

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Caracterização elétrica de estruturas
metal/dielétrico *high-k*/Si***

Rodrigo Palmieri

Dissertação elaborada sob orientação do prof. Dr. Henri I. Boudinov apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Mestre em Física.



Porto Alegre
Outubro de 2005

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

Ao meu orientador Henri Boudinov pela oportunidade e excelente orientação. Aos amigos e colegas do Grupo de Microeletrônica do IF-UFRGS, à minha família e à Mariana.

Resumo

Foram estudadas as propriedades elétricas de estruturas MOS envolvendo materiais com Zr e Hf: Al/HfO₂/Si, Al/HfAlO/Si, Al/ZrO₂/Si e Al/ZrAlO/Si depositadas por JVD (*Jet Vapor Deposition*) submetidas a diferentes doses de implantação de nitrogênio e tratamentos térmicos; Au/HfO₂/Si e Au/Hf_xSi_yO_z/Si preparadas por MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) e Au/Hf_xSi_yO_z/SiO₂/Si preparadas por *sputtering* reativo em O₂ submetidas a tratamentos térmicos distintos. Para isso, além das medidas de C-V e I-V padrão, foi desenvolvido o método da condutância para estudo da densidade de estados na interface dielétrico/Si, o qual mostrou-se mais viável para as estruturas com dielétricos alternativos. A inclusão de Al na camada de dielétrico, bombardeamento por íons de nitrogênio, e tratamentos térmicos rápidos em atmosferas de O₂ e N₂ foram responsáveis por mudanças nas propriedades das amostras. Diversos mecanismos físicos que influenciam as propriedades elétricas dessas estruturas foram identificados e discutidos. Foi constatado que as interfaces com menores densidades de estados foram as das amostras preparadas por MOCVD e *sputtering* reativo.

Abstract

The electric properties of structures involving different materials with Hf and Zr have been studied: Al/HfO₂/Si, Al/HfAlO/Si, Al/ZrO₂/Si and Al/ZrAlO/Si deposited by JVD (Jet Vapor Deposition) and submitted to different nitrogen implantation doses; Au/HfO₂/Si and Au/Hf_xSi_yO_z/Si prepared by MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) and Au/Hf_xSi_yO_z/SiO₂/Si deposited by reactive sputtering in O₂. All Samples had been submitted to different thermal annealing processes. For this study, standard C-V and I-V measurements had been performed and the conductance technique for alternative dielectric/Si interface-states measurements was developed. Al inclusions, nitrogen ion bombardment and rapid thermal annealings under O₂ and N₂ atmospheres were responsible for changes on samples properties. Many physical mechanisms had been identified and discussed. Samples prepared by MOCVD and reactive sputtering had shown dielectric/Si interfaces with less interface-states densities.

Índice

1. Introdução.....	6
2. Estrutura MOS.....	8
2.1 Capacitor MOS ideal.....	9
2.1.1 Região de carga espacial na superfície.....	11
2.1.2 Curvas C-V do Capacitor MOS ideal.....	16
2.2 Capacitor MOS real.....	21
2.2.1 Cargas no óxido e estados da interface.....	21
2.2.2 Diferenças de função trabalho.....	25
2.3 Necessidade do uso de dielétricos <i>high-k</i> na estrutura MOS.....	26
3. Desenvolvimento do sistema experimental para medida dos estados da interface dielétrico/Si.....	30
3.1 Métodos C-V de extração da densidade de estados da interface.....	31
3.1.1 Método C-V de Alta Frequência.....	32
3.1.2 Metodologia experimental para medidas C-V de Alta Frequência.....	35
3.1.3 Método C-V de Baixa Frequência.....	41
3.1.4 Método C-V combinado de Alta e Baixa Frequência.....	42
3.2 Método de Condutância ($G-\omega$) para extração da densidade de estados da interface dielétrico/Si.....	43
3.2.1 Admitância de estados da interface de um nível.....	44
3.2.2 Admitância de um contínuo de estados da interface.....	46
3.2.3 Admitância de um contínuo de estados da interface com flutuações estatísticas.....	48
3.2.4 Metodologia experimental para medidas $G-\omega$	53
3.3 Exemplo de uso do Método de Condutância em estrutura <i>poly-Si/SiO₂/Si</i>	57
3.3.1 Preparação das amostras.....	58
3.3.2 Medidas C-V e $G-\omega$ das amostras de <i>poly-Si/SiO₂/Si</i> e discussão.....	60
4. Estudo de estruturas metal/dielétrico <i>high-k</i> /Si.....	66
4.1 Estruturas com dielétricos depositados por Jato de Vapor.....	66
4.1.1 Preparação das amostras.....	66
4.1.2 Caracterização elétrica.....	69
4.2 Estruturas com HfO ₂ depositado por MOCVD.....	79
4.2.1 Preparação das amostras.....	79
4.2.2 Caracterização elétrica.....	81
4.3 Estruturas com HfSiO.....	84
4.3.1 Preparação das amostras.....	84
4.3.2 Caracterização elétrica.....	84
4.4 Estruturas com HfSiO/SiO ₂	88
4.4.1. Preparação das amostras.....	88
4.4.2 Caracterização elétrica.....	89
5. Conclusões.....	93
Apêndice A – Relação de siglas e símbolos.....	97
Apêndice B – <i>Layout</i> do programa para curvas C-V e Método de Terman.....	103
Apêndice C – <i>Layout</i> do programa para Método da Condutância.....	104
Referências.....	105

1. Introdução

Atualmente, os dispositivos baseados em tecnologia de microeletrônica estão presentes em praticamente todos os produtos da indústria eletroeletrônica, constituindo a pedra fundamental de um dos setores mais dinâmicos da economia mundial, o que se reflete diretamente no desenvolvimento de áreas estratégicas para a economia brasileira.

Efetivamente, a indústria instalada no país concentra-se basicamente em atividades de montagem e integração de sistemas, as quais tendem a ter sua importância, em termos econômicos e tecnológicos, gradativamente reduzida.

Nos últimos 40 anos a indústria de microeletrônica baseada no silício tem feito um grande progresso em relação ao aumento no desempenho de dispositivos eletrônicos. A tecnologia que tem sido mais utilizada é a CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*, ou metal-óxido-semicondutor complementar). Esse avanço faz com que essa tecnologia esteja cada vez mais presente na vida do usuário comum. Para isso, surge a necessidade que os equipamentos se tornem cada vez mais baratos, versáteis e econômicos. O fator crítico do qual o cumprimento de todas essas exigências depende é o da miniaturização.

A miniaturização de dispositivos envolve a redução de todas as suas dimensões em função de um mesmo fator de escala, sendo uma dessas dimensões a espessura do dielétrico de porta em transistores MOSFET, que são o bloco fundamental dos circuitos digitais.

