

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Análise de materiais nanoestruturados utilizando feixes
de íons**

Rafael Peretti Pezzi

Tese elaborada sob orientação do Prof. Dr.
Israel J. R. Baumvol, apresentada ao Insti-
tuto de Física da UFRGS como requisito fi-
nal à obtenção do título de Doutor em Física.

PORTO ALEGRE
2009

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Publicações	v
1 Introdução	1
1.1 Estágio atual da tecnologia MOSFET	4
2 Análise de materiais utilizando feixes de íons	7
2.1 Perfilometria utilizando reações nucleares	8
2.2 Espalhamento de íons	12
2.3 Perda de energia de íons na matéria	15
2.3.1 Modelo convencional	17
2.3.2 Efeito do centro espalhador	19
2.3.3 Estatística de colisões	23
2.3.4 Aproximação analítica	27
3 Materiais avançados para a microeletrônica	29
3.1 Eletrodos de porta metálicos	29
3.1.1 Transporte de oxigênio em eletrodos de Rênio	30
3.1.2 Mobilidade de Al e Sb durante a formação de eletrodos totalmente silicidados	31
3.2 Dielétricos high- κ	31
3.2.1 Difusão de oxigênio em filmes de HfO ₂	32
3.2.2 Transporte atômico em camadas de Al ₂ O ₃ sobre HfO ₂	32
3.2.3 Transporte e incorporação de hidrogênio e deutério em dielétricos baseados em Hf	33
4 Considerações finais	34
A Quantificação do dano causado pela radiação, uma proposta	37
Referências	39

Resumo

A miniaturização de dispositivos tecnológicos levou à percepção de novas classes de efeitos devidos ao confinamento quântico e à mudança na proporção entre número de átomos presentes na superfície e no volume de estruturas que atingem a escala nanométrica, levando à noção de nanociência e nanotecnologia. Dentre os desafios impostos por essas áreas emergentes encontram-se os desafios para os métodos analíticos, em particular para os métodos baseados em feixes de íons, que tiveram um papel fundamental na tecnologia do silício. O uso de feixes de íons para a caracterização de nanoestruturas não é muito difundido devido a limitações na resolução espacial e no dano causado pelos íons energéticos incidentes nas nanoestruturas. Nesta tese é apresentado o estado da arte das aplicações da análise por feixes de íons na nanotecnologia e são descritos avanços direcionados à adoção de métodos analíticos de feixes de íons para as nanociências. Serão abordados os principais métodos de perfilometria com alta resolução em profundidade, em específico a perfilometria utilizando reações nucleares com ressonâncias estreitas em suas curvas de seção de choque (RNRA, do inglês *Resonant Nuclear Reaction Analysis*) e espalhamento de íons de energias intermediárias (MEIS do inglês *Medium Energy Ion Scattering*). Uma vez que os modelos convencionais, baseados em uma aproximação Gaussiana, não são adequados para descrever o espectro de espalhamento de íons correspondente a estruturas nanométricas, neste trabalho foram desenvolvidos modelos que descrevem adequadamente os processos de perda de energia dos íons na matéria, viabilizando a adoção sistemática de espalhamento de íons de energias intermediárias para a análise de nanoestruturas. Aplicações recentes de RNRA e MEIS para eletrodos de porta metálicos e dielétricos com alta constante dielétrica sendo incorporados à tecnologia MOSFET atual são apresentadas como avaliação dos métodos.

Abstract

Device miniaturization revealed a new class of effects due to quantum confinement and a different ratio between the number of surface and bulk atoms as compared to macroscopic structures, giving rise to nanoscience and nanotechnology. Among the challenges imposed by these emerging areas are those related to the analytical techniques for material science, especially for ion beam analysis techniques (IBA). These techniques played a key role in the development of silicon technology. However, ion beam analysis is not of widespread use for nanostructure characterization due to limitation on the spatial resolution and also the damage caused by the energetic impinging ions at the target nanostructures. This thesis presents state of the art applications of ion beam analysis for nanotechnology, describing advanced methods aimed at a more systematic use of analytical techniques based on ion beams for nanosciences. Detailed descriptions of resonant nuclear reaction analysis (RNRA) and medium energy ion scattering (MEIS) are presented, followed by the development of advanced ion energy loss models for high resolution depth profiling using MEIS. The evaluation of RNRA and MEIS are presented based on recent applications for metal gates and high-k gate dielectrics of latest generation Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET) devices.

Lista de Publicações

Esta tese é baseada nos seguintes artigos, referidos no texto pelos seus algarismos Romanos e anexados no final desta tese:

I.

Ion Beam Studies of high- κ ultrathin films deposited on Si

R. P. Pezzi, C. Krug, E.B.O. da Rosa, J. Morais, L. Miotti, I. J. R. Baumvol
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.190, p.510-513 (2002)

II.

The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures

C. Driemeier, L. Miotti, R. P. Pezzi, K. P. Bastos, I. J. R. Baumvol
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.249, p.278-285, (2006)

III.

Effect of oxide overlayer formation on the growth of gold catalyzed epitaxial silicon nanowires

H. Jagannathan, Y. Nishi, M. Reuter, M. Copel, E. Tutuc, S. Guha, R. P. Pezzi
Applied Physics Letters, v.88, n.10, p.103113-103115, (2006)

IV.

An analytical energy-loss line shape for high depth resolution in ion-beam analysis

P. L. Grande, A. Hentz, R. P. Pezzi, I. J. R. Baumvol, G. Schiwietz
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.256, p.92-96 (2007)

V.

Advanced Ion energy loss models: Application to subnanometric resolution elemental depth profiling

R. P. Pezzi, P. L. Grande, M. Copel, G. Schiwietz, C. Krug, I. J. R. Baumvol
Surface Science, v.601, p.5559-5570 (2007)

VI.

Analytical energy loss distribution for accurate high resolution depth profiling using medium energy ion scattering

R. P. Pezzi, P. L. Grande, C. Krug, E. B. O. da Rosa, I. J. R. Baumvol
Applied Physics Letters, v.92, p.164102 (2008)

VII.

Oxygen transport and reaction mechanisms on rhenium gate contacts on hafnium oxide films on Si

R. P. Pezzi, M. Copel, M. Gordon, E. Cartier, I. J. R. Baumvol
Applied Physics Letters, v.88, p.243509-243511 (2006)

VIII.

Aluminum mobility and interfacial segregation in fully silicided gate contacts

R. P. Pezzi, M. Copel, C. Cabral Jr., I. J. R. Baumvol
Applied Physics Letters, v.87, p.162902-162904 (2005)

IX.

Interfacial segregation of dopants in fully silicided metal-oxide-semiconductor gates

M. Copel, R. P. Pezzi, C. Cabral Jr.
Applied Physics Letters, v.86, p.251904-251906 (2005)

X.

Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂

K. P. Bastos, L. Morais, L. Miotti, R. P. Pezzi, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, R. I. Hedge, H. H. Tseng, P. J. Tobin
Applied Physics Letters, v. 81, n. 9, p.1669-1671 (2002)

XI.

Atomic Transport and integrity of Al₂O₃(2.0 nm)/HfO₂(2.5 nm) gate stacks on Si

L. Miotti, R. P. Pezzi, M. Copel, C. Krug, I. J. R. Baumvol
Applied Physics Letters, v. 90, p.052913-052915 (2007)

XII.

Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon

R. P. Pezzi, L. Miotti, K. B. Bastos, G. V. Soares, C. Driemeier, I. J. R. Baumvol, P. Panchaipetch, G. Pant, B. E. Gnade, R. M. Wallace, A. Rotondaro, J. M. Visokay, J. J. Chambers, L. Colombo
Applied Physics Letters, v.85, n.16 p.3540-3542 (2004)

Os seguintes artigos de autoria do candidato não foram incluídos nesta tese por estarem fora do seu contexto ou terem seu conteúdo contextualmente sobreposto aos demais:

XIII.

Interaction of SiC thermal oxidation by-products with SiO₂

Radtke, C.; Stedile, F.C.; Soares, G.V.; Krug, C.; da Rosa, E.B.O.; Driemeier, C.; Baumvol, I.J.R.; Pezzi, R.P.,
Applied Physics Letters, v.92, p.252909 (2008)

XIV.

Post deposition annealing of Hf aluminate films on Si investigated by ion backscattering and nuclear reaction analyses

Miotti, L.; Pezzi, R.P.; Copel, M.; Baumvol, I. J. R.,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.266, p.1162 (2008)

XV.

Nuclear reaction analysis of H-1 and H-2 in hafnium silicate films on Si

Driemeier, C.; Pezzi, R.P.; Baumvol, I. J. R.,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.266, p.1824 (2008)

XVI.

Use of the gamma function for straggling in simulation of RBS spectra

Barradas, N.P.; Pezzi, R.P.; Baumvol, I.J.R.,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.261, p.422 (2007)

XVII.

Reduction of hafnium oxide and hafnium silicate by rhenium and platinum

Copel, M., Pezzi, R.P., Neynayer, D., Jamison, P.,
Applied Physics Letters, v.88, p.072914 (2006)

XVIII.

A round robin characterization of the thickness and composition of thin to ultra-thin AlNO films

Barradas, N. P.; Added, N.; Arnoldbik, W. M.; Bogdanovic-Radovic, I.; Bohne, W.; Cardoso S.; Danner, C.; Dytlewski, N.; Freitas, P. P.; Pezzi, R.P. et. al.,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.227, p.397 (2005)

XIX.

Atomic transport and chemical stability of nitrogen in ultrathin HfSiON gate dielectrics

Driemeier, C.; Bastos, K.P.; Soares, G.V.; Miotti, L.; Pezzi, R.P.; Baumvol, I.J.R. et al.,
Applied Physics A, DOI: 10.1007/s00339-004-3037-8 (2004)

XX.

Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide on Si

Bastos, K.P.; Pezzi, R.P.; Miotti, L. et al.,
Applied Physics Letters, v.84, p.97 (2004)

XXI.

Thermal stability and electrical characterization of HfO₂ films on thermally nitrated Si

Bastos, K.P.; Morais, J.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Pezzi, R.P. et al.,
Journal of the Electrochemical Society, v.151, p.153 (2004)

XXII.

Exchange-diffusion reactions in HfSiON during annealing studied by Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis and narrow resonant nuclear reaction profiling

Miotti, L.; Bastos, K.P.; Soares, G.V.; Driemeier, C. Pezzi, R.P.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; Rotondaro, A.L.P. et al.,
Applied Physics Letters, v.85, p.4460 (2004)

XXIII.

Nitrogen bonding, stability and transport in AlON films on Si

Soares, G.V.; Bastos, K.P.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Driemeier, C; Baumvol, I.J.R.; Hinkle, C.; Lucovsky, G.,
Applied Physics Letters, v.84, p.4992 (2004)

XXIV.

Thermal stability of nitrated high-k dielectrics

Miotti, L.; Bastos, K.P.; Pezzi, R.P.; Soares, G.V.; Driemeier, C.; Rosa, E.B.O. Da; Baumvol, I.J.R.; Morais, J.,
Phys. Stat. Sol., v.201, p.870 (2004)

XXV.

Thermal Stability of Hf-Based high-k dielectric films on silicon for advanced CMOS devices

Bastos, K.P.; Driemeier, C.; Pezzi, R.P. et al.,
Materials Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology, v.112, p.134 (2004)

XXVI.

Thermal behavior of hafnium-based ultrathin films on silicon

Pezzi, R.P.; Morais, J.; Dahmen, S. R.; Bastos, K.P.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.,
Journal of Vacuum Science and Technology A, v.24, p.1424 (2003)

XXVII.

Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si

Morais, J.; Miotti, L.; Soares, G.V.; Pezzi, R.P.; Teixeira, S. R.; Bastos, K.P.; Baumvol, I.J.R.; Rotondaro, A. L. P.; Visokay, M.; Colombo, L.,
Applied Physics Letters, v.81, p.2995 (2002)

XXVIII.

Characterization of SiC thermal oxidation

Radtke, C.; Brandão, R. V.; Pezzi, R.P.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; Stedile, F. C.,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v.190, p.579 (2002)

XXIX.

Surface and interface investigation of nanometric dielectric films on Si and on SiC

Rosa, E.B.O. da; Krug, C.; Radtke, C.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; Stedile, F. C.,
Surface Review and Letters, v.9, p.393 (2002)

XXX.

Thermal stability and diffusion in gadolinium silicate gate dielectrics films

Landheer, D.; Wu, X.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Lennard, W. N.; Kim, J. K.,
Applied Physics Letters, v.79, p.2618 (2001)

XXXI.

Composition, atomic transport, and chemical stability of $ZrAl_xO_y$ ultrathin films deposited on Si(001)

Morais, J.; Rosa, E.B.O. da; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Baumvol, I.J.R.,
Applied Physics Letters, v.79, p.1998 (2001)

XXXII.

Annealing of $ZrAl_xO_y$ ultrathin films on Si in a vacuum or in O_2

Rosa, E.B.O. da; Morais, J.; Pezzi, R.P.; Miotti, L.; Baumvol, I.J.R.,
Journal of the Electrochemical Society, v.148, p.G695 (2001)

XXXIII.

Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and O_2 annealing.

Morais, J.; Rosa, E.B.O. da; Miotti, L.; Pezzi, R.P.; Baumvol, I.J.R.; Rotondaro, A.L.P.; Bevan, M.J.; Colombo, L.,
Applied Physics Letters, v.78, p.2446 (2001)

Capítulo 1

Introdução

Em 1959, Richard Feynmann enunciou em sua palestra “*There’s Plenty of Room in the Bottom*” o que agora é conhecido como a base da nanotecnologia: a intenção de fabricar, controlar e manipular estruturas em escalas atômicas e moleculares [1]. Desde então, a miniaturização se tornou um tema de importância crescente que, nos últimos anos, levou à percepção de novas classes de efeitos que surgem com a diminuição das dimensões das estruturas e dispositivos fabricados pelo homem. Estes efeitos se devem basicamente *i*) ao confinamento quântico e *ii*) à mudança na proporção entre número de átomos presentes na superfície e no volume das nanoestruturas, e que se compreendidos e utilizados podem levar a uma revolução tecnológica [2]. Em vista das emergentes crises econômica, energética e ambiental, especula-se que a revolução nanotecnológica levará à sustentabilidade do estilo de vida da sociedade contemporânea. Nesse sentido, observou-se, ao longo dos últimos anos, a criação de redes e centros de pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia em âmbito nacional e regional.

Existem duas abordagens paralelas para a nanotecnologia, *Top Down* e *Bottom Up*. A primeira consiste em aprimorar e refinar as técnicas e métodos de tecnologias tradicionais até atingir dimensões nanoscópicas. Esse é o caso da microeletrônica, que, em meados da década de 60, partiu com estruturas de dimensões típicas na ordem de microns e após gerações de avanços discretos é atualmente chamada de nanoeletrônica por apresentar es-

truturas com dimensões na ordem dos nanômetros. A segunda consiste em explorar novos processos de fabricação e síntese de estruturas e dispositivos a partir da sua manipulação atômica e molecular, como é o caso dos nanofios [3], pontos quânticos [4] e do recém demonstrado *self-assembled organic transistor* [5]. Ambas abordagens são importantes do ponto de vista tecnológico.

Seguindo o exemplo da indústria de semicondutores, que criou o *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) com o objetivo de definir e direcionar os investimentos em pesquisa e desenvolvimento em semicondutores [6], foi recentemente criado o *Productive Nanosystems Technology Roadmap* (PNTR) [2] com o objetivo de suprir o papel que o ITRS tem perante a indústria microeletrônica para a nanotecnologia. Os investimentos em nanotecnologia e nanociência têm como objetivos atingir Tecnologias Atomicamente Precisas (APT, do inglês *Atomically Precise Technologies*) através de Fabricação Atomicamente Precisa (APM, do inglês *Atomically Precise Manufacturing*) [2].

Apesar de não ser mencionado explicitamente no Roadmap nanotecnológico do PNTR, dentre os desafios impostos pelas nanociências, encontram-se a adequação dos métodos analíticos à análise e caracterização de nanoestruturas. Métodos de destaque são as microscopias que efetivamente permitem a observação das nanoestruturas formadas, e espectroscopias que fornecem informação eletrônica e estrutural das mesmas. Entretanto, as técnicas analíticas baseadas em feixes de íons (IBA, do inglês *Ion Beam Analysis*) que se destacaram na ciência dos materiais e em específico na microeletrônica por apresentarem alta sensibilidade e seletividade [7,8] não possuem amplas aplicações nas nanociências e nanotecnologias. Isto se deve a dois motivos principais: *i*) a resolução espacial típica dos feixes de íons, geralmente não melhor do que 1 nm^1 e *ii*) o dano causado pelas partículas energéticas incidentes no alvo, não apenas tornando o método destrutivo, mas também inviabilizando a obtenção das informações relevantes antes da própria destruição da es-

¹Nas técnicas com feixes de íons a resolução espacial se divide em duas categorias, *i*) a resolução lateral, que é definida pela área da seção transversal do feixe no alvo, e *ii*) a resolução em profundidade, que depende fundamentalmente dos processos físicos envolvidos na interação dos íons com a matéria do alvo, tradicionalmente variando de microns até décimos de nanômetro. Mais detalhes encontram-se no Capítulo 2.

trutura de interesse, crítico para amostras biológicas. Desta maneira, os feixes de íons, que tiveram papel fundamental no desenvolvimento e fabricação dos dispositivos lógicos digitais através da implantação de dopantes e caracterização das estruturas resultantes, ainda apresentam aplicações relativamente limitadas para as nanociências.

O objetivo desta tese é discutir o estado da arte das aplicações da análise de materiais por feixes de íons na nanotecnologia e apresentar avanços direcionados à sua adoção sistemática para as nanociências. Serão abordados os principais métodos de perfilometria com alta resolução em profundidade baseados em feixes de íons, em específico a perfilometria utilizando reações nucleares com ressonâncias estreitas em suas curvas de seção de choque (RNRA, do inglês *Resonant Nuclear Reaction Analysis*) [9–11] e espalhamento de íons de energias intermediárias (MEIS do inglês *Medium Energy Ion Scattering*) [12]. Aplicações recentes de RNRA e MEIS para nanoeletrônica serão apresentadas como base de avaliação dos métodos.

Esta tese está organizada da seguinte maneira. A seguir, na Seção 1.1, encontra-se uma breve descrição do estágio atual da tecnologia dos transistores de efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*), principal elemento constituinte dos dispositivos lógicos digitais, e a justificativa para a incorporação de novos materiais para a fabricação do eletrodo e dielétrico de porta desses dispositivos. No Capítulo 2 são descritos os princípios físicos dos métodos de RNRA e MEIS, utilizados na análise dos novos materiais que vem sendo incorporados à tecnologia MOSFET. Nesse capítulo também é apresentada uma nova abordagem teórica para o problema de perda de energia dos íons na matéria para o caso de espalhamento de íons. A nova abordagem teórica apresentada nesta tese considera o efeito de excitação/ionização do centro espalhador durante a colisão frontal responsável pelo retroespalhamento, que é negligenciado nos modelos convencionais. No Capítulo 3 encontram-se exemplos de aplicações dos métodos de RNRA e MEIS para eletrodos de porta metálicos e para dielétricos de porta alternativos ao SiO_2 utilizado na tecnologia MOSFET. Esses trabalhos foram realizados em colaboração com a divisão de pesquisa da

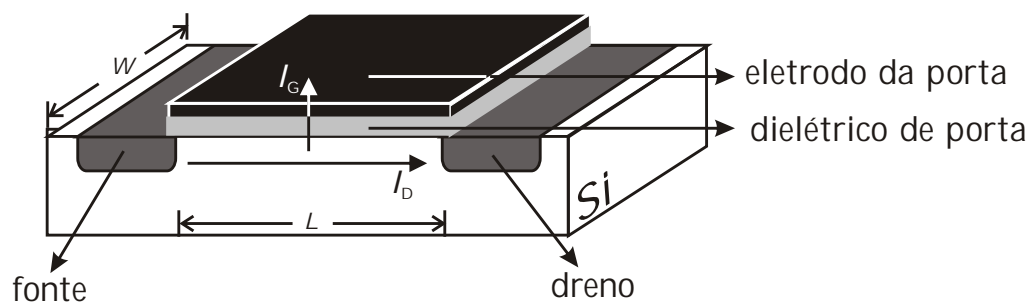


Figura 1.1: Diagrama de um transistor de efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor

IBM em Yorktown Heights (T. J. Watson Research Center). As publicações mais relevantes deste trabalho complementam o texto e encontram-se anexadas no final da tese. Finalmente, no Capítulo 4 são apresentadas as conclusões e principais perspectivas de continuidade desse trabalho.

1.1 Estágio atual da tecnologia MOSFET

O sucesso da microeletrônica é atribuído principalmente à evolução contínua da tecnologia de fabricação de dispositivos lógicos digitais. Os principais constituintes de microprocessadores digitais e de memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM, do inglês *Dynamic Random Access Memory*) são os transistores de efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*). O MOSFET, representado na Fig. 1.1, é composto por um capacitor MOS² localizado entre a fonte e o dreno do dispositivo. O MOSFET atua como uma chave, de modo que a aplicação de uma tensão na porta controla a passagem de corrente elétrica entre a fonte e o dreno. Detalhes sobre a utilização e o funcionamento dos transistores podem ser encontrados na literatura [13].

O progresso contínuo da indústria microeletrônica é comumente quantificada pela Lei de Moore, em homenagem a Gordon Moore, que observou, em 1965, a tendência do nú-

²O capacitor MOS (Metal-Óxido-Semicondutor) é um capacitor de placas paralelas dado pelo eletrodo de porta, dielétrico de porta e substrato semicondutor de Si.

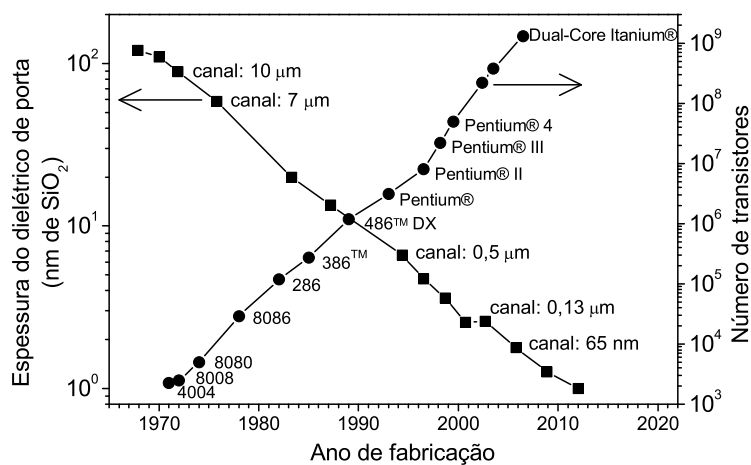


Figura 1.2: Diagrama representando a Lei de Moore, indicando como a miniaturização vem sendo acompanhada de drástica redução na espessura do filme de óxido de silício utilizado como dielétrico de porta.

mero de transistores em um único microchip em duplicar a cada 18 a 24 meses, devido à miniaturização [14]. Essa tendência vem sendo observada nas últimas 4 décadas através da miniaturização dos transistores MOSFET, resultando no aumento da velocidade de processamento dos microchips e também na redução do custo de fabricação de cada transistor. De acordo com a Fig. 1.2, a tendência observada por Moore tem sido obedecida desde a formulação da sua lei. O eixo vertical à esquerda indica como a miniaturização vem sendo acompanhada de drástica redução na espessura do filme de óxido de silício utilizado como dielétrico de porta. Isso se deve às regras de escala para o funcionamento dos dispositivos MOSFETs [13, 15].

Contudo, a redução da espessura do filme de SiO_2 , que é o dielétrico de porta utilizado nos dispositivos MOS desde os primórdios da microeletrônica, não pode ser continuada indefinidamente, pois as características de isolamento elétrica e passivação da interface eletricamente ativa são degradadas no limite de filmes ultrafinos. Um dos efeitos mais críticos da miniaturização é o aumento da corrente de fuga entre a porta do dispositivo e o substrato semiconductor. Na faixa de espessura dos dielétricos de porta atualmente utilizados (< 2 nm), o aumento na corrente de fuga é exponencial com a diminuição da espessura do dielétrico de porta devido ao tunelamento direto de elétrons, comprometendo o

funcionamento do dispositivo e aumentando a potência dissipada.

