densidade areal de ¹⁶O na amostra crescida em O₂ a 600 °C era grande o suficiente para ser determinada a partir da simulação do espectro de RBS da amostra, sem a necessidade de utilizar a reação nuclear.

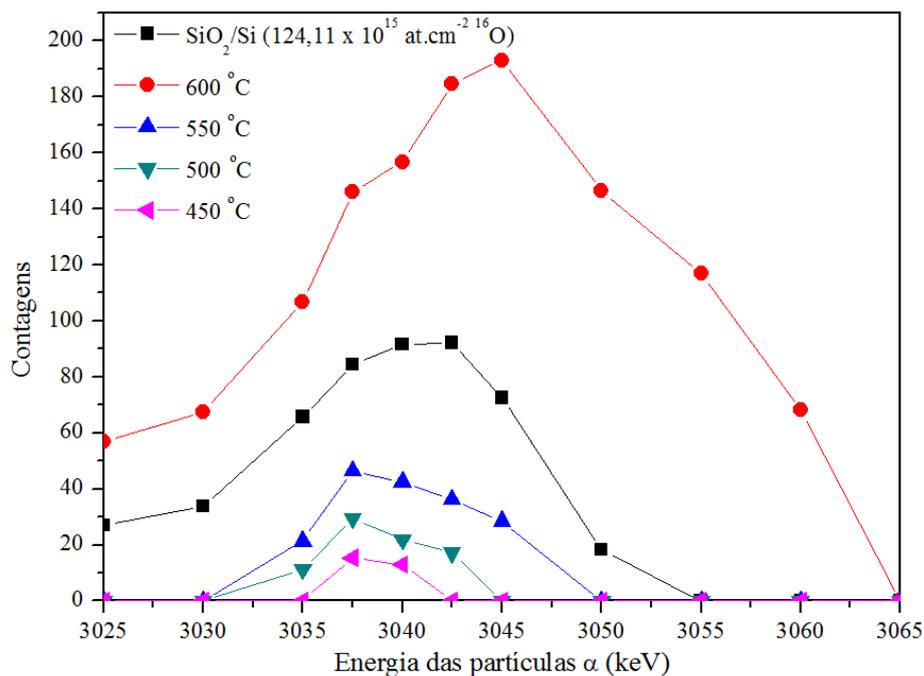


Figura 5.4 – Curvas de excitação da reação ¹⁶O (α, α)¹⁶O de um padrão de SiO₂ e de amostras oxinitretadas em 200 mbar de NO durante 1 h a diversas temperaturas.

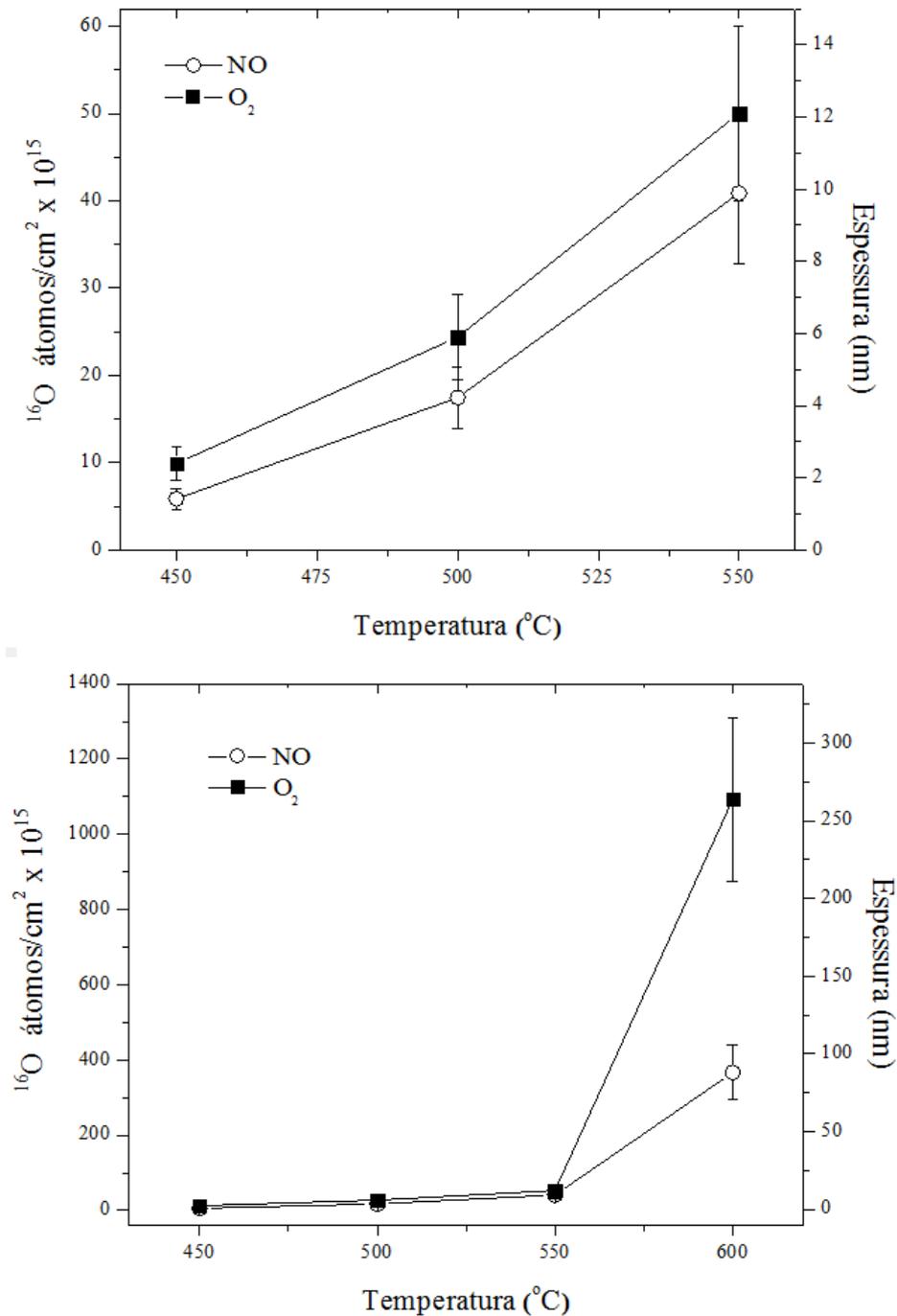


Figura 5.5 – Densidade areal de ^{16}O em função da temperatura de tratamento em NO ou O_2 . Os filmes foram crescidos durante 1 h a uma pressão de 200 mbar. Valores de espessura foram estimados assumindo filmes de GeO_2 com densidade $3,6 \text{ g/cm}^3$.

As espessuras dos filmes foram estimadas assumindo a estequiometria GeO_2 e densidade $3,6 \text{ g/cm}^3$. É possível mostrar que em um 1 nm de GeO_2 com essa densidade há $4,14 \times 10^{15}$ átomos de oxigênio por cm^2 . Como não se conhece exatamente a densidade e a composição dos filmes de GeO_xN_y , os valores calculados podem divergir dos valores reais de espessura.

Deve-se atentar também ao fato de que a espessura é calculada considerando filmes de GeO_2 planos e homogêneos. Contudo, como comentado na seção 2.2, a dessorção de GeO provoca o aumento da rugosidade da superfície, que pode apresentar vales e cristas com diferenças de altura de vários nanômetros. A alta rugosidade resulta em uma grande área superficial na qual moléculas de água presentes no ar podem ser adsorvidas após a exposição do filme ao ambiente, o que pode aumentar a quantidade de oxigênio detectada.

Para avaliar o efeito da pressão, amostras foram oxinitretadas em 1 atm de ^{14}NO por 1 h nas mesmas temperaturas dos tratamentos em 200 mbar de O_2 e NO . Novamente, a dessorção de GeO foi monitorada utilizando um substrato de Si nas proximidades. É esperada a diminuição da quantidade de Ge adsorvido sobre o Si , já que o aumento da pressão no interior do forno deve diminuir a volatilização de GeO . De fato, a concentração de Ge adsorvido sobre o Si estava abaixo da sensibilidade para todas as temperatura, incluindo 600 °C. A densidade de ^{16}O em função da temperatura após tratamentos em 1 atm de NO é mostrada na figura 5.6, em comparação com a densidade de ^{16}O nas amostras crescidas em 200 mbar de NO . A 450 °C, a densidade de oxigênio na amostra submetida a 1 atm de NO é em torno de cinco vezes maior do que na amostra oxinitretada em 200 mbar de NO . Porém, para tratamentos a 1 atm há um menor crescimento da densidade de ^{16}O com o aumento da temperatura. A 600 °C, ocorre novamente um grande aumento na concentração de oxigênio.

5.2 Concentração de nitrogênio incorporado é muito menor que de oxigênio.

Uma série de amostras foram crescidas em $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, variando o tempo de oxinitreção, utilizando duas temperaturas de tratamento: 500 °C e 550 °C. A pressão do gás nesses tratamentos foi de 200 mbar. A baixa pressão foi escolhida devido ao alto custo do gás enriquecido isotopicamente. A densidade areal de ^{15}N foi determinada utilizando a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$, conforme descrito na seção 4.1.4.2. Na figura 5.7, os valores de densidade das diversas amostras são apresentados em função do tempo de crescimento. Pode-se observar que as amostras oxinitretadas a 550 °C incorporaram mais nitrogênio do que aquelas crescidas a 500 °C. Além disso, o tempo de oxinitreção não apresentou um influência pronunciada na quantidade de nitrogênio incorporado. Para 500 °C, a densidade de nitrogênio se manteve por volta de $1 - 2 \times 10^{15}$ átomos/cm². Para 550 °C, os valores oscilam em torno de $4,5 \times 10^{15}$ átomos/cm².

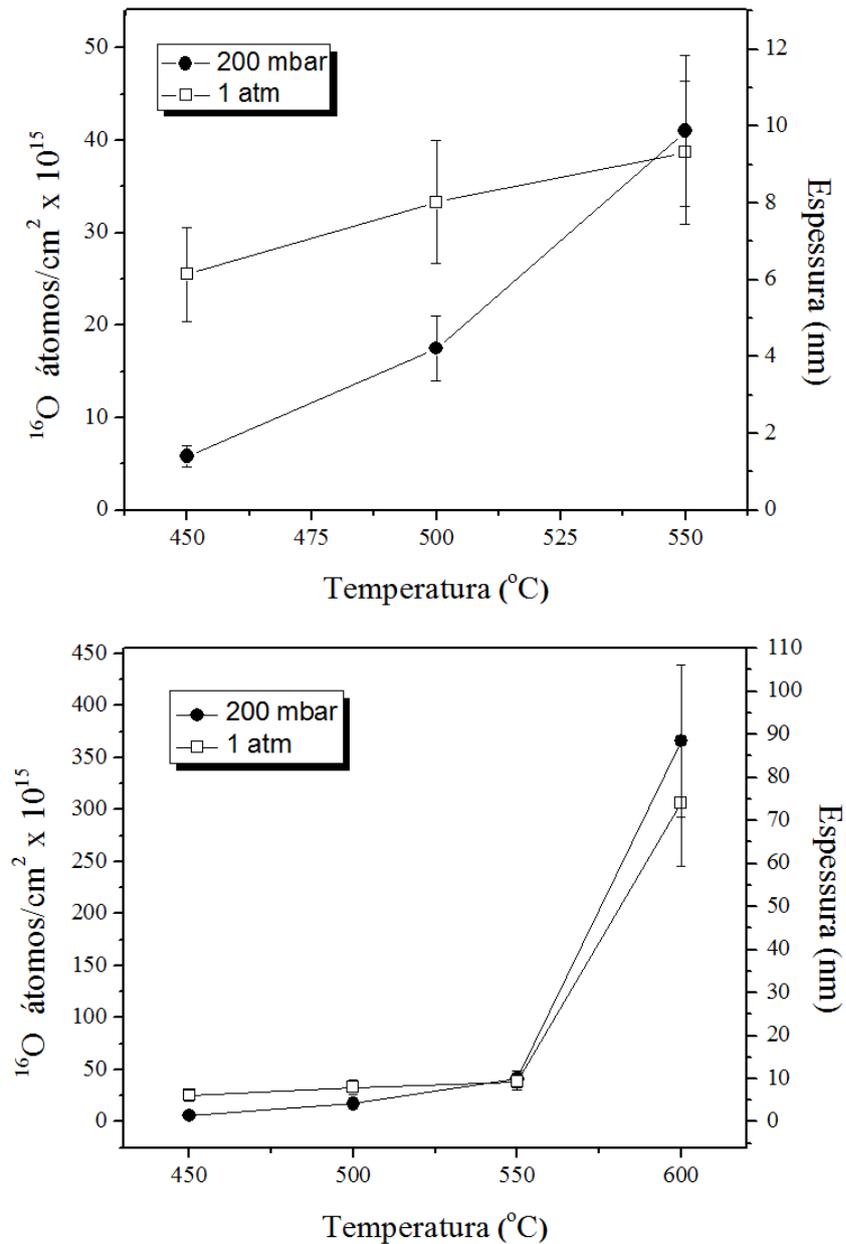


Figura 5.6 – Densidade areal de ^{16}O em função da temperatura de tratamento com NO a duas pressões: 1 atm e 200 mbar. As amostras foram aquecidas durante 1 h. Valores de espessura foram estimados assumindo filmes de GeO_2 com densidade $3,6 \text{ g/cm}^3$.