A espessura da camada de dielétrico de porta se tornou de suma importância por ser responsável por efeitos degradantes ao funcionamento correto dos MOSFETs à medida que a mesma é diminuída. Dentre os efeitos que envolvem as características elétricas, o mais importante é o aumento da corrente de fuga devido ao tunelamento entre o metal e o semicondutor através do dielétrico.

Paralelamente à miniaturização, têm sido realizadas pesquisas em busca de materiais alternativos ao SiO_2 e ao SiO_xN_y como dielétricos de porta, os chamados dielétricos *high-k*. Entre esses materiais estão compostos com Hf e o Zr, apontados

como promissores substitutos para o óxido de silício. Entre as qualidades desejadas para esses novos materiais estão a alta constante dielétrica e uma interface de boa qualidade com o silício.

O objetivo do trabalho apresentado foi o de estudar as propriedades elétricas de várias estruturas envolvendo materiais com Zr e Hf. Para isso, foram implementadas técnicas de estudo da densidade de estados da interface – já consagradas para uso com a interface SiO₂/Si – em estruturas com dielétricos alternativos e foi desenvolvido o método da condutância.

Esta dissertação divide-se em 5 capítulos. O primeiro é a introdução. O segundo tem o objetivo de introduzir ao leitor os conceitos básicos quanto a estruturas MOS através de capacitores MOS ideal e real. Nesse contexto, é abordada a base necessária à compreensão de como as medidas de curvas C-V podem revelar informações importantes sobre as estruturas MOS. Também é apresentada uma breve discussão sobre a necessidade do uso de dielétricos *high-k*. O capítulo 3 descreve os principais métodos para extração de informações sobre a qualidade da interface dielétrico/Si quanto à densidade de estados e divide-se em três partes: a primeira descreve as técnicas C-V para extração de informações sobre a densidade de estados da interface, tanto a teoria quanto a implantação experimental do método de alta frequência (ou método de Terman); a segunda parte trata do método da condutância (ou método G- ω), descrevendo a teoria e o experimento; o capítulo termina exemplificando o uso dessas técnicas com estruturas MOS *poly-Si/SiO₂/Si*, como forma de mostrar o funcionamento das mesmas. O quarto capítulo apresenta a aplicação dos métodos de Terman e da condutância em estruturas com dielétricos alternativos, que são HfO₂, HfAlO, ZrO₂ e ZrAlO depositados sobre Si por jato de vapor, HfO₂ e HfSiO sobre Si preparados por deposição química e estruturas de Hf_xSi_yO_z/SiO₂ construídas por *sputtering* reativo. São descritos os meios de preparação das amostras (métodos de deposição, tratamentos térmicos e medidas estruturais) e apresentadas medidas elétricas, tais como curvas C-V, I-V, medidas de densidade de estados da interface e de comportamento da constante dielétrica da camada de dielétrico em função da frequência. Também são levantadas e discutidas questões quanto à validade do uso dos métodos descritos para essas estruturas de dielétricos alternativos. Por último, o capítulo 5 traz conclusões quanto ao trabalho desenvolvido.

2. Estrutura MOS

A confiabilidade e a estabilidade dos dispositivos semicondutores e circuitos integrados de silício estão intimamente relacionadas às propriedades elétricas da interface dielétrico/Si. O estudo dessas propriedades através da estrutura MOS (sigla para *Metal-Oxide-Semiconductor*, ou metal-óxido-semicondutor)¹ é de extrema importância para a compreensão do funcionamento desses dispositivos.

Dentre os motivos que tornam tão importante o estudo desse capacitor no âmbito da física básica e da tecnologia, estão:

- fundamentos para o estudo do transistor de efeito de campo (MOSFET);
- estudo da interface SiO_2/Si ;
- estudo de propriedades do semicondutor e do dielétrico.

Como a sigla MOS sugere, há um dielétrico entre um terminal metálico (*gate*, ou porta) e o semicondutor, formando um capacitor², como mostra a figura 2.1.

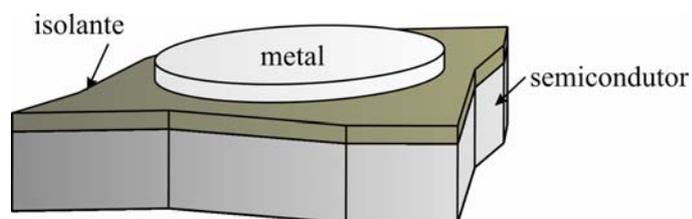


Figura 2.1. Representação tridimensional da estrutura MOS.

Este capítulo tem como objetivo abordar os conceitos necessários à compreensão dos métodos experimentais a serem descritos no Capítulo 3. Nas descrições a seguir, tanto no caso de capacitor ideal como no real, será utilizada a estrutura para semicondutor tipo-p, ou seja, cujos portadores majoritários são lacunas.

¹ Sze define MOS como *metal-oxide-silicon*, mas a maioria dos autores subentende o silício como o semicondutor.

² A estrutura também aparece na literatura sob o título de diodo MIS (*metal-insulator-semiconductor* ou metal-isolante-semicondutor).

Os conceitos são análogos para semicondutores tipo-n, onde os portadores majoritários são os elétrons.

2.1 Capacitor MOS ideal

O conceito de diagrama de bandas de energia é consolidado no estudo de estruturas semicondutoras. Os elétrons são férmions por obedecerem à estatística de Fermi-Dirac, o que nos permite definir o nível de energia de Fermi, E_F . A figura 2.2 ilustra o diagrama de energia da estrutura MOS ideal. A condição de banda plana³, com $V = 0$, implica na igualdade entre os níveis de Fermi para o metal e para o semicondutor. ϕ_m é a função trabalho do metal, χ é a afinidade eletrônica do semicondutor, χ_i a afinidade eletrônica do isolante, E_g é a energia da banda proibida (ou *gap*), ϕ_B é a barreira de potencial entre o metal e o óxido, d é a espessura do óxido e Ψ_B a diferença de potencial entre o nível E_i e o nível de Fermi. O nível E_i é considerado igual a $E_g/2$, ou o meio da banda proibida e E_C e E_V são as energias no fundo da banda de condução e no topo da banda de valência, respectivamente.

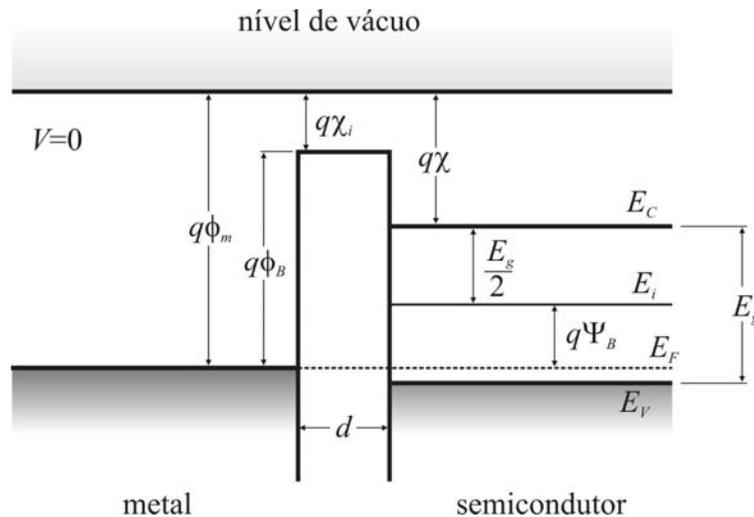


Figura 2.2. Diagrama de energia para a estrutura MOS ideal com $V = 0$ para semicondutor tipo-p em condição de banda plana.