Dispositivos baseados em novas tecnologias já estão em estudo e desenvolvimento³. Entretanto, a solução à curto prazo para continuar a tendência da Lei de Moore, utilizando MOSFETs convencionais, é a substituição dos materiais utilizados na sua fabricação, em especial: *i*) a substituição do SiO₂ como dielétrico de porta por materiais alternativos, chamados de high- κ por possuírem constante dielétrica maior que a do SiO₂ ($\kappa_{\text{SiO}_2} \simeq 3,8$) e *ii*) a substituição do silício policristalino (Poly-Si) fortemente dopado, utilizado como eletrodo de porta, por materiais metálicos.

A utilização de materiais high- κ permite a fabricação de capacitores MOS com filmes dielétricos mais espessos, mantendo a capacitância equivalente a filmes de SiO₂ mais finos, porém diminuindo a corrente devida ao tunelamento direto [18–25]. Dessa maneira é definida a espessura equivalente de SiO₂ (t_{eq}), comumente chamada apenas de espessura equivalente, dada por

$$t_{\text{eq}} = \frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}} t_{\text{high-}\kappa}. \quad (1.1)$$

t_{eq} representa a espessura de SiO₂ necessária para se obter a mesma capacitância de um capacitor MOS com um dielétrico high- κ com uma espessura $t_{\text{high-}\kappa}$. Por outro lado, a substituição do Poly-Si por um metal evita que a camada de depleção do eletrodo semiconductor diminua ainda mais a capacitância da estrutura MOS.

Foi recentemente anunciado [26,27] que as novas gerações de processadores fabricados pela Intel e IBM utilizam dielétricos high- κ e eletrodos metálicos. Para implementar esses materiais em dispositivos comerciais foi necessário explorar os limites de resolução e sensibilidade das ferramentas analíticas existentes, bem como adaptar essas técnicas às necessidades da tecnologia. Entre as ferramentas de análise de materiais encontram-se as técnicas analíticas baseadas em feixes de íons. Essas técnicas fornecem informações elementares e estruturais desses materiais durante e após as diversas etapas da fabricação dos dispositivos.

³e.g. transistores de nanotubos, grafeno, nanofios semicondutores [16,17]. Ver também demonstração recente de *self-assembled organic transistor* [5].

Capítulo 2

Análise de materiais utilizando feixes de íons

A utilização de feixes de íons para a análise de materiais estabeleceu-se em sinergia com a indústria de semicondutores. Foi com o desenvolvimento do processamento planar para fabricação de dispositivos semicondutores que os aceleradores de íons começaram a ser utilizados em larga escala na implantação de dopantes, por oferecer o controle e uniformidade adequados [28]. Simultaneamente, surgiu a necessidade de determinar as distribuições dos dopantes em função da profundidade no alvo. Espectroscopia de íons retroespalhados (RBS, do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*) surgiu como a solução natural, utilizando feixes de prótons ou de hélio de altas energias, da ordem de MeV, como sonda. Com isso, os mesmos aceleradores de íons que eram utilizados para modificar as propriedades elétricas de semicondutores pela adição controlada de dopantes em Si, passaram a ser utilizados para a análise das estruturas resultantes. A técnica foi batizada de espectrometria de retroespalhamento Rutherford, RBS, e é a técnica analítica baseada em feixes de íons mais conhecida mundialmente [28].

Atualmente, são explorados outros regimes de energias, como nas técnicas de espalhamento de íons com baixas ~ 1 keV (LEIS) e médias energias ~ 100 keV (MEIS), bem como reações nucleares induzidas por prótons com energia a partir de 151 keV (RNRA e

NRA¹). Uma revisão das possibilidades de aplicações dos métodos de RBS, LEIS (também conhecida como ISS, do inglês *Ion Scattering Spectroscopy*) e perfilometria utilizando reações nucleares ressonantes para dielétricos high- κ é apresentada no Artigo I [8].

No caso de MEIS, o avanço experimental acumulado nas últimas décadas [29–31], que potencialmente viabilizou a utilização do método para a análise de nanoestruturas, não foi acompanhado pelo desenvolvimento de modelos teóricos adequados para descrever a perda de energia de íons na matéria do alvo, limitando o potencial e as aplicações dessa técnica. Nas próximas seções encontram-se o desenvolvimento de modelos adequados à modelagem da perda de energia em nanoestruturas, bem como detalhes e aplicações de RNRA e MEIS.

2.1 Perfilometria utilizando reações nucleares

O mecanismo básico das reações nucleares envolve a formação de núcleos compostos em um estado altamente instável, que se desintegram ou decaem pela emissão de raios γ e/ou partículas. A formação de núcleos compostos pode ser obtida artificialmente pelo bombardeio de um núcleo estável com núcleos leves energéticos como prótons, dêuterons ou ^3He . Para entender esse processo pode-se pensar, classicamente, que as partículas devem possuir energia suficiente para penetrar na barreira de potencial Coulombiana nuclear e provocar a formação do núcleo composto durante uma colisão violenta.

A curva de seção de choque de uma reação nuclear indica a probabilidade de sua ocorrência em função da energia das partículas incidentes. A Fig. 2.1 apresenta a curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, representando a reação que ocorre com a incidência de prótons energéticos em núcleos de ^{18}O , formando um núcleo composto e instável que se desintegra resultando em um núcleo de ^{15}N e na emissão de uma partícula α com energia da ordem de 4 MeV, que pode ser detectada. Uma grande vantagem dos métodos baseados em reações nucleares é a sua especificidade, pois nos regimes de energia de interesse praticamente inexitem reações competidoras. Tal seletividade facilita

¹Abreviação do inglês *Nuclear Reaction Analysis*

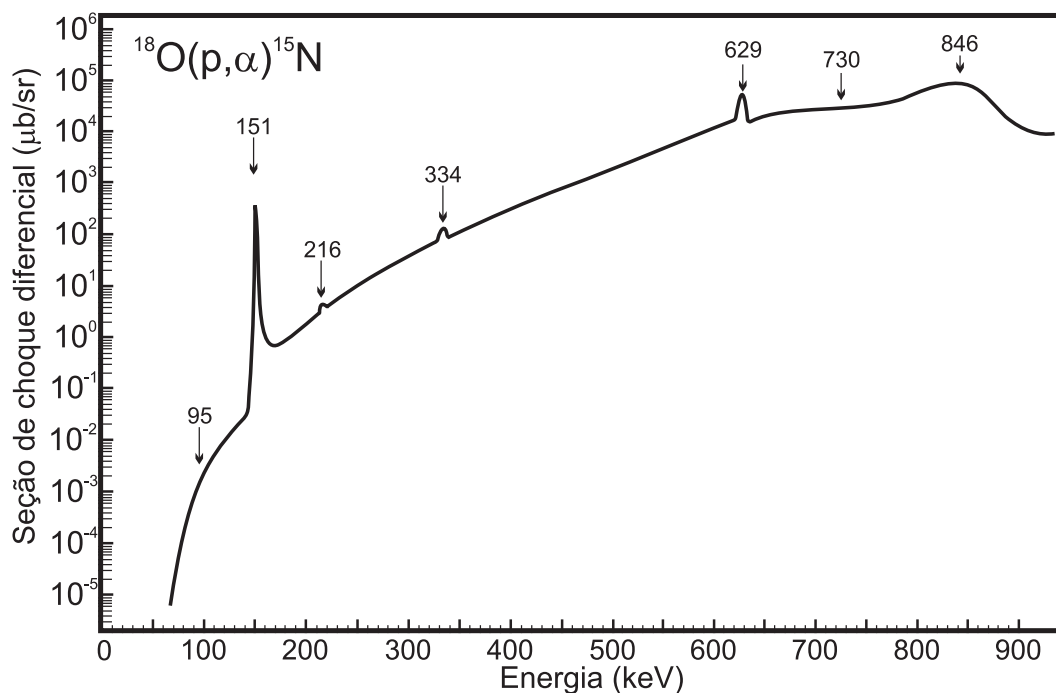


Figura 2.1: Seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, adaptada de [32].

a utilização de traçagem isotópica [33], bem como a análise de elementos leves sobre uma matriz de elementos pesados, que, como será visto a seguir, é uma das maiores limitações dos métodos de espalhamento. Por esse motivo pode-se dizer que essas técnicas tem características complementares.

A grosso modo, para uma certa reação nuclear, o aumento da energia das partículas incidentes aumenta a probabilidade dessa partícula induzir a reação nuclear. Isso é ilustrado na Fig. 2.1 para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Contudo, existem desvios desse comportamento monotônico crescente. A Fig. 2.1 apresenta a existência de uma ressonância muito intensa, estreita e isolada para energias próximas a 151 keV, dentre outras menos intensas e mais largas. Tais ressonâncias ocorrem quando a energia do projétil é exatamente a energia necessária para a formação do núcleo composto em um estado excitado, cuja energia é bem definida [34].

Métodos analíticos baseados em reações nucleares são utilizados em dois regimes distintos: junto a *i*) platôs ou *ii*) ressonâncias estreitas na curva de seção de choque. O primeiro caso é utilizado para determinar as quantidades totais dos elementos de inte-

Tabela 2.1: Ressonâncias utilizadas em RNRA. E_R representa a energia da ressonância e Γ a largura a meia altura.

Reação	E_R (keV)	Γ (eV)
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	120
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151	100
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	405	≤ 40
$^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$	414	≤ 100

resse presentes em filmes finos, com espessuras de até alguns μm junto à superfície do alvo, indiferentemente de sua distribuição em profundidade [9]. O segundo caso, que é o de interesse nesta tese, é utilizado para determinar o perfil da concentração dos elementos de interesse em função da profundidade no alvo a partir da superfície [9–11]. Esse método é descrito em detalhe no Artigo II desta tese [35]. Na Tabela 2.1, são listadas algumas reações nucleares de interesse induzidas por prótons, juntamente com suas energias de ressonâncias (E_R) e largura a meia altura (Γ) de cada uma delas.

Valendo-se de processos de perda de energia dos íons, é possível utilizar as ressonâncias estreitas na curva de seção de choque como filtro de energia para priorizar a ocorrência das reações nucleares em diferentes profundidades da amostra, como segue.

Caso os prótons atinjam a superfície da amostra com a energia da ressonância (E_R), Fig. 2.2 (parte superior), existe uma alta probabilidade de ocorrência da reação com átomos de interesse presentes na região mais próxima à superfície da amostra. Os prótons que atravessam essa região sem induzir reações nucleares perdem energia, de modo que a seção de choque correspondente é muito menos intensa. Dessa maneira, o número de produtos da reação será diretamente proporcional à concentração do isótopo de interesse em uma fina camada junto a superfície do alvo.

Quando a energia do feixe de íons for maior que a da ressonância ($E_1 > E_R$), Fig. 2.2 (parte central), a concentração de isótopos de interesse na região próxima à superfície contribuirá de forma desprezível aos produtos detectados a partir de reações nas primeiras camadas da amostra, tendo em vista que a seção de choque da reação nuclear nessa energia é aproximadamente três ordens de grandeza menor que na ressonância. Nesse caso, a energia da ressonância é atingida pelo feixe em uma camada mais profunda, após

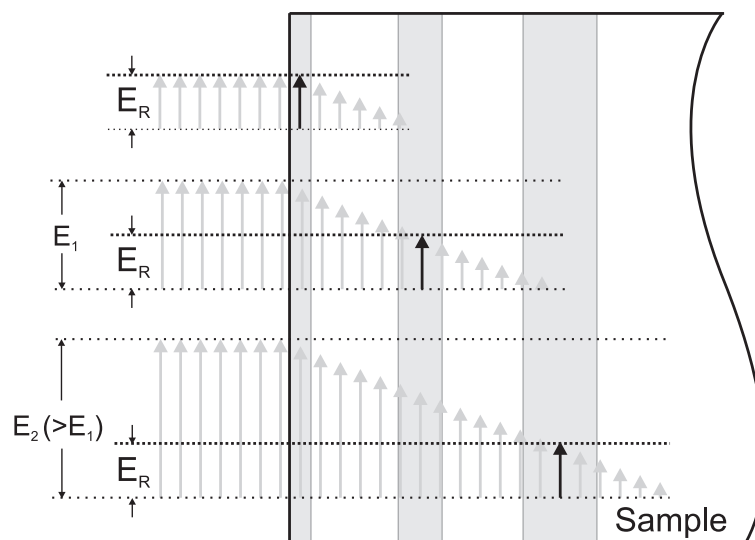


Figura 2.2: Esquema da técnica de RNRA. Ao incidir-se prótons com energia igual à da ressonância, as reações nucleares de interesse serão preferencialmente induzidas nas primeiras camadas atômicas do alvo (parte superior). Prótons com energia maior que a da ressonância tem maior probabilidade de induzir reações no interior do alvo (centro). Quanto maior a energia dos prótons incidentes em relação à energia da ressonância, mais profunda é a camada analisada (parte inferior).

perder parte de sua energia ao atravessar certa espessura da amostra. Nessa camada a seção de choque da reação se torna novamente apreciável, e nesse caso, o produto da reação é proporcional a densidade de isótopos de interesse nessa camada. Assim, aumentando-se passo a passo a energia do feixe incidente, a reação nuclear tende a ocorrer em profundidades cada vez maiores da amostra.

O espectro obtido com este procedimento é chamado curva de excitação, dado pelo número de produtos da reação nuclear de interesse detectados em função da energia dos prótons incidentes, para uma mesma fluência de íons incidentes. Esta curva contém informações sobre o perfil de concentração do elemento em questão, que pode ser estimado quando alguns parâmetros que descrevem a interação dos prótons com a amostra são conhecidos. Esses parâmetros são o poder de freamento e a constante de *straggling*, que serão discutidos em detalhe nas próximas seções. Uma curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ próxima à ressonância em 151 keV correspondente a uma estrutura de Re/HfO₂/Si após tratamento térmico em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ é mostrada na Fig. 2.3, ver também aplicações na Seção 3.2. Mais detalhes da técnica de RNRA encontram-se

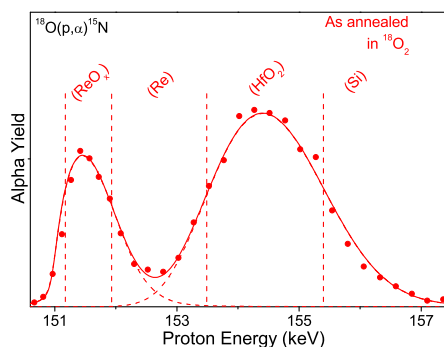


Figura 2.3: Curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ próxima a ressonância em 151 keV para uma estrutura de Re/HfO₂/Si após tratamento térmico em 1 Torr de $^{18}\text{O}_2$ por duas horas a 500°C, adaptada de [36].

no Artigo II desta tese [35].

2.2 Espalhamento de íons

Retroespalhamento Rutherford

Essencialmente, a técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS) consiste em incidir um feixe de íons no alvo e medir a energia dos íons retroespalhados para um certo ângulo, como ilustrado na Fig. 2.4. Valendo-se do conhecimento dos processos de perda de energia envolvidos na interação dos íons incidentes com o alvo, é possível estimar o perfil de concentração em função da profundidade dos elementos presentes no alvo através do espectro de energia dos íons retroespalhados. Em outras palavras, RBS está baseada na possibilidade de prever e correlacionar de maneira quantitativa o rendimento de íons espalhados com certa energia com eventos de retroespalhamento por átomos de elementos distintos, tendo em princípio distribuições em profundidade distintas [28].

Uma vez conhecidos os processos de perda de energia dos íons na matéria, bem como sua relação com a composição e estrutura do alvo, pode-se realizar a conversão de um espectro de energia dos íons detectados na composição elementar do alvo e sua variação em função da profundidade. A resolução em profundidade pode ser estimada a partir da

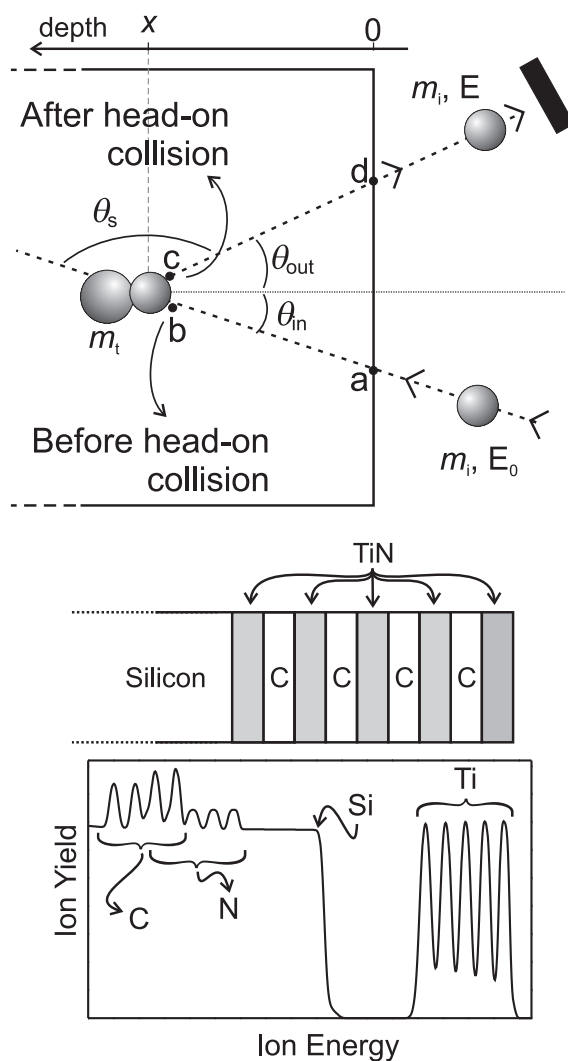


Figura 2.4: Parte superior: Diagrama de um experimento típico de espalhamento de íons. Parte inferior: Espectro de RBS correspondente a um filme multicamadas de TiN/C sobre Si. Íons espalhados por elementos mais pesados na superfície do alvo são detectados em energias mais altas.

resolução em energia do detector de partículas, da estabilidade em energia do acelerador de íons e do poder de freamento dos íons na matéria. Em RBS são utilizados, tipicamente, íons de He^+ com energia entre 1 e 2 MeV, detectores de estado sólido com resolução em energia entre 10 e 20 keV [37]. Nessa faixa de energia, o poder de freamento² ($\frac{dE}{dx}$) da ordem de 500 eV/nm. Baseado nesses valores, estima-se uma resolução em profundidade para RBS de aproximadamente 20 nm junto à superfície do alvo, um valor modesto frente às necessidades tecnológicas atuais. O que fez da técnica de RBS popular nas últimas décadas foi a simplicidade do arranjo experimental combinada à simples interpretação dos espectros de espalhamento, que pode ser baseada em modelos de perda de energia relativamente simples fundamentados em distribuições Gaussianas simétricas [28].

Espalhamento de íons de energias intermediárias

Na década de 80 foi desenvolvido um sistema completo para experimentos de espalhamento de íons de energias intermediárias, composto de um analisador eletrostático toroidal de alta resolução [29] e um goniômetro de alta precisão instalado em um sistema de ultra alto vácuo [30], no FOM Institute (*Institute for Atomic and Molecular Physics*), Amsterdã. A partir desse sistema experimental pioneiro, MEIS ficou, então, estabelecida como uma poderosa ferramenta para cristalografia de superfícies e interfaces [38].

Mais tarde foi desenvolvido um detector de partículas bidimensional sensível à posição que aumentou consideravelmente a resolução angular e o ângulo sólido de detecção [31]. Isto viabilizou a utilização de MEIS inclusive para análise de elementos mais leves como N e O, que apresentam seção de choque de espalhamento relativamente baixas. Entretanto, o analisador eletrostático toroidal de alta resolução também revelou detalhes espectrais que não eram observados pelos antigos analisadores de estado sólido de baixa resolução. A forma de linha detalhada dos espectros de espalhamento passaram a apresentar componentes assimétricas, tornando inadequada a utilização dos modelos de perda de energia convencionais, baseados na aproximação Gaussiana simétrica, para a interpretação de es-

²O poder de freamento é representa a perda de energia média que o feixe de íons sofre por unidade de comprimento percorrida na matéria.

pectros de espalhamento de alta resolução. De modo geral, esses avanços instrumentais têm sido explorados qualitativamente para a perfilometria elementar devido à falta de modelos de perda de energia de íons adequados para o regime de interesse atual [39–43]. A aplicação quantitativa ficou restrita para a análise de elementos leves onde a assimetria espectral pode ser desprezada [44]. Assim mesmo, MEIS foi reconhecida como uma ferramenta poderosa e se estabeleceu na análise de materiais avançados para a microeletrônica [12].

Um exemplo da aplicação de MEIS para a observação dos efeitos da oxidação catalítica de Si no crescimento de nanofios de Si encontra-se no Artigo III [45]. Entretanto, para a exploração do potencial de MEIS para a nanotecnologia e nanoeletrônica é necessária a utilização de modelos de perda de energia dos íons na matéria adequados para os primeiros nanômetros na superfície do alvo, como descrito nas próximas seções e nos Artigos V e VI desta tese [46, 47].

2.3 Perda de energia de íons na matéria

A perda de energia cinética de íons rápidos penetrando em sólidos amorfos ou policristalinos deve-se a colisões sucessivas, binárias e independentes entre os íons e átomos no alvo. Este trabalho considera a abordagem tradicional da perda de energia de íons [48, 49], baseada nas seguintes considerações:

- i)* o feixe e o alvo são diluídos, i.e. não existem interações entre partículas do feixe, que atingem o alvo aleatoriamente;
- ii)* flutuações do estado de carga do íon são desprezíveis;
- iii)* a energia perdida por cada íon devido a colisões com grandes parâmetros de impacto, i.e. entre cada íon incidente e núcleos atômicos no alvo, é muito menor do que a energia inicial do íon incidente;
- iv)* espalhamentos que modificam a direção da trajetória do íon são eventos raros que

ocorrem apenas uma vez para cada íon retroespalhado (i.e. espalhamentos múltiplos e plurais são ignorados, o que é apropriado para o nosso caso de interesse de filmes ultrafinos [49]).

Mais detalhes podem ser encontrados na literatura [48–51].

Cálculos precisos para a perda de energia de íons na matéria sólida consistem na avaliação da probabilidade do íon ser detectado com uma certa energia após a sua interação com o alvo. A situação típica é esboçada na Fig. 2.4, que ilustra um íon que atinge a superfície do sólido no ponto a com energia E_a . Uma vez que o íon penetra no sólido, sua energia cinética diminui devido a colisões atômicas com grandes parâmetros de impacto que praticamente não alteram a direção da trajetória do íon. Então, cada íon segue uma trajetória reta até que em um ponto b , a uma certa profundidade x , ocorre uma colisão com parâmetro de impacto quase nulo. As principais conseqüências desta colisão atômica violenta são *i*) a mudança considerável na direção da trajetória do íon e *ii*) a transferência de uma fração considerável da sua energia cinética para o átomo alvo, reduzindo a energia do íon de E_b para E_c . Após esta colisão atômica violenta o íon move-se em direção à superfície do alvo, novamente perdendo energia devido a colisões atômicas com grandes parâmetros de impacto. O íon segue outra trajetória retilínea até sair do sólido no ponto d com energia E_d para finalmente ser detectado e ter sua energia analisada.