Utilizou-se a reação $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ para determinar a variação da densidade areal de oxigênio nos filmes de GeO_xN_y com o tempo de oxinitreção. Na figura 5.8, são mostradas as densidades obtidas tanto em filmes crescidos tanto em uma atmosfera de ^{14}NO quanto de ^{15}NO . Como explicado na seção 3.2, o gás ^{14}NO é bombeado para fora do forno após cada tratamento, enquanto que o ^{15}NO é recuperado para ser reutilizado. Não pode-se perceber no gráfico da figura 5.8 influência do tipo de gás utilizado, reforçando a ideia de que a reutilização do ^{15}NO não afeta a composição do filme.

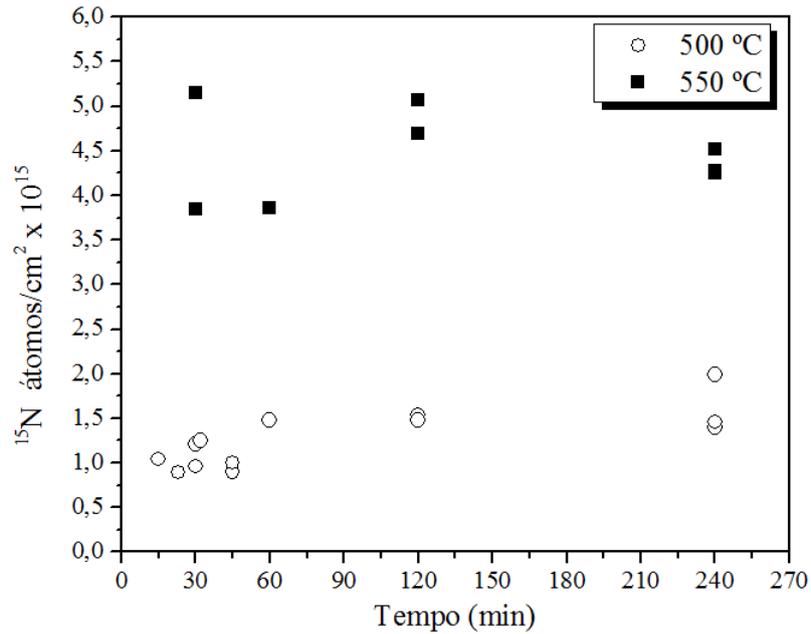


Figura 5.7 – Densidade areal de ^{15}N em função do tempo de oxinitretação em 200 mbar de ^{15}NO , para duas temperaturas de tratamento: 500 °C e 550 °C.

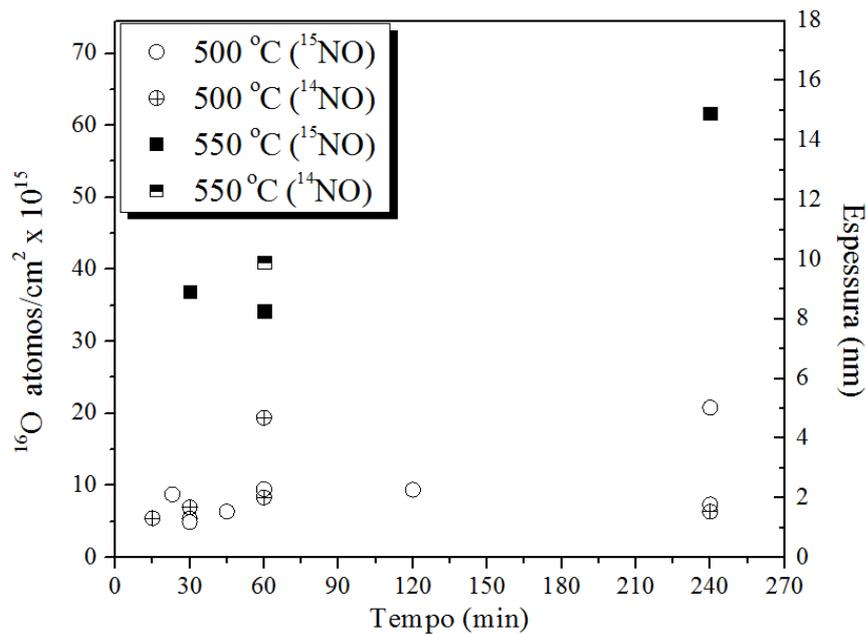


Figura 5.8 – Densidade areal de ^{16}O em função do tempo de oxinitretação em 200 mbar de ^{15}NO ou ^{14}NO , para duas temperaturas de tratamento: 500 °C e 550 °C. Espessura estimada para amostras de GeO_2 com $3,6 \text{ g/cm}^2$.

Pode-se observar que há variações na densidade de nitrogênio e de oxigênio de amostras crescidas nas mesmas condições de temperatura e pressão. Diversos fatores podem ter sido responsáveis por essas variações. Em primeiro lugar, os filmes de oxinitreto de Ge são sensíveis à exposição ao ar e à umidade. Tanto em nitretos de Ge quanto em de Si é relatada a troca de nitrogênio existente na superfície com oxigênio após serem expostos a essas atmosferas. Pode-

se perceber que a maior variação ocorre justamente para as amostras crescidas a 550 °C. Maiores temperaturas de tratamento levam a uma maior dessorção de GeO e conseqüentemente a uma maior rugosidade. A rugosidade elevada permite uma maior adsorção de moléculas de água, que está associada à perda de nitrogênio. Como o óxido de Ge reage facilmente com água, não se sabe o quanto a umidade pode interferir na estrutura do filme. Variações no tempo de exposição e nas condições do ar ao qual os filmes foram expostos podem resultar diferenças em sua composição.

Além disso, foram observadas manchas em alguns substratos de Ge devido a fotorresiste remanescente. Quando aquecido em demasia, o fotorresiste se torna resistente à limpeza com acetona, descrita na seção 3.1. Foi verificado que o aparecimento ou não aparecimento das manchas altera a densidade areal tanto de nitrogênio quanto de oxigênio nos filmes. Para resolver esse problema, passou-se a diminuir a temperatura de cura (<100 °C) do fotorresiste utilizado.

Por último, foram verificadas instabilidades no sistema de obtenção da carga pela qual os espectros de NRA são normalizados. Por vezes, surgiram discrepâncias entre a carga obtida através do contador de carga do sistema e a carga determinada analisando diretamente o espectro RBS da hélice descrita na seção 4.1.3.5. A incerteza no valor da carga acarreta em um maior erro associado à medida.

Apesar dessas variações, é claro que tanto a densidade areal de nitrogênio quanto a de oxigênio aumentam com a temperatura de oxinitreção, e que a concentração de nitrogênio presente nas amostras é pequena quando comparada com a de oxigênio. Na figura 5.9, é apresentada a fração de átomos nitrogênio por unidade de área presente em algumas amostras em relação à densidade areal total de nitrogênio e oxigênio. Nas amostras oxinitretadas a 500 °C, a fração de nitrogênio se manteve em torno de 13,2%, variando de 6,5% a 18,3%, sem nenhuma relação aparente com o tempo de crescimento. O aumento da temperatura de oxinitreção de 500 °C para 550 °C também não parece ter grande influência na porcentagem de nitrogênio. Em amostras oxinitretadas a 550 °C, a maior fração de nitrogênio obtida foi de 11,4% em uma amostra oxinitretada por 30 min; a menor 6,5 %, para uma amostra crescida por 4 h. No entanto, não foram obtidos dados suficientes para que se possa afirmar que a fração de nitrogênio diminui com o aumento do tempo de oxinitreção para tratamentos a 550 °C. A fração de nitrogênio média das amostras crescidas a essa temperatura foi de 9,4%.

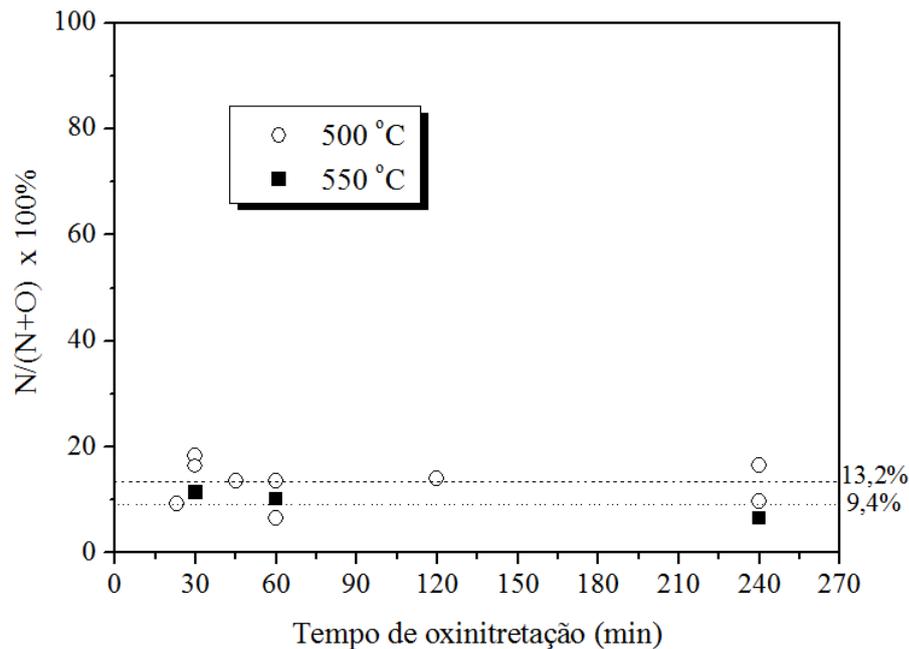


Figura 5.9 – Fração de nitrogênio em relação à densidade areal total de átomos de nitrogênio e oxigênio em uma série de amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 500 °C e 550 °C. A fração média de nitrogênio nas amostras crescidas a 500 °C é de 13,2%; nas amostras crescidas a 550 °C, 9,4%.

5.3 A espessura dos filmes de GeO_xN_y aumenta com a temperatura de oxinitreção.

Como comentado anteriormente, as espessuras apresentadas na figura 5.8 são apenas estimativas, supondo filmes de GeO_2 com uma densidade de $3,6 \text{ g/cm}^3$. A técnica de reflectometria de raios X foi utilizada para determinar a espessura de alguns filmes de GeO_xN_y de modo independente. Na figura 5.10, são mostrados os reflectogramas de três amostras oxinitretadas a 500 °C em 200 mbar de NO por tempos diferentes. As estruturas correspondentes às curvas simuladas (linhas coloridas) da figura 5.10 são descritas na tabela 5.1.

Para simular os reflectogramas, a estequiometria dos filmes foi novamente assumida como sendo GeO_2 . Verificou-se que a suposição de filmes de GeO_2 ou de filmes de GeO_xN_y com baixa concentração de N não acarreta em diferenças perceptíveis no índice de refração e nos reflectogramas, de modo que essa aproximação permanece válida. A amostra oxinitretada por 2 h não pôde ser simulada satisfatoriamente utilizando uma estrutura composta somente por uma camada de óxido sobre o substrato. Supôs-se, então, um filme composto por duas camadas com densidades diferentes. Esse resultado sugere a existência de uma camada de transição devido à variação da densidade na direção perpendicular ao filme. A média ponderada da densidade das duas camadas, assim como a espessura total do filme, são apresentadas na tabela 5.1.