Uma estrutura MOS ideal satisfaz as seguintes afirmações^[1]: (1) a diferença de função trabalho entre o metal e o semicondutor ϕ_{ms} é igual a zero:

³ Podemos interpretar a condição de banda plana como a ausência de campo elétrico ao longo da estrutura.

$$\phi_{ms} \equiv \phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \Psi_B \right) = 0 \quad (2.1)$$

(2) As únicas cargas presentes na estrutura sob qualquer tensão aplicada estão no metal e no semiconductor; não há cargas no isolante. (3) Não há fluxo de corrente através do óxido sob tensão dc aplicada, ou seja, o óxido funciona como um isolante perfeito.

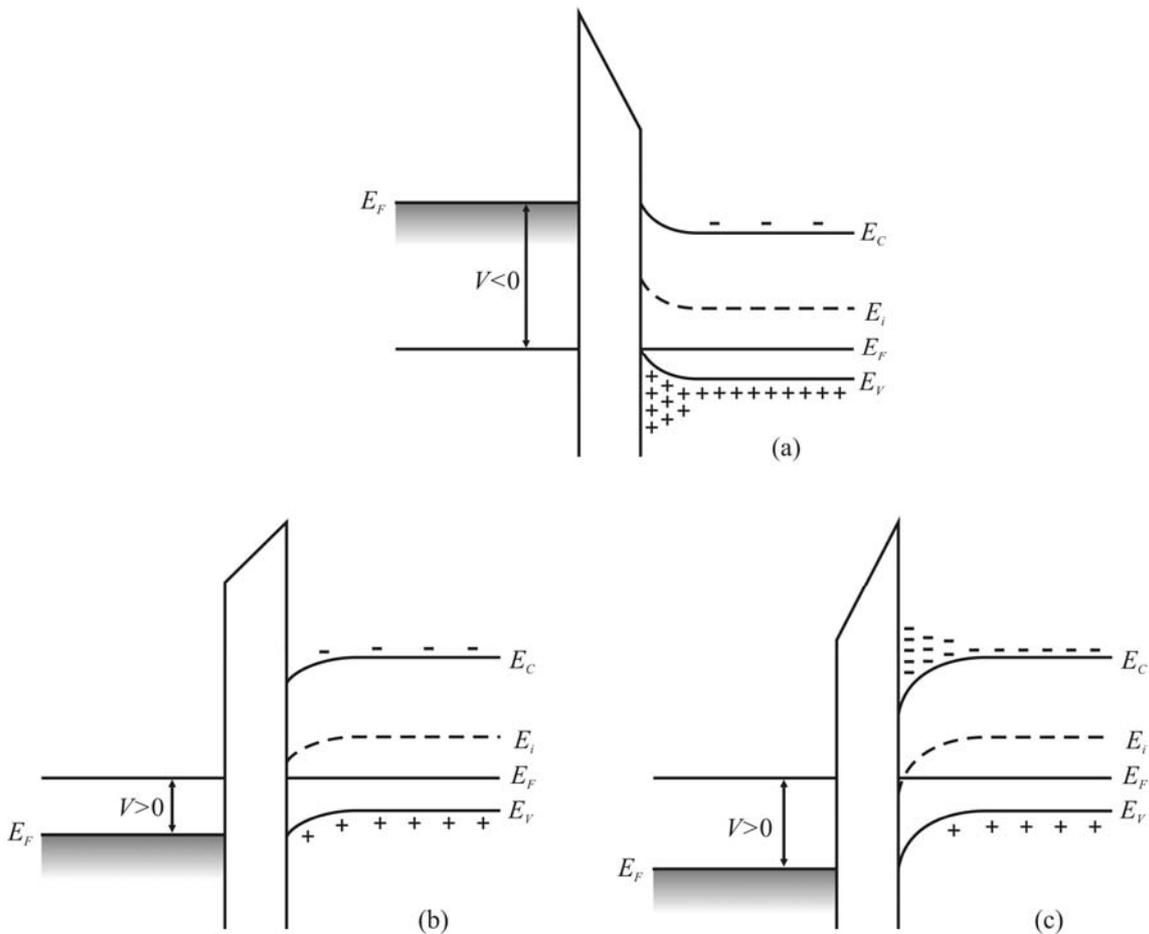


Figura 2.3. Diagramas de bandas de energia de uma estrutura MOS tipo-p quando $V \neq 0$ para os casos de (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão.

Quando um capacitor MOS ideal é polarizado por uma tensão positiva ou negativa, qualitativamente três situações podem ocorrer próximo à superfície do semiconductor, conforme representado na figura 2.3. Quando uma tensão negativa ($V < 0$) é aplicada ao metal, o topo da banda de valência é encurvado para cima e se aproxima do nível de Fermi (figura 2.3(a)). No capacitor MOS ideal, nenhuma corrente flui através da estrutura, e o nível de Fermi permanece constante no semiconductor. Pelo fato dos portadores majoritários serem atraídos pelo campo elétrico e se acumularem

perto da interface óxido/semicondutor, esse estado do capacitor é chamado “acumulação”.

Quando uma pequena tensão positiva ($V > 0$) é aplicada, as bandas são curvadas para baixo e os portadores majoritários são expulsos (figura 2.3(b)). Esse estado é chamado de “depleção”. Aqui, a quantidade de carga necessária para compensar a carga do metal é provida pela carga fixa no semicondutor, nesse caso, os aceitadores.

Aplicando-se uma tensão positiva maior, a curvatura das bandas se torna ainda maior, de modo que o nível E_i na interface cruza o nível de Fermi E_F (figura 2.3(c)). Neste ponto, o número de portadores minoritários (elétrons) na interface óxido/semicondutor supera o número de portadores majoritários (lacunas). A condutividade na interface, então, é invertida de tipo-p para tipo-n e chamamos este estado de “inversão”. A partir desse ponto, praticamente toda a carga adicional na porta é compensada pela camada de inversão, limitando a extensão da região de depleção.

2.1.1 Região de carga espacial na superfície

Nesta seção, vamos derivar as relações entre o potencial de superfície, a carga espacial e o campo elétrico. Essas equações serão utilizadas para obter as características da estrutura MOS ideal.