Esta análise é baseada em dois regimes de perda de energia: *i*) colisões com grandes parâmetros de impacto que ocorrem ao longo das seções retilíneas da trajetória do íon e *ii*) um único evento de perda de energia devido a uma colisão atômica violenta que ocorre em uma profundidade x . A primeira pode ser definida pela probabilidade de um íon com uma certa energia $E_0 = E_a$ ser encontrado com energia $E_1 = E_b$ após deslocar-se uma distância x_{in} no interior de um sólido isotrópico e homogêneo, chamado de $F(E_0, E_1, x_{\text{in}})dE_1$. Como estamos interessados em descrever a perda de energia de íons espalhados por estruturas nanométricas próximas à superfície do alvo, a perda de energia total do íon $\Delta E = E_0 - E_1$ é muito menor do que a sua energia cinética original ($\Delta E \ll E_0$). Conseqüentemente, a probabilidade correspondente pode ser escrita como

$F(E_0, E_1, x)dE_1 = F_{\text{in/out}}(E_0 - E_1, x)dE_1$ [50]. Tratando-se da colisão frontal, a probabilidade do íon ser espalhado pelo átomo i em x , alterando a sua energia de E_b para E_c é definida como $P_i(E_b, E_c, x)dE_c dx$. Finalmente, a probabilidade de um íon entrar no sólido com energia E_a e sair com energia E_d , como na trajetória ilustrativa mostrada na Fig. 2.4, é dada pelo produto das probabilidades correspondentes e independentes dos eventos de perda de energia, ou seja

$$F_{\text{in}}(E_a - E_b, x_{\text{in}}) P_i(E_b, E_c, x) \times F_{\text{out}}(E_c - E_d, x_{\text{out}}) dE_b dE_c dE_d dx. \quad (2.1)$$

O espectro de energia de íon espalhados é obtido pela integração da Eq. 2.1 sobre todos os eventos possíveis, resultando em

$$\frac{dY_i}{dE_d} = n_0 \xi \int F_{\text{in}}(E_a - E_b, x_{\text{in}}) P_i(E_b, E_c, x) \times F_{\text{out}}(E_c - E_d, x_{\text{out}}) dE_b dE_c dx, \quad (2.2)$$

onde n_0 é o número de partículas incidentes e ξ é a eficiência do sistema de detecção. De acordo com as considerações listadas no início desta seção, a Eq. 2.2 é a equação fundamental para a modelagem estocástica aplicada para espalhamento de íons. A expressão exata das probabilidades definidas acima é de interesse primário e serão discutidas em detalhes nas próximas seções.

2.3.1 Modelo convencional

Os modelos estocásticos de perda de energia convencionais tratam o problema como consequência de um grande número de colisões atômicas. Neste caso é então possível desprezar detalhes das transferências de energia durante encontros individuais, uma vez que o teorema do limite central enuncia que, para um grande número de eventos, se a soma das variáveis tem uma variância finita, então ela é normalmente distribuída. Em outras palavras, isto significa que uma distribuição Gaussiana pode ser utilizada [28, 44].

Em tal abordagem, um feixe de íons monoenergético de energia inicial E_0 , terá sua energia dada por

$$F(E_0 - E, x)dE = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Omega^2}} \exp\left(-\frac{(E - E')^2}{2\Omega^2}\right)dE, \quad (2.3)$$

após atravessar uma distância x no interior de um sólido isotrópico e homogêneo, onde $E' = E_0 - \frac{dE}{dx}x$ e $\Omega^2 = \frac{dW^2}{dx}x$. As constantes $\frac{dE}{dx}$ e $\frac{dW^2}{dx}$ são o de poder de freamento e *straggling*, respectivamente, avaliadas na energia de entrada (E_0 no caso de F_{in}) ou na energia de saída ($k_i E_0$ para F_{out})³. Os valores de $\frac{dE}{dx}$ e $\frac{dW^2}{dx}$ para um dado alvo dependem do estado do íon (energia cinética, massa, número atômico, estado de carga) e da estrutura do alvo (composição, densidade). A constante de poder de freamento é geralmente determinada experimentalmente ou semi-empiricamente [52, 53], com precisão típica de 5 a 10%. Quanto à constante de *straggling*, o valor clássico deduzido por Bohr [54] é assintoticamente válido para íons leves com energias maiores que 1 MeV [55]. Também existem correções [56, 57] que resultam em estimativas para o $\frac{dW^2}{dx}$ com precisão entre 20 e 30% dos valores observados. Melhores estimativas para o valor de $\frac{dW^2}{dx}$ para o regime de energias intermediárias permanece como um problema em aberto.

A colisão atômica com parâmetro de impacto quase nulo é tradicionalmente considerada como uma simples colisão elástica [28]. Portanto, a energia cinética do íon espalhado é dada pela relação $E_c = k_i E_b$, onde k_i é o fator cinemático⁴ e E_b é a energia do feixe imediatamente antes da colisão. Além disso, a ocorrência de um evento de espalhamento detectável tem sua probabilidade proporcional à concentração do elemento i em uma certa profundidade no alvo $C_i(x)$ multiplicada pela seção de choque diferencial de espalhamento [28] integrada sobre o ângulo sólido S do sistema de detecção, i.e. $\sigma_i(E_b) = \int^S d\Omega \frac{d\sigma_i(E_b)}{d\Omega}$. Novamente foram consideradas trajetórias retilíneas. A probabi-

³Esta foi definida por Chu como a aproximação de energia na superfície (*surface energy approximation*) [28].

⁴ $k_i = \left[\frac{\sqrt{m_t^2 + m_i^2 \sin^2 \theta_s} + m_i \cos \theta_s}{m_i + m_t} \right]^2$, variando entre 0 e 1, com θ_s representando o ângulo entre a direção do feixe incidente e o detector (ver Fig. 2.4); m_i e m_t são as massas dos íons incidentes e do centro espalhador, respectivamente.

lidade de espalhamento é então dada por

$$P_i^{\text{el}}(E_b, E_c, x)dE_c dx = C_i(x)\sigma_i(E_b)\delta(E_c - k_i E_b)dE_c dx. \quad (2.4)$$

Utilizando as Eqs. 2.3 e 2.4 na Eq. 2.2 obtém-se

$$\frac{dY_i^{\text{el}}}{dE_d} = n_0 \xi \int C_i(x) \tilde{\sigma}_i(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\Omega_g^2}} e^{-\frac{(E_d - E')^2}{2\Omega_g^2}} dx, \quad (2.5)$$

onde $E' = E_0 - x \left[\frac{dE}{dx} \right]$ e $\Omega_g^2 = x \left[\frac{dW^2}{dx} \right]$. Os fatores de *stopping power* e *straggling* são dados por $\left[\frac{dE}{dx} \right] = \left(\frac{k_i}{\cos \theta_{\text{in}}} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{in}} + \frac{1}{\cos \theta_{\text{out}}} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{out}} \right)$ e $\left[\frac{dW^2}{dx} \right] = \left(\frac{k_i^2}{\cos \theta_{\text{in}}} \frac{dW^2}{dx} \Big|_{\text{in}} + \frac{1}{\cos \theta_{\text{out}}} \frac{dW^2}{dx} \Big|_{\text{out}} \right)$, respectivamente. Nos cálculos convencionais apresentados nesta tese, a dependência energética da seção de choque de espalhamento é aproximada por uma dependência efetiva média dada por $\tilde{\sigma}_i(x) = \sigma_i \left(E_0 - x_{\text{in}} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{in}} \right)$. O sobrescrito “el” foi incluído em Y_i para indicar que o retroespalhamento refere-se a uma colisão puramente elástica. Programas computacionais tradicionais fazem uso da Eq. 2.5 para a simulação de espectro de energia de íons retroespalhados para perfilometria elementar [58–61].

A Fig. 2.5 mostra espectros de energia dos íons baseados na aproximação Gaussiana para íons de hidrogênio de 100 keV espalhados por camadas hipotéticas de háfnio, infinitesimalmente finas localizadas em uma matriz de Si em profundidades de 0,5, 1,5, 3,0 e 5,0 nm da superfície do alvo. A seguir veremos como abordar os cálculos tanto de $F_{\text{in/out}}(E_0 - E_1, x)$ como o $P_i(E_b, E_c, x)dE_c dx$ de maneira mais apropriada para o caso de energias intermediárias.

2.3.2 Efeito do centro espalhador

Apesar de a colisão atômica central ser tradicionalmente considerada como puramente elástica, trabalhos anteriores demonstraram um efeito significativo da perda de energia devido à excitação e/ou ionização do centro espalhador durante colisões com parâmetro de impacto quase nulo [62]. A consideração deste efeito é fundamental para a interpretação

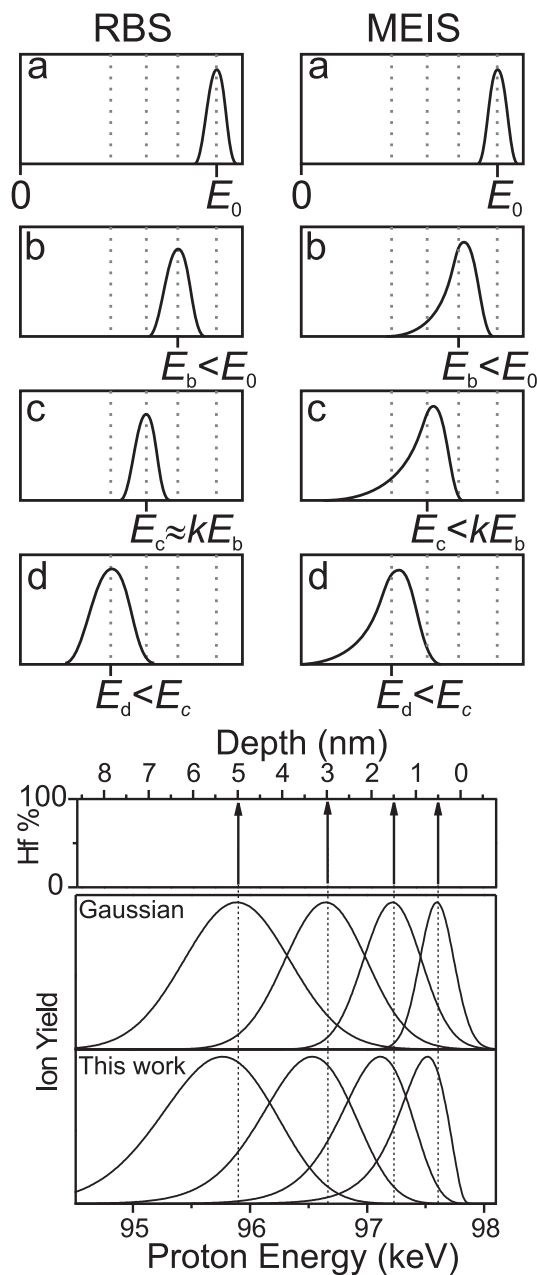


Figura 2.5: Cima: Esboço das distribuições de energia dos íons nos pontos de *a* até *d* de uma possível trajetória ilustrada na Fig. 2.4 (cima) de acordo com a aproximação Gaussiana convencional apropriada para RBS (esquerda) e a distribuição assimétrica observada com analisadores de energia com alta resolução de MEIS (direita). Baixo: Espectros de retroespalhamento de íons calculados considerando a aproximação Gaussiana e o cálculo numérico apresentado nesta tese (this work) para camadas de hipotéticas de háfnio infinitesimalmente finas imersas em uma matriz de silício puro em 0,5, 1,5, 3,0 e 5,0 nm da superfície do alvo. Os valores para o $\frac{dE}{dx}$ e $\frac{dW^2}{dx}$ para íons de H^+ de 100 keV incidentes em Si são 192 eV/nm e 7780 eV²/nm, respectivamente. As curvas foram normalizadas para a mesma altura máxima.

adequada para experimentos de MEIS, uma vez que os seus efeitos podem ser observados com os analisadores de energia de alta resolução atuais [63,64].

O efeito de perda de energia inelástica não altera a seqüência de eventos como ilustrado na Fig. 2.4. Assim como na Eq. 2.4, aqui P_i é a probabilidade de que o íon tenha sua energia reduzida de E_b para E_c devido à colisão em x , nesse caso inelástica, multiplicada pela concentração elementar de i em x , $C_i(x)$, e a seção de choque de retroespalhamento $\sigma_i(E_b)$. Entretanto, a energia cinética após a colisão inelástica é menor do que $k_i E_b$. A função distribuição de Dirac na Eq. 2.4, que indica a colisão puramente elástica, é substituída por uma função distribuição de probabilidade mais larga que depende das energias de excitação e/ou ionização do átomo alvo durante a colisão frontal violenta. Essa distribuição de energia corresponde às probabilidades de transições ocasionadas pelo potencial dependente do tempo causado pelo íon incidente. P_i para o caso inelástico pode então ser escrito como

$$P_i^{\text{inel}}(E_b, E_c, x) dE_c dx = C_i(x) \sigma_i(E_b) \chi_i(k_i E_b - E_c) dE_c dx, \quad (2.6)$$

onde χ_i é relacionado com a probabilidade de perda de energia inelástica correspondente à colisão atômica com parâmetro de impacto quase nulo entre o íon e o átomo i . Esta pode ser determinada pela solução de um conjunto de equações acopladas de Schrödinger dependentes do tempo. Este formalismo é conhecido como método dos canais acoplados (*coupled channels method*) [63,65].

Para ilustrar este ponto, a Fig. 2.6 (linhas cheias) mostra a probabilidade de perda de energia inelástica em função da energia perdida para íons de H^+ de 100 keV incidentes em átomos de Hf, Y e Al com parâmetro de impacto nulo, como determinado pelo método dos canais acoplados [63,64]. Finalmente, o efeito inelástico da colisão atômica frontal é incorporado ao formalismo do cálculo do espectro de energias dos íons retroespalhados através de uma convolução da linha cheia na Fig. 2.6 com uma função instrumental, tipicamente uma Gaussiana com largura a meia altura de 250 eV, representada pela linha

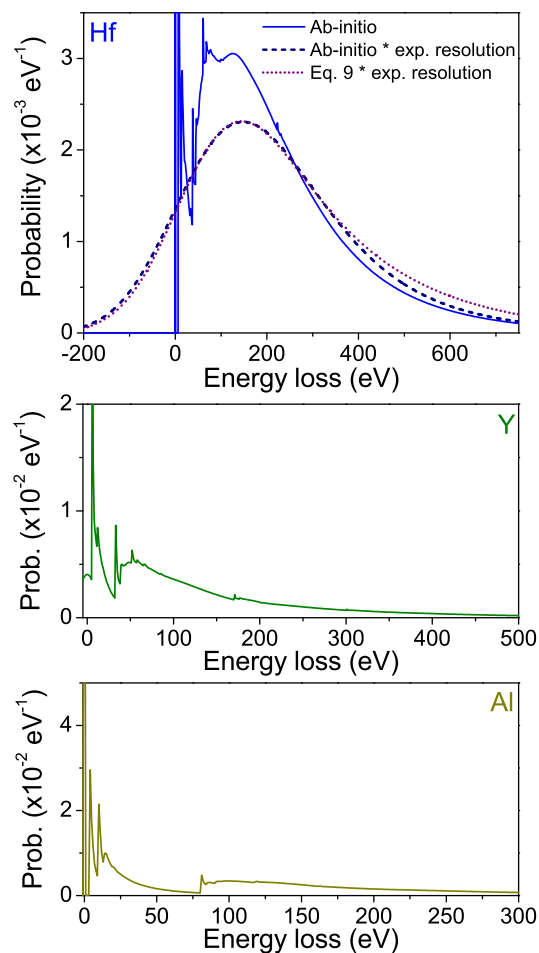


Figura 2.6: Probabilidade de perda de energia eletrônica para íons de H^+ de 100 keV H^+ atingindo átomos de háfnio (Hf), ítrio (Y) e alumínio (Al) com parâmetro de impacto zero como determinado pelo método de canais acoplados [63,64] (linhas cheias). Mostra-se também o cálculo ab-initio para Hf e a forma de linha básica da Eq. 2.7 após convolução com uma distribuição Gaussiana com largura a meia altura de 250 eV (linha tracejada e pontilhada, respectivamente).

tracejada na Fig. 2.6 (cima).

Cálculos de primeiros princípios são muito demorados devido à complexidade do algoritmo. Por isso, neste trabalho também desenvolveu-se uma aproximação analítica que é mais rápida e simples — ver Artigo IV [66]. Nesse trabalho foi mostrado que a perda de energia como determinada por primeiros princípios pode ser substituída por uma função analítica muito mais simples sem deteriorar a resolução em profundidade experimental. Essa função é dada por

$$\chi_i(k_i E_b - E_c) dE_c = \frac{1}{\Omega_i} e^{-\frac{1}{\Omega_i}(k_i E_b - E_c)} H(k_i E_b - E_c) dE_c, \quad (2.7)$$

onde $H(E)$ é a função degrau de Heaviside. Ω_i é relacionada com o desvio padrão da perda de energia inelástica α_i de acordo com $\Omega_i = \alpha_i(1 + k_i)/2$.

α_i passa a ser a constante relevante que caracteriza o alargamento espectral causado pela colisão inelástica e pode ser estimada com um grau adequado de precisão pelo modelo da aproximação da convolução unitária (UCA, do inglês *Unitary Convolution Approximation*) [67,68], que está implementado no programa CASP (*Convolution Approximation for Swift Particles*) [69]. A distribuição de probabilidade de perda de energia correspondente a esta aproximação, para íons de H^+ de 100 keV espalhados por átomos de háfnio com parâmetro de impacto nulo, é mostrada pela linha pontilhada na Fig. 2.6 (parte superior), onde $\alpha_i = 217$ eV foi determinada pelo programa CASP.

2.3.3 Estatística de colisões

Como o número de colisões íon-átomo em regiões próximas à superfície de sólidos é necessariamente pequena, o teorema central do limite não é aplicável (Seção 2.3.1), e a função distribuição de perda de energia associada ao deslocamento do feixe no interior de estruturas nanométricas, representada por $F_{\text{in/out}}(E_0 - E_1, x)$, dever ser calculada explicitamente. Existem, basicamente, dois métodos para o cálculo desta distribuição na literatura, pela resolução das equações de *i)* Boltzmann ou *ii)* Bothe-Landau [50].

Uma solução conveniente para a equação de Bothe-Landau para o nosso caso de interesse considera que o processo de perda de energia dá-se por uma série de colisões atômicas independentes com seção de choque total finita, isto é, uma cadeia de Markov. Foi mostrado [10, 48, 50] que, nesse caso, este processo estocástico é dado por estatística de Poisson e que a distribuição de perda de energia pode ser escrita como

$$F(\Delta E, x) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) f^{*n}(\Delta E), \quad (2.8)$$

onde $P_n(x) = \frac{(mx)^n}{n!} e^{-mx}$ são os coeficientes de Poisson para n colisões cumulativas até uma profundidade x para uma média de m colisões por unidade de comprimento; $f^{*n}(\Delta E)$ são as densidades de probabilidade de perda de energia após exatamente n colisões atômicas binárias. $f^{*n}(\Delta E)$ são auto convoluções⁵ do espectro de colisão

$$f^{*1}(\Delta E) = \frac{\sigma(\Delta E)}{\int \sigma(\eta) d\eta}, \quad (2.9)$$

onde $\sigma(\Delta E)$ é a seção de choque diferencial para perda de energia durante uma única colisão atômica considerando a média de todos os possíveis parâmetros de impacto. $f^{*0}(\Delta E)$ é uma delta de Dirac na origem (sem perda de energia). m é determinada pela razão entre o poder de freamento ($\frac{dE}{dx}$) e o primeiro momento de $\sigma(\Delta E)$, i.e. $m = \frac{dE}{dx} \left(\frac{\int \eta \sigma(\eta) d\eta}{\int \sigma(\eta) d\eta} \right)^{-1}$.

Maurel, em sua tese de doutorado [11], mostrou que o conhecimento da forma exata do espectro de colisão não é fundamental para modelar o problema de freamento para íons de energias intermediárias, mostrando que uma aproximação para o espectro de colisão da forma

$$\sigma(\Delta E) = \begin{cases} \frac{1}{(\Delta E)^2} & \text{para } E_{\min} \leq \Delta E \leq E_{\max} \\ 0 & \text{para as demais energias} \end{cases}, \quad (2.10)$$

como mostrado na Fig. 2.7(a), juntamente com as suas autoconvoluções, é válida para o nosso caso de interesse.

⁵ $f^{*2}(x) = f^{*1}(x) * f^{*1}(x);$
 $f^{*3}(x) = f^{*2}(x) * f^{*1}(x); \dots$

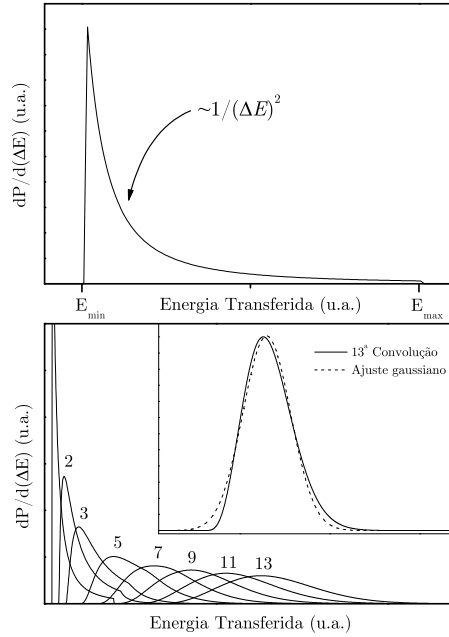


Figura 2.7: Aproximação analítica do (a) espectro de colisão, e (b) suas autoconvoluções. No detalhe, mostra-se um ajuste de uma Gaussiana a 13ª autoconvolução.

Entretanto, para que esta aproximação seja válida, é preciso escolher valores adequados para E_{\min} e E_{\max} [70] que, juntamente com o valor do número médio de colisões por unidade de comprimento, m , para que a equação 2.8 reproduza o poder de freamento e a constante de *straggling* do feixe no alvo em questão.

A energia máxima transferida em uma única colisão, E_{\max} , é dada pela energia transferida para um elétron livre do alvo durante uma colisão frontal. Pode-se considerar que o elétron, por ser muito mais leve que o íon, adquire o dobro da velocidade do íon, o que equivale a

$$E_{\max} = \frac{4m_e E_i}{m_i} \quad (2.11)$$

onde: m_e é a massa do elétron; E_i e m_i são a energia e a massa do íon incidente, respectivamente.

A energia mínima transferida em uma única colisão, E_{\min} , é determinada de forma a satisfazer a relação

$$\ln \left[\frac{E_{\max}}{E_{\min}} \right] = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{\frac{dW^2}{dx}} \frac{dE}{dx}, \quad (2.12)$$

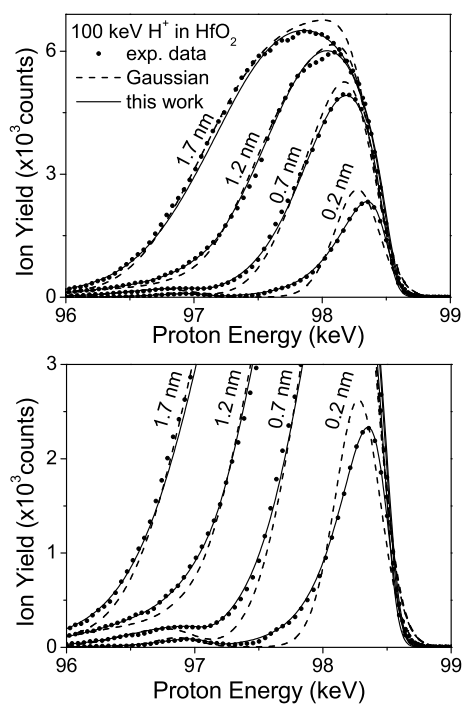


Figura 2.8: Espectros de MEIS experimentais (símbolos) e calculados (linhas) referentes a filmes de HfO₂ depositados sobre Si (100) com espessuras entre 0,2 e 1,7 nm. Os espectros foram obtidos com íons de H⁺ de 100 keV em incidência normal e detectados a 110°. As linhas cheias correspondem ao cálculo estocástico proposto na Seção 2.3.3 e no Artigo V [46]; as linhas tracejadas ilustram o espectro esperado considerando a aproximação Gaussiana.

que garante a fidelidade do poder de freamento e da constante de *straggling*. Mais detalhes podem ser encontrados nos artigos originais a respeito da perda de energia de íons na matéria [10, 48].

Para verificar a qualidade deste modelo, espectros de MEIS correspondentes a filmes ultrafinos de HfO₂ sobre Si de diversas espessuras foram adquiridos com íons de H⁺ com 100 keV H⁺. Os espectros foram muito bem ajustados pelo modelo apresentado aqui e comparado com a aproximação Gaussiana, conforme mostra a Fig. 2.8.

2.3.4 Aproximação analítica

Devido à dificuldade de calcular numericamente as autoconvoluções do espectro de colisão dado pela Eq. 2.10, que necessita de um algoritmo relativamente complexo devido as descontinuidades em E_{\min} e E_{\max} , buscou-se uma solução analítica para esse problema.