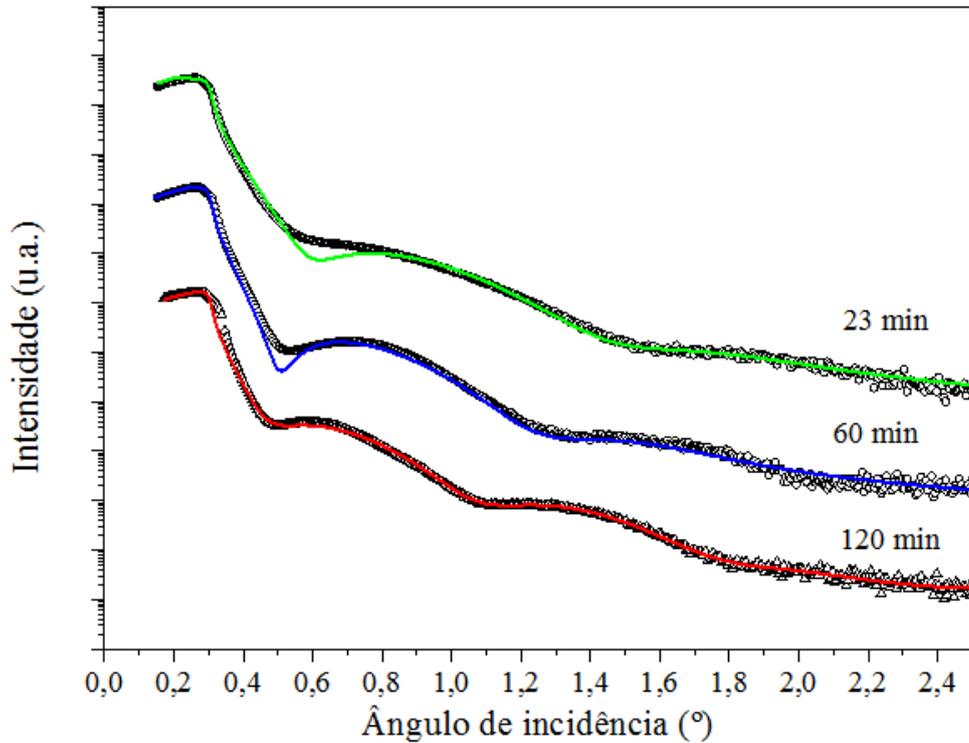


Figura 5.10 – Reflectogramas de três amostras oxinitretadas a 500 °C em 200 mbar de NO durante 23 min, 60 min e 120 min. Não há relação entre as intensidades de cada reflectograma. As linhas coloridas correspondem às curvas simuladas.

Tabela 5.1 – Estruturas utilizadas para simular os reflectogramas apresentados na figura 5.10 de três filmes de GeO_xN_y oxinitretados a 500 °C durante 23 min, 60 min e 120 min. São mostradas a média ponderada da densidade e a espessura total do filme de oxinitreto crescido durante 120 min. A espessura do substrato é tratada como infinita.

Camada	Composição	Densidade (g/cm^3)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
23 min				
1	GeO_2	3,57	4,32	1,09
Substrato	Ge	5,15	-	0,30
60 min				
1	GeO_2	3,38	5,16	1,18
Substrato	Ge	5,19	-	0,37
120 min				
1	GeO_2	3,04	2,78	0,60
2	GeO_2	3,85	3,41	1,14
		Média 3,49	Total 6,16	
Substrato	Ge	5,19	-	0,80

Os reflectogramas de duas amostras oxinitretadas durante 1 h e 4 h em 200 mbar de NO a 550 °C são mostrados na figura 5.11. Na tabela 5.2 estão descritas as estruturas utilizadas para simular estes reflectogramas. Foi necessário novamente supor que o oxinitreto é formado por camadas de densidades diferentes, indicando uma transição de material com densidade mais baixa próximo à superfície para um material com maior densidade próximo à interface.

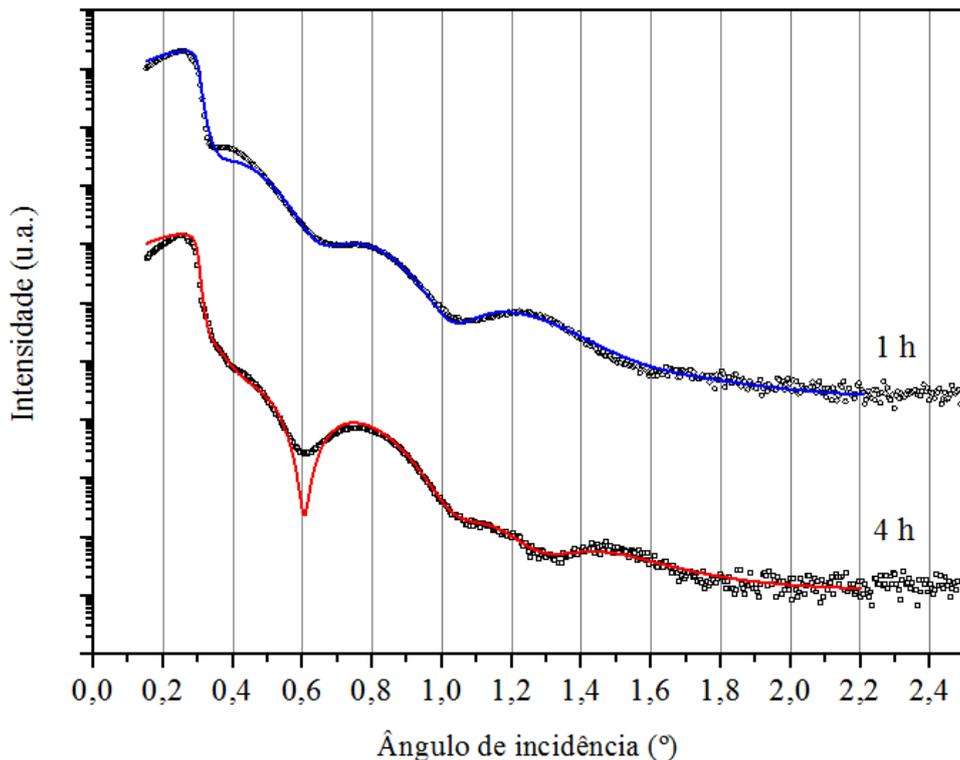


Figura 5.11 – Reflectogramas de duas amostras oxinitretadas a 550 °C em 200 mbar de NO durante 1 h e 4 h. Não há relação entre as intensidades de cada reflectograma. As linhas coloridas correspondem às curvas simuladas.

As simulações dos reflectogramas das amostras oxinitretadas a 500 °C e 550 °C mostram que há uma alta rugosidade associada à superfície da amostra, em especial no filme crescido a 550 °C durante 4 h. Deve-se ressaltar que a rugosidade entre as interfaces representa variações na densidade eletrônica do filme, que pode ocorrer devido à uma transição da densidade de massa por volume no material. Diversas amostras, cujos reflectogramas não são apresentados aqui, não puderam ser sequer simuladas devido à queda abrupta da intensidade dos raios X detectados, indicando uma rugosidade muito alta na superfície, ou devido à supressão quase total dos picos, que pode ocorrer em função de uma rugosidade alta na interface ou de uma transição muito suave de densidades.

Tabela 5.2 – Estruturas utilizadas para simular as curvas dos reflectogramas apresentados na figura 5.11 de duas amostras oxinitretadas a 550 °C em 200 mbar de NO, durante 1 h e 4 h.

Camada	Composição	Densidade (g/cm ³)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
1 h				
1	GeO ₂	2,13	6,57	1,27
2	GeO ₂	3,14	3,79	0,60
		Média 2,50	Total 10,36	
Substrato	Ge	5,15	-	0,30
4 h				
1	GeO ₂	2,04	5,55	3,11
2	GeO ₂	3,24	6,25	1,24
3	GeO ₂	3,79	5,20	0,55
		Média 3,02	Total 17,00	
Substrato	Ge	5,10	-	1,10

As espessuras das amostras simuladas por XRR são mostradas na figura 5.12 em função do tempo de crescimento. Seriam necessários mais pontos para estabelecer uma curva de cinética de crescimento das amostras. No entanto, os resultados indicam que a espessura dos filmes a 500 °C tende a saturar com o aumento do tempo de oxinitreção. Além disso, filmes crescidos a 550 °C possuem espessuras maiores do que os crescidos a 500 °C, como já sugerido pelas densidades areais de oxigênio presentes nas amostras. Comparando o gráfico da figura 5.12 com o da figura 5.8, pode-se ver que a espessura dos filmes foi subestimada em alguns nanômetros ao ser calculada através da densidade areal de ¹⁶O.

Uma conclusão importante tirada dessas simulações é que a incorporação de nitrogênio não resultou no aumento da densidade do óxido. Ao contrário, a maioria dos filmes apresenta uma densidade menor que 3,6 g/cm³, que é a densidade tabelada do GeO₂ *bulk*. Somente a densidade da segunda camada da estrutura proposta para a amostra oxinitretada a 500 °C por 2 h foi maior que esse valor (3,85 g/cm³), porém esse aumento não é significativo. De fato, a quantidade de nitrogênio incorporado é tão baixa, que dificilmente acarretaria em um aumento drástico na densidade dos filmes. Se o nitrogênio, apesar de existir em baixa quantidade, estivesse acumulado em alguma região do filme, poderia ocasionar um aumento da densidade em uma camada fina de material. Como será mostrado na próxima seção, essa hipótese pode ser descartada devido ao fato do nitrogênio estar distribuído ao longo de quase todo o filme.

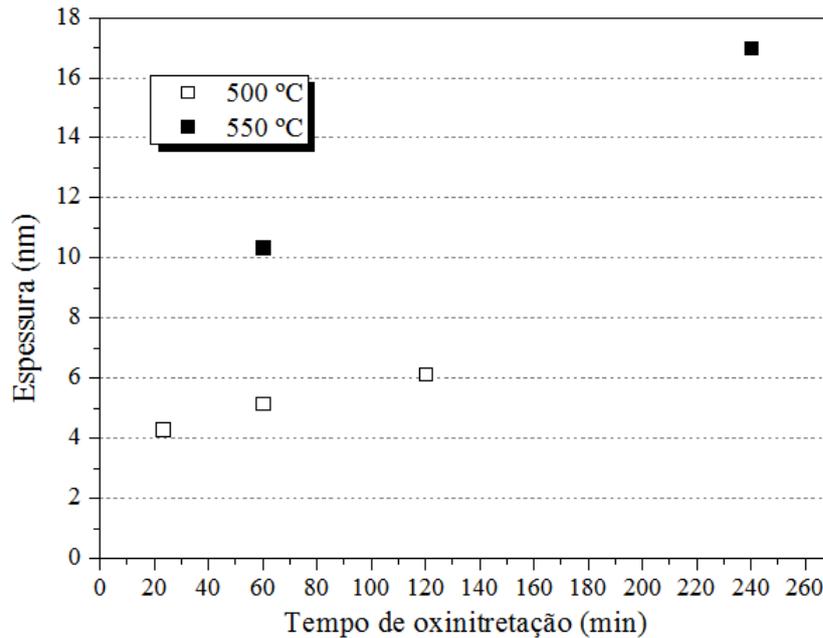


Figura 5.12 – Espessura simulada por XRR de filmes oxinitretados em 200 mbar de NO a 500 °C e a 550 °C em função do tempo de oxinitreção.

5.4 O nitrogênio está distribuído por todo filme de GeO_xN_y .

Foi utilizada a técnica de NRP para investigar a distribuição em profundidade do nitrogênio nos filmes crescidos. Na figura 5.13 são mostradas as curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ correspondentes a duas amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 500 °C por 30 min e 4 h. Como explicado na seção 4.1.4.4, a energia dos prótons incidentes está relacionada com a profundidade da amostra analisada, enquanto que as contagens detectadas estão relacionadas com a concentração de ^{15}N naquela profundidade. Os perfis de concentração de ^{15}N em função da profundidade, simulados a partir dessas curvas de excitação, são apresentados na figura 5.14. Como a densidade exata das amostras é desconhecida, a escala de profundidade, cujo zero corresponde à superfície da amostra, foi construída assumindo uma densidade de 3,6 g/cm^2 . O eixo das ordenadas expressa a relação entre as concentrações de nitrogênio em cada amostra para que se tenha uma ideia da proporcionalidade entre elas. O poder de freamento utilizado nas simulações foi o do GeO_2 , que é 227,36 $\text{eV}/[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$ para o feixe na energia de ressonância (429 keV). O *straggling* que o feixe sofre ao atravessar o GeO_2 , descrito em termos da raiz quadrada da variância de Bohr Ω_B^2 por unidade comprimento, é de 7,34 $\text{eV}/\sqrt{\mu\text{g}/\text{cm}^2}$. Comparando as espessuras obtidas por XRR de outros filmes crescidos nessa temperatura (figura 5.12) com as distribuições obtidas por NRP, pode-se concluir que o nitrogênio se encontra distribuído de forma homogênea por uma grande extensão do oxinitreto formado.