A figura 2.4 mostra um diagrama de bandas mais detalhado da superfície de um semicondutor tipo-p. O potencial Ψ é definido como zero no *bulk*⁴ do semicondutor e é medido em relação ao nível E_i . Na interface do semicondutor com o óxido, $\Psi = \Psi_s$, e Ψ_s é o potencial de superfície. As concentrações de elétrons e lacunas como funções de Ψ são dadas por:

$$n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{q\Psi}{k_B T}\right) = n_{p0} \exp(\beta\Psi) \quad (2.2)$$

$$p_p = p_{p0} \exp\left(-\frac{q\Psi}{k_B T}\right) = p_{p0} \exp(-\beta\Psi) \quad (2.3)$$

⁴ *Bulk* é uma expressão em inglês que significa o corpo, a parte afastada da interface e que não é perturbada pela tensão aplicada no metal.

onde Ψ é positivo quando a banda é curvada para baixo, n_{p0} e p_{p0} são as densidades dos elétrons e das lacunas no equilíbrio, respectivamente, no *bulk* do semiconductor; $k_B = 1,38066 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann e $\beta \equiv q/k_B T$. Na superfície, temos:

$$n_s = n_{p0} \exp(\beta \Psi_s) \quad (2.4)$$

$$p_s = p_{p0} \exp(-\beta \Psi_s).$$

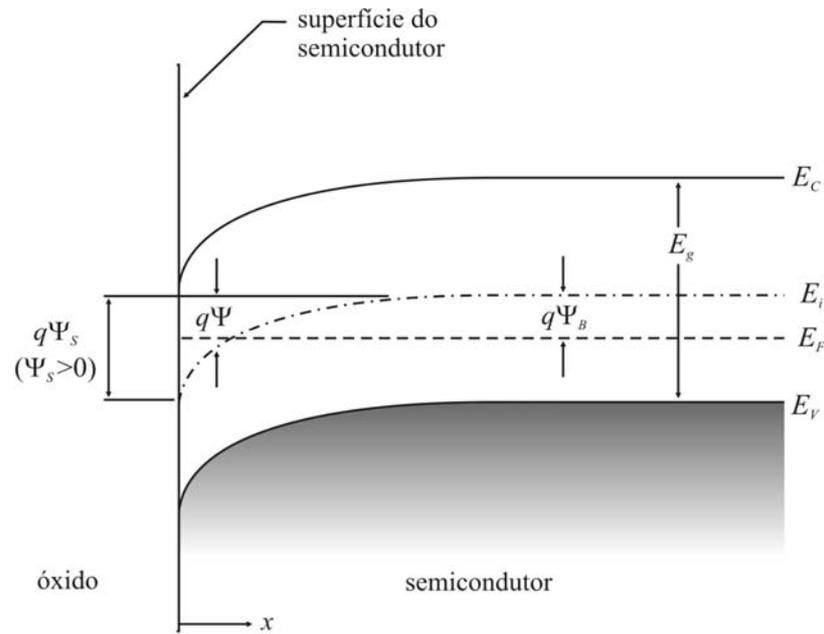


Figura 2.4. Diagramas de bandas de energia na superfície de um semiconductor tipo-p.

Os seguintes intervalos ou regiões do potencial de superfície podem ser definidos:

- $\Psi_s < 0$ acumulação de lacunas (bandas curvadas para cima)
- $\Psi_s = 0$ condição de banda plana
- $\Psi_B > \Psi_s > 0$ depleção de lacunas (bandas curvadas para baixo)
- $\Psi_s = \Psi_B$ condição de concentração intrínseca, $n_s = p_s = n_i$
- $2\Psi_B > \Psi_s > \Psi_B$ inversão fraca (formação da camada de elétrons, bandas curvadas para baixo)

$$\Psi_S \approx 2\Psi_B \quad \text{inversão forte, } n_S = p_{p0}$$

O potencial Ψ como função da distância pode ser obtido através da equação de Poisson em uma dimensão:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0} \quad (2.5)$$

onde ε_{Si} é a constante dielétrica do semiconductor (adimensional), ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, em F/cm e $\rho(x)$ é a densidade total de carga espacial, em cm^{-3} , dada por:

$$\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p_p - n_p) \quad (2.6)$$

onde N_D^+ e N_A^- são as densidades dos doadores e aceitadores ionizados, respectivamente. No *bulk* do semiconductor, longe da superfície, a neutralidade de carga deve existir, o que implica em $\rho(x) = 0$ e $\Psi = 0$, o que nos dá:

$$N_D^+ - N_A^- = n_{p0} - p_{p0}. \quad (2.7)$$

Em geral, para qualquer valor de Ψ , obtemos, das equações (2.2) e (2.3)

$$p_p - n_p = p_{p0} \exp(-\beta\Psi) - n_{p0} \exp(\beta\Psi). \quad (2.8)$$

A equação de Poisson resultante a ser resolvida é

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0} [p_{p0}(e^{-\beta\Psi} - 1) - n_{p0}(e^{\beta\Psi} - 1)]. \quad (2.9)$$

A integração da equação (2.9) do *bulk* à superfície^[2],

$$\int_0^{\partial\Psi/\partial x} \left(\frac{\partial\Psi'}{\partial x} \right) d \left(\frac{\partial\Psi'}{\partial x} \right) = -\frac{q}{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0} \int_0^{\Psi} [p_{p0}(e^{-\beta\Psi'} - 1) - n_{p0}(e^{\beta\Psi'} - 1)] d\Psi', \quad (2.10)$$

fornece a relação entre o campo elétrico ($\mathcal{E} \equiv -d\Psi/dx$) e o potencial Ψ :

$$\mathcal{E}^2 = \left(\frac{2k_B T}{q} \right)^2 \left(\frac{q p_{p0} \beta}{2 \varepsilon_{Si} \varepsilon_0} \right) \left[\left(e^{-\beta \Psi} + \beta \Psi - 1 \right) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \left(e^{\beta \Psi} - \beta \Psi - 1 \right) \right]. \quad (2.11)$$

Cabe aqui, definir as seguintes abreviações:

$$L_D = \sqrt{\frac{2k_B T \varepsilon_{Si} \varepsilon_0}{p_{p0} q^2}} = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_{Si} \varepsilon_0}{q p_{p0} \beta}} \quad (2.12)$$

e

$$F \left(\beta \Psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right) \equiv \left[\left(e^{-\beta \Psi} + \beta \Psi - 1 \right) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \left(e^{\beta \Psi} - \beta \Psi - 1 \right) \right]^{1/2} \geq 0 \quad (2.13)$$

onde L_D é chamado comprimento de Debye para lacunas. O campo elétrico fica:

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \pm \frac{\sqrt{2} k_B T}{q L_D} F \left(\beta \Psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right) \quad (2.14)$$

com sinal positivo para $\Psi > 0$ e negativo para $\Psi < 0$. A fim de determinar o campo elétrico na superfície do semiconductor, fazemos $\Psi = \Psi_s$:

$$\mathcal{E}_s = \pm \frac{\sqrt{2} k_B T}{q L_D} F \left(\beta \Psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right). \quad (2.15)$$