Foi visto na Seção 2.3.2 e no Artigo IV desta tese [66], que uma distribuição na forma de um decaimento exponencial aproxima satisfatoriamente o cálculo da perda de energia inelástica durante uma colisão com parâmetro de impacto nulo como calculado por primeiros princípios. No Artigo VI [47] é mostrado que a utilização desta forma de linha pode ser expandida para todos os parâmetros de impacto, resultando em uma expressão analítica para $F(\Delta E, x)$.

A forma funcional do decaimento exponencial dado por $f(\Delta E) = H(\Delta E)\alpha e^{-\alpha\Delta E}$ é particularmente conveniente por resultar em uma expressão analítica para as suas autoconvoluções:

$$f^{*n}(\Delta E) = \frac{\alpha^n E^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\alpha\Delta E} H(\Delta E). \quad (2.13)$$

Além disso, uma vez somadas e considerando-se a estatística de Poisson (Eq. 2.8), a distribuição de probabilidade de perda de energia apresenta uma forma fechada e analítica, dada por

$$F(\Delta E, x) = \frac{\lambda e^{(-mx-\alpha\Delta E)} I_1(2\sqrt{\lambda\Delta E})}{\sqrt{\lambda\Delta E}} H(\Delta E) + e^{-mx\Delta E} \delta(\Delta E), \quad (2.14)$$

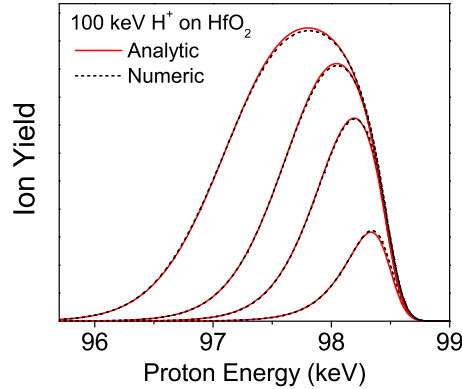


Figura 2.9: Espectros de MEIS para filmes de HfO_2 como calculados pelo modelo numérico da seção anterior (linhas pontilhadas) ou pelo modelo analítico baseado na Eq. 2.14 (linhas cheias).

onde I_1 é a função modificada de Bessel do primeiro tipo e $\lambda = m\alpha x$; m e α são relacionadas com a constante de poder de freamento e de *straggling* por $\alpha = \frac{2}{dW^2} \frac{dE}{dx}$ e $m = \alpha \frac{dE}{dx}$.

A similaridade entre os espectros de espalhamento de íons como calculados pelo modelo numérico da seção anterior (linhas pontilhadas) ou pelo modelo analítico baseado na Eq. 2.14 (linhas cheias) é mostrado na Fig. 2.9.

Desta maneira, foi desenvolvido um modelo analítico para descrever a perda de energia de íons em estruturas nanométricas, substituindo a aproximação Gaussiana sem a adição de obstáculos para a sua implementação computacional. Entretanto o efeito da colisão inelástica ainda deve ser avaliado independentemente.

Capítulo 3

Materiais avançados para a microeletrônica

Neste capítulo são apresentadas aplicações dos métodos de RNRA e MEIS para a caracterização de materiais avançados para as mais recentes gerações de transistores de efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor (MOSFET). Dielétricos alternativos (high- κ) [18–21] e contatos metálicos [22–25] estão sendo empregados com o objetivo de superar efeitos indesejáveis associados à corrente de fuga na porta e flutuações da tensão de limiar devido à difusão indesejável de dopantes pelo dielétrico de porta.

3.1 Eletrodos de porta metálicos

De princípio, os eletrodos de porta de dispositivos MOSFET eram compostos de metais, em geral alumínio. Porém, com a miniaturização, os processos de fabricação de dispositivos MOS levaram a indústria microeletrônica a buscar alternativas aos eletrodos metálicos para sua fabricação. Por ser de fácil deposição e compatível com etapas de fabricação envolvendo temperaturas que excedem 1000°C, silício policristalino fortemente dopado foi a opção adotada na substituição dos metais utilizados até então. Entretanto, a resistência elétrica de Poly-Si não é tão baixa quando a dos metais, o que faz com que este não seja o material ideal para tal aplicação devido à depleção na inter-

face dielétrico/eletrodo de porta, crítico para as gerações de dispositivos MOSFET mais recentes [13].

Um dos problemas relacionados aos eletrodos de porta metálicos é o controle preciso das tensões de limiar dos dispositivos (*threshold voltage*) [13, 22]. Observa-se que a função trabalho efetiva de cada metal depende também do material dielétrico sobre o qual ele está depositado [71], enquanto alterações significativas na tensão de limiar podem ser atribuídas a vacâncias de oxigênio [72] ou ligações pendentes próximas à interface [73]. Metais nobres como platina e rênio, que são nominalmente inertes, são fortemente afetados pela presença de oxigênio [74, 75]. Ou seja, a função trabalho efetiva tanto de eletrodos de Pt [74, 75] como de Re [25, 75] sobre HfO₂ são alteradas pela presença de vacâncias de oxigênio na interface entre o metal e o dielétrico, que por sua vez são particularmente sensíveis à presença de oxigênio residual durante tratamentos térmicos após a metalização da porta [76, 77].

3.1.1 Transporte de oxigênio em eletrodos de Rênio

No Artigo VII [36] encontra-se uma investigação do transporte e reação de oxigênio em filmes ultrafinos de Re sobre HfO₂ depositados em Si(001), ilustrando a perfilometria por reações nucleares ressonantes (RNRA). As estruturas de Re/HfO₂/Si foram obtidas depositando-se 3,5 nm de HfO₂ pelo método CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*) em um substrato de Si(100), seguido de deposição de vapores físicos (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*) de uma camada de rênio com 7,0 nm de espessura. As amostras foram clivadas e submetidas à tratamento térmico por duas horas em temperaturas variando de 300 até 500°C em 1 Torr de ¹⁸O₂.

Como mostra a Fig. 2.3, a análise por reações nucleares revelam a oxidação de rênio em regiões próximas à interface e difusão de átomos de oxigênio através do filme de rênio metálico, substituindo átomos de ¹⁶O presentes originalmente¹ no filme de HfO₂, e eventualmente atingindo a interface com o Si do substrato. Detalhes dos processos de

¹A composição isotópica de oxigênio natural é 99,757% de ¹⁶O, 0,038% de ¹⁷O e 0,205% de ¹⁸O.

difusão de oxigênio em HfO_2 também podem ser encontrados na Seção 3.2.1.

3.1.2 Mobilidade de Al e Sb durante a formação de eletrodos totalmente silicidados

A utilização de MOS com eletrodos de porta metálicos totalmente silicidados (FUSI - *fully silicided*) é outra alternativa conveniente, pois a estrutura inicial é um dispositivo convencional com porta de silício policristalino que posteriormente reage com uma camada metálica, criando o eletrodo metálico. Por outro lado, a escolha de cada siliceto em particular apresenta uma única função trabalho, dificultando o ajuste da tensão de limiar. Esta dificuldade pode ser superada, uma vez que, entre certos limites, a tensão de limiar pode ser ajustada pela adição de dopantes na camada de Poly-Si antes da formação do eletrodo metálico [78–80].

Nos artigos Artigos VIII e IX [23,24] são apresentadas investigações do comportamento de dopantes durante a silicidação de níquel onde os métodos de RNRA e MEIS foram utilizados.

3.2 Dielétricos high- κ

As principais funções do dielétrico de porta em um dispositivo MOSFET são: *i*) isolamento elétrico entre a porta e o substrato semiconductor e *ii*) passivação elétrica, eliminando estados eletrônicos espacialmente localizados na interface entre o substrato semiconductor e o dielétrico e energeticamente localizados na banda proibida do silício, comprometendo o controle exercido pela porta sobre a corrente que passa pelo canal do dispositivo. Além de apresentar uma constante dielétrica superior à do SiO_2 , o substituto deve satisfazer outros pré-requisitos, entre eles *i*) largura da banda proibida comparável à do SiO_2 (9 eV), *ii*) densidades de carga fixa no interior do óxido e de estados eletrônicos comparáveis às do SiO_2 ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$ e $\sim 10^{10}/\text{cm}^2\text{eV}$, respectivamente) e *iii*) estabilidade termodinâmica sobre silício, visando manter a integridade do dispositivo durante e após

a sua fabricação [18, 21]. Por estabilidade térmica entende-se que não devem ocorrer reações químicas no dielétrico e entre o dielétrico alternativo e o substrato, em que sejam formados compostos que prejudiquem o funcionamento do dispositivo. Essas reações não devem ocorrer tanto durante a deposição do dielétrico quanto durante as etapas posteriores de fabricação do dispositivo, que requerem ao menos uma etapa de tratamento térmico em alta temperatura (até $\sim 1050^\circ\text{C}$).

Estudos anteriores restringiram a lista de candidatos a dielétricos alternativos, eliminando óxidos cujas reações com o silício do substrato fossem termodinamicamente favoráveis [81]. Foi mostrado que apenas alguns óxidos binários apresentam estabilidade termodinâmica sobre silício, combinada com uma constante dielétrica razoavelmente superior à do SiO_2 . Esses óxidos têm sido exaustivamente estudados e entre eles estão Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 [18, 21].

3.2.1 Difusão de oxigênio em filmes de HfO_2

Oxigênio é inevitavelmente encontrado, mesmo que não intencionalmente, nos ambientes de processamento dos dispositivos, de modo que a estabilidade química, em particular a reatividade e estabilidade da estrutura durante aquecimento na presença de oxigênio, é uma das questões críticas referentes ao dielétrico de porta [20]. No artigo X desta tese [82] é abordada a questão do transporte de oxigênio em HfO_2 durante tratamento térmico em ambiente contendo $^{18}\text{O}_2$, fazendo uso de reações nucleares ressonantes e espalhamento de íons para a caracterização das estruturas correspondentes.

3.2.2 Transporte atômico em camadas de Al_2O_3 sobre HfO_2

Além da estabilidade química, a possível cristalização do dielétrico durante o tratamento térmico ou até mesmo durante a deposição também merece consideração. Em contraste com o SiO_2 , dielétricos alternativos tendem a cristalizar em altas temperaturas, tornando a corrente de fuga demasiadamente alta devido à condução pelos contornos de grão. A adição de Si ou Al ao filme dielétrico pode reduzir ou até mesmo eliminar

a tendência à cristalização. Tendo isso em vista, dielétricos compostos como ZrSi_xO_y , ZrAl_xO_y , HfSi_xO_y , GdSi_xO_y e $\text{HfAl}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ foram também estudados. Outra alternativa é a utilização de multicamadas, cuja ordem pode ser convenientemente escolhida visando o acoplamento das funções trabalho do dielétrico e do eletrodo de porta metálico para o controle adequado da tensão de limiar do dispositivo.

Essa situação é ilustrada no Artigo XI [83] para uma bicamada de Al_2O_3 / HfO_2 sobre Si, onde a complementaridade das técnicas de RNRA e MEIS foram exploradas.

3.2.3 Transporte e incorporação de hidrogênio e deutério em dielétricos baseados em Hf

O entendimento dos mecanismos de incorporação de hidrogênio durante tratamento térmico em H_2 , responsável pela passivação de atividade elétrica próximo à interface entre o dielétrico e o Si semiconductor, são fundamentais para a fabricação dos dispositivos [84–87]. O Artigo XII [88] desta tese ilustra a aplicação pioneira da utilização de RNRA baseada na ressonância próxima a 6,385 MeV da reação $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ para investigar o comportamento do hidrogênio em dielétricos alternativos, neste caso baseados em háfnio.

Capítulo 4

Considerações finais

Foi visto que a análise por feixes de íons (IBA) teve um papel fundamental para o desenvolvimento da tecnologia do silício, porém existem diversas limitações devidas à resolução espacial e ao dano causado pelas partículas energéticas incidentes no alvo, que as mantêm relativamente distantes das aplicações nas nanociências e nanotecnologias.

Nesta tese foi apresentado o estado da arte da utilização de feixes de íons para análise e caracterização de nanoestruturas. Ênfase foi dada para os métodos de perfilometria utilizando reações nucleares ressonantes (RNRA) e espalhamento de íons de energias intermediárias (MEIS), por apresentarem resolução em profundidade nano e subnanométrica. Foram descritos os princípios físicos envolvidos nos métodos mencionados e mostrado como o desenvolvimento instrumental associado a técnica de MEIS revelou efeitos de excitação do centro espalhador durante a colisão frontal violenta. Estes efeitos, que eram até então negligenciados na abordagem teórica baseada na aproximação Gaussiana, impediam a determinação quantitativa das distribuições elementares em função da profundidade em filmes de espessuras nanométricas por MEIS.

Para superar essas limitações, foram desenvolvidos modelos avançados de perda de energia de íons na matéria que consideram as estatísticas de colisões bem como o efeito da excitação/ionização do centro espalhador. Os modelos de perda de energia apresentados servem como base para a adoção sistemática de MEIS para a análise de nanoestruturas

mais complexas. Além disso, o desenvolvimento de soluções analíticas para a distribuição de perda de energia de íons no alvo permite uma simples adaptação dos códigos de simulação existentes, atualmente baseados na aproximação Gaussiana.

Além do desenvolvimento teórico, as técnicas de RNRA e MEIS foram aplicadas na investigação do comportamento de eletrodos metálicos, em específico *i*) eletrodos de rênio depositados sobre HfO_2 perante aquecimento em atmosfera oxidante e *ii*) a migração de Al e Sb durante a formação de eletrodos de NiSi. Para dielétricos alternativos ao SiO_2 com alta constante dielétrica, investigou-se *i*) difusão de oxigênio em HfO_2 , *ii*) a estabilidade termodinâmica da bicamada $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ sobre Si, e *iii*) o comportamento de hidrogênio e deutério em dielétricos baseados em Hf, essencial para a passivação de defeitos eletricamente ativos próximos à interface dielétrico/semicondutor. Além disso, também foram investigados pela técnica de MEIS os efeitos da oxidação catalítica de Si no crescimento de nanofios de silício catalisado por ouro.

É importante ressaltar que os modelos e metodologias descritos nesta tese são válidos para filmes lateralmente uniformes, sendo a profundidade a variável espacial relevante, que apresenta variações em escala nanométrica. Como continuidade deste trabalho existe a modelagem do espectro de espalhamento de íons para nanoestruturas mais complexas, como pontos quânticos, nanotubos e nanofios. Outra possibilidade é a utilização de feixes de íons altamente focalizados como no microscópio de He [89], cujas possibilidades analíticas permanecem bastante inexploradas.

Outra possibilidade para aumentar a resolução em profundidade de espalhamento de íons seria a adoção de íons de hélio para MEIS, uma vez que o poder de freamento de íons de hélio é consideravelmente maior do que os de hidrogênio, aumentando consideravelmente a resolução em profundidade da técnica. Porém, as flutuações no estado de carga de íons de He ao penetrarem no alvo impossibilitam a análise quantitativa dos espectros de espalhamento correspondentes. Uma vez conhecidos os processos de troca de carga dos íons de hélio, seria possível a determinação quantitativa das concentrações elementares em função da profundidade a partir de espectro de MEIS usando He. Podendo inclusive

ser utilizado na microscopia de íons de hélio [89].

Tendo em vista a natureza violenta das colisões de íons com a matéria, a modificação do alvo pelos feixes de íons continuará sendo um grande limitante dos métodos IBA para a aplicações na nanotecnologia. Mesmo nas aplicações em que o descarte da amostra analisada não é um problema, o dano causado ao alvo durante a análise pode invalidar os resultados obtidos. Esse aspecto é particularmente crítico, pois, ainda hoje, não existe um método quantitativo de avaliação do dano causado por feixe de íons em nanoestruturas. Nesse contexto proponho, no Apêndice A, a utilização de metodologia análoga à quantificação dos efeitos de radiação em tecidos biológicos. Por outro lado, as trilhas de defeitos causadas por íons energéticos e altamente ionizados podem ser explorados para a formação de nanoestruturas [90], assim como feixes altamente focalizados (FIB, do inglês *Focused Ion Beams*) são utilizados para micro e nanofabricação.

Além da avaliação minuciosa pela quantificação dos danos causados pelos feixes de íons, é imperativo a otimização das condições experimentais para minimizar o dano causado pela radiação incidente no alvo. Técnicas nucleares são particularmente problemáticas devido à seção de choque das reações nucleares tipicamente baixa em relação ao espalhamento de íons. Isto exige a aplicação de altas doses de íons, tornando crítica a modificação do alvo durante a análise. Uma das poucas alternativas é utilizar detectores com grandes ângulos sólidos, maximizando a coleta dos produtos das reações nucleares e portanto diminuindo a dose de íons necessária para aquisição de um espectro com estatística razoável. Neste sentido existe a possibilidade de fabricação de um detector de partículas piramidal, que apresenta um ângulo sólido muito próximo de 2π , cuja produção foi iniciada no T. J. Watson Research Center da IBM em Yorktown Heights, EUA.

Apêndice A

Quantificação do dano causado pela radiação, uma proposta

Aqui é apresentada uma proposta para realizar a quantificação do dano causado pela radiação em analogia aos efeitos da radiação em tecidos biológicos, pela dose equivalente que é dada por

$$H = w.D.N, \tag{A.1}$$

onde H é a dose equivalente em Sievert, w é o fator de qualidade que depende do tipo de radiação, D é a dose absorvida em gray e N é um fator para diferentes partes do corpo.

Tratando-se de materiais de interesse tecnológico, pode-se considerar H como uma dose equivalente em unidade a ser definida (com relevância para a ciência dos materiais), w o fator de qualidade que também depende do tipo de radiação e N o fator para diferentes estruturas e diferentes propriedades de cada material, como condutividade elétrica, meia vida dos portadores de carga, ou algum outro parâmetro mensurável. Desta maneira poderíamos associar, por exemplo, a um espectro de RBS uma certa dose equivalente de radiação, que por sua vez pode servir de referência sobre a adequação do método utilizado em cada caso da mesma maneira que a dose equivalente define a nossa segurança na presença de radiação.

Uma quantificação preliminar dos efeitos de dano pode ser realizada baseando-se em

camadas finas de grafeno depositadas sobre SiO_2 [91], podendo inclusive servir como padrão de referência para outros materiais e para a definição da unidade da dose equivalente com relevância para a ciência dos materiais. As vantagens desse sistema são a fácil identificação das camadas de grafeno por microscopia óptica e a conveniência da quantificação do dano estrutural por espectroscopia Raman através da observação da banda D em $1300\text{-}1383\text{ cm}^{-1}$ do espectro Raman [92,93]. Como a banda D do espectro Raman é relacionada com os defeitos estruturais do grafeno, a quantificação do dano pode ser feita pela correlação da sua evolução em função da dose, energia, estado de carga, direção, composição do feixe de íons incidentes no alvo. Além disso, como uma camada de grafeno é intrinsecamente delgada, não existe o problema de perda de energia do feixe, simplificando a interpretação dos resultados que corresponderão sempre a energia do feixe.

Em uma segunda etapa, pode-se irradiar dispositivos construídos com grafeno [94] e observar as propriedades eletrônicas do mesmo em função da dose e demais parâmetros dos íons incidentes. Além disso, a adição controlada de defeitos à rede do grafeno por um feixe de íons pode resultar no controle de suas bandas de energias eletrônicas [95], abrindo novas rotas para a fabricação de dispositivos baseados em grafeno.

Referências

- [1] FEYNMAN, R. There's Plenty of Room at the Bottom. <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>, 1959.
- [2] Foresight Nanotech Institute. Technology Roadmap for Productive Nanosystems. <http://www.foresight.org/roadmaps/>, 2007.
- [3] DUAN, X.; LIEBER, C. M. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Adv. Mat.*, v. 12, n. 4, p. 298–302, 2000.
- [4] REED, M. A.; RANDALL, J. N.; AGGARWAL, R. J.; MATYI, R. J.; MOORE, T. M.; WETSEL, A. E. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 60, n. 6, p. 535–537, Feb 1988.
- [5] SMITS, E. C. P.; MATHIJSEN, S. G. J.; VAN HAL, P. A.; SETAYESH, S.; GEUNS, T. C. T.; MUTSAERS, K. A. H. A.; CANTATORE, E.; WONDERGEM, H. J.; WERZER, O.; RESEL, R.; KEMERINK, M.; KIRCHMEYER, S.; MUZAFAROV, A. M.; PONOMARENKO, S. A.; DE BOER, B.; BLOM, P. W. M.; DE LEEUW, D. M. Bottom-up organic integrated circuits. *Nature*, London, v. 455, p. 956–959, 2008.
- [6] International Semiconductor Industry Association. International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). <http://www.itrs.net/reports.html>.
- [7] MAYER, J. W.; RIMINI, E. *Ion beam handbook for material analysis*. Academic Press, 1978.
- [8] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; DA ROSA, E. B. O.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 510–513, May 2002.
- [9] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481–498, 1971.
- [10] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J. P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 1–13, 1982.

- [11] MAUREL, B. *Théorie stochastique de la perte d'énergie dans la matière des particules chargées rapides. application aux courbes d'excitation autour de résonances nucléaires étroites et à la mesure de profils de concentration près de la surface des solides*. 1980. w136vf. Tese (Doutorado em Física) - Université Paris 7, Paris, 1980.
- [12] COPEL, M. Medium-energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM J. Res. Develop.*, New York, v. 44, n. 4, p. 1, 2000.
- [13] DIMITRIJEV, S. *Understanding semiconductor devices*. New York: Oxford University Press, 2000.
- [14] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 114–117, Apr. 1965.
- [15] FRANK, D. J.; DENNARD, R. H.; NOWAK, E.; SOLOMON, P. M.; TAUR, Y.; WONG, H. S. P. Device scaling limits of si mosfets and their application dependencies. In: *Proceedings of the IEEE*. 2001.
- [16] COLLINS, P. G.; ARNOLD, M. S.; AVOURIS, P. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, Washington, v. 292, n. 5517, p. 706–709, 2001.
- [17] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, 2007.
- [18] HOUSSA, M. (Ed.). *High-k gate dielectrics*. London: Institute of Physics Publishing Ltd., 2004.
- [19] KINGON, A.; MARIA, J.-P.; STREIFFER, S. *Nature*, London, v. 406, p. 1032, 2000.
- [20] DE ALMEIDA, R. C. M.; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high- κ dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 49, n. 1–3, p. 1–114, Feb. 2003.
- [21] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 89, p. 5243–5275, 2001.
- [22] FILLOT, F.; CHENEVIER, B.; MAÎTREJEAN, S.; AUDIER, M.; CHAUDOUËT, P.; BOCHU, B.; SÉNATEUR, J. P.; PISCH, A.; MOURIER, T.; MONCHOIX, H.; GUILLAUMOT, B.; PASSEMARD, G. *Microelectron. Eng.*, v. 70, n. 2, p. 384, Nov. 2003.
- [23] COPEL, M.; PEZZI, R. P.; CABRAL JR., C. *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, n. 25, p. 251904, June 2005.
- [24] PEZZI, R. P.; COPEL, M.; CABRAL JR., C.; BAUMVOL, I. J. R. Aluminum mobility and interfacial segregation in fully silicided gate contacts. *Appl. Phys. Lett*, Melville, v. 87, p. 162902, October 2005.