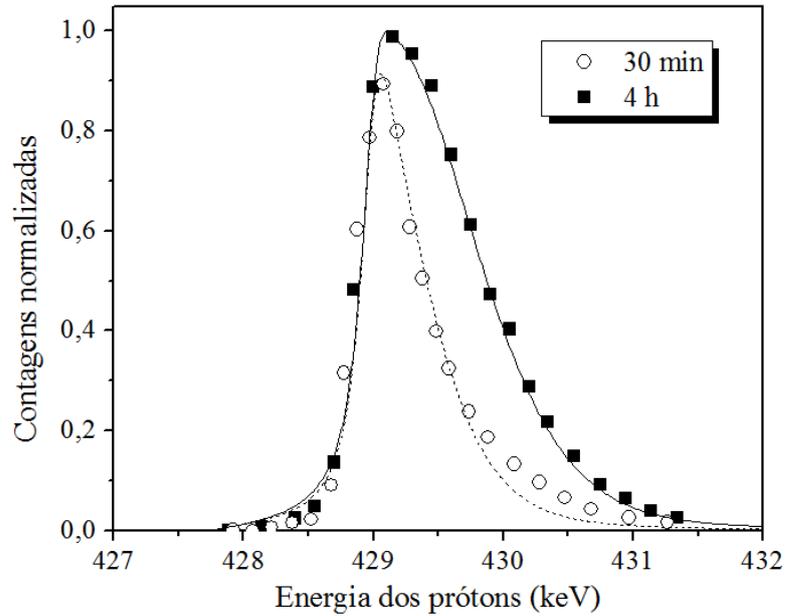


Figura 5.13 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ de duas amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min e 4 h. As medidas foram realizadas incidindo um feixe de prótons com um ângulo de 60° em relação ao eixo normal à superfície das amostras. As contagens de raios γ foram normalizadas de modo que a altura da curva mais alta fosse igual a 1. A área de cada curva de excitação é proporcional à densidade areal de ^{15}N da amostra correspondente, obtida por NRA. A amostra oxinitretada por 30 min possui $1,21 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$; a por 4 h, $1,99 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$. As linhas correspondem às curvas de excitação simuladas a partir dos perfis da figura 5.14.

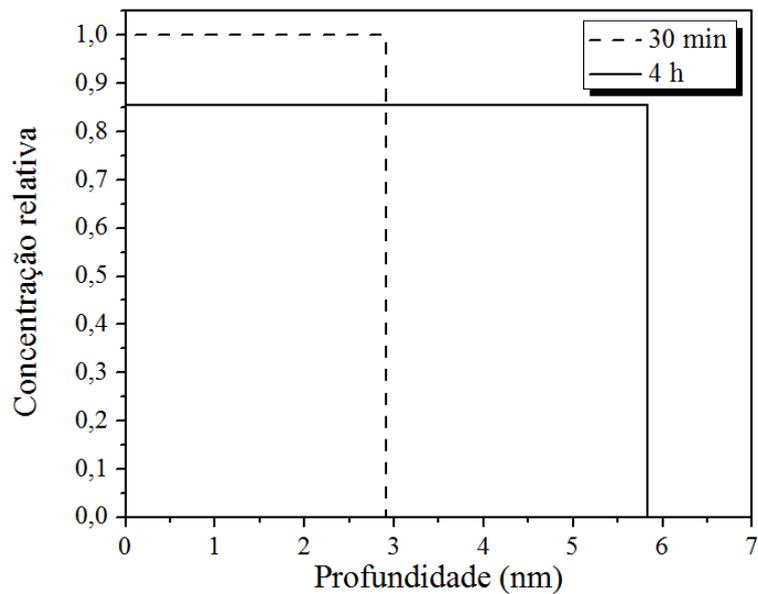


Figura 5.14 – Distribuição em profundidade do ^{15}N presente em duas amostras oxinitretadas por 30 min (linha tracejada) e 4 h (linha contínua) em 200 mbar de ^{15}NO a $500\text{ }^\circ\text{C}$. O eixo das ordenadas é expresso em concentração relativa entre as amostras. A concentração de nitrogênio a uma dada profundidade na amostra crescida por 4 h é 86% da concentração de nitrogênio na crescida por 30 min na mesma profundidade.

Na figura 5.15, são mostradas curvas de excitação de filmes de GeO_xN_y crescidos em uma atmosfera de ^{15}NO a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por diversos tempos: 30 min, 1 h, 2 h e 4 h. A distribuição em profundidade de ^{15}N em cada filme, simulada a partir dessas curvas, pode ser vista na figura 5.16. Novamente, a escala em profundidade assume que a densidade do oxinitreto é $3,6\text{ g/cm}^2$. O fato de haver nitrogênio na superfície das filmes crescidos por 30 min e 2 h, mas não nos crescidos por 1 h e 4 h, é provavelmente resultado de uma maior perda de nitrogênio superficial devido à exposição à umidade do ar. Justamente as amostras que não possuem nitrogênio na superfície (1 h e 4 h) são aquelas em que foram realizadas medidas de reflectometria previamente às de NRP. Para realizar as medidas de XRR, as amostras tiveram que ser expostas ao ar durante horas. Os filmes crescidos por 30 min e 2 h foram mantidos em um dessecador até o dia da realização das análises por NRP. Contudo, uma série de testes em condições mais controladas seria necessária para investigar a influência que a exposição ao ar e à umidade possui na composição das amostras.

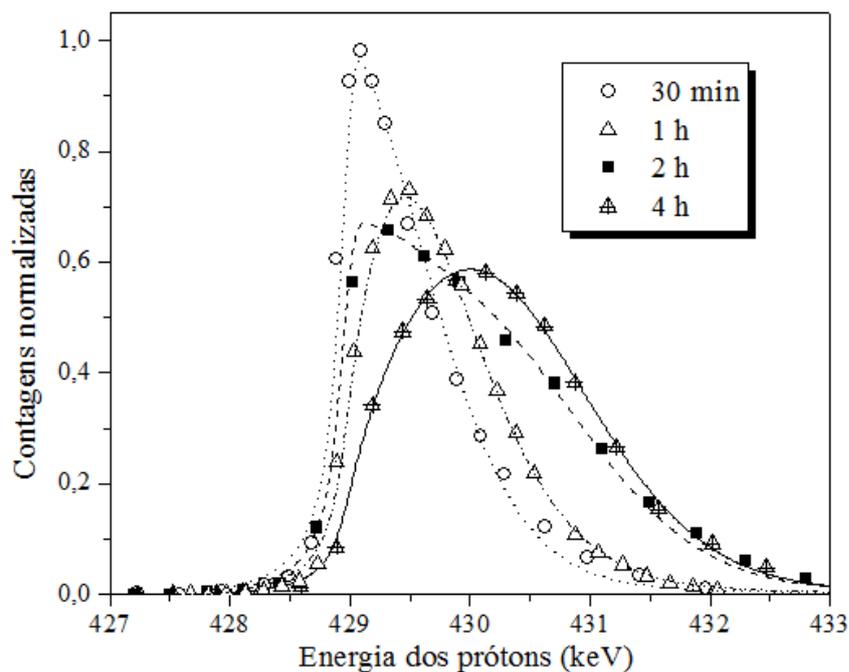


Figura 5.15 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ de amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, 1 h, 2 h e 4 h. As densidades areais de ^{15}N são, respectivamente, $3,85 \times 10^{15}\text{ }^{15}\text{N/cm}^2$, $3,86 \times 10^{15}\text{ }^{15}\text{N/cm}^2$, $5,07 \times 10^{15}\text{ }^{15}\text{N/cm}^2$ e $4,51 \times 10^{15}\text{ }^{15}\text{N/cm}^2$. As linhas correspondem às curvas de excitação simuladas a partir dos perfis da figura 5.16. O feixe foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície da amostra.

Independentemente da perda ou não de nitrogênio na superfície, fica claro pelos perfis em profundidade da figura 5.16 que o nitrogênio se encontra distribuído por uma grande extensão do filme. Na amostra oxinitretada durante 1h, o nitrogênio foi incorporado até 9,8 nm

de profundidade. A espessura dessa mesma amostra foi obtida por XRR como sendo em torno de 10 nm (figura 5.2). Pode-se ainda recalcular a profundidade de distribuição de nitrogênio utilizando a densidade média do filme simulada por XRR. Nesse caso, o nitrogênio teria sido incorporado até uma profundidade de 14 nm. O fato da distribuição obtida por NRP ter uma extensão maior do que a espessura do filme obtida por XRR é explicado pela alta rugosidade do filme, que pode levar a um alongamento da curva de excitação em energias mais altas. A mesma lógica pode ser aplicada para a amostra oxinitretada por 4 h. A espessura da amostra obtida por XRR é de 17 nm. Pelo NRP, o nitrogênio está distribuído em 18,6 nm de material, se for assumida uma densidade de $3,6 \text{ g/cm}^2$, e 22 nm se for utilizada a densidade média simulada por XRR. A conclusão continua sendo a mesma: o nitrogênio se encontra espalhado por todo o filme crescido.

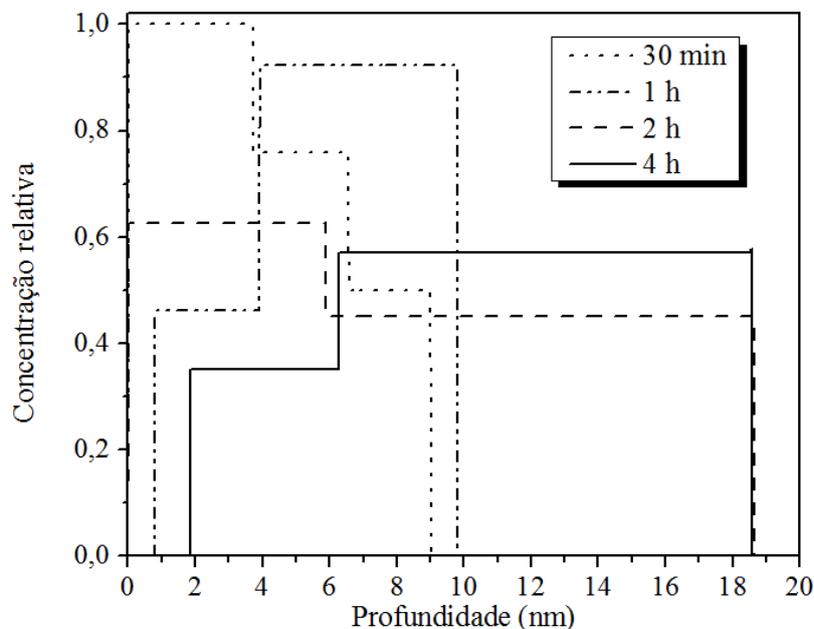


Figura 5.16 – Distribuição em profundidade do ^{15}N presente em amostras oxinitretadas em 200 mbar de ^{15}NO a 500°C por 30 min, 1 h, 2 h e 4 h.

Os perfis da figura 5.16 mostram que, como a densidade areal de ^{15}N varia muito pouco com o tempo e esse se encontra distribuído quase uniformemente, conforme aumenta a espessura dos oxinitretos em tratamentos realizados a 550°C , a concentração de nitrogênio no filme diminui. Esse resultado vai ao encontro da diminuição com o tempo de oxinitretação a 550°C da fração de nitrogênio em relação à densidade areal total de oxigênio e nitrogênio, comentada anteriormente (seção 5.2). Outra conclusão interessante tirada a partir da figura 5.16 é que o nitrogênio é incorporado até uma mesma profundidade nas amostras crescidas por 2 h e 4 h.

Isso sugere que em 2 h o crescimento dos filmes em 200 mbar de NO a 550 °C já se encontra saturado, não havendo oxinitreção adicional do substrato para tempos de tratamentos maiores. Essa hipótese é reforçada pelas medidas de NRP apresentadas na seção 5.5, na qual será mostrado que a oxinitreção adicional de um filme crescido por 2 h em 550 °C resulta somente na troca de nitrogênio previamente incorporado por nitrogênio existente na fase gasosa.

5.5 Remoção de nitrogênio ocorre simultaneamente à incorporação.

Com o intuito de investigar o modo como o nitrogênio é incorporado no oxinitreto, um substrato limpo de Ge foi submetido a um tratamento em duas etapas. Primeiramente, a amostra foi oxinitretada em 200 mbar de ^{14}NO a 550 °C por 2 h. Em seguida, ela foi oxinitretada por mais 2 h em ^{15}NO nas mesmas condições. Para comparação, uma segunda amostra foi oxinitretada primeiro em ^{15}NO e subsequentemente em ^{14}NO . Nas figuras 5.17 e 5.18, são mostrados as curvas de excitação e os perfis obtidos por NRP do ^{15}N incorporado em cada amostra. Na amostra oxinitretada por último em ^{15}NO , ocorreu o acúmulo do ^{15}N na superfície. Na amostra submetida por último ao ^{14}NO , o ^{15}N se encontra em uma região mais profunda. A linha vermelha representa a soma das curvas de excitação simuladas dessas duas amostras. Pode-se ver que a soma é similar à curva de excitação de uma amostra simplesmente oxinitretada em ^{15}NO por 2 h a 550 °C. Essa amostra possui uma densidade areal de ^{15}N muito próxima à soma das densidades de ^{15}N presente nas amostras que foram submetidas aos tratamentos sequenciais.