Pela lei de Gauss, a carga espacial por unidade de área necessária para produzir esse campo é

$$Q_s = -\varepsilon_{Si} \varepsilon_0 \mathcal{E}_s = \mp \frac{\sqrt{2} \varepsilon_{Si} \varepsilon_0 k_B T}{q L_D} F \left(\beta \Psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right). \quad (2.16)$$

O comportamento típico da densidade de carga espacial Q_s em função do potencial de superfície Ψ_s é representado na figura 2.5. A função F é dominada pelo primeiro termo na equação (2.13), ou seja, $Q_s \sim \exp(\beta |\Psi_s|/2)$. Para $\Psi_s = 0$, temos a condição de banda plana e $Q_s = 0$. Para $\Psi_B > \Psi_s > 0$, Q_s é negativa, e temos a condição de depleção. A partir desse ponto, a função F passa a ser governada pelo

segundo termo, $Q_s \sim \sqrt{\Psi_s}$. Para $\Psi_s \gg \Psi_B$, temos a inversão com F dominada pelo quarto termo, $Q_s \sim -\exp(\beta\Psi_s/2)$. É importante observar que a inversão forte começa no valor de potencial de superfície dado por:

$$\Psi_s (\text{inv}) \approx 2\Psi_B = \frac{2k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right). \quad (2.17)$$

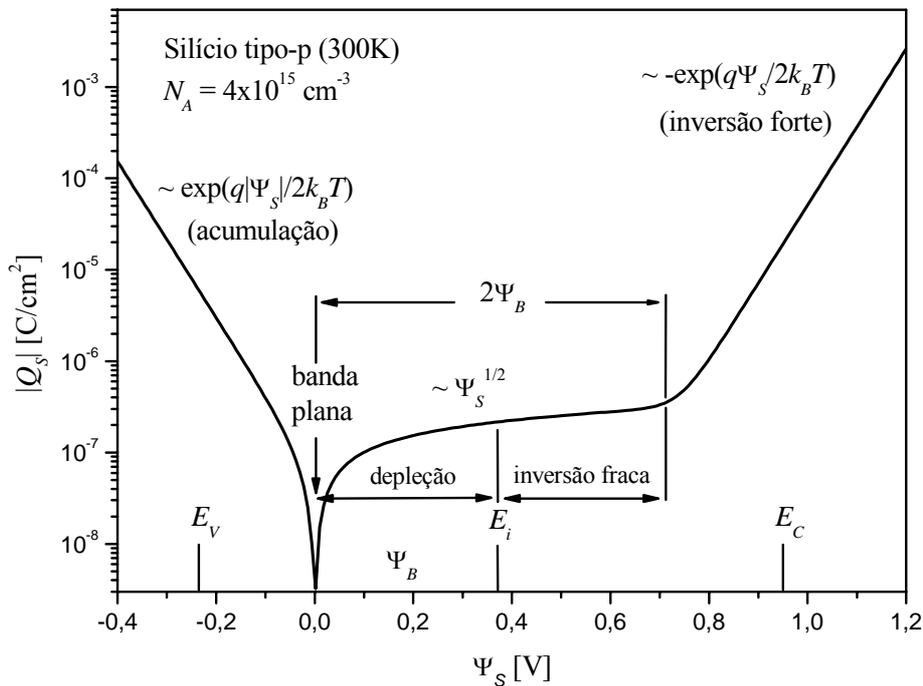


Figura 2.5. Variação da densidade de carga espacial no semiconductor em função do potencial de superfície Ψ_s para silício tipo-p com $N_A = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ em temperatura ambiente.

A capacitância da camada de depleção na superfície do semiconductor é dada por:

$$C_D \equiv \frac{\partial Q_s}{\partial \Psi_s} = \frac{\epsilon_{Si} \epsilon_0}{L_D} \frac{[1 - e^{-\beta\Psi_s} + (n_{p0}/p_{p0})(e^{\beta\Psi_s} - 1)]}{F(\beta\Psi_s, n_{p0}/p_{p0})} \quad (2.18)$$

em F/cm^2 . Na condição de banda plana, onde $\Psi_s = 0$, C_D pode ser obtida pela expansão dos termos de dependência exponencial em séries de potência para obtermos

$$C_D(\text{banda plana}) = \frac{\epsilon_{Si}\epsilon_0}{L_D} \quad (2.19)$$

em F/cm².

2.1.2 Curvas C-V do Capacitor MOS ideal

A figura 2.6(a) mostra o diagrama de bandas de energia de uma estrutura MOS em inversão. A distribuição de carga é representada na figura 2.6(b). Para que haja neutralidade de carga no sistema, é necessário que

$$Q_M = Q_n + qN_A W = -Q_S \quad (2.20)$$

onde Q_M é a densidade de carga no metal, Q_n é o número de elétrons por unidade de área na região de inversão, $qN_A W$ é o número de aceitadores por unidade de área na região de carga espacial com largura W e Q_S é a densidade total de cargas no semiconductor. O potencial e o campo elétrico obtidos pela integração da equação de Poisson são mostrados na figura 2.6(c) e 2.6(d), respectivamente.

A tensão aplicada irá aparecer parte através do óxido e parte através do silício. Assim,

$$V = V_{ox} + \Psi_S \quad (2.21)$$

onde V_{ox} é o potencial através do óxido e é dado (figura 6.2(c)) por

$$V_{ox} = \epsilon_{ox} d = \frac{|Q_S| d}{\epsilon_{ox} \epsilon_0} \left(\equiv \frac{|Q_S|}{C_{ox}} \right) \quad (2.22)$$

onde ϵ_{ox} é a constante dielétrica do óxido. A capacitância total C do sistema é uma associação em série entre a capacitância do óxido C_{ox} ($= \epsilon_{ox} \epsilon_0 / d$), e a capacitância da camada de depleção do semiconductor, C_D :