- [25] CARTIER, E.; MCFEELY, F. R.; NARAYANAN, V.; JAMISON, P.; LINDER, B. P.; COPEL, M.; PARUCHURI, V. K.; BASKER, V. S.; HAIGHT, R.; LIM, D.; CARRUTHERS, R.; SHAW, T.; STEEN, M.; SLEIGHT, J.; RUBINO, J.; DELIGIANNI, H.; GUHA, S.; JAMMY, R.; G., S. In: *Tec. Dig. VLSI Symp.* June 2005.
- [26] EE Times. Chip makers report high-k breakthroughs. <http://www.eetimes.com/showArticle.jhtml?articleID=197002148>, 2007.
- [27] Nanotechnology Now. IBM alliances deliver easier path to next generation semiconductor products. http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=26850, 2007.
- [28] CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [29] SMEENK, R. G.; TROMP, R. M.; KERSTEN, H. H.; BOERBOEM, A. H. J.; SARIS, F. W. Angle resolved detection of charged particles with a novel type toroidal electrostatic analyser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 195, p. 581, 1982.
- [30] R. M. TROMP, R. M.; KERSTEN, H. H.; GRANNEMAN, E.; SARIS, F. W.; KOU-DIJS, R.; KILSDONK, W. J. A new uhv system for channeling / blocking analysis of solid surfaces and interfaces. *Nucl. Instrum. Meth. B*, Amsterdam, v. 4, p. 155, 1984.
- [31] TROMP, R. M.; COPEL, M. REUTER, M. C.; HORN VON HOEGEN, M.; SPELDELL, J.; KOU-DIJS, R. A new two-dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyser. *Rev. Sci. Instrum.*, Melville, v. 62, p. 2679–2683, November 1991.
- [32] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBRODK, P.; TRAUUVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C. The $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 346–362, 1979.
- [33] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 36, n. 1/8, p. 1–166, Nov. 1999.
- [34] ROLFS, C. E.; RODNEY, W. S. *Cauldrons in the cosmos*. Chicago: University of Chicago Press, 1988.
- [35] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nucl. Instrum. Meth. B*, Amsterdam, v. 249, p. 278, 2006.
- [36] PEZZI, R. P.; COPEL, M.; GORDON, M.; CARTIER, E.; BAUMVOL, I. J. R. Oxygen transport and reaction mechanisms on rhenium gate contacts on hafnium oxide films on si. *Appl. Phys. Lett*, Melville, v. 88, p. 243509, 2006.
- [37] KNOLL, G. L. *Radiation detection and measurement*. New York: John Wiley, 1989.

- [38] VAN DER VEEN, J. F. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 5, p. 199–288, 1985.
- [39] YIM, C. J.; KO, D.; JANG, M. H.; CHUNG, K. B.; CHO, M.; JEON, H. T. Change in band alignment of HfO₂ films with annealing treatments. *Appl. Phys. Lett.*, v. 92, p. 012922, 2008.
- [40] KIM, I.; KUK, S.; KIM, J.; JEON, H.; CHO, M.; CHUNG, K. B. Thermodynamic properties and interfacial layer characteristics of HfO₂ thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, p. 222101, 2007.
- [41] MAUNOURY, C.; DABERTRAND, K.; MARTINEZ, E.; SAADOUNE, M.; LAFOND, D.; PIERRE, F.; RENAULT, O.; LHOSTIS, S.; BAILEY, P.; NOAKES, T. C. Q.; JALABERT, D. Chemical interface analysis of as grown HfO₂ ultrathin films on SiO₂. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 101, p. 034112, 2007.
- [42] GONCHAROVA, L. V.; DALPONTE, M.; STARODUB, D. G.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.; LYSAGHT, P. S.; FORAN, B.; BARNETT, J.; BERSUKER, G. Oxygen diffusion and reaction in Hf-based dielectrics. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 044108, 2006.
- [43] BARNES, R.; STARODUB, D.; GUSTAFFSON, T.; GARFUNKEL. A medium energy ion scattering and x-ray photoelectron spectroscopy study of physical vapor deposited thin cerium oxide films on Si(100). *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 100, p. 044103, 2006.
- [44] GUSEV, E. P.; LU, H. C.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Growth mechanism of thin silicon oxide films on Si(100) studied by medium-energy ion scattering. *Physical Review B*, Melville, v. 52, n. 3, p. 1759–1775, July 1995.
- [45] JAGANNATHAN, H.; NISHI, Y.; REUTER, M.; COPEL, M.; TUTUC, E.; GUHA, S.; PEZZI, R. P. Effect of oxide overlayer formation on the growth of gold catalyzed epitaxial silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, p. 103113, March 2006.
- [46] PEZZI, R. P.; GRANDE, P. L.; COPEL, M.; SCHIWIETZ, G.; KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Advanced ion energy loss models: Application to subnanometric resolution elemental depth profiling. *Surface Science*, Amsterdam, v. 601, p. 5559, 2007.
- [47] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; GRANDE, P. L.; DA ROSA, E. B. O.; SCHIWIETZ, G.; BAUMVOL, I. J. R. Analytical energy loss distribution for accurate high resolution depth profiling using medium energy ion scattering. *Appl. Phys. Lett.*, v. 92, p. 164102, 2008.
- [48] AMSEL, G. Peculiar effects induced by statistical processes related to fast particle-matter interactions in dilute and dense media. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 194, p. 1–12, 1982.
- [49] AMSEL, G.; BASTTISTIG, G.; L'HOIR, A. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 201, p. 325–388, 2003.

- [50] SIGMUND, P. *Particle penetration and radiation effects*. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [51] SIGMUND, P. (Ed.). *Ion beam science: solved and unsolved problems*. Copenhagen: The Royal Danish Academy of Science and Letters, 2006.
- [52] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.
- [53] ZIEGLER, J. F. SRIM - The Stop and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org>, 2006.
- [54] BOHR, N. *Phil. Mag.*, v. 30, p. 581, 1915.
- [55] GRANDE, P. L.; SCHIWETZ, G. *Physical Review A*, Woodbury, v. 44, p. 2984, 1991.
- [56] CHU, W. K. Calculation of energy straggling for protons and helium ions. *Physical Review A*, New York, v. 23, n. 6, p. 2057–2060, 1979.
- [57] YANG, Q.; O'Connor, D. J.; WANG, Z. *Nucl. Instrum. Meth. B*, Amsterdam, v. 21, p. 149, 1991.
- [58] DOOLITTLE, L. R. *Nucl. Instrum. Meth. B*, Amsterdam, v. 9, p. 344, 1985.
- [59] KIDO, Y.; KAWAMOTO, J. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 61, n. 3, p. 956, February 1987.
- [60] MAYER, M. SIMNRA. *AIP Conference Proceedings*, v. 475, p. 541, 1999.
- [61] BARRADAS, N.; VIEIRA, A.; PATRÍCIO, R. *Physical Review E*, Melville, v. 65, p. 066703, June 2002.
- [62] VICKRIDGE, I. C.; AMSEL, G. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 108, p. 403–407, 1996.
- [63] GRANDE, P. L.; HENTZ, A.; SCHIWETZ, G.; SCHULTE, W. H.; BUSCH, B. W.; STARODUP, D.; GUSTAFSSON, T. Nonperturbative treatment of medium-energy proton scattering under shadowing-blocking conditions in Al(110). *Physical Review B*, Melville, v. 69, p. 104112 8 p., 2004.
- [64] Muñoz-Márquez, M. A.; PARKINSON, G. S.; WOODRUFF, D. P.; HENTZ, A.; GRANDE, P. L.; SCHIWETZ, G.; WOOD, T. J.; BONET, C.; TEAR, S. P.; BAILEY, P.; NOAKES, T. C. Q. Energy loss in medium-energy ion scattering: A combined theoretical and experimental study of the model system Y on si(111). *Physical Review B*, Melville, v. 72, p. 075415, Aug. 2005.
- [65] SCHIWETZ, G.; GRANDE, P. L. The role of basic energy-loss processes in layer-resolved surface investigations with ions. *Cur. Appl. Phys.*, Amsterdam, v. 3, p. 35–37, 2002.

- [66] GRANDE, P. L.; HENTZ, A.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R. An analytical energy-loss line shape for high depth resolution in ion-beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 256, p. 92, 2007.
- [67] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. The unitary convolution approximation for heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 195, p. 55–63, 2002.
- [68] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Phys. Rev. A*, v. 58, n. 5, p. 3796–3801, Nov 1998.
- [69] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. CASP - Convolution approximation for swift particles. <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>, October 2006.
- [70] VICKRIDGE, I. *Théorie stochastique de la perte d'énergie des ions rapides et sa mise en oeuvre pour le profilage à haute résolution en profondeur par résonances nucléaires étroites. applications à des expériences de traçage par isotopes stables en sciences des matériaux*. 1990. w136vf. Tese (Doutorado em Física) - Groupe de Physique des Solides, Université Paris 7, Paris, 1990.
- [71] LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. *Phys. Rev. B*, v. 13, n. 6, p. 2461, March 1976.
- [72] SHIRAIISHI, K.; YAMADA, K AND. TORII, K.; AKASAKA, Y.; NAKAJIMA, K.; KONNO, M.; CHIKYOW, T.; KITAJIMA, H.; ARIKADO, T. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 43, p. L1413, 2004.
- [73] HOBBS, C.; FONSECA, L.; KNIZHIK, A.; DHANDAPANI, V.; SAMAVEDAM, S. B.; TAYLOR, W. J.; GRANT, J. P.; DIP, L. G.; TRIYOSO, D. H.; HEGDE, R. I.; GILMER, D.; GARCIA, R.; ROAN, D.; LOVEJOY, L.; RAI, R.; HERBERT, L.; TSENG, H.; WHITE, B.; TOBIN, P. *IEEE Trans. Electron Devices*, v. 51, p. 971, 2004.
- [74] SCHAEFFER, J. K.; FONSECA, L. R. C.; SAMAVEDAM, S. B.; LIANG, Y. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, n. 10, p. 072902, Sept. 2004.
- [75] LIM, D.; HAIGHT, R.; COPEL, M.; CARTIER, E. *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, n. 7, p. 072902, Aug. 2005.
- [76] GUHA, S.; NARAYANAN, V. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 196101, May 2007.
- [77] GUHA, S.; SOLOMON, P. *Appl. Phys. Lett.*, v. 92, p. 012909, 2008.
- [78] KEDZIERSKI, J.; NOWAK, E.; KANARSKY, T.; ZHANG, Y.; BOYD, D.; CAR-RUTHERS, R.; CABRAL, C.; AMOS, R.; LAVOIE, C.; ROY, R.; NEWBURY, J.; SULLIVAN, E.; BENETICT, J.; SAUNDERS, P.; WONG, K. Metal-gate finfet and fully-depleted soi devices using total gate silicidation. 2002.
- [79] KEDZIERSKI, J.; BOYD, D.; RONSHEIM, P.; ZAFAR, S.; NEWBURY, J.; OTT, J.; CABRAL, C.; IEONG, M.; HAENSCH, W. a. 2003.

- [80] KRIVOCAPIC, Z.; MASZARA, W.; ACHUTAN, K.; KING, P.; GRAY, J.; SIDOROW, M.; ZHAO, E.; ZHANG, E.; CHAN, A.; MARATHE, A.; LIN, M.-R. a. 2002.
- [81] HUBBARD, K. J.; SCHLOM, D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, Pittsburg, v. 11, n. 11, p. 2757–2776, Nov. 1996.
- [82] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEDGE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1669–1671, Aug. 2002.
- [83] MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; COPEL, M.; KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport and integrity of Al₂O₃(2.0 nm)/HfO₂(2.5 nm) gate stacks on Si. *Appl. Phys. Lett*, Melville, v. 90, p. 052913, 2007.
- [84] DRIEMEIER, C.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L.; BAUMVOL, I. J. R. Thermochemical behavior of hydrogen in hafnium silicate films on si. *Appl. Phys. Lett*, Melville, v. 89, p. 162902, 2006.
- [85] FONSECA, L. R. C.; XAVIER, A. L.; RIBEIRO JR., M.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R. Hydrogen trapping in oxygen-deficient hafnium silicates. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 102, p. 044108, 2007.
- [86] STESMANS, A.; AFANAS'EV, V. V. *Appl. Phys. Lett.*, v. 82, p. 4074, 2003.
- [87] SIM, H.; HWANG, H. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 4038, 2002.
- [88] PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BASTOS, K. P.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B. E.; WALLACE, R. M.; ROTONDARO, A.; VISOKAY, J. M.; CHAMBERS, J. J.; COLOMBO, L. Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. *Appl. Phys. Lett*, Melville, v. 85, p. 163540–163542, 2004.
- [89] MORGAN, J.; NOTTE, J.; HILL, R.; WARD, N. An introduction to the helium ion microscope. *Microscopy Today*, v. 14, n. 4, p. 24, July 2006.
- [90] PAPALÉO, R. M.; SILVA, M. R.; LEAL, R.; GRANDE, P. L.; ROTH, M.; SCHATTAT, B.; SCHIWETZ, G. Direct evidence for projectile charge-state dependent crater formation due to fast ions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 167601, 2008.
- [91] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Mature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183, 2007.
- [92] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 97, p. 187401, 2006.

- [93] GRAF, D.; MOLITOR, F.; ENSSLIN, K.; STAMPFER, C.; JUNGEN, A.; HIEROLD, C.; WIRTZ, L. Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett.*, v. 7, n. 2, p. 238, 2006.
- [94] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, Washington, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [95] HAN, M. Y.; OZYILMAZ, B.; ZHANG, Y.; KIM, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 98, n. 20, p. 206805, 2007.

Artigo VIII

Aluminum mobility and interfacial segregation in fully silicided gate contacts

R. P. Pezzi, M. Copel, C. Cabral Jr., I. J. R. Baumvol

Applied Physics Letters, v.87, p.162902-162904 (2005)

Aluminum mobility and interfacial segregation in fully silicided gate contacts

R. P. Pezzi^{a)}

Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brazil 91509-900

M. Copel and C. Cabral, Jr.

IBM Research Division, T. J. Watson Research Center, P.O. Box 218, Yorktown Heights, New York 10598

I. J. R. Baumvol

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UCS, Caxias do Sul, RS, Brazil 95070-560

and Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brazil 95070-560

(Received 2 May 2005; accepted 23 August 2005; published online 12 October 2005)

The mobility of aluminum implanted as a dopant of fully silicided nickel for advanced metal gates has been investigated following rapid thermal annealing at temperatures ranging from 160 to 700 °C. Resonant nuclear reaction profiling using the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ reaction was used for aluminum quantification and depth profiling. The results indicate that there is no significant aluminum loss in the whole annealing temperature interval. Furthermore, aluminum is seen to segregate near the interface with silicon oxide during metal silicidation, forming a stable layer of aluminum oxide. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2103392]

Intensive efforts are being directed to the development of alternative materials to continue complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) devices downscaling. Advances are expected from the use of alternative gate dielectric and contact materials, namely high- κ dielectrics and metal gates. The use of fully silicided (FUSI) gated CMOS stands as a convenient choice since the starting structure is a standard polysilicon gated device, which is then reacted with an overlying metal layer, creating the metal gate. On the other hand, each particular choice of silicide presents a single work function, making it difficult to adjust the threshold voltage for both n -type field-effect transistors ($n\text{FETs}$) and p -type field-effect transistors ($p\text{FETs}$). This last difficulty can be overcome,¹⁻³ since within certain limits the threshold voltage can be finely adjusted by adding dopants to the polysilicon layer prior to silicidation.

Recently, Sb and Al dopants bonding and Sb mobility and segregation near the NiSi/SiO₂ interface after metal silicidation was reported, as studied by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and medium energy ion scattering (MEIS).⁴ In order to take advantage of high resolution depth profiling and other surface science techniques, inverted device structures were probed, such that the interface between silicon oxide and NiSi can then be found close to the surface (see diagram later). Medium energy ion scattering results revealed that after Ni silicidation, Sb segregates near the interface with SiO₂. In addition, it was observed by XPS that Sb and Al appear in metallic and fully oxidized states, respectively. However, Al profiling near Si-containing layers is a challenging task for any ion scattering technique due to the small mass difference between Al and Si atoms. Thus, details on the aluminum depth distribution cannot be determined by MEIS and therefore the mobility of this dopant and its eventual interface segregation during metal silicidation still need clarification. This letter reports on the quantification and profiling of implanted Al atoms after thermally induced metal

silicidation using a sensitive, isotope selective, and high depth resolution profiling technique, namely resonant nuclear reaction profiling.^{5,6}

In order to quantify implanted Al as well as to investigate its mobility and eventual interfacial segregation after Ni silicidation, two very narrow and isolated resonances in the cross-section curve of the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction were used, namely the ones at 404.9 keV (Refs. 7 and 8) and 992 keV.^{9,10} The former is used here for high depth resolution profiling, owing to the relatively large stopping power of protons at this intermediate energy as well as to the extremely low width of the nuclear resonance ($\Gamma < 50$ eV). The latter presents a much larger cross section, being thus ideal for Al quantification, although leading to much lower depth resolution due to the lower stopping power of protons in this higher energy range.

Samples of the present work were prepared in an inverted Si/Ni configuration, as shown later. The thicknesses of the Ni and Si layers were conveniently chosen in order to ensure total Ni silicidation. The top silicon layer was then implanted with 5×10^{15} Al atoms/cm² to a projected range of 20 nm. The structures were loaded into the rapid thermal annealing unit after cleaning and HF etching, then annealed at temperatures ranging from 160 to 700 °C for 60 s at a pressure of 6×10^{-7} mbar, forming the NiSi structure with an overlying SiO₂ cap. Air exposure and residual oxygen during annealing were responsible for surface Si oxidation, forming a SiO₂ layer of thickness around 1 nm.

Figure 1 shows the excitation curves from the as implanted and annealed samples using the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction near the resonance at 992 keV. Figure 2 shows the corresponding Al profiles and a sketch of the inverted Si/Ni sample configuration in the inset. These profiles were determined with a typical depth resolution of 10 nm using numerical simulations based on stochastic modeling of ion-energy loss.^{5,11} The Al profile corresponding to the non-annealed sample perfectly matches the one obtained from a stopping and range of ions in matter¹² simulation of Al im-

^{a)}Electronic mail: pezzi@if.ufrgs.br

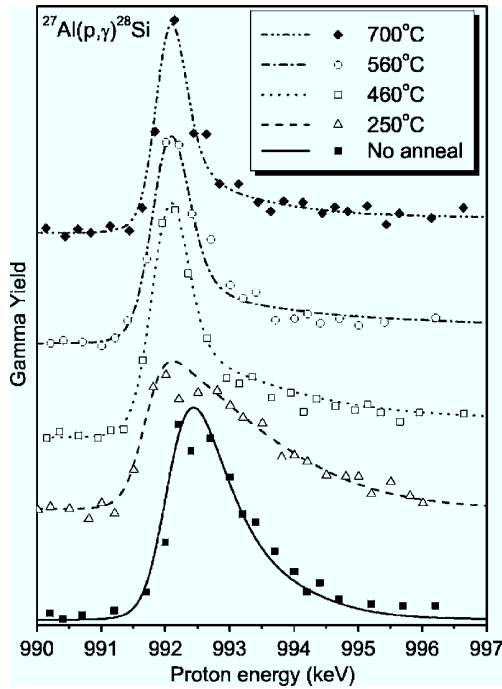


FIG. 1. Experimental (symbols) and numerically simulated (lines) excitation curves of the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction near the resonance at 992 keV, corresponding to samples implanted with $5 \times 10^{15} \text{Al}/\text{cm}^2$ before and after vacuum annealing at different temperatures.

planted into a Si matrix. Furthermore, one can observe that implanted Al diffuses and segregates near the sample surface during metal silicidation annealing.

The relatively poor depth resolution ($\sim 10 \text{ nm}$) achievable using the nuclear resonance at 992 keV prevents one from observing interesting details about Al depth distribution near SiO_2/NiSi interface. Much better depth resolution ($\sim 1 \text{ nm}$) can be achieved when using the resonance at 404.9 keV in the cross-section curve of the same nuclear reaction. Figure 3 shows the excitation curve around this resonance obtained from the sample annealed at 460 °C for 60 s. The corresponding Al profile is shown in the inset. It is noteworthy that due to the large stopping power of protons at intermediate energies, the observed peak near the resonance energy corresponds solely to Al located very close to the

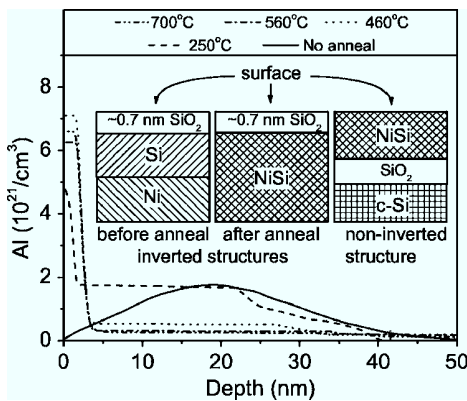


FIG. 2. Al depth profiles as determined by numerical simulation of the curves shown in Fig. 1. Sketches of the inverted device structures before and after metal silicidation annealing as well as a noninverted FUSI structure are shown in the inset. The line styles are the same as in Fig. 1.

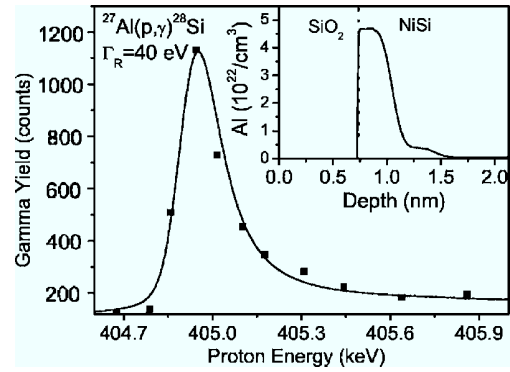


FIG. 3. High resolution ($\sim 1 \text{ nm}$) excitation curve of the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction near the resonance at 404.9 keV from the sample annealed at 460 °C for 60 s. The solid circles represent the experimental points and the solid line represents the simulated excitation curve, assuming the Al profile shown in the inset.

SiO_2/NiSi interface. This is in contrast with the curves shown in Fig. 1, which reveal a constant concentration tail into the silicide layer, faraway from the maximum depth inspected in Fig. 3 (notice the different horizontal scales in the Al profiles in Figs. 1 and 3). The Al profile shows no evidence of Al penetration into the surface silicon oxide layer. Moreover, it reveals that Al atoms are segregated in a very narrow layer ($\sim 0.5 \text{ nm}$) under the SiO_2 cap, reproducing the behavior of Sb as a NiSi dopant.⁴

Figure 4 shows the total (squares) and near-surface segregated (circles) Al coverages in the NiSi samples versus annealing temperature, as determined from the excitation curves and corresponding Al depth profiles, calibrated against a 2-nm-thick Al_2O_3 film on Si. Within experimental errors, no loss of Al is observed for temperatures up to 700 °C. Moreover, it is clear from Figs. 1 and 4 that aluminum segregation starts to occur at temperatures as low as 160 °C, presenting a saturation point near 380 °C. This is in contrast to what was reported for Sb as a dopant in NiSi, in which case a metallic Sb segregation peak near 400 °C, followed by substantial Sb loss at higher annealing temperatures were observed.⁴ This contrasting behavior of Al as compared to Sb is another indication that the Al atoms that reach the NiSi/ SiO_2 interface oxidize, scavenging O from either the SiO_2 layer, residual gas, or even from bulk poly-

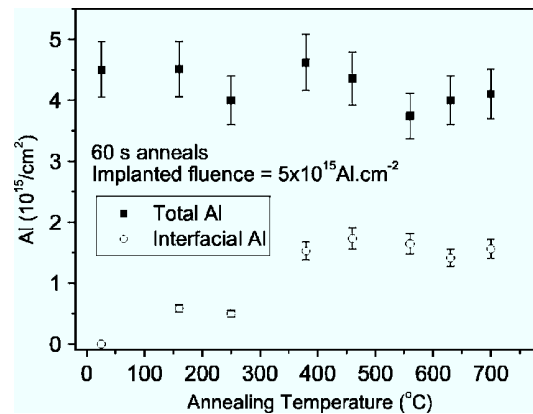


FIG. 4. (Squares): total Al areal densities as obtained from the areas under the excitation curves of the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction. (Circles): Al segregated near the interface with the silicon oxide as obtained from integration of the near-surface peaks shown in Fig. 2.

Si/Ni to form Al₂O₃. Alumina on its turn, is known to be thermodynamically stable in contact with SiO₂, while Sb presents a weak metallic bond to the NiSi, easily desorbing from the interface. Moreover, the reported threshold shifts for Al in NiSi are similar in sign to those reported for Al₂O₃ films on Si.¹³ Thus, the threshold voltage shifts are apparently caused by the thin Al₂O₃ interfacial layer, owing to fixed charge in this layer. Other possible causes of threshold voltage shifts are diffusion during dopant activation anneals or the extended implanted Al range caused by straggling. However, this subject is still deserving further clarification.

In summary, resonant nuclear reaction profiling has been used in the investigation of Al mobility during Ni silicidation. Al atoms are seen to segregate near the SiO₂/NiSi interface forming aluminum oxide within a narrow layer (~0.5 nm) close to the interface with the SiO₂ cap. Moreover, the Al₂O₃ layer is thermally stable, remaining intact even for Ni silicidation carried at temperatures as high as 700 °C.