Após as duas horas iniciais de oxinitreção houve muito pouca oxinitreção adicional do substrato de Ge. A maior parte do nitrogênio que foi incorporado posteriormente apenas substituiu nitrogênio previamente existente na região próxima à superfície do filme. O NO tem a capacidade, portanto, de remover nitrogênio já incorporado. É provável que essa remoção de nitrogênio aconteça de forma similar à que ocorre na oxinitreção do Si em NO [24, 46]. A molécula de NO reagiria com um átomo de N ligado à estrutura do oxinitreto, substituindo-o por O e liberando-o na forma de uma molécula inerte, como N_2 (figura 5.19). Assim como no caso do Si, essa reação geraria uma ligação pendente, que poderia servir eventualmente como sítio para a dissociação de outra molécula de NO, promovendo incorporação adicional de nitrogênio e oxigênio. Existe, portanto, uma competição entre os processos de incorporação e de remoção de nitrogênio. Para tempos de oxinitreção pequenos, mais átomos de nitrogênio são incorporados do que removidos. Para tempos mais longos, ocorre o equilíbrio entre os dois processos, e a taxa de remoção passa a ser igual à de incorporação.

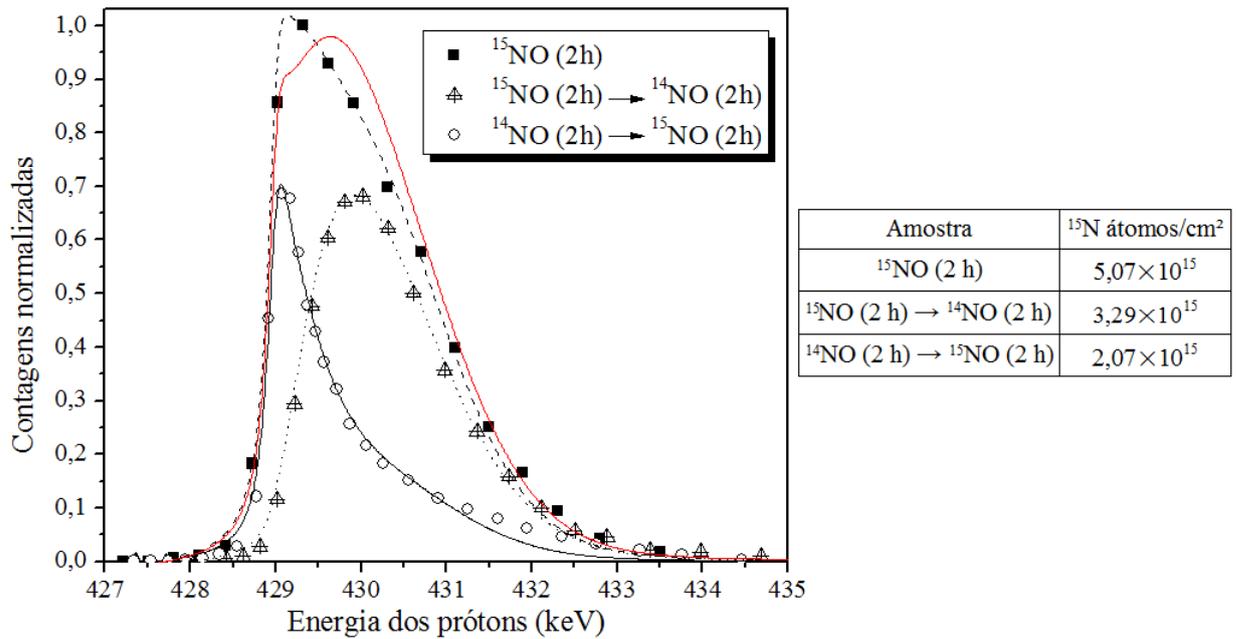


Figura 5.17 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ para duas amostras submetidas a oxinitretações sequenciais: (i) ^{14}NO seguida por ^{15}NO (círculos) e (ii) ^{15}NO seguida por ^{14}NO (triângulos). Cada etapa foi realizada a uma pressão de 200 mbar, a 550 °C durante 2 h. A linha vermelha representa a soma das curvas de excitação simuladas dessas duas amostras (linhas contínua e pontilhada). Para comparação, é mostrada também a curva de excitação de uma amostra oxinitretada em 200 mbar de ^{15}NO a 550 °C por 2 h (quadrados e linha tracejada). Na tabela, estão as densidades areais de ^{15}N em cada amostra.

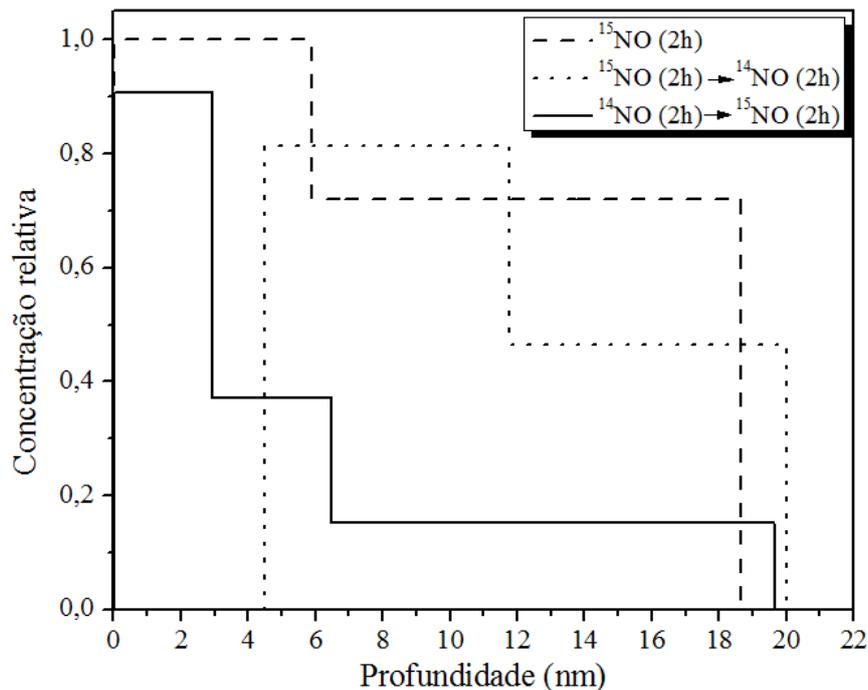


Figura 5.18 – Perfis de ^{15}N de correspondentes às curvas de excitação da figura 5.17.

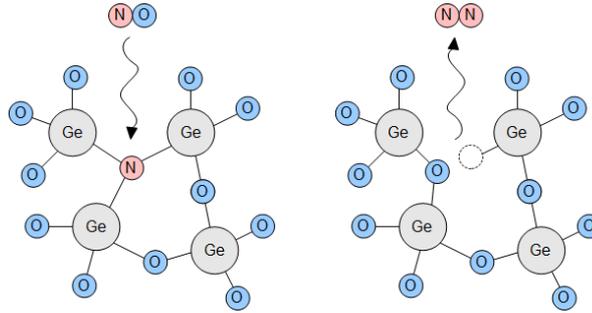


Figura 5.19 – NO remove nitrogênio já incorporado no oxinitreto, provavelmente substituindo-o por oxigênio e liberando-o na forma de uma molécula inerte, como N_2 .

5.6 O nitrogênio dificulta oxidação adicional do substrato.

Para testar a propriedade de barreira contra oxidação dos filmes de oxinitreto de germânio crescidos termicamente em NO, um filme de GeO_xN_y foi submetido a um tratamento térmico em 1 atm de $^{18}O_2$ a 550 °C, durante 30 min. O filme foi crescido em 200 mbar de $^{15}N^{16}O$ a 550 °C por 30 min. Estima-se pela densidade areal de ^{16}O de uma amostra oxinitretada previamente com os mesmos parâmetros que a espessura do filme de GeO_xN_y , antes do tratamento em $^{18}O_2$, era de 8,9 nm (figura 5.8). O perfil de nitrogênio dessa amostra (figura 5.16) também sugere que o filme tenha em torno de 9 nm. Um filme de GeO_2 , crescido em 200 mbar de $^{16}O_2$ por 2 h a 450 °C ($\sim 9,5$ nm), foi submetido ao mesmo tratamento em $^{18}O_2$.

Na figura 5.20, são apresentadas as curvas de excitação da reação $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ para os filmes de $Ge^{16}O_x^{15}N_y$ e $Ge^{16}O_2$ após o tratamento em $^{18}O_2$. Também é mostrada a curva de excitação de um filme de referência de $Ge^{18}O_2$, crescido em $^{18}O_2$ nas mesmas condições que a amostra de $Ge^{16}O_2$ (200 mbar, 2h, 450 °C). Os perfis de ^{18}O correspondentes a essas curvas de excitação são apresentados na figura 5.21. Para a construção da escala de profundidade, a densidade dos filmes foi novamente assumida como sendo $3,6 \text{ g/cm}^3$. O poder de freamento do GeO_2 para um feixe de prótons na energia de ressonância, 151 keV, é de $335,68 \text{ eV}/[\mu\text{g/cm}^2]$. O *straggling* do feixe nessa energia é dado por $5,98 \text{ eV}/\sqrt{\mu\text{g/cm}^2}$.

É evidente que a oxidação do substrato de Ge foi muito maior na amostra de GeO_2 do que na recoberta pelo GeO_xN_y . Antes da reoxidação em $^{18}O_2$, ambos os filmes possuíam uma espessura próxima a 9 nm. Após, foi detectado ^{18}O até uma profundidade 37 nm na amostra de GeO_2 . Na amostra oxinitretada, o oxigênio foi incorporado somente até 12 nm de profundidade. A densidade areal de ^{18}O incorporado no oxinitreto, obtida por medidas de NRA, foi $31,2 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$; no óxido, $90,2 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$, valor três vezes maior. Esse experimento

mostra que uma pequena concentração de nitrogênio incorporado em filmes de óxido de Ge é capaz de formar uma barreira eficiente contra a oxidação adicional do substrato.

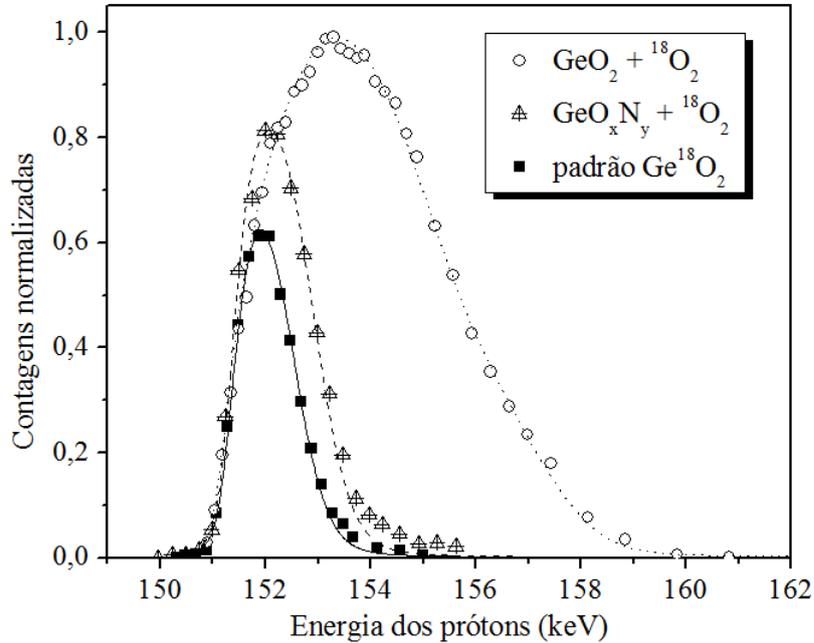


Figura 5.20 – Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de filmes de $\text{Ge}^{16}\text{O}_x\text{N}_y$ e Ge^{16}O_2 , com espessuras iniciais de 8,9 nm e 9,5 nm, respectivamente, após um tratamento em $^{18}\text{O}_2$ (1 atm, 30 min, 550 °C). Para referência, é mostrada também a curva de excitação de um filme de Ge^{18}O_2 , crescido em $^{18}\text{O}_2$ nas mesmas condições que a amostra de Ge^{16}O_2 . O feixe de prótons foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície das amostras.