$$C = \frac{C_{ox} C_D}{C_{ox} + C_D} \quad (2.23)$$

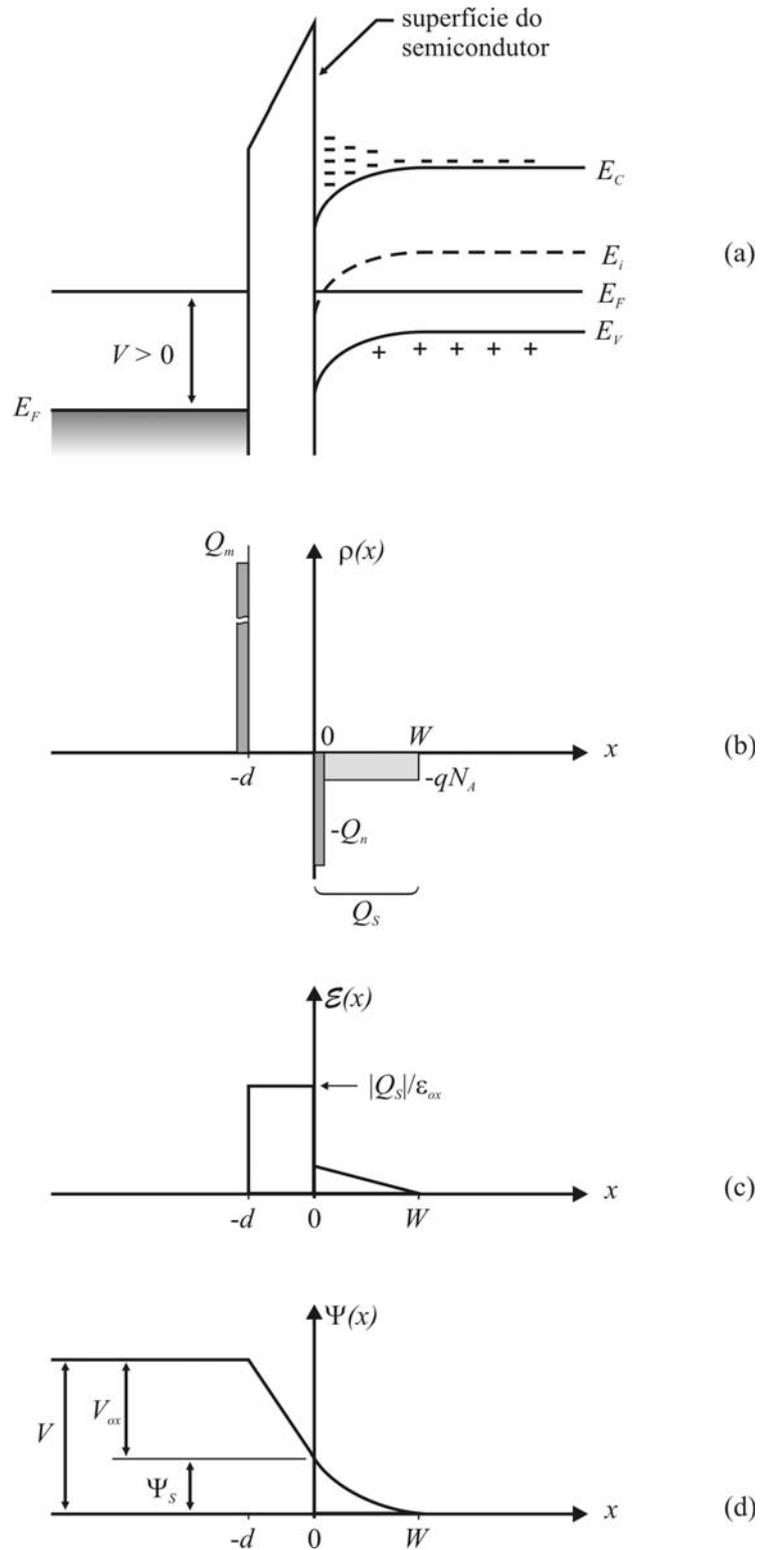


Figura 2.6. (a) Diagrama de bandas da estrutura MOS tipo-p ideal. (b) Distribuição espacial de cargas na inversão. (c) Distribuição do campo elétrico. (d) Distribuição do potencial.

em F/cm^2 . Para uma dada espessura de óxido d , o valor de C_{ox} é constante e corresponde à capacitância máxima do sistema. A capacitância C_D na forma dada pela equação (2.18) depende da tensão aplicada. A combinação das equações (2.18), (2.21), (2.22) e (2.23) fornece a descrição completa da curva MOS ideal, como representado na figura 2.7, curva (a). Um caso particular e de interesse é a capacitância total medida na condição de banda plana, C_{FB} ⁵, ou seja, com $\Psi_s = 0$.

Das equações (2.19) e (2.23), obtemos:

$$C_{FB}(\Psi_s = 0) = \frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0}{d + (\epsilon_{ox}/\epsilon_{Si})L_D} = \frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0}{d + (\epsilon_{ox}/\epsilon_{Si})\sqrt{k_B T \epsilon_{Si} / p_{p0} q^2}} \quad (2.24)$$

onde L_D é dado pela equação (2.12).

Vamos analisar a curva C-V da figura 2.7 começando da esquerda, onde a tensão é negativa, há acumulação de lacunas e uma capacitância diferencial mais alta no semiconductor. Como resultado, $C \approx C_{ox}$. Assim que a tensão negativa é suficientemente reduzida, forma-se uma região de depleção próxima à interface, a qual atua como um dielétrico em série com o óxido. Com isso, a capacitância total diminui, passa por um mínimo e aumenta novamente à medida que a camada de inversão se forma na superfície. A capacitância mínima e a tensão em que essa capacitância ocorre são chamadas C_{min} e V_{min} , respectivamente. É importante notar que o aumento da capacitância depende da capacidade dos elétrons de acompanhar o sinal *ac* aplicado. Isso só acontece a baixas frequências, onde as taxas de geração e recombinação de portadores minoritários (no nosso exemplo, os elétrons) podem se manter com a variação do sinal *ac* de baixa amplitude e a troca de cargas com a camada de inversão no passo do sinal de tensão *dc* aplicada. Curvas C-V para estas estruturas medidas a frequências mais altas não apresentam o aumento da capacitância no lado direito (figura 2.7, curva (b)). Experimentalmente, para a estrutura metal-SiO₂-Si, o intervalo de baixa frequência está entre 5 e 100 Hz.

A figura 2.7 ainda mostra os potenciais de superfície correspondentes. Para um sistema MOS ideal, a capacitância de banda plana ocorre em $V = 0$, onde $\Psi_s = 0$. A

⁵ *FB* é usado aqui para abreviar a expressão em inglês para banda plana, *flat band*.

região de depleção corresponde ao intervalo do potencial de superfície que vai de $\Psi_s = 0$ a $\Psi_s = \Psi_B$. A chamada inversão fraca inicia em $\Psi_s = \Psi_B$, o que corresponde a pouco menos que V_{min} . O início da inversão forte ocorre para $\Psi_s = 2\Psi_B$.