Financial support from the Brazilian agencies CAPES, FAPERGS, and CNPq is acknowledged.

¹J. Kedzierski, E. Nowak, T. Kanarsky, Y. Zhang, D. Boyd, R. Carruthers, C. Cabral, R. Amos, C. Lavoie, R. Roy, J. Newbury, E. Sullivan, J. Benedict, P. Saunders, K. Wong, D. Canaperi, M. Krishnan, K.-L. Lee, B. A.

Rainey, D. Fried, P. Cottrell, H.-S. P. Wong, M. Jeong, and W. Haensch, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. **2002**, 247.

²J. Kedzierski, D. Boyd, P. Ronsheim, S. Zafar, J. Newbury, J. Ott, C. Cabral, M. Jeong, and W. Haensch, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. **2003**, 13.3.1.

³Z. Krivocapic, W. Maszara, K. Achutan, P. King, J. Gray, M. Sidorow, E. Zhao, E. Zhang, A. Chan, A. Marathe, and M.-R. Lin, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. **2002**, 271.

⁴M. Copel, R. P. Pezzi, and C. Cabral, Jr., Appl. Phys. Lett. **86**, 251904 (2005).

⁵B. Maurel, G. Amsel, and J. P. Nadai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **197**, 1 (1982).

⁶I. J. R. Baumvol, Surf. Sci. Rep. **36**, 1 (1999).

⁷S. E. Hunt and W. M. Jones, Phys. Rev. **89**, 1283 (1953).

⁸E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and M. A. Gribelyuk, Appl. Phys. Lett. **76**, 176 (2000).

⁹G. Amsel, J. P. Nadai, E. D'Artemare, D. David, and J. Girard, and E. Moulin, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **92**, 481 (1971).

¹⁰M. M. Frank, Y. J. Chabal, M. L. Green, A. Delabie, B. Brijs, G. D. Wilk, M. Y. Ho, E. B. O. da Rosa, I. J. R. Baumvol, and F. C. Stedile, Appl. Phys. Lett. **83**, 740 (2003).

¹¹I. Vickridge and G. Amsel, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **45**, 6 (1990).

¹²J. Ziegler, *SRIM—The Stopping and Range of Ions in Matter* (2005), URL <http://www.srim.org/>

¹³D. A. Buchanan, E. P. Gusev, E. Cartier, H. Okorn-Schmidt, K. Rim, M. A. Gribelyuk, A. Macuta, A. Ajmera, M. Copel, S. Guha, N. Bojarczuk, A. Callegari, C. D'Emic, P. Kozlowski, K. Chan, R. J. Fleming, P. C. Jamison, J. Brown, and R. K. Arndt, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. **2000**, 223.

Artigo IX

Interfacial segregation of dopants in fully silicided CMOS gates

M. Copel, R. P. Pezzi, C. Cabral Jr.

Applied Physics Letters, v.86, p.251904-251906 (2005)

Interfacial segregation of dopants in fully silicided metal-oxide-semiconductor gates

M. Copel,^{a)} R. P. Pezzi,^{b)} and C. Cabral, Jr.

IBM Research Division, T. J. Watson Research Center P.O. Box 218, Yorktown Heights, New York 10598

(Received 8 November 2004; accepted 13 May 2005; published online 14 June 2005)

We have investigated the structure of Sb and Al implanted NiSi/SiO₂ interfaces. The addition of dopants has been previously found to alter operating thresholds of silicide-gated field effect transistors. We find that Sb is segregated to an interfacial site, and is in a metallic bonding configuration. In contrast, interfacial Al is in an oxidized state. The two additives would appear to alter the threshold voltages by distinctly different mechanisms. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1951046]

Performance improvements in complementary metal-oxide-semiconductor field effect transistors (FETs) require scaling of gate dielectrics to ever decreasing electrical thicknesses. This can be achieved either by increasing the capacitance of the gate dielectric, or by reducing the depletion layer of the gate. One method of eliminating gate depletion is to substitute a metal for the conventional polysilicon. Fully silicided (FUSI) devices are an attractive possibility, since the initial structure is a polysilicon device, which is then reacted with an overlying metal layer to create a metal gate. In this sense, FUSI technology builds on well-established practices.

A liability to FUSI devices is that a single work function is found for any particular choice of silicide, making it difficult to adjust the threshold voltage for both *n*-type and *p*-type FETs. Adding a dopant to the polysilicon prior to silicidation has been shown to alter the threshold.^{1–6} Significant dopant enrichment was found in the interfacial region.³ This letter reports the bonding and location of Sb and Al in NiSi/SiO₂ structures, which is a fundamental step in understanding how the addition of dopants can alter the threshold of FUSI devices. We find that both Sb and Al are segregated to the NiSi/SiO₂ interface. Medium-energy ion scattering (MEIS) was used to depth profile Sb, while segregated Al was detected with x-ray photoemission spectroscopy (XPS). XPS spectra revealed significant differences in the bonding configuration of the two dopants; Sb is in a metallic configuration, while Al is fully oxidized.

In a normal FUSI device, the silicide/dielectric interface is buried underneath a substantial thickness of NiSi, making it difficult to study [Fig. 1(a)]. The samples for this letter were prepared in an inverted configuration (SiO₂/NiSi), from a Ni layer underneath sputtered amorphous silicon [Fig. 1(b)]. The layer thicknesses were chosen to ensure NiSi formation, and are much thicker than the depths probed with MEIS. As a result of the inverted configuration, the dopants are segregated to the region immediately underneath the surface oxide, allowing the use of surface science techniques. Following deposition, samples were ion implanted with Sb or Al, cleaned, and HF stripped. A thin layer of SiO₂ was grown in the sample exchange system by exposing the sample to the ion gauge with a background gas at moderate

pressures ($\sim 10^{-7}$ Torr) for 24 h. It is likely that oxygen also segregates from the samples during silicidation. Admittedly, such a thin low-temperature oxide is not the same as a thermal oxide; however, we may hope to learn the gross details of the segregation behavior. MEIS data were obtained using 100 keV protons, and XPS analysis was done with Mg *K*α radiation.

MEIS spectra of Sb implanted inverted samples show a peak due to segregated Sb near the SiO₂/NiSi interface after silicidation [Fig. 2]. Because of scattering kinematics, the Sb peak appears at a higher energy than the Ni and Si signals, and does not suffer from background interference. The Sb peak is displaced to slightly lower energy than the position for surface Sb, due to the energy loss experienced by the protons as they traverse the surface SiO₂. Simulations of the data, using a well-established stochastic model for proton energy loss adapted for MEIS experiments,⁷ indicate an extremely narrow depth distribution, extending 2–4 Å on the NiSi side of the interface. We see no sign of Sb intermixing with the SiO₂. Since the depth distribution is broadened by any roughness of the SiO₂ layer, the data suggest that the Sb exists in nearly an atomic layer. For comparison, we have plotted models of the interface with 2× narrower and 2× broader width. In both cases, the quality of the fit to the data is significantly degraded.

The size of the Sb peak is temperature dependent (Fig. 3). Between 400 °C and 720 °C, the shape of the Sb peak does not change, but the amplitude slowly decreases [Fig. 3]. Modeling of the peaks confirms that there are only minor variations in the depth distribution in this temperature regime. At the highest temperature examined, 800 °C, the peak abruptly shifts to higher energy and a narrowing is observed.

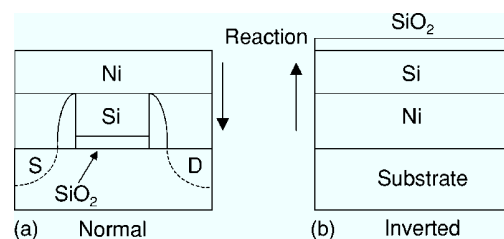


FIG. 1. Schematic of a fully silicided gate transistor prior to silicidation in (a) normal configuration used in devices and (b) inverted configuration used in this letter. The reaction front moves down towards the gate dielectric in (a), while it moves up toward the surface SiO₂ in (b).

^{a)}Electronic mail: mcopel@us.ibm.com

^{b)}Permanent address: Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brazil 91509-900.

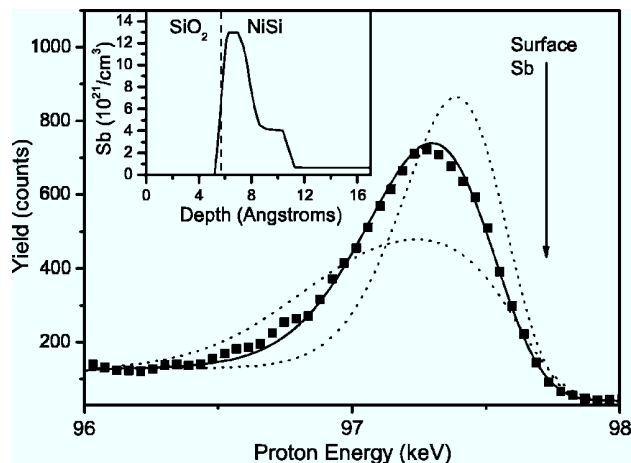


FIG. 2. MEIS spectrum showing the Sb depth profile of an Sb implanted sample after annealing for 30 at 610 °C. Smooth curve is modeled using the depth distribution in the inset. Dashed curves are models using $2\times$ narrower and broader depth distributions.

At this point, the surface SiO_2 has decomposed, and the Sb is now located directly at the surface. Because the Sb is no longer embedded underneath a layer, the ions do not undergo energy losses reaching the Sb, and there is a reduction in energy straggling, hence the narrower Sb peak. In this regime, the data are not relevant to devices, since the Sb is no longer at a NiSi/ SiO_2 interface.

The Sb coverage vs temperature is plotted in Fig. 3. Below 400 °C, the Sb coverage is kinetically limited. In this regime, silicidation is incomplete. Above 400 °C, a decrease in the Sb coverage from $6\times 10^{14}/\text{cm}^2$ to $2\times 10^{14}/\text{cm}^2$ is observed. Normally, we would expect a decrease in segregated material at high temperatures for entropic reasons. But in this case, we can tell that a different mechanism is at work because the change is irreversible; once heated to 650 °C, the coverage does not return to the former level if the sample is again annealed at 500 °C. As the temperature increases, the bulk Sb concentration may be depleted by evaporation, and the interface may be irreversibly changed by annealing. One might attribute the drop in segregated Sb to a reduction of the density of defect sites present at the interface of the low-temperature oxide. However, a decrease is also observed in the background due to bulk Sb, suggesting bulk depletion.

Information on the bonding configuration of the segregated dopants can be obtained by XPS. The Sb $4d$ doublet appears at a binding energy of 32.91 eV and 31.86 eV, which is characteristic of a metallic bonding state [Fig 4(a)]. We

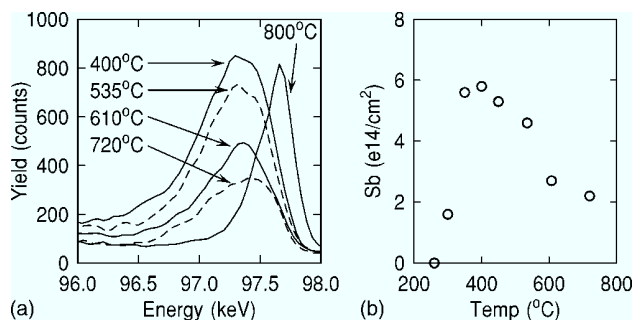


FIG. 3. Temperature dependence of Sb backscatter peak. The amplitude decreases at higher temperatures, until the surface SiO_2 is desorbed at 800 °C. Anneals were done sequentially for 30 s.

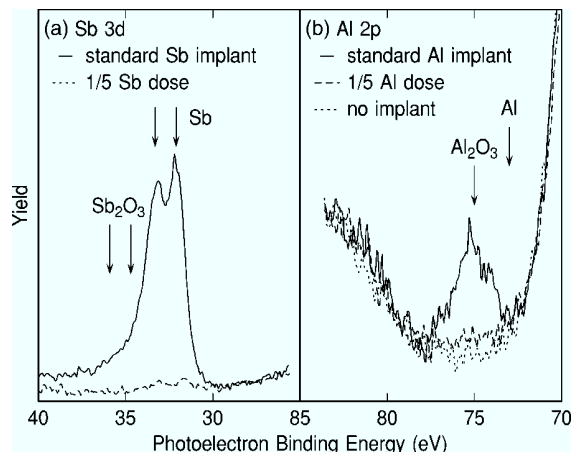


FIG. 4. XPS spectra of (a) Sb implanted and (b) Al implanted SiO_2/NiSi structures. The Sb $4d$ core lines are primarily at 32.91 eV and 31.86 eV, respectively, indicating a metallic configuration. The Al $2p$ core line appears at 75.08 eV, which is the position for fully oxidized Al.

note that if the Sb was incorporated in the SiO_2 layer, it is unlikely that it would appear in a metallic state. The result for Al is much different [Fig 4(b)]; the Al $2p$ line is at 75.08 eV, typical of fully oxidized Al. The strong presence of an Al line indicates that it is segregated during silicidation. (We cannot use MEIS for this information since the Al signal is obscured by intense backscattering from Ni and Si.)

The oxidation states of the two dopants are compatible with our understanding of the chemical reactivity of the species. Al will readily donate an electron to form a strong bond with oxygen. Al_2O_3 is believed to be thermodynamically stable in contact with Si.⁸ It is therefore reasonable to expect that Al scavenges oxygen from the SiO_2 to form an oxide. On the other hand, Sb does not form a strong bond with oxygen. The interfacial Sb will oxidize less readily than the Si or Ni.

It is an open question how a dopant modifies the threshold voltage of a silicided gate. The work functions of Sb and Al are 4.8 eV and 4.3 eV, respectively. If a layer of these metals is interposed between the gate and the dielectric, we would expect the thresholds to move in the direction of the metals' work function. In other words, an Sb layer should place the metal slightly below midgap, and Al should shift the metal toward n type. But the reported shifts are n type for Sb and p type for Al, which is what would be expected if the species were behaving as dopants. On the other hand, the electron density of the silicide is too great to be shifted by doping effects. The shifts could be explained by a thin polysilicon layer that is doped by the implanted species, but the MEIS results seem to contradict this. Any polysilicon layer must be much less than about 10 Å thick, and cannot be regarded as a conventional doped polysilicon.

For Al, we note that significant threshold shifts have been reported when Al_2O_3 is used as a gate dielectric.^{9,10} The shift can be explained by either Al diffusion into the substrate,¹¹ by charge residing in the Al_2O_3 , or by pinning effects.¹⁰ The direction of the threshold shift is the same as observed in Al doped FUSI devices. Since the Al is in an oxidized state in both FUSI devices and Al_2O_3 dielectrics, it is therefore reasonable to conclude that the same mechanism is responsible for the threshold shifts.

For Sb, we must postulate that there is an interfacial dipole associated with the specific interfacial bonding geometry. Further work is required to determine the atomic structure of the interfacial Sb and see how this gives rise to a threshold shift.

We have examined the structure of NiSi/SiO₂ interfaces in Sb and Al doped structures. We find that substantial quantities of dopants are segregated to the interface, with roughly a monolayer of Sb at processing temperatures used in devices. The overwhelming majority of the Sb is not oxidized, while Al is predominantly oxidized. Our findings support the idea that threshold voltage modification by Sb in FUSI devices is an interface phenomenon.

The authors thank J. Kedzierski and J. A. Ott for helpful discussions.

¹M. Qin, V. M. C. Poon, and S. C. H. Ho, *J. Electrochem. Soc.* **148**, G271 (2001).

²J. Kedzierski, E. Nowak, T. Kanarsky, Y. Zhang, D. Boyd, R. Carruthers,

C. Cabral, R. Amos, C. Lavoie, R. Roy, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2002**, p. 247.

³J. Kedzierski, D. Boyd, P. Ronsheim, S. Zafar, J. Newbury, J. Ott, C. Cabral Jr., M. Jeong, and W. Haensch, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2003**, 13.3.1.

⁴Z. Krivokapic, W. Maszara, K. Achutan, P. King, J. Gray, M. Sidorow, E. Zhao, J. Zhang, J. Chan, A. Marathe, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2002**, 271.

⁵W. P. Maszara, Z. Krivokapic, P. King, J.-S. Goo, and M.-R. Lin, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2002**, 367.

⁶C. Cabral Jr., J. Kedzierski, B. Linder, S. Zafar, V. Narayanan, S. Fang, A. Steegen, P. Kozlowski, R. Carruthers, and R. Jammy, *VLSI Symp. Proc.* **2004**, 184.

⁷G. Amsel, *Nucl. Instrum. Methods* **194**, 1 (1982).

⁸K. J. Hubbard and D. G. Schlom, *J. Mater. Res.* **11**, 2757 (1996).

⁹D. A. Buchanan, E. Gusev, E. Cartier, H. Okorn-Schmidt, K. Rim, M. Gribelyuk, A. Mocuta, A. Ajmera, M. Copel, S. Guha, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2000**, 223.

¹⁰C. Hobbs, L. Fonseca, V. Dhandapani, S. Samavedam, B. Taylor, J. Grant, L. Dip, D. Triyoso, R. Hegde, D. Gilmer, *VLSI Symp. Proc.* **2003**, 9.

¹¹S. Guha, E. P. Gusev, H. Okorn-Schmidt, M. Copel, L.-Å. Ragnarsson, N. A. Bojarczuk, and P. Ronsheim, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2956 (2002).

Artigo X

**Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition
HfO₂ films annealed in O₂**

K. P. Bastos, L. Morais, L. Miotti, R. P. Pezzi, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol,
R. I. Hedge, H. H. Tseng, P. J. Tobin

Applied Physics Letters, v. 81, n. 9, p.1669-1671 (2002)

Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂

K. P. Bastos, J. Morais,^{a)} L. Miotti, R. P. Pezzi, G. V. Soares, and I. J. R. Baumvol
*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves,
9500-91509-900 Porto Alegre, Brazil*

R. I. Hegde, H. H. Tseng, and P. J. Tobin
*Advanced Process Development and External Research, Digital DNA Laboratories, Motorola,
Austin, Texas 78721*

(Received 6 May 2002; accepted for publication 2 July 2002)

Composition, atomic transport, and chemical reaction were investigated following annealing in O₂ of ultrathin HfO₂ films deposited on Si substrates thermally nitrided in NO. The as-prepared thin film composition was established by Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis, and x-ray photoelectron spectroscopy as a HfO₂ film on an intermediate layer containing silicon oxynitride, hafnium silicate, and possibly hafnium–silicon oxynitride. O penetration, incorporation in the bulk of the HfO₂/SiO_xN_y structure, and oxidation of the substrate forming SiO₂ were observed. © 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1502006]

Among the potential candidates for replacement of SiO₂ or SiO_xN_y as gate dielectric¹ hafnium oxide (HfO₂) seems to be one of the most promising materials,^{2–5} combining high dielectric permittivity with low leakage current due to a reasonably high barrier height that limits electron tunneling.⁶ Other requirements^{7,8} on gate dielectric materials like low density of interface states, gate compatibility, structural, physical, and chemical stability at both gate electrode/dielectric and dielectric/Si interfaces are currently making the object of intensive investigation as semiconductor manufacturers are anticipating sub-0.1 μm channel length devices using high-*k* dielectrics, most probably hafnium oxides and/or silicates.

Previous studies¹ in other high-*k* ultrathin films on Si indicated that the interface layer thickness and composition can vary according to the deposition method and routine, and various species can be transported during post deposition thermal processing, like oxygen,^{9,10} Si,^{11–13} and the metal species,^{14,15} altering the atomic concentrations as well as chemical composition of the system and consequently electrical characteristics like dielectric constant, interface density of states, and mobility of charge carriers in the transistor channel. In particular, stability against annealing in O₂-containing atmospheres is of high interest, since in further processing steps it is either performed intentionally to improve leakage current and CET characteristics^{1,7,8} or unintentionally, because oxygen is almost always residual in any production furnace.

We report here on atomic composition and transport and on chemical reaction studies during annealing in oxygen of 5.0 nm (ellipsometric determination) polycrystalline HfO₂ films deposited on Si(001) substrates which were thermally oxynitrided in NO prior to metal oxide deposition. The starting structure was prepared by following sequence: HF cleaning of silicon wafers, followed by annealing in NO, and fol-

lowed by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) of HfO₂ at 550 °C using Hf-t-butoxide. The wafers were then submitted to postdeposition rapid thermal annealing (RTA) in Ar:N₂ at 1000 °C for 10 s (Ar annealing), in order to simulate a typical dopant-annealing step. Finally, the wafers were submitted to RTA in O₂ at 800 °C for 10 or 60 s (O₂ annealing), simulating any of the several usual thermal processing steps, including those intentionally performed in O₂. This last annealing step was also alternatively performed in 7 × 10³ Pa of O₂ 97%-enriched in the ¹⁸O isotope (¹⁸O₂ annealing), allowing to distinguish between oxygen incorporated from the gas phase and that previously existing in the as-prepared films. Furthermore, these ¹⁸O₂ annealings were performed with and without Ar preannealing, aiming at investigating the effects of the two thermal steps separately. The areal densities and concentration versus depth distributions of the different atomic species were determined by Rutherford backscattering of He⁺ ions in a channeling geometry with grazing angle detection of the scattered ions [channeled Rutherford backscattering spectroscopy-(RBS)],¹⁶ by nuclear reaction analysis (NRA),¹⁶ and by narrow nuclear resonant reaction profiling (NRP)¹⁶ of O and Si. Chemical composition and reaction were accessed by x-ray photoelectron spectroscopy using a Mg Kα x-ray source and an emission angle between the sample normal and the axis of the electron energy analyzer of 25°.

Figure 1(a) shows the Si, O, and N signals in channeled-RBS spectra of 1 MeV incident He⁺ ions from as-prepared and O₂-annealed samples, with the Hf signals in the inset. The areal densities of Hf and Si (as determined by channeled-RBS) and of ¹⁶O and ¹⁴N (as determined by NRA) are given in Table I. O₂ annealing for 60 s (sample 3 in Table I) produces an increase on the O-areal density of about 30% with respect to the as-prepared sample (sample 1) and a comparable percentage decrease on the N-areal density. Figure 1(b) shows Si, ¹⁶O, and ¹⁸O signals in channeled-RBS spectra of ¹⁸O₂-annealed samples for 10 s, with and without Ar

^{a)}Electronic mail: jonder@if.ufrgs.br

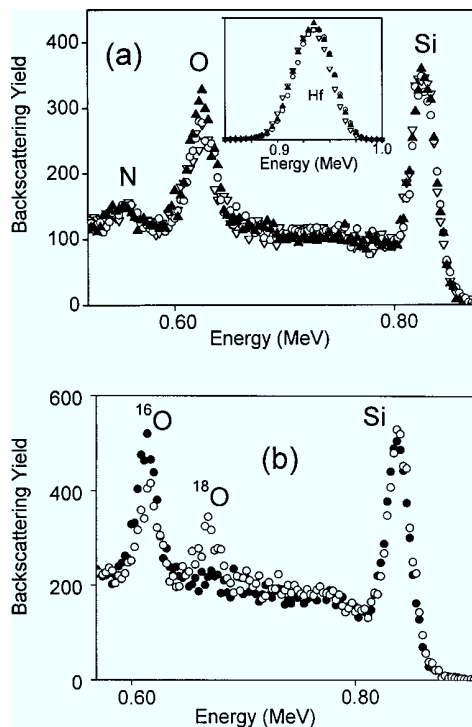


FIG. 1. (100) Channelled-RBS spectra of 1 MeV incident He^+ , with detection of the scattered ions at 100° with the direction of incidence: (a) as-prepared sample (open down triangles), Ar annealing at 1000°C for 10 s followed by O_2 annealing at 800°C for 10 s (open dots) and 60 s (solid triangles). The corresponding Hf signals are shown in the inset; (b) Ar annealing at 1000°C for 10 s followed by $^{18}\text{O}_2$ annealing at 800°C for 10 s (solid dots) and $^{18}\text{O}_2$ annealing only at 800°C for 10 s (open dots).

preannealing (samples 5 and 6 in Table I). One notices the presence of ^{16}O – ^{18}O exchange, which increases with time of annealing in $^{18}\text{O}_2$ and is much larger for samples that were annealed in $^{18}\text{O}_2$ only then for those that were preannealed in Ar. N– ^{18}O exchange probably also occurs¹⁶ as a parallel process to ^{16}O – ^{18}O exchange.

Excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction

TABLE I. Areal densities (in units of 10^{15} cm^{-2}) of different atomic species and isotopes. Ar annealing at 1000°C , O_2 , and $^{18}\text{O}_2$ annealing at 800°C . Errors in the areal densities are 10% for Si, and 14%, 5% for Hf and ^{16}O , and 3% for ^{18}O .

	Hf	Si	^{16}O	^{18}O	^{14}N
(1) As-prepared	9.5	1.4	22.2	0.02	1.6
(2) Ar anneal + O_2 anneal 10 s	9.6	1.4	24.3	0.02	1.5
(3) Ar anneal + O_2 anneal 60 s	9.8	1.8	28.5	0.02	1.2
(4) Ar anneal	9.6	1.5	23.2	0.02	1.6
(5) Ar anneal + $^{18}\text{O}_2$ anneal 10 s	9.6	1.5	22.4	0.51	1.5
(6) $^{18}\text{O}_2$ anneal 10 s	9.8	1.7	19.1	6.54	1.4
(7) Ar anneal + $^{18}\text{O}_2$ anneal 60 s	9.5	1.7	22.3	4.76	1.2
(8) $^{18}\text{O}_2$ anneal 60 s	9.6	2.2	15.4	11.13	1.1

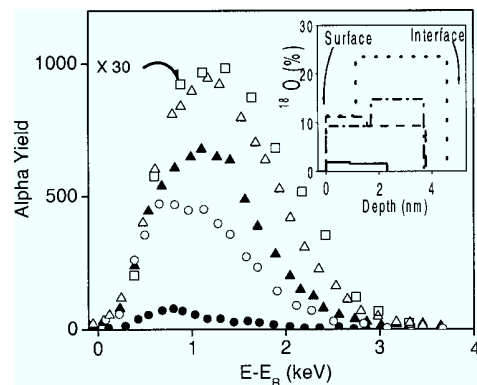


FIG. 2. Excitation curves of the $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ nuclear reaction around the resonance at 151 keV with the corresponding ^{18}O profiles in the inset: as-prepared sample (open squares, $\times 30$), Ar annealing at 1000°C for 10 s followed by $^{18}\text{O}_2$ annealing at 800°C for 10 s (solid dots, solid curve) and 60 s (solid triangles, dash-dot curve), and $^{18}\text{O}_2$ annealing only at 800°C for 10 s (open dots, dash curve) and 60 s (open triangles, dot curve).

around the resonance at 151 keV ($\Gamma_R = 100\text{ eV}$) and ^{18}O profiles (depth resolution of approximately 0.7 nm near the surface)¹⁶ of as-prepared and $^{18}\text{O}_2$ -annealed samples are shown in Fig. 2. The ^{18}O profiles in samples 5 and 7 (preannealing in Ar + 10 or 60 s $^{18}\text{O}_2$ annealing) indicate a propagating ^{18}O front from the surface and reaction (eventually ^{16}O – ^{18}O and N– ^{18}O exchange reactions only) with the HfO_2 network. Furthermore, ^{18}O profiles in samples 6 and 8 ($^{18}\text{O}_2$ annealing only for 10 and 60 s) are deeper and higher. When compared to similar studies performed previously^{9–13} in aluminum, zirconium, and gadolinium oxides and silicates, the present $\text{HfO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y$ structure displays higher resistance to oxygen migration from the gas into the solid phase and incorporation therein, as well as smaller isotopic exchanges. ^{29}Si profiles were determined by NRP¹⁶ (results not shown here), revealing that Si remains immobile during annealing, in contrast to several of the earlier mentioned materials where substrate Si is seen to migrate into the oxide film.^{9,11–13}

Figure 3 shows Si $2p$ photoelectron regions for as-prepared and O_2 -annealed (10 and 60 s) samples. The Hf $4f$ and O $1s$ regions for the as-prepared sample are shown in the insets, being almost identical to those for the annealed samples. The Si $2p$ region for the starting sample has three components, one around the binding energy of 99.5 eV commonly associated with Si–Si bond (Si–Si component), another around 103.2 eV associated with different Si–O bonding configurations, including Si–O–Hf bond (Si–O component),^{17,18} and a third, much smaller component around 101 eV associated with Si in an oxynitride bonding configuration (Si–O–N component).¹⁸ According to literature^{8,17,18} the Hf $4f$ signal here observed is mostly due to HfO_2 , although minor contributions from Hf–O–Si and Hf–O–N bonds cannot be excluded. Similarly, the O $1s$ signal is attributed¹⁷ mainly to O–Hf bond. The film composition is then essentially HfO_2 , whereas the interface region has a complex composition, including SiO_2 , SiO_xN_y , $\text{Si}_x\text{Hf}_y\text{O}_z$ and $\text{Si}_k\text{Hf}_l\text{O}_m\text{N}_n$. The Si–Si/Si–O area ratio increases significantly from the as-prepared to the 10 s O_2 -annealed sample, which could be indicative either of chemical reactions taking place at the interface, like hafnium

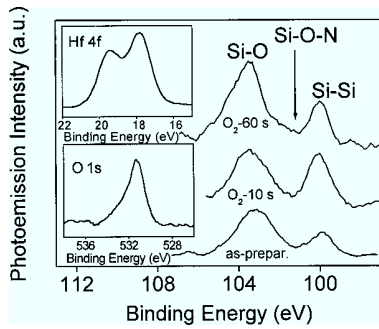


FIG. 3. Si 2p photoelectron regions for the as-prepared sample and Ar annealed at 1000 °C for 10 s followed by O₂ annealing at 800 °C for 10 and 60 s. The Hf 4f and O 1s regions for the as-prepared sample are shown in the insets.

silicide formation by oxides reduction or of higher Si-Si contribution due to loss of atoms from the HfO₂/SiO_xN_y film. However, this ratio remains constant from the as-deposited to the 60 s O₂-annealed sample, excluding these possibilities. RBS and NRA data of Table I also exclude HfO₂/SiO_xN_y losses as a possibility. Owing to substantial thinning of the HfO₂ films^{3,5} following Ar annealing, an increase of the Si-Si component contribution from the substrate is expected. The subsequent O₂ annealing for 10 s does not lead significant oxygen from the gas phase to oxidize Si at the interface (see Figs. 1 and 2 and Table I). Consequently, an increase in the Si-Si/Si-O ratio is observed. On the other hand, a subsequent 60 s O₂ annealing increases substantially the oxygen content, as well as it leads oxygen from the gas phase to reach the interface, oxidizing substrate Si and thus compensating the increase of the Si-Si component from the substrate due to thinning by a comparable increase of the Si-O component.

Figure 4 shows typical Hf-signal regions in RBS spectra from samples whose oxide and oxynitride layers were tentatively removed by means of concentrated HF etching.^{14,15} Indeed, the absence of O signal in the inset indicates that,

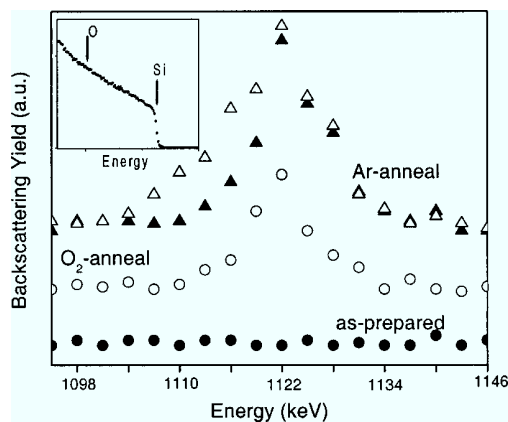


FIG. 4. Hf signal in RBS spectra of 1.2 MeV incident He⁺ ions of samples after oxide and oxynitride layers removal by HF-etching: as-prepared sample (solid dots), ¹⁸O₂ annealed only at 800 °C for 60 s (open dots), and Ar annealed only at 1000 °C for 10 s measured at normal incidence (solid triangles) and 85° tilt (open triangles). The O and Si signals for the Ar-annealed sample are shown in the inset.

within the sensitivity of RBS, the removal process was effective. Thus, unless for a possible incomplete etching of the oxide and oxynitride layers, thermally activated Hf migration into Si seems to occur, consistent with previous observation in Zr and Hf silicate films on Si.^{14,15} A Hf profile could be inferred in the Ar-annealed sample by tilting in a special geometry,¹³ which gives a depth resolution of approximately 2 nm. These RBS analyses indicate that Hf would penetrate into Si to areal densities of the order of 10¹² cm⁻² and a maximum range of approximately 4 nm.

In summary, the present characterizations indicate that this structure is essentially stable against Ar preannealing at 1000 °C and O₂ annealing at 800 °C. For the annealing temperatures and times of the present work, the HfO₂/SiO_xN_y structure showed to be more resistant to O and Si migration and incorporation than others studied previously, with the Ar preannealed samples exhibiting a higher resistance than those directly annealed in O₂. We attribute this stability to a synergism between the properties of HfO₂ films on Si and the reaction-diffusion barrier constituted by both the SiO_xN_y interlayer and N eventually incorporated into the HfO₂ films.

The authors thank Joe Mogab, Betsy Weitzman, and Steve Anderson for the management support. The authors also thank Ricardo Garcia, and APRDL Process Engineering for their assistance with the metal oxide depositions. Financial support from CNPq and FAPERGS (Brazil) is acknowledged.

- ¹G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- ²B. K. Park, J. Park, M. Cho, C. S. Hwang, K. Oh, Y. Han, and D. Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2368 (2002).
- ³S. Sayan, S. Aravamudhan, B. W. Busch, W. H. Schulte, F. Cosandey, G. D. Wilk, T. Gustafsson, and E. Garfunkel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 507 (2002).
- ⁴S. A. Campbell, T. Z. Ma, R. Smith, W. L. Gladfelter, and F. Chen, *Microelectron. Eng.* **59**, 361 (2001).
- ⁵K.-J. Choi, W.-C. Shin, and S.-G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.* **149**, F18 (2002).
- ⁶S. Sayan, E. Garfunkel, and S. Suzer, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2135 (2002).
- ⁷A. I. Kingon, J. P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature (London)* **406**, 1032 (2000).
- ⁸B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W.-J. Qi, and J. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1926 (2000).
- ⁹B. W. Busch, W. H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, W. Qi, R. Nieh, and J. Lee, *Phys. Rev. B* **62**, 13290 (2000).
- ¹⁰D. Landheer, X. Wu, J. Morais, I. J. R. Baumvol, R. P. Pezzi, L. Miotti, W. N. Lennard, and J. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2618 (2001).
- ¹¹M. Kundu, N. Miyata, and M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1517 (2001).
- ¹²C. Krug, E. B. O. da Rosa, R. C. M. de Almeida, J. Morais, I. J. R. Baumvol, T. D. M. Salgado, and F. C. Stedile, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4714 (2001); M. Copel, *ibid.* **86**, 4713 (2001).
- ¹³J. Morais, E. B. O. da Rosa, L. Miotti, R. P. Pezzi, I. J. R. Baumvol, A. L. P. Rotondaro, M. J. Bevan, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2446 (2001).
- ¹⁴M. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, S. Addepalli, J. L. Duggan, B. E. Gnade, M. R. Visokay, M. Douglas, M. J. Bevan, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2958 (2001).
- ¹⁵M. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, S. Addepalli, J. L. Duggan, B. E. Gnade, M. R. Visokay, M. Douglas, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4192 (2001).
- ¹⁶I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **36**, 1 (1999), and references therein.
- ¹⁷G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **87**, 484 (2001).
- ¹⁸M. R. Visokay, J. J. Chambers, A. L. P. Rotondaro, A. Shanware, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3183 (2002).

Artigo XI

Atomic Transport and integrity of Al₂O₃(2.0 nm)/HfO₂(2.5 nm) gate stacks on Si

L. Miotti, R. P. Pezzi, M. Copel, C. Krug, I. J. R. Baumvol

Applied Physics Letters, v. 90, p.052913-052915 (2007)

Atomic transport and integrity of Al₂O₃(2.0 nm)/HfO₂(2.5 nm) gate stacks on Si

L. Miotti^{a)} and R. P. Pezzi

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Code Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

M. Copel

IBM Research Division, T. J. Watson Research Center, P.O. Box 218, Yorktown Heights, New York 10598

C. Krug and I. J. R. Baumvol

CCET, Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul 95070-580, Brazil and Instituto de Física, Universidade do Rio Grande do Sul, CP 15051, Porto Alegre, Rio Grande do Sul 91501-970, Brazil

(Received 15 November 2006; accepted 4 January 2007; published online 2 February 2007)

The integrity of Al₂O₃(2.0 nm)/HfO₂(2.5 nm)/SiO₂(<1 nm)/Si(001) stacks after rapid thermal annealing at temperature up to 1025 °C was investigated. The structures were prepared by atomic layer deposition and atomic transport was accessed by profiling all elements in the system with subnanometric depth resolution, using medium and low energy ion scattering and narrow resonant nuclear reaction profiling. Al migration toward the stack/Si interface, Al loss by desorption from the surface, and Hf transport across the Al₂O₃ film layer toward the outermost surface were observed. The loss of oxygen from the stack is also noticeable, most probably caused by compound dissociation and desorption of oxygen containing species. The possible detrimental effects on device electrical properties of the observed presence of Hf at the outermost surface of the dielectric stack and of Al at the dielectric/Si interface are discussed. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2437708]

In order to pursue with the downscaling of Si-based ultralarge scale integration (ULSI) technology, several materials holding dielectric constant higher than that of silicon oxide were proposed as gate dielectric replacements for metal-oxide-semiconductor field effect transistors (MOSFETs).^{1,2} The appreciably large dielectric constant, as well as the low density of trapped charges and interfacial electronic states of HfO₂ films on Si, has attracted much attention to this material. However, hafnium oxide films on Si crystallize at relatively low temperatures and do not form effective barriers to the migration of oxidant species and other impurities toward the interface with Si during subsequent postdeposition thermal processing steps of ULSI technology.²⁻⁴ To overcome these difficulties, different Hf-based dielectrics have been proposed for gate dielectric applications, such as Hf silicates and aluminates. However, hafnium silicate films on Si undergo phase separation and crystallization during annealing while hafnium aluminate films on Si present a high density of negative fixed charge.^{5,6} As an alternative, it has been proposed that these undesired characteristics can be minimized on well defined, nanoscopic Al₂O₃/HfO₂ stacks on Si, which have the good electrical characteristics of the HfO₂/Si interface and form effective diffusion barriers owing to the topmost Al₂O₃ layer.^{7,8} The integration of this kind of gate dielectric in ULSI technology relies, however, on the capability of the stack structure of maintaining its integrity after all thermal processing steps of device fabrication following gate dielectric deposition. In this letter we report on integrity investigations of Al₂O₃/HfO₂ stacks on Si submitted to rapid thermal annealing (RTA) at critical temperatures of MOSFET fabrication processing. Medium energy ion scattering

(MEIS),⁹ narrow nuclear resonant reaction profiling (NRP),¹⁰ and low energy ion scattering¹¹ (LEIS) were used to access atomic transport, intermixing, and decomposition of the Al₂O₃/HfO₂ stacks on Si with subnanometric depth resolution.

The Si(001) substrates were wet chemically cleaned and an ultrathin SiO₂ layer (<1 nm) was chemically grown to assist in the initial steps of atomic layer deposition¹² of the Al₂O₃/HfO₂/Si stacks. A 2.5 nm thick HfO₂ layer was grown on the SiO₂/Si substrate using HfCl₄/H₂O precursors and a 2.0 nm Al₂O₃ layer was deposited on top using Al(CH₃)₃/H₂O precursors. The stacks were annealed in ultra high vacuum (UHV) *in situ* in the MEIS analysis chamber for 30 s at temperatures below 850 °C, for 10 s in the range of 850–950 °C, and for 5 s at temperatures above 950 °C. The MEIS spectra were acquired at a scattering angle of 110° with respect to the direction of incidence of a 100 keV H⁺ beam aligned with the ⟨100⟩ crystallographic axis of the Si(001) substrate. The outermost surface composition of the Al₂O₃/HfO₂/SiO₂/Si structures were accessed by LEIS using a 2 keV He⁺ beam and detecting the scattered ions at 118° with respect to the direction of incidence. Finally, the limitations originated in the overlap of the Al and Si signals in the MEIS spectra¹³ were worked out by determining independently the Al profiles and areal densities by NRP, before and after RTA, using the excitation curves of the narrow and isolated resonance at 404.9 keV of the ²⁷Al(*p*, γ) ²⁸Si nuclear reaction at a sample tilt of 50°.

Figure 1 shows the MEIS spectra for the Al₂O₃/HfO₂/SiO₂/Si structures, as prepared and after RTA at 950, 1000, and 1025 °C. For clearness, the spectra obtained after annealing at lower temperatures are not shown in Fig. 1. The ticks in the top axis of Fig. 1 indicate the calcu-

^{a)}Electronic mail: miotti@if.ufrgs.br

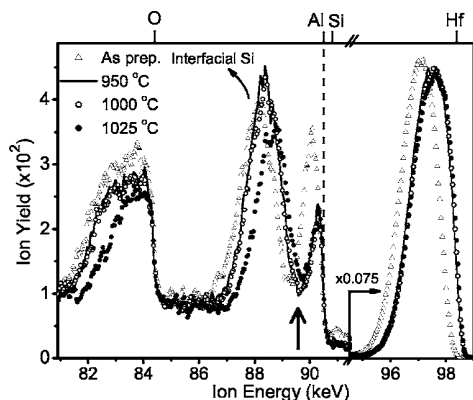


FIG. 1. Medium energy ion scattering spectra obtained in channeling geometry for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ stacks as prepared and after rapid thermal annealing at the indicated temperatures. The calculated energies corresponding to H^+ ions scattered by Hf, Si, Al, and O at the sample surface are indicated in the top axis. The vertical arrow around 89.5 keV indicates the notch between the interfacial Si and Al peak after RTA.

lated energy position of H^+ scattered by the different elements at the sample surface. Thus, the Hf peak at 97 keV and the Si peak at 88 keV for the as-prepared sample are at lower energies than those corresponding to ion scattering by these elements at the surface. Thermal annealing is seen to shift the Hf peak to higher energies, indicating the presence of Hf atoms in regions closer to the surface. This may be due to Hf migration into the Al_2O_3 layer, or to partial reduction of the Al_2O_3 layer thickness, or to both. The small increase of the energy width of the Hf peak can be attributed to the spreading of the Hf depth distribution or to an increase of the film roughness. The peak around 90 keV in the MEIS spectrum of Fig. 1 for the as-prepared sample corresponds to Al at the surface of the sample, while the peak around 88 keV is associated with Si in the subnanometric SiO_2 interlayer and in the first few atomic layers of the Si substrate (interfacial Si peak in Fig. 1). The position of the high energy edge (vertical dashed line) of the Al signal, corresponding to Al in the top layer of the structure, does not change after RTA, whereas the reduction of the area of the Al signal reveals its lost from the top layer. The latter effect can be due to desorption of dissociated Al containing compounds^{14,15} and/or migration of Al to deeper layers of the stack through the HfO_2 layer toward the dielectric/Si interface. RTA also promoted a shift of the interfacial Si peak to higher energies, as well as a reduction of the width of the oxygen signal caused by desorption of oxygen containing species.^{14–16}

In Fig. 2(a) are plotted the Hf and O areal densities and the areal density of Al in the top layer of the structure versus RTA temperature, normalized to their values prior to annealing. Al areal densities in the top layer of the structures were calculated by integrating the area under the peak around 90 keV, without the contribution of the peak region overlapped by the interfacial Si peak. Therefore, the Al data in this plot are rough estimations of the Al areal densities in the samples. Figure 2(b) shows the energy shift of the center of the interfacial Si peak and the shift of the high energy edge of the Hf peak. Only a small reduction of the O areal density, owing to H_2O desorption, is observed for annealing at temperatures below 800 °C.¹⁷ Annealing the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures above 800 °C shifts the Hf peak toward higher energies and reduces the Al areal density,

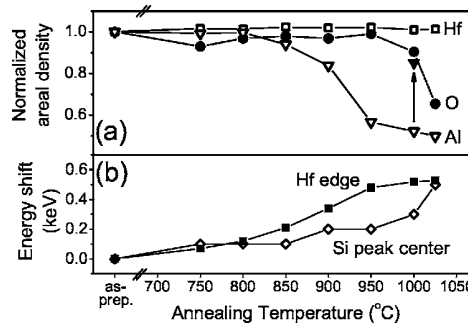


FIG. 2. (a) Normalized Hf (\square) and O (\bullet) areal densities in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ stacks and normalized Al (∇) areal density in the top layer of the structure determined by MEIS as functions of the RTA temperature. The normalized Al areal density in the stack annealed at 1000 °C as determined by NRP (\blacktriangledown) is indicated by a vertical arrow. (b) Energy shifts of the high energy edge of the Hf peak (\blacksquare) and of the center of the interfacial Si peak (\diamond) in the MEIS spectra as functions of the RTA temperature.

which could be attributed to intermixing of the Al_2O_3 and HfO_2 layers¹⁴ or to partial dissociation of the Al_2O_3 film^{14–16} as discussed above. After RTA at 950 and 1000 °C, there is an apparent increase of the intensity of the interfacial Si peak in the corresponding MEIS spectra (Fig. 1), most probably caused by the overlap of the contributions from Al atoms that migrated to near-interface regions and from the interfacial Si peak. Furthermore, RTA at temperatures above 950 °C shifts substantially the interfacial Si peak to higher energies as well as reduces the oxygen areal density (Fig. 2), revealing desorption of oxygen containing species, including AlO , Al_2O ,^{14–16} as well as SiO from the interfacial layer.¹⁸ The weaker interfacial Si peak observed after RTA at 1025 °C (Fig. 1), as compared to 1000 °C, reveals further dissociation of the interfacial SiO_2 layer, desorbing SiO .

The Al migration into the HfO_2 layer was further investigated using the high elemental and isotopic selectivity of NRP. Figure 3 compares the excitation curves of the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction around the resonance at 404.9 keV for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structure before and after RTA at 1000 °C. A representation of the sample structure is shown in the inset, where an approximate correspondence between depth in the sample and incident H^+ energy is indicated. The excitation curve for the as-prepared structure shows Al presence only in the top Al_2O_3 film layer, while

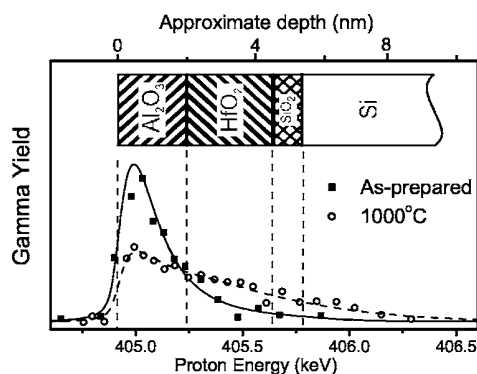


FIG. 3. Excitation curves of the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ nuclear reaction near the resonance at 404.9 keV for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ stacks as prepared and RTA at 1000 °C. The inset shows a representation of the sample structure, where an approximate correspondence between depth in the sample and scattered H^+ energy is indicated.

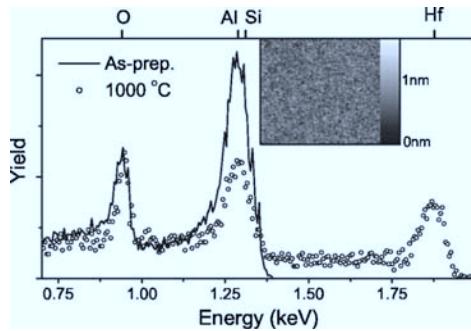


FIG. 4. LEIS spectra of 2 keV He^+ ions for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ stacks as prepared and after RTA at 1000 °C for 5 s in UHV. The energies corresponding to He^+ ions scattered by Hf, Si, Al, and O are indicated in the top axis. The inset shows a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM image of the sample annealed at 1000 °C.

after RTA a pronounced Al migration into deeper regions of the structure, reaching the interface with the Si substrate, is evident. The shape of the excitation curve after RTA indicates that the Al concentration in the HfO_2 layer after RTA is significantly lower than that in the top layer and that an Al accumulation near the dielectric/Si interface may exist. These facts are corroborated by the notch around 89.5 keV between the interfacial Si peak and Al peak in the MEIS spectrum indicated by a vertical arrow in Fig. 1. The extended tail into the Si substrate region of the annealed sample is possibly an artifact originated in the asymmetry of the resonance in the cross section curve of the nuclear reaction and of the degraded depth resolution in these deeper regions of the sample.¹⁰ Comparing the excitation curves, an overall reduction of the Al areal density after RTA of approximately 15% is estimated, which is much lower than that estimated from MEIS (around 45%). The Al areal density as determined by NRP is quoted in Fig. 2(a) (solid triangle), indicated by a vertical arrow.