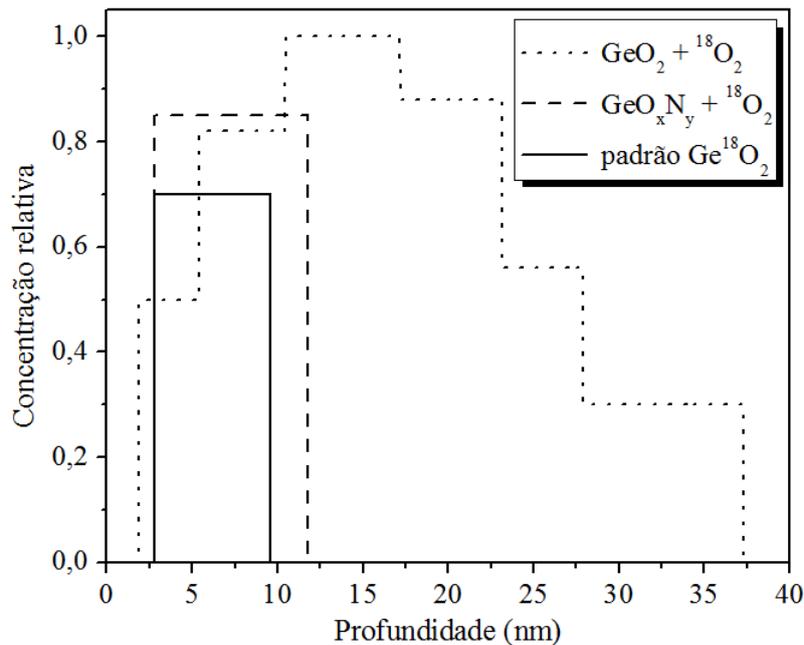


Figura 5.21 – Perfis de ^{18}O obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentadas na figura 5.20.

Pode-se perceber a falta de ^{18}O na região superficial de todas as amostras. Já havia sido observado anteriormente que em filmes de GeO_2 ocorre troca isotópica entre o oxigênio presente na superfície da amostra e o oxigênio do ar, após a exposição dos filmes ao ambiente. Portanto, a ausência de ^{18}O na superfície dessas amostras era esperada.

5.7 O nitrogênio incorporado migra para a interface durante tratamentos térmicos.

Foi obtido também o perfil de ^{15}N na amostra de GeO_xN_y após o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$, descrito na seção anterior. Na figura 5.22, é mostrada a curva de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ do filme após a reoxidação. Também é apresentada a curva de excitação de um filme de GeO_xN_y crescido nas mesmas condições que o oxinitreto que fora submetido ao tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. Os perfis de ^{15}N correspondentes a essas curvas de excitação são mostradas na figura 5.23. A seta vermelha indica a posição da interface do filme com o substrato antes da reoxidação, determinada pela densidade areal de ^{16}O de uma outra amostra crescida nas mesmas condições. A seta preta marca a posição da interface após a reoxidação, determinada através do perfil de ^{18}O da mesma amostra mostrado na figura 5.21.

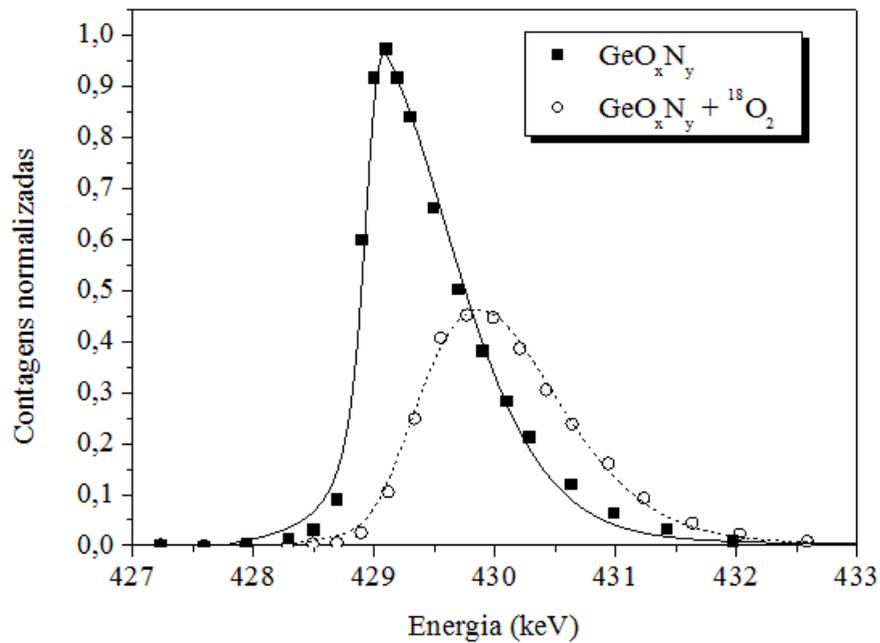


Figura 5.22 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ do filme de $\text{Ge}^{16}\text{O}_x^{15}\text{N}_y$ após o tratamento em $^{18}\text{O}_2$ (círculos; linha pontilhada). Para comparação, é mostrada a curva de excitação de um filme de $\text{Ge}^{16}\text{O}_x^{15}\text{N}_y$, crescido em ^{15}NO nas mesmas condições que o filme de oxinitreto submetido à reoxidação (quadrados; linha contínua). O feixe de prótons foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície das amostras.

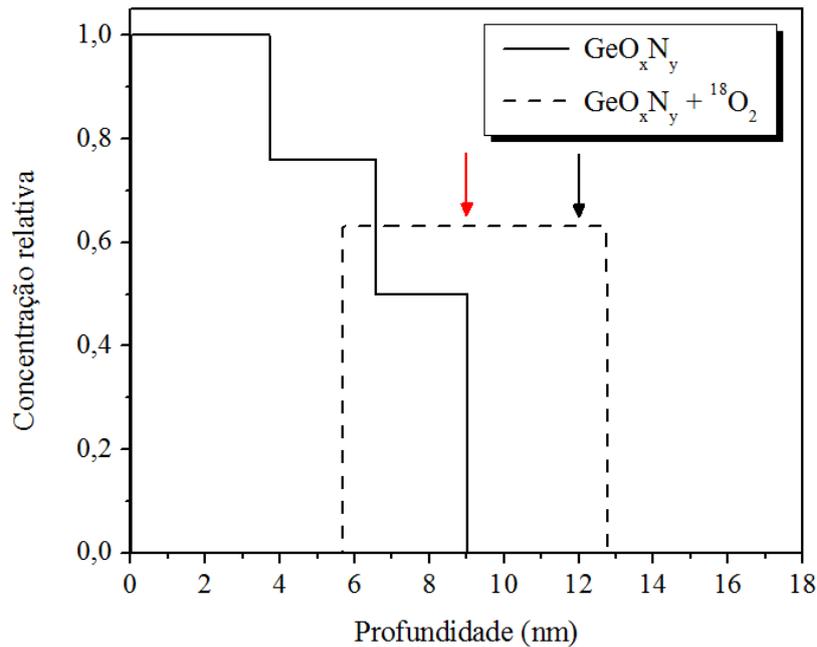


Figura 5.23 – Perfis de ^{15}N obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentadas na figura 5.22. As setas indicam a posição da interface entre filme e substrato antes (seta vermelha) e após (seta preta) o tratamento em $^{18}\text{O}_2$.

A densidade areal de ^{15}N na amostra que não foi submetida à oxidação em $^{18}\text{O}_2$, obtida por NRA, é de $3,85 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$. Na amostra reoxidada, a densidade areal é de $2,58 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$. Isso significa que mesmo após o tratamento em $^{18}\text{O}_2$, a amostra manteve cerca de 70% do seu conteúdo original de nitrogênio. Analisando os perfis da figura 5.23, pode-se perceber que, além da maior parte do nitrogênio perdido ser proveniente da região superficial, o ^{15}N remanescente migrou em direção à interface. Tal fato evidencia a mobilidade do nitrogênio no interior do filme dielétrico durante tratamentos a temperaturas elevadas.

5.8 Há difusão intersticial de NO pelo GeO_2 .

Foi depositado por *magnetron sputtering* um filme de GeO_2 com cerca de 18 nm de espessura sobre substratos de Ge e Si. Essas amostras foram então submetidas a um tratamento em 200 mbar ^{15}NO a 500 °C por 2 h. As curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma\alpha)^{12}\text{C}$ das amostras após o tratamento e os perfis correspondentes são apresentados nas figuras 5.24 e 5.25. Pode-se observar que a maioria do nitrogênio foi incorporada próxima à interface entre o filme depositado e o substrato, provavelmente devido à maior concentração de defeitos formados nessa região durante a deposição do GeO_2 . No óxido depositado sobre Ge, foi incorporado $1,06 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$, 24% a mais que no óxido sobre o Si, que possui $0,81 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$. Essa

diferença pode ser resultado da existência de sítios adicionais para a incorporação de nitrogênio devido à formação de vacâncias na interface GeO_2/Ge , que não ocorre na interface GeO_2/Si .

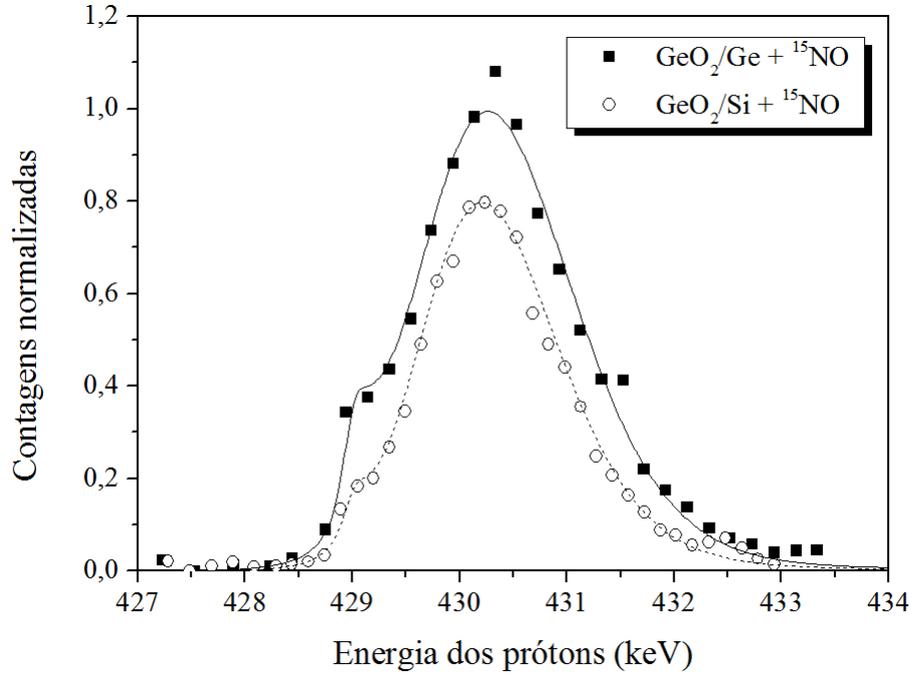


Figura 5.24 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ de filmes de GeO_2 depositados sobre Si (círculos) e Ge (quadrados), após tratamento térmico em NO (200 mbar, 500 °C, 2 h). O feixe de prótons foi incidido com um ângulo de 45° em relação ao eixo normal à superfície da amostra.

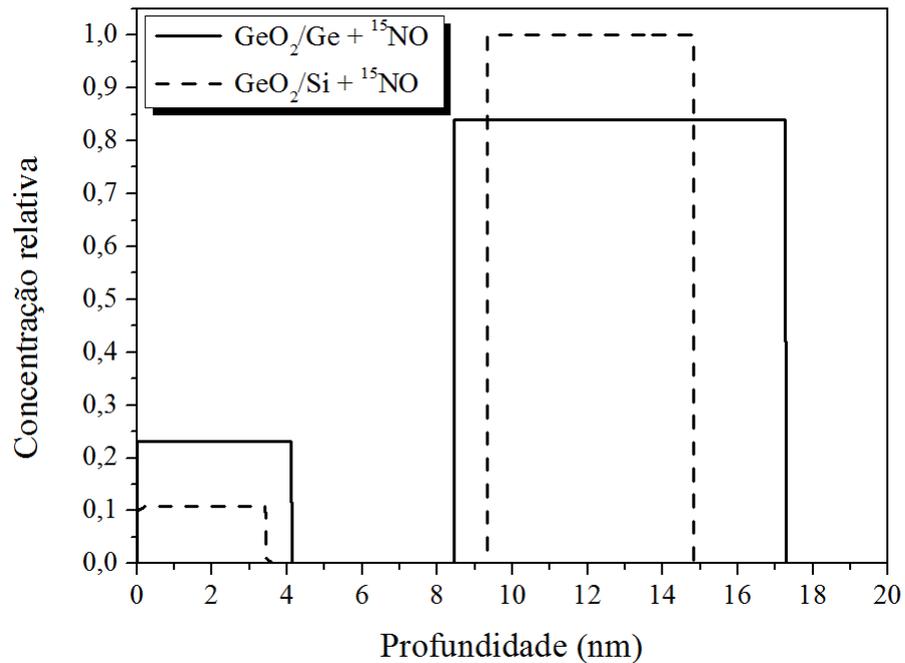


Figura 5.25 – Perfis de ^{15}N correspondentes às curvas de excitação apresentadas na figura 5.24.