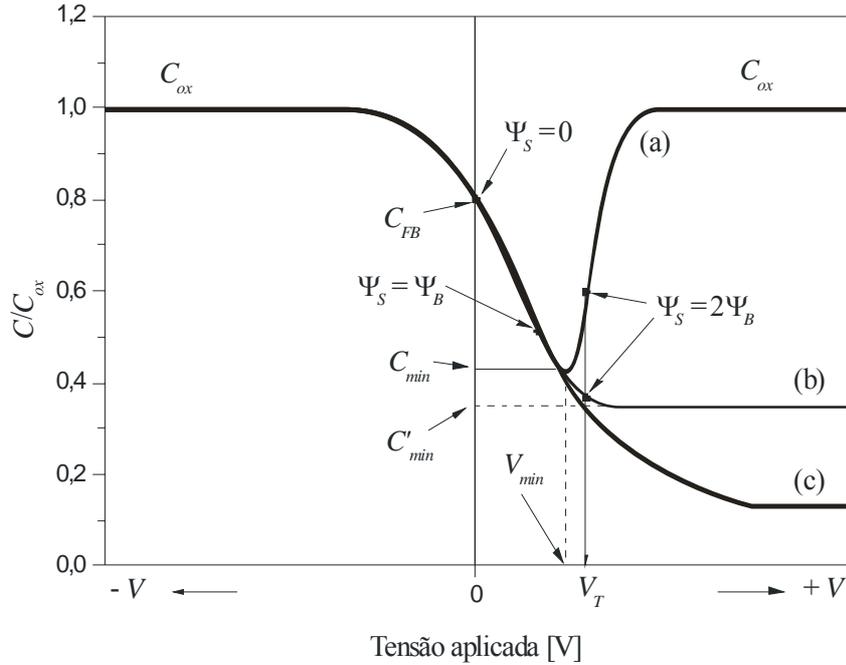


Figura 2.7. Curvas C-V para a estrutura MOS de baixa frequência (a), alta frequência (b) e depleção profunda (c).

A curva de alta-frequência pode ser obtida usando-se uma aproximação análoga a uma junção p-n abrupta. Quando a superfície do semiconductor é depletada, os aceitadores ionizados na região de depleção são dados por $(-qN_A W)$, onde W é a largura da camada de depleção. Integrando a equação de Poisson unidimensional, obtemos a distribuição do potencial na região de depleção:

$$\Psi = \Psi_s \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2 \quad (2.25)$$

onde o potencial de superfície Ψ_s é dado por

$$\Psi_s = \frac{qN_A W^2}{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0}. \quad (2.26)$$

Quando a tensão aplicada aumenta, Ψ_s e W aumentam. Como mostra a figura 2.5, a inversão forte começa em $\Psi_s(\text{inv}) \approx 2\Psi_B$. Nesse ponto, a largura da camada de depleção atinge um máximo. Quando as bandas estão suficientemente curvadas para baixo, em $\Psi_s = 2\Psi_B$, o semiconductor é efetivamente blindado de posteriores penetrações do campo elétrico pela camada de inversão. Até mesmo um pequeno aumento na curvatura (correspondente a um pequeno aumento na largura da depleção) resulta em um grande aumento na densidade de carga dentro da camada de inversão. A largura máxima da região de depleção da superfície, W_m , sob condições estacionárias, pode ser obtida das equações (2.25) e (2.26):

$$W_m \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0\Psi_{s(\text{inv})}}{qN_A}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_{Si}\varepsilon_0k_B T \ln(N_A/n_i)}{q^2N_A}}. \quad (2.27)$$

Podemos encontrar a concentração de portadores N_A no silício resolvendo numericamente a equação (2.27) em conjunto com a equação

$$W_m = \frac{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0}{C_D(\Psi_s = 2\Psi_B)} \quad (2.28)$$

onde $C_D(W = W_m)$ é obtida da curva experimental.

A capacitância total correspondente é:

$$C_{min} \approx \frac{\varepsilon_{ox}\varepsilon_0}{d + (\varepsilon_{ox}/\varepsilon_{Si})W_m} \quad (2.29)$$

Outra quantidade importante é a chamada tensão de limiar, V_T ⁶, na qual ocorre a inversão forte. Das equações (2.17) e (2.21) obtemos

$$V_T = \frac{|Q_s|}{C_{ox}} + 2\Psi_B. \quad (2.30)$$

⁶ Em inglês a expressão equivalente para tensão de limiar é *threshold voltage*.

Devido ao fato de no início da inversão forte $|Q_s| = qN_A W_m$, a tensão de limiar pode ser obtida da equação (2.20):

$$V_T \approx \frac{\sqrt{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0 qN_A (2\Psi_B)}}{C_{ox}} + 2\Psi_B. \quad (2.31)$$

2.2 Capacitor MOS real

Uma estrutura MOS é considerada ideal desde que não sejam considerados efeitos introduzidos pela diferença de função trabalho entre o metal e o semicondutor e pelas cargas presentes no óxido e na interface SiO₂/Si. Portanto, para descrevermos um capacitor MOS real, vamos considerar, nas próximas seções, esses efeitos.

2.2.1 Cargas no óxido e estados da interface

A classificação básica das cargas e estados presentes no sistema MOS está representada na figura 2.8 para uma estrutura metal/SiO₂/Si: (1) cargas armadilhadas⁷ em estados na interface SiO₂/Si, Q_{it} (“it” de *interface traps*, ou armadilhas da interface) dentro da banda proibida do silício; (2) cargas fixas no óxido, Q_f , que estão localizadas próximas ou na interface e são imóveis sob um campo elétrico aplicado; (3) cargas armadilhadas no óxido, Q_a ; estão distribuídas dentro da camada de óxido e podem ser geradas durante processos de deposição; (4) cargas iônicas móveis, Q_m , como íons de sódio, que podem se mover sob tensão aplicada variável. Todas as quantidades citadas acima são dadas em C/cm² (Coulomb pela área na interface SiO₂/Si).

(1) Cargas armadilhadas na interface. Estas cargas têm origem nos elétrons e lacunas armadilhadas na interface entre o silício e o dióxido de silício (SiO₂). São produzidas pela presença de oxigênio em excesso, ligações não feitas no silício (ou “*dangling*” bonds no silício trivalente) e pela presença de impurezas na interface SiO₂/Si.

⁷ A palavra ‘armadilhado’ não existe na Língua Portuguesa. É um jargão equivalente à expressão em inglês *trapped*, que significa preso, ou que caiu numa armadilha.

Essas cargas ficam fisicamente armadilhadas em estados da superfície⁸ distribuídos ao longo banda proibida do silício. Uma pequena densidade dessas cargas provoca uma distorção significativa na forma da curva C-V, o que indica uma alteração nas propriedades da estrutura MOS. O efeito dessas cargas pode ser minimizado através de tratamentos térmicos adequados durante processos tecnológicos. Os efeitos, características e métodos de estudo dessas cargas serão discutidos com mais detalhe no Capítulo 3.