Compositional changes of the outermost surface of the stack after RTA at 1000 °C were inspected by LEIS, a method selective to only the first atomic layer at the surface. The spectrum in Fig. 4 for the as prepared structure shows only Al and O signals in the LEIS spectrum, as expected. The presence of a Hf peak in the spectrum for the annealed sample, accompanied by a reduction of the Al signal, indicates that after RTA the outermost surface contains either a mixture of the two oxides, Al_2O_3 and HfO_2 , or Hf atoms that migrated to the outermost surface. Nevertheless, similar changes on the LEIS spectra could also result from the formation of pinholes in the Al_2O_3 film during annealing, which would expose the surface of the HfO_2 film layer. Atomic force microscopy (AFM) was used to verify this possibility. The AFM image for the stack sample after RTA at 1000 °C is shown in the inset of Fig. 4, where the small roughness increase (from 0.15 to 0.2 nm) and the absence of pinholes allow us to discard this possibility.

In summary, $\text{Al}_2\text{O}_3(2.0 \text{ nm})/\text{HfO}_2(2.5 \text{ nm})/\text{SiO}_2(<1 \text{ nm})/\text{Si}$ stacks were prepared by atomic layer deposition. Elemental profiling with subnanometric depth resolution was used to access atomic transport and stack integrity following the critical thermal step of dopant activation, performed by RTA at temperatures up to 1025 °C. Starting at

850 °C, RTA induced progressively (1) the transport of Al across the HfO_2 film layer toward the stack/Si interface and (2) Hf transport across the Al_2O_3 film layer toward the outermost surface. These transport and loss processes are accelerated above 950 °C, leading to an effective intermixing of the two layers such that after RTA at 1000 °C, Hf is present at the outermost surface. The loss of oxygen from the stack is also noticeable after RTA at 1000 °C, most probably caused by compound dissociation and desorption of oxygen containing species, including AlO , Al_2O , and SiO from the interfacial region. Even considering that the deposition of the gate electrode prior to dopant activation by RTA would possibly hamper the desorption of these species, it would not affect the atomic transport phenomena observed in the dielectric stack. After dopant activation annealing at 1000 °C, the integrity of the stack is questionable, although an Al-rich region still remains at the surface whereas the interface is Hf rich. Of particular concern for ULSI technology is the arrival of a substantial concentration of Hf atoms to the outermost surface of the stack, as this will change the band alignment of the gate electrode/gate dielectric interface. Along the same lines, the Al doping of the dielectric/Si interface is detrimental, as this will increase the concentration of negative interfacial trapped charge, as well as reduce the carrier mobility in the transistor channel. Investigation is in progress in order to improve the stack integrity by means of annealing in ammonia prior to dopant activation annealing.

The authors acknowledge the financial support provided by the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FAPERGS.

¹The International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, 2004 update (<http://public.itrs.net/>).

²M. Houssa, *High-k Dielectrics* (IOP, London, 2004), p. 123.

³R. M. C. de Almeida and I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **45**, 1 (2003).

⁴G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).

⁵S. Monaghan, J. C. Greer, and S. D. Elliott, *J. Appl. Phys.* **97**, 114911 (2005).

⁶M. Hiratania, K. Toriib, Y. Shimamoto, and S.-I. Saitob, *Appl. Surf. Sci.* **216**, 208 (2003).

⁷M. Park, J. Koo, J. Kim, H. Jeon, C. Bae, and C. Krug, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252110 (2005).

⁸Y. Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, E. P. Gusev, and M. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 191904 (2005).

⁹R. P. Pezzi, R. M. Wallace, M. Copel, and I. J. R. Baumvol, *AIP Conf. Proc.* **788**, 571 (2005); M. Copel, *IBM J. Res. Dev.* **44**, 571 (2000).

¹⁰C. Driemeier, L. Miotti, R. P. Pezzi, K. P. Bastos, and I. J. R. Baumvol, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **249**, 278 (2006).

¹¹H. Niehus, W. Heiland, and E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.* **17**, 213 (1993).

¹²P. D. Kirsch, M. A. Quevedo-Lopez, H.-J. Li, Y. Senzaki, J. J. Peterson, S. C. Song, S. A. Krishnan, N. Moumen, J. Barnett, G. Bersuker, P. Y. Hung, B. H. Lee, T. Lafford, Q. Wang, D. Gay, and J. G. Ekerdt, *J. Appl. Phys.* **99**, 023508 (2006).

¹³E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and M. A. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 176 (2000).

¹⁴L. Miotti, C. Driemeier, F. Tatsch, C. Radtke, and I. J. R. Baumvol, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012904 (2006).

¹⁵M. Kundu, N. Miyata, and M. Ichikawa, *J. Appl. Phys.* **92**, 1914 (2002).

¹⁶M.-H. Cho, H. S. Chang, Y. J. Cho, D. W. Moon, K.-H. Min, R. Sinclair, S. K. Kang, D.-H. Ko, J. H. Lee, J. H. Gu, and N. I. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 571 (2004).

¹⁷C. Driemeier, E. P. Gusev, and I. J. R. Baumvol, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 201901 (2006).

¹⁸N. Miyata, Y. Morita, T. Horikawa, T. Nabatame, M. Ichikawa, and A. Toriumi, *Phys. Rev. B* **71**, 233302 (2005).

Artigo XII

Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon

R. P. Pezzi, L. Miotti, K. B. Bastos, G. V. Soares, C. Driemeier, I. J. R. Baumvol.
P. Panchaipetch, G. Pant, B. E. Gnade, R. M. Wallace, A. Rotondaro, J. M.
Visokay, J. J. Chambers, L. Colombo

Applied Physics Letters, v.85, n.16 p.3540-3542 (2004)

Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon

R. P. Pezzi,^{a)} L. Miotti, K. P. Bastos, G. V. Soares, and C. Driemeier
Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brazil 91509-900

I. J. R. Baumvol
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UCS, Caxias do Sul, RS, Brazil 95070-560

P. Panchaietch, G. Pant, B. E. Gnade, and R. M. Wallace
Department of Electrical Engineering, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75083

A. Rotondaro, J. M. Visokay, J. J. Chambers, and L. Colombo
Silicon Technology Development, Texas Instruments Incorporated, Dallas, Texas

(Received 24 March 2004; accepted 11 August 2004)

Hydrogen and deuterium incorporation into nitrated and non-nitrated hafnium silicate films on Si during thermal annealing in ¹H- and ²H-containing atmospheres was investigated. ¹H profiling was accessed by means of nuclear resonant reaction profiling, whereas ²H incorporation was quantified by nuclear reaction analysis. The effects of preannealing in different atmospheres and temperatures were determined, as well as the losses of ¹H and ²H from these structures during postannealing in vacuum. The results reveal a rather uniform depth distribution of incorporated ¹H, in striking contrast with previous studies on hydrogen in silicon oxide and oxynitrides and hafnium oxide films on Si. These results are discussed in terms of the defects present in each one of the structures studied here. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1801682]

Intensive efforts have been made in recent years in order to retain SiO₂ or SiO_xN_y as the gate dielectric material in metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOS-FET) devices. However, the replacement of these materials with an alternative one holding a higher dielectric constant (high-*k* dielectrics) in advanced, ultralarge scale integration devices has enticed attention, owing to the exponential increase of the gate leakage current with decreasing gate dielectric film thickness.¹⁻⁹ Hydrogen incorporation mechanisms underlying the forming-gas sintering step responsible for passivation of the electrical activity near the dielectric/semiconductor interface has been little studied so far in high-*k* dielectrics.^{10,11} Furthermore, deuterium (²H) passivation of the SiO₂/Si or SiO_xN_y/Si interfaces was introduced¹² as a superior alternative to increase the stability of the H-electrically passivated dielectric/Si interface and thus reliability, deserving detailed study in high-*k* dielectrics.¹³⁻¹⁸

In this letter we present hydrogen and deuterium areal densities and concentration profiles in HfSiO, HfSiON, and HfSiN films on Si(001). The thermal stability of ¹H and ²H as well as the effects of annealing previously to hydrogen or deuterium loading were also accessed by submitting the structures to annealing routines that simulate different steps of device manufacturing. We particularly examine the effect on the ¹H- and ²H-incorporation dynamics of typical rapid thermal annealing at 1000°C responsible for source and drain dopant activation, which also yields a densification of hafnium silicate gate dielectric films.¹⁹

The investigated thin films were all sputtered from a HfSi target in the following routes:

- (i) reactive sputtering deposition of thick (50 nm), oxygen (nitrogen) deficient double oxide (nitride) films,¹ namely (HfO₂)_x(SiO₂)_{1-x} and (HfN)_x(Si₂N₃)_{1-x} with

atomic ratio Si/Hf=1.3, hereafter called react-HfSiO and react-HfSiN.

- (ii) thin HfSiO and HfSiON films (4 and 2 nm thick, respectively) produced by ultraviolet ozone oxidation²⁰ of HfSi and HfSiN films on Si (Si/Hf=1.7 ratio), with average stoichiometries (HfO₂)_x(SiO₂)_{1-x} and (HfNO)_x(SiNO)_{1-x}, this last with O/N=3.5 atomic ratio, hereafter called UVOZ-HfSiO and UVOZ-HfSiON.

Hydrogen concentrations versus depth were determined by nuclear resonant reaction profiling (NRP) using the ¹H(¹⁵N,αγ)¹²C nuclear reaction near the resonance at 6.385 MeV,¹⁴ while deuterium areal densities were determined by NRA using the ²H(³He,p)⁴He nuclear reaction¹³ at 700 keV. Samples were annealed in a Joule-effect heated furnace or by rapid thermal annealing, in vacuum (*p* ~ 10⁻⁷ mbar, vacuum annealing), in 50 mbar of N₂ (N₂ annealing), or in 50 mbar of O₂ (O₂ annealing). ¹H and ²H loadings were carried, respectively, in 500 mbar of forming-gas (90% N₂:10% H₂) (FG annealing) or 50 mbar of ²H (²H annealing) for 30 min at 500°C.

Figure 1 shows the excitation curves of the ¹H(¹⁵N,αγ)¹²C nuclear reaction near the resonance at 6.385 MeV for the 50-nm-thick react-HfSiO (top) and react-HfSiN (bottom) structures. Since the NRP analyses were performed *ex situ*, there is a strong peak at the energy corresponding to the sample surface, see Fig. 1(inset), owing to H incorporation in this region as a consequence of exposure to air. Furthermore, the H concentration levels in the bulk of the as-deposited films (solid lines) are very low, as expected for sputter-deposited films in the present conditions. After FG annealing (open circles) hydrogen is found uniformly distributed from the surface down to the interface in both HfSiO and HfSiN films on Si, in contrast with previous results for SiO₂ as well as for HfO₂ films, where a peak is observed in

^{a)}Electronic mail: pezzi@if.ufrgs.br

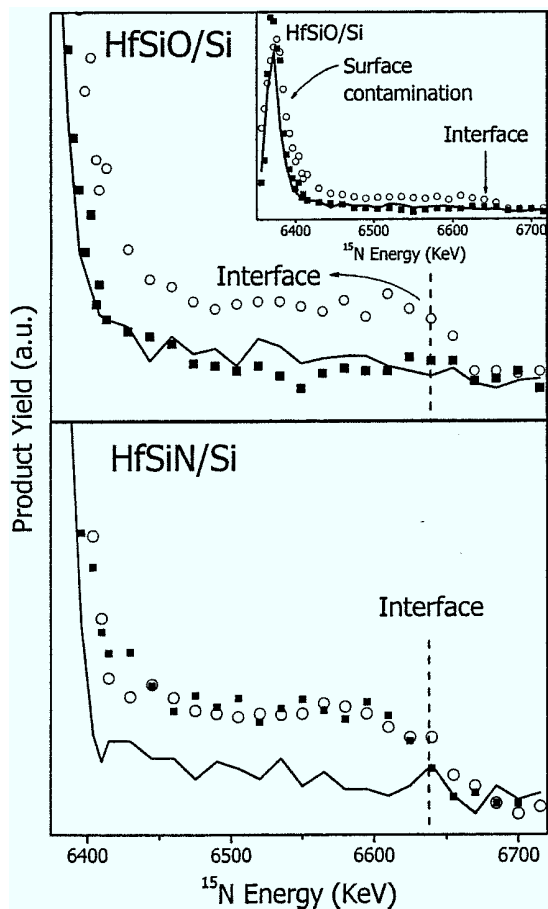


FIG. 1. Excitation curves of the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction around the resonance at 6.385 MeV from the 50-nm-thick react-HfSiO/Si (top) and react-HfSiN/Si (bottom) structures: as-prepared samples (solid lines); annealed in 500 mbar of forming-gas—90% N_2 , 10% H_2 —for 30 min at 500°C (open circles); and annealing in forming-gas followed by vacuum-annealing for 30 min at 500°C (closed squares). The inset shows the complete excitation curves, including the contributions from the surface contamination layer.

near-interface regions. Thus, the H-trapping sites, either dangling bonds, stoichiometry faults, or other chemically active defects are rather uniformly distributed in the react-HfSiO and react-HfSiN films, whereas they are strongly concentrated in the near-interface regions in SiO_2 or HfO_2 films on Si.^{21,22}

The incorporation and stability of ^2H in the same react-HfSiO and react-HfSiN films on Si were accessed by annealing in $^2\text{H}_2$ instead of forming gas. The ^2H areal densities as determined by the $^2\text{H}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ nuclear reaction are shown in Fig. 2. Besides corroborating the effects observed in Fig. 1, Fig. 2 reveals that ^2H incorporates in substantially higher amounts into react-HfSiN than into the react-HfSiO.

Figure 3 shows the excitation curves of the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction from react-HfSiO/Si and react-HfSiN/Si structures first annealed in N_2 at 500°C and then H loaded (triangles). One notices a reduction in the level of H incorporation into both react-HfSiO and react-HfSiN with respect to the non-preannealed samples. Thus, a fraction of H-trapping defects in both structures are removed during N_2 annealing, while keeping their corresponding depth distributions unchanged.

The much thinner UVOZ-HfSiO (4 nm) and UVOZ-HfSiON(2 nm) films on Si, were also annealed in $^2\text{H}_2$ atmo-

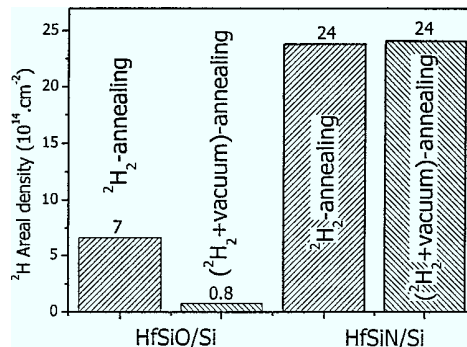


FIG. 2. Deuterium areal densities incorporated into the 50-nm-thick react-HfSiO/Si and react-HfSiN/Si structures after the indicated annealing sequences, as determined by nuclear reaction analysis using the $^2\text{H}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ nuclear reaction at 700 keV. D_2 -loading at 450°C for 30 min; vacuum-annealing at 500°C for 30 min. The errors in the ^2H areal densities are 10%.

sphere. Table I shows the ^2H areal densities as determined by NRA using the $^2\text{H}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ nuclear reaction, obtained after submitting the films to different annealing routes prior to ^2H loading. Preannealing in N_2 or in O_2 reduced the ^2H incorporation in UVOZ-HfSiO whereas in UVOZ-HfSiON, ^2H incorporation is only reduced by O_2 preannealing. Table I reveals that there is a one order of magnitude larger reduction in the amount of incorporated ^2H in both UVOZ-HfSiO and UVOZ-HfSiON structures when submitted to rapid thermal preannealing at 1000°C in N_2 or N_2 followed by O_2 , as compared to those preannealed at 400–500°C. These data indicate a strong reduction in defect density in these dielectric films, which may be correlated to the previously observed¹⁹ densification of hafnium silicate films on Si at high temperatures. The N content, as measured by NRA

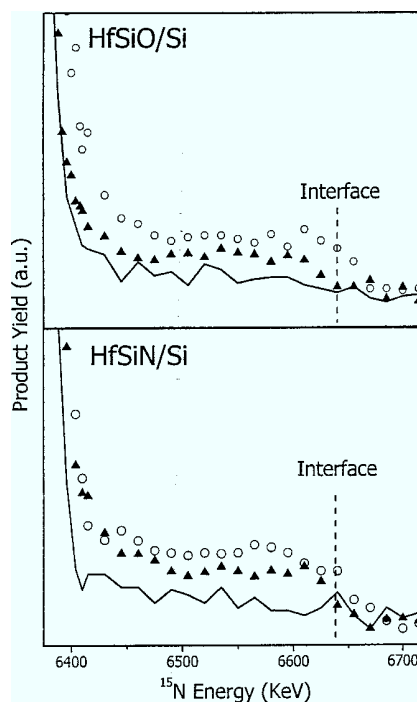


FIG. 3. Excitation curves of the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction around the resonance at 6.385 MeV from the 50-nm-thick react-HfSiO/Si and react-HfSiN/Si structures. The solid lines stand for the as-prepared samples, open circles for the forming-gas annealed samples, and triangles for the N_2 preannealed samples followed by forming-gas annealing.

TABLE I. ^2H areal densities, as determined by nuclear reaction analysis using the $^2\text{H}(^3\text{He},p)^4\text{He}$ nuclear reaction at 700 keV, for the 4 nm UVZO-HfSiO/Si and 2 nm UVZO-HfSiON/Si structures after the indicated annealing sequences, performed from left to right. $^2\text{H}_2$ -loading and 450°C preannealing were for 30 min, whereas 1000°C rapid thermal preannealing were for 10 s. The precision in the ^2H areal densities is 10%.

Annealing sequences			^2H areal density (10^{14} cm^{-2})	
N_2 °C	O_2 °C	$^2\text{H}_2$ °C	HfSiO/Si 4 nm	HfSiON/Si 2 nm
...	...	500	8.6	3.5
450	...	500	4.9	4.1
...	450	500	5.7	1.4
450	450	500	2.2	0.8
1000	...	500	0.4	0.3
1000	1000	500	0.4	0.25

(not shown), decreases significantly during annealing in O_2 at 1000°C.

The ^2H loading in as-prepared react- and UVOZ-samples cannot be directly compared for different reasons, including the following: (i) The very large difference in thickness of the two groups of samples, (ii) the differences in relative oxygen and nitrogen content and defect structures in the two groups, resulting from the two different preparation routes, and (iii) the thickness differences within the UVOZ-HfSiO and HfSiON group of samples, which may require a normalization to equal thicknesses. When normalized to equal thicknesses, the incorporated amounts of ^2H in non-preannealed UVOZ-HfSiO and UVOZ-HfSiON are rather similar.

In summary, hydrogen and deuterium were seen to incorporate in nitrided and non-nitrided hafnium silicate films on Si to amounts that exceed by one order of magnitude those found in silicon oxide and oxynitride films. This is a consequence of the more rigid metal silicate (nitrided or not) structures of the present work in which, compared to silicon oxide(oxynitride), a growth defect is less likely to be healed during annealing as this would require significant rearrangement of a number of neighboring bonds.^{23–25} Preannealing in different atmospheres at moderate temperatures (400–500°C) was able to strongly reduce the areal densities of incorporated hydrogen(deuterium), although their profiles remained unaltered. Different incorporated amounts for different preannealing atmospheres revealed the different nature of the H-trapping defects in nitrided and non-nitrided silicates, namely mainly structural defects in hafnium silicate and mainly stoichiometric ones in nitrided hafnium silicates. Three additional facts are also certainly influencing the incorporation of H in react- and UVOZ-samples, namely the different O–H and N–H bond strength, oxygen incorporation (stoichiometry completion), and N loss during annealing, owing mainly to N–O exchange.²¹ Annealing at tem-

peratures as high as 1000°C implied an even larger reduction in defect density and N losses, and therefore in hydrogen(deuterium) incorporation. The bond rearrangements underlying this effect also explain the observed film densification during annealing at high temperatures.

The authors would like to acknowledge financial support from the Brazilian agencies CAPES, CNPq and FAPERGS. R.M.W. acknowledges the support of the National Science Foundation from the Americas program of the Office of International Science and Engineering (#0314153) and the U.S. Army Soldiers Systems Center (DAAD16-00-C-9273).

¹G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).

²*High-k Gate Dielectrics*, edited by M. Houssa (IOP, London, 2004).

³R. M. C. de Almeida and I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **49**, 1 (2003).

⁴M. R. Visokay, J. J. Chambers, A. L. P. Rotondaro, A. Shanware, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3183 (2002).

⁵A. Shanware, M. R. Visokay, J. J. Chambers, A. L. P. Rotondaro, H. Bu, M. J. Bevan, R. Khamankar, P. E. Nicollian, J. McPherson, and L. Colombo, *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings*, 2003, p. 208.

⁶M. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, M. J. Kim, B. E. Gnade, R. M. Wallace, M. R. Visokay, A. LiFaton, J. J. Chambers, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4669 (2003).

⁷C. Hinkle and G. Lucovsky, *Appl. Surf. Sci.* **216**, 124 (2003).

⁸H. J. Cho, K. C.S., K. Onishi, S. Gopalan, R. Nieh, C. R., S. Krishnan, and J. C. Lee, *IEEE Electron Device Lett.* **23**, 249 (2002).

⁹M. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, M. J. Kim, B. E. Gnade, R. M. Wallace, M. R. Visokay, A. LiFaton, J. J. Chambers, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1074 (2002).

¹⁰H. Sim and H. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4038 (2002).

¹¹A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4074 (2003).

¹²J. W. Lyding, K. Hess, and I. Kiziyalli, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2526 (1996).

¹³I. J. R. Baumvol, E. P. Gusev, F. C. Stedile, F. L. Freire, Jr., M. L. Green, and D. Brasen, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 450 (1998).

¹⁴J. Krauser, A. Weidinger, and D. Bräuning, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and of the Si/SiO₂ Interface-3*, edited by H. Z. Massoud, I. J. R. Baumvol, I. Hirose, and E. Poindexter (The Electrochemical Society, Pennington, 1996), p. 184.

¹⁵C. Krug, E. P. Gusev, E. A. Cartier, and T. H. Zabel, *J. Appl. Phys.* **95**, 887 (2004).

¹⁶E. H. Poindexter and P. J. Caplan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 390 (1988).

¹⁷I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **36**, 1 (1999).

¹⁸R. J. Carter, E. Cartier, A. Kerber, L. Pantisano, T. Schram, and S. De Gendt, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 533 (2003).

¹⁹J. Morais, L. Miotti, G. V. Soares, R. P. Pezzi, S. R. Teixeira, K. P. Bastos, I. J. R. Baumvol, A. L. P. Rotondaro, M. Visokay, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2995 (2002).

²⁰P. Punchaipetch, G. Pant, M. Quevedo-Lopez, H. Zhang, M. El-Bouanani, M. J. Kim, R. M. Wallace, and B. E. Gnade, *Thin Solid Films* **425**, 68 (2003).

²¹K. P. Bastos, J. Morais, L. Miotti, R. P. Pezzi, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, R. I. Hedge, H. H. Tseng, and P. J. Tobin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1669 (2002).

²²R. Choi, K. Onishi, S. C. Kang, H.-J. Cho, Y. H. Kim, S. Krishnan, M. S. Akbar, and J. C. Lee, *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 144 (2003).

²³S. M. Myers, *J. Appl. Phys.* **61**, 5428 (1987).

²⁴S. Sugano and Y. Tanabe, *Transition Metal Ions in Crystals* (Academic, New York, 1970).

²⁵I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds* (Wiley-Interscience, New York, 1996).