Os perfis da figura 5.25 levantam a questão de como poderia ter sido incorporada uma grande quantidade de nitrogênio na interface GeO_2/Si , mas não no resto do óxido, sem o transporte mediado pelas vacâncias. A resposta parece estar na difusão intersticial das moléculas de NO, que permitiria que essas atravessassem o óxido sem reagir, até serem dissociadas na região interfacial. Portanto, as moléculas de NO podem se difundir intersticialmente pelo GeO_2 .

5.9 O nitrogênio diminui a difusividade das vacâncias de oxigênio.

Na seção 5.1, foi demonstrado que a incorporação de uma baixa concentração de nitrogênio na estrutura do GeO_2 reduz drasticamente a dessorção de GeO da superfície. A dessorção de GeO, por sua vez, está intimamente ligada à difusão de vacâncias de oxigênio criadas na interface, devido à reação $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeO}$, até a superfície do óxido. O papel do nitrogênio no aumento da estabilidade térmica do óxido é, portanto, diminuir a difusividade das vacâncias de oxigênio (figura 5.26). No trabalho de Wang et al. [18], é demonstrado que se for depositada sobre o GeO_2 uma camada de um material que impeça a dessorção de GeO, as vacâncias de oxigênio criadas na interface tendem a se aniquilar conforme a reação $2\text{GeO} \rightarrow \text{GeO}_2 + \text{Ge}$. O mesmo processo pode ocorrer durante o crescimento do oxinitreto. Com o retardo da difusão das vacâncias, as taxas de criação e aniquilação tendem a se igualar, diminuindo a taxa com que o substrato é consumido e, portanto, levando à saturação da espessura do filme.

Uma lógica semelhante é utilizada por Uematsu et al. para explicar o comportamento saturante do crescimento em N_2O de filmes de SiO_xN_y com uma concentração atômica de nitrogênio de apenas 2% [58]. Como descrito na seção 2.4, o retardo na difusão de SiO causado pelo nitrogênio resultaria em um acúmulo de SiO na interface, diminuindo a taxa com que ocorre a reação interfacial $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$, e inibindo o crescimento do oxinitreto.

Assim como ocorre na oxinitreção do SiO_2 , é esperado que defeitos estruturais do GeO_2 , como as próprias vacâncias de oxigênio, sejam sítios de incorporação de nitrogênio. As moléculas de NO difundem intersticialmente até encontrarem essas vacâncias, nas quais se dissociam, levando à incorporação tanto de nitrogênio quanto de oxigênio. O aumento da temperatura de oxinitreção resulta em um maior coeficiente de difusão das vacâncias no interior do filme. Com a intensificação do fluxo de vacâncias da interface para a superfície, a taxa com que as vacâncias são produzidas na interface aumenta e maior é o consumo do substrato de Ge. É necessário, portanto, que o oxinitreto adquira uma espessura maior para formar uma barreira efetiva contra a difusão das vacâncias, equilibrando as taxas de criação e aniquilação

das mesmas. Tendo mais sítios disponíveis para a dissociação da molécula de NO, maior é a incorporação de oxigênio e nitrogênio. De fato, é relatado nas seções 4.30 e 5.3 o aumento com a temperatura de oxinitreção da espessura e das densidades de nitrogênio e oxigênio incorporados. A concentração de nitrogênio nos filmes é muito menor que a de oxigênio porque ocorre a remoção simultânea do nitrogênio previamente incorporado, como descrito na seção 5.5. A menor fração de nitrogênio é esperada, pois as ligações Ge-O são termodinamicamente mais estáveis do que as ligações Ge-N.

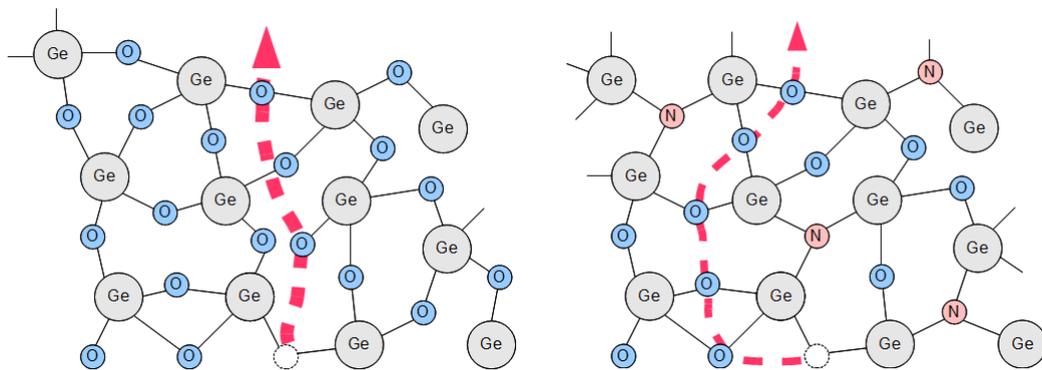


Figura 5.26 – A inserção de nitrogênio na estrutura do GeO_2 retarda a difusão das vacâncias de oxigênio.

A oxidação do Ge em O_2 é realizada através do transporte atômico de oxigênio até o substrato, mediado pelas vacâncias formadas na interface. Portanto, a barreira contra oxidação do substrato formada pelo GeO_xN_y , demonstrada na seção 5.6, pode ser explicada pela diminuição da difusividade dessas vacâncias. Pouco substrato acaba sendo consumido pela reação interfacial e a maioria do oxigênio é incorporado substituindo átomos de oxigênio presentes no GeO_xN_y . Uma fração dos átomos de nitrogênio é removida do oxinitreto nesse processo. É esperado que tempos e temperaturas de oxidação maiores acarretem na maior perda de nitrogênio, levando à degradação da barreira contra a difusão das vacâncias e ao aumento da taxa de oxidação. Perfis obtidos por NRP mostram que o nitrogênio remanescente migra em direção à interface. Logo, o nitrogênio também possui certa mobilidade na estrutura do oxinitreto durante tratamentos térmicos. O transporte do nitrogênio provavelmente se dá de forma similar à do oxigênio, difundindo substitucionalmente através das vacâncias. Portanto, ele migra em direção à interface, ocupando as vacâncias que são ali formadas durante o aquecimento do filme. Contudo, a difusão do nitrogênio deve ocorrer de modo mais lento do que a do oxigênio. Caso contrário, não retardaria o transporte dessas vacâncias.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi demonstrada a superior estabilidade térmica de filmes de GeO_xN_y crescidos termicamente em NO quando comparados a filmes de GeO_2 . A incorporação de uma baixa concentração de nitrogênio na estrutura do óxido foi suficiente para diminuir significativamente a dessorção de GeO da superfície e formar uma barreira eficiente contra a oxidação adicional do substrato. Os resultados sugerem que a influência do nitrogênio na difusão e na formação de vacâncias de oxigênio na interface é responsável por essa estabilização. O nitrogênio, ao diminuir a difusividade das vacâncias, promove a aniquilação das mesmas. A supressão dessas vacâncias de oxigênio, associadas à dessorção de GeO e à formação de defeitos no GeO_2 , resulta no aumento da estabilidade térmica.

A maior estabilidade de filmes de Ge_3N_4 e GeO_xN_y produzidos por técnicas de nitretação a plasma foi previamente relatada. No entanto, o uso dessas técnicas acarreta em mais etapas de processamento, pois torna necessários tratamentos térmicos para a remoção dos defeitos causados pelo plasma. Além disso, foi sugerido que o acúmulo de uma grande concentração de nitrogênio na interface resulta em uma maior densidade de estados interfaciais. A oxinitretação térmica de Ge em NO permite a produção de filmes de GeO_xN_y com uma baixa concentração de nitrogênio na interface, sem a necessidade de recozimentos para a remoção de defeitos. Apesar da incorporação de nitrogênio ser muito maior na nitretação a plasma, foi demonstrado neste trabalho que uma baixa concentração de nitrogênio é suficiente para provocar um aumento considerável na estabilidade dos filmes. Por essas razões, o uso de filmes de GeO_xN_y crescidos termicamente em NO como camada passivadora entre o substrato de Ge e dielétricos *high-k* em dispositivos MOSFET é bastante promissor.

Dentre as perspectivas deste trabalho está a realização de um estudo para determinar a influência da exposição ao ar e à umidade na composição dos filmes de oxinitreto, buscando meios de melhorar a reprodutibilidade dos mesmos. Como é necessário que a camada passivadora seja a mais fina possível, será averiguado quanto a espessura dos filmes de GeO_xN_y pode ser reduzida sem que haja uma perda significativa de estabilidade. A rugosidade também deve ser minimizada para não prejudicar as propriedades elétricas do dispositivo. Além disso, planeja-se produzir estruturas *high-k/GeO_xN_y/Ge* para avaliar a influência do oxinitreto na estabilidade e nas características elétricas dessas estruturas. Por fim, outros métodos de incorporação de nitrogênio no GeO_2 , como tratamentos térmicos em N_2O e NH_3 , poderão ser investigados.

REFERÊNCIAS

- [1] W. Knight. Two heads are better than one [dual-core processors]. *IEE Review*, 51(9):32–35, Sept 2005.
- [2] Vaidyanathan Subramanian. Multiple gate field-effect transistors for future CMOS technologies. *IETE Technical Review*, 27(6):446–454, 2010.
- [3] Els Parton and Peter Verheyen. Strained silicon — the key to sub-45 nm CMOS. *III-Vs Review*, 19(3):28 – 31, 2006.
- [4] Durga Misra, Hiroshi Iwai, and Hei Wong. High-k gate dielectrics. *The Electrochemical Society INTERFACE*, 14(2):30, 2005.
- [5] ITRS Report - Process Integration, Devices and Structures. <http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/2013Chapters/2013PIDS.pdf>, 2013. Acessado em Janeiro/2015.
- [6] Yoshiki Kamata. High-k/Ge {MOSFETs} for future nanoelectronics. *Materials Today*, 11(1–2):30 – 38, 2008.
- [7] G.E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Proc. IEEE*, 86(1):82–85, 1998.
- [8] K. Roy, S. Mukhopadhyay, and H. Mahmoodi-Meimand. Leakage current mechanisms and leakage reduction techniques in deep-submicrometer CMOS circuits. *Proceedings of the IEEE*, 91(2):305–327, Feb 2003.
- [9] Anu Philip. *Preparation and characterization of High k Aluminum Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition for Gate Dielectric applications*. PhD thesis, Cochin University of Science and Technology, 2015.
- [10] Cor L Claeys and E Simoen. *Germanium-based technologies*. Elsevier, 2007.
- [11] K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Huessner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon,

- J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, and K. Zawadzki. A 45nm logic technology with high-k+metal gate transistors, strained silicon, 9 Cu interconnect layers, 193 nm dry patterning, and 100% Pb-free packaging. In *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International*, pages 247–250, Dec 2007.
- [12] Ravi Pillarisetty. Academic and industry research progress in germanium nanodevices. *Nature*, 479(7373):324–328, 2011.
- [13] J. R. Weber, A. Janotti, P. Rinke, and C. G. Van de Walle. Dangling-bond defects and hydrogen passivation in germanium. *Applied Physics Letters*, 91(14), 2007.
- [14] Choong Hyun Lee, T. Nishimura, K. Nagashio, K. Kita, and Akira Toriumi. High-electron-mobility Ge/GeO₂ n-MOSFETs with two-step oxidation. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 58(5):1295–1301, May 2011.
- [15] Sheng Kai Wang, Koji Kita, Tomonori Nishimura, Kosuke Nagashio, and Akira Toriumi. Kinetic effects of O-vacancy generated by GeO₂/Ge interfacial reaction. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(10S):10PE04, 2011.
- [16] Sheng Kai Wang, Koji Kita, Choong Hyun Lee, Toshiyuki Tabata, Tomonori Nishimura, Kosuke Nagashio, and Akira Toriumi. Desorption kinetics of GeO from GeO₂/Ge structure. *Journal of Applied Physics*, 108(5):054104, 2010.
- [17] S. R. M. da Silva, G. K. Rolim, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, L. Miotti, F. L. Freire, M. E. H. M. da Costa, and C. Radtke. Oxygen transport and GeO₂ stability during thermal oxidation of Ge. *Applied Physics Letters*, 100(19):191907, 2012.
- [18] Sheng Kai Wang, Hong-Gang Liu, and Akira Toriumi. Kinetic study of GeO disproportionation into a GeO₂/Ge system using x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 101(6):061907, 2012.
- [19] C.H. Lee, T. Nishimura, T. Tabata, S.K. Wang, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi. Ge MOSFETs performance: Impact of Ge interface passivation. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International*, pages 18.1.1–18.1.4, Dec 2010.