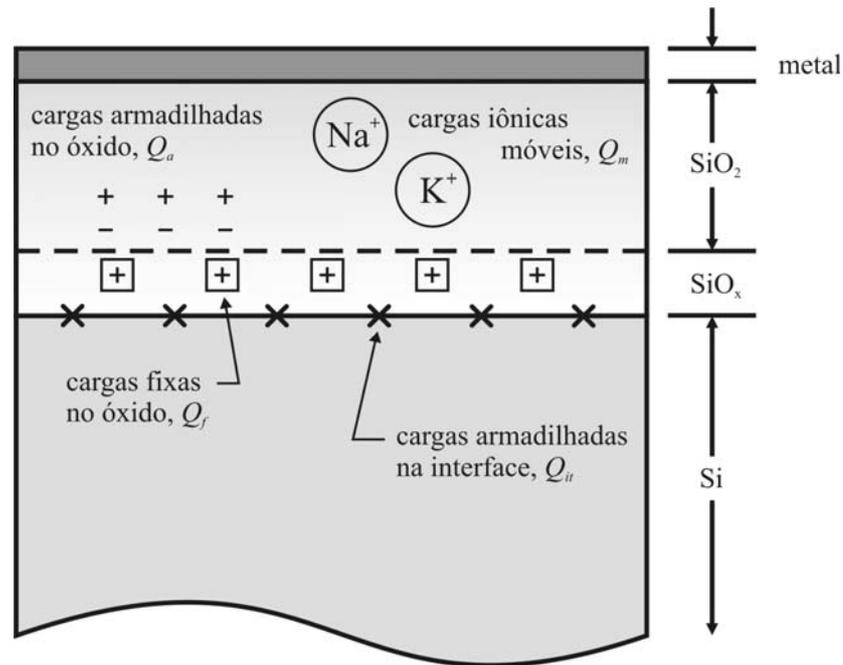


Figura 2.8. Cargas presentes na estrutura MOS real.

(2) Cargas fixas no óxido. As cargas fixas no óxido têm as seguintes propriedades: por serem fixas, não podem ser carregadas ou descarregadas sob uma variação grande em Ψ_s ; são localizadas em torno de 30\AA da interface SiO_2/Si ^[3]; a densidade dessas cargas não é significativamente afetada pela espessura do óxido ou pelo tipo ou concentração de impurezas no silício; é geralmente positiva, depende das condições de oxidação e recozimento e orientação do silício. Acredita-se que o silício em excesso (silício trivalente) ou a perda de um elétron de centros de oxigênio em excesso próximos à interface sejam a origem dessas cargas.

⁸ Existem vários termos em inglês para definir esses estados, entre eles, os mais comuns são *interface-states*, *surface-states* e *interface-traps*.

A figura 2.9 mostra o deslocamento ao longo do eixo da tensão aplicada de uma curva C-V a alta frequência devido à presença de cargas fixas no óxido. O deslocamento na tensão é comparado com a curva C-V ideal, onde $Q_f = 0$. As cargas Q_f positivas provocam um deslocamento da curva C-V para valores mais negativos de tensão aplicada em relação à curva ideal. O contrário ocorre na presença de Q_f negativas.

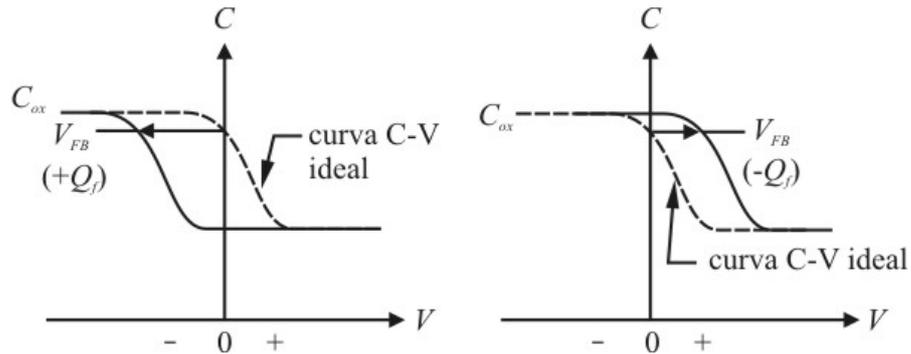


Figura 2.9. Deslocamento das curvas C-V ao longo do eixo de tensão aplicada devido à presença de cargas fixas no óxido para semiconductor tipo-p.

O deslocamento nas curvas C-V causadas pelas cargas Q_f podem ser explicadas com a ajuda da figura 2.10. A neutralidade de cargas impõe que toda a carga negativa no metal seja compensada por uma mesma quantidade de carga de sinal oposto no óxido e no silício. Para o caso ideal, em que $Q_f = 0$, essa compensação de cargas se dá inteiramente pelos doadores ionizados presentes no silício. Em um capacitor MOS real com Q_f positiva, parte da compensação de cargas é dada por Q_f e parte pelos doadores ionizados, como mostrado na figura 2.10. Como é necessária uma quantidade menor de doadores ionizados, a camada de depleção do silício será menor que no caso de $Q_f = 0$ para qualquer valor de tensão aplicada. A variação nesse deslocamento será dada por

$$\Delta V_f = -\frac{Q_f}{C_{ox}}. \quad (2.32)$$

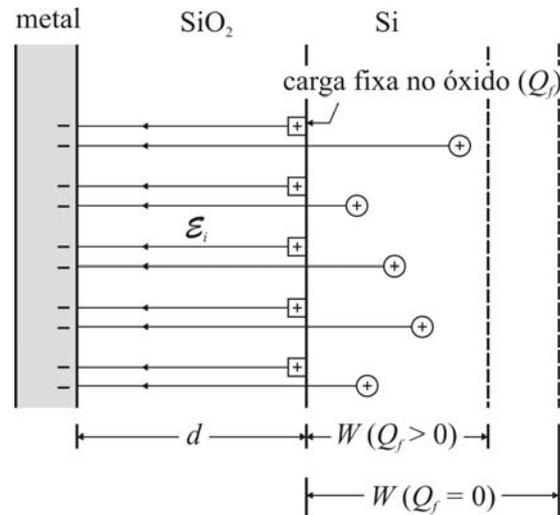


Figura 2.10. Secção transversal de um capacitor MOS com tensão aplicada negativa representando o efeito da carga fixa no óxido.

(3) Cargas armadilhadas no óxido. Essas cargas estão presas por armadilhas associadas a defeitos no dióxido de silício. As armadilhas no óxido são inicialmente neutras, e podem ser carregadas pela introdução de elétrons e lacunas por exposição a raios-x de baixa energia durante processos de deposição de filmes finos. Fótons com energia maior que a energia da banda proibida do SiO_2 – aproximadamente 8eV – são suficientes para gerar pares elétron-lacuna. Os elétrons, tendo mobilidade alta, são arrastados por qualquer campo elétrico presente, enquanto que as lacunas permanecem armadilhadas no óxido. O excesso de cargas positivas causa um deslocamento na curva C-V.

O deslocamento devido às cargas armadilhadas no óxido pode ser dado pela lei de Gauss:

$$\Delta V_a = -\frac{Q_a}{C_{ox}} = -\frac{1}{C_{ox}} \left[\frac{1}{d} \int_0^d x \rho_a(x) dx \right] \quad (2.33)$$

onde Q_a é a carga líquida efetiva armadilhada na camada de óxido em C/cm^2 e $\rho_a(x)$ é a densidade volumétrica de armadilhas no *bulk* do óxido em C/cm^3 .

Essas