- [20] Heiji Watanabe, Katsuhiko Kutsuki, Atsushi Kasuya, Iori Hideshima, Gaku Okamoto, Shoichiro Saito, Tomoya Ono, Takuji Hosoi, and Takayoshi Shimura. Gate stack technology for advanced high-mobility Ge-channel metal-oxide-semiconductor devices - Fundamental aspects of germanium oxides and application of plasma nitridation technique for fabrication of scalable oxynitride dielectrics. *Current Applied Physics*, 12:S10–S19, 2012.
- [21] Tatsuro Maeda, Tetsuji Yasuda, Masayasu Nishizawa, Noriyuki Miyata, Yukinori Morita, and Shinichi Takagi. Ge metal-insulator-semiconductor structures with Ge_3N_4 dielectrics by direct nitridation of Ge substrates. *Applied Physics Letters*, 85(15):3181, 2004.
- [22] S.B. Krupanidhi, M. Sayer, and A. Mansingh. Electrical characterization of amorphous germanium dioxide films. *Thin Solid Films*, 113(3):173 – 184, 1984.
- [23] Tatsuro Maeda, Tetsuji Yasuda, Masayasu Nishizawa, Noriyuki Miyata, Yukinori Morita, and Shinichi Takagi. Pure germanium nitride formation by atomic nitrogen radicals for application to Ge metal-insulator-semiconductor structures. *J. Appl. Phys.*, 100(1):014101, 2006.
- [24] I.J.R. Baumvol. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, 36(1-8):1–166, 1999.
- [25] D. Aubel, M. Diani, L. Kubler, J.L. Bischoff, and D. Bolmont. Selective thermal — as opposed to non-selective plasma — nitridation of ‘Si—Ge related materials examined by in situ photoemission techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 187:319–323, 1995.
- [26] Katsuhiko Kutsuki, Gaku Okamoto, Takuji Hosoi, Takayoshi Shimura, and Heiji Watanabe. Humidity-dependent stability of amorphous germanium nitrides fabricated by plasma nitridation. *Applied Physics Letters*, 91(16):163501, 2007.
- [27] Ryoma Hayakawa, Masashi Yoshida, Kouta Ide, Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, Keisuke Kobayashi, Shunsuke Kunugi, Tsuyoshi Uehara, and Norifumi Fujimura. Structural analysis and electrical properties of pure Ge_3N_4 dielectric layers formed by an atmospheric-pressure nitrogen plasma. *Journal of Applied Physics*, 110(6), 2011.
- [28] Robert C Weast, Melvin J Astle, and William H Beyer. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 1984.

- [29] Kimihiko Kato, Hiroki Kondo, Mitsuo Sakashita, and Shigeaki Zaima. Formation processes of Ge_3N_4 films by radical nitridation and their electrical properties. *Thin Solid Films*, 518(6, Supplement 1):S226 – S230, 2010. Sixth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures.
- [30] Tatsuro Maeda, Masayasu Nishizawa, Yukinori Morita, and Shinichi Takagi. Role of germanium nitride interfacial layers in HfO_2 /germanium nitride/germanium metal-insulator-semiconductor structures. *Applied Physics Letters*, 90(7), 2007.
- [31] Piyush Bhatt, Krishnakali Chaudhuri, Shraddha Kothari, Aneesh Nainani, and Saurabh Lodha. Germanium oxynitride gate interlayer dielectric formed on Ge(100) using decoupled plasma nitridation. *Applied Physics Letters*, 103(17), 2013.
- [32] N. Lu, W. Bai, A. Ramirez, C. Mouli, A. Ritenour, M. L. Lee, D. Antoniadis, and D. L. Kwong. Ge diffusion in Ge metal oxide semiconductor with chemical vapor deposition HfO_2 dielectric. *Applied Physics Letters*, 87(5), 2005.
- [33] Nan Wu, Qingchun Zhang, Chunxiang Zhu, Chia Chin Yeo, S. J. Whang, D. S. H. Chan, M. F. Li, Byung Jin Cho, Albert Chin, Dim-Lee Kwong, A. Y. Du, C. H. Tung, and N. Balasubramanian. Effect of surface NH_3 anneal on the physical and electrical properties of HfO_2 films on Ge substrate. *Applied Physics Letters*, 84(19):3741–3743, 2004.
- [34] Chi On Chui, F. Ito, and K.C. Saraswat. Scalability and electrical properties of germanium oxynitride MOS dielectrics. *Electron Device Letters, IEEE*, 25(9):613–615, Sept 2004.
- [35] N. M. Bom, G. V. Soares, S. Hartmann, A. Bordin, and C. Radtke. GeO_2 /Ge structure submitted to annealing in deuterium: Incorporation pathways and associated oxide modifications. *Applied Physics Letters*, 105(14):141605, 2014.
- [36] Katsuhiko Kutsuki, Gaku Okamoto, Takuji Hosoi, Takayoshi Shimura, and Heiji Watanabe. Germanium oxynitride gate dielectrics formed by plasma nitridation of ultrathin thermal oxides on Ge(100). *Applied Physics Letters*, 95(2):022102, 2009.
- [37] Yuya Minoura, Atsushi Kasuya, Takuji Hosoi, Takayoshi Shimura, and Heiji Watanabe. Design and control of Ge-based metal-oxide-semiconductor interfaces for high-mobility field-effect transistors with ultrathin oxynitride gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, 103(3):033502, 2013.

- [38] J.R. Pfister, F.K. Baker, Thomas C. Mele, H.-H. Tseng, Philip J. Tobin, J.D. Hayden, J.W. Miller, C.D. Gunderson, and L.C. Parrillo. The effects of boron penetration on p+ polysilicon gated PMOS devices. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 37(8):1842–1851, Aug 1990.
- [39] E.P. Gusev, H.-C. Lu, E.L. Garfunkel, T. Gustafsson, and M.L. Green. Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films. *IBM Journal of Research and Development*, 43(3):265–286, May 1999.
- [40] Hyunsang Hwang, Wenchi Ting, Dim-Lee Kwong, and Jack Lee. Improved reliability characteristics of submicrometer nMOSFETs with oxynitride gate dielectric prepared by rapid thermal oxidation in N₂O. *Electron Device Letters, IEEE*, 12(9):495–497, Sept 1991.
- [41] F.H.P.M. Habraken and A.E.T. Kuiper. Silicon nitride and oxynitride films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 12(3):123 – 175, 1994.
- [42] R. Kraft, T. P. Schneider, W. W. Dostalík, and S. Hattangady. Surface nitridation of silicon dioxide with a high density nitrogen plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15(4):967–970, 1997.
- [43] T.P. Ma. Gate dielectric properties of silicon nitride films formed by jet vapor deposition. *Applied Surface Science*, 117–118:259 – 267, 1997.
- [44] F. H. P. M. Habraken, E. J. Evers, and A. E. T. Kuiper. Hydrogen content of thermally nitrided thin silicon dioxide films. *Applied Physics Letters*, 44(1):62–64, 1984.
- [45] S. Tay and Z. Lu. Growth of ultrathin nitride on Si (100) by rapid thermal N₂ treatment, January 24 2002. US Patent App. 09/745,200.
- [46] N. S. Saks, D. I. Ma, and W. B. Fowler. Nitrogen depletion during oxidation in N₂O. *Applied Physics Letters*, 67(3):374–376, 1995.
- [47] W. Ting, H. Hwang, J. Lee, and D. L. Kwong. Growth kinetics of ultrathin SiO₂ films fabricated by rapid thermal oxidation of Si substrates in N₂O. *Journal of Applied Physics*, 70(2):1072–1074, 1991.
- [48] R. M. C. de Almeida, I. J. R. Baumvol, J. J. Ganem, I. Trimaille, and S. Rigo. Thermal growth of silicon oxynitride films on Si: A reaction-diffusion approach. *Journal of Applied Physics*, 95(4):1770–1773, 2004.

- [49] Hisashi Fukuda, Noboru Koyama, Toshiaki Endoh, and Shigeru Nomura. Growth kinetics of nanoscale SiO₂ layer in a nitric oxide (NO) ambient. *Applied Surface Science*, 113–114:595 – 599, 1997. Proceedings of the Eighth International Conference on Solid Films and Surfaces.
- [50] A. Kamath, D. L. Kwong, Y. M. Sun, P. M. Blass, S. Whaley, and J. M. White. Oxidation of Si(100) in nitric oxide at low pressures: An x-ray photoelectron spectroscopy study. *Applied Physics Letters*, 70(1):63–65, 1997.
- [51] Ze-Qiang Yao. The nature and distribution of nitrogen in silicon oxynitride grown on silicon in a nitric oxide ambient. *Journal of Applied Physics*, 78(5):2906–2912, 1995.
- [52] E. P. Gusev, H. C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel, M. L. Green, and D. Brasen. The composition of ultrathin silicon oxynitrides thermally grown in nitric oxide. *Journal of Applied Physics*, 82(2):896–898, 1997.
- [53] S. M Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, 1981.
- [54] K. Schott, K.C. Hofmann, and M. Schulz. Blocking of silicon oxidation by low-dose nitrogen implantation. *Applied Physics A*, 45(1):73–76, 1988.
- [55] S.I. Raider. The role of SiO in Si oxidation at a Si-SiO₂ interface. In C.Robert Helms and BruceE. Deal, editors, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, pages 35–42. Springer US, 1988.
- [56] S. I. Raider. Surface oxidation of silicon nitride films. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(4):560, 1976.
- [57] S. P. Murarka. Thermal nitridation of silicon in ammonia gas: Composition and oxidation resistance of the resulting films. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(6):996, 1979.
- [58] Masashi Uematsu, Hiroyuki Kageshima, and Kenji Shiraishi. Effect of nitrogen on diffusion in silicon oxynitride. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(11R):7756, 2005.
- [59] Masashi Uematsu. Self-diffusion and impurity diffusion in silicon dioxide. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(5):547–554, 2005.

- [60] Hiroyuki Kageshima, Kenji Shiraishi, and Masashi Uematsu. Universal theory of Si oxidation rate and importance of interfacial Si emission. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(9A):L971, 1999.
- [61] H. Okumura, T. Akane, and S. Matsumoto. Carbon contamination free ge(100) surface cleaning for {MBE}. *Applied Surface Science*, 125(1):125 – 128, 1998.
- [62] Frederick Kaufman and John R. Kelso. Thermal decomposition of nitric oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 23(9):1702–1707, 1955.
- [63] Ren Jang Wu and Chuin Tih Yeh. Activation energy for thermal decomposition of nitric oxide. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2):89–94, 1996.
- [64] Susan Felch, M I Current, and M C Taylor. *Ion implantation for semiconductor devices: the largest use of industrial accelerators*. 2013.
- [65] Wei-Kan Chu, James W Mayer, and Marc-A Nicolet. *Backscattering spectrometry*. Academic Press, 1978.
- [66] Matej Mayer. *SIMNRA 6.06*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2011.
- [67] H. Lorenz-Wirzba, P. Schmalbrock, H.P. Trautvetter, M. Wiescher, C. Rolfs, and W.S. Rodney. The $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, 313(3):346 – 362, 1979.
- [68] Joseph R Tesmer and Michael Anthony Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Materials Research Society, 1995.
- [69] J.A. Sawicki, J.A. Davies, and T.E. Jackman. Absolute calibration of the $^{15}\text{N}(d, \alpha_0)^{13}\text{C}$ and $^{15}\text{N}(p, \alpha_0)^{12}\text{C}$ reaction cross sections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 15(1–6):530 – 534, 1986.
- [70] Wei Li, Fei Lu, Zhi-Guo Liu, Yong Zhu, Feng-Xiang Wang, Xiang-Dong Liu, Chun-Yu Tan, and Ke-Ming Wang. Quantitative analysis of the oxygen content in BaTiO_3 films deposited by {PLD} using $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonant elastic scattering. *Thin Solid Films*, 340(1–2):68 – 71, 1999.

- [71] L O Norlin, B Orre, G Possnert, and K Johansson. Oxygen content analysis of metal surfaces with resonant α -scattering. *Physica Scripta*, 17(4):439, 1978.
- [72] B. D Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co., 1956.
- [73] Harold P Klug and Leroy E Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, 1954.
- [74] *Thin Film Characterisation by Advanced X-Ray diffraction Techniques*, pages 177–204. Laboratori Nazionali di Frascati, 1996.
- [75] Cheng Wang. *Resonant Soft X-ray Reflectivity: A Tool for the Study of Polymer Thin Films*. PhD thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2008.
- [76] Q. Yang and L.R. Zhao. Characterization of nano-layered multilayer coatings using modified Bragg law. *Materials Characterization*, 59(9):1285 – 1291, 2008.
- [77] Krassimir Stoev and Kenji Sakurai. Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry. *The Rigaku Journal*, 14(2), 1997.
- [78] Miho Yasaka. X-ray thin-film measurement techniques. *The Rigaku Journal*, 26(2), 2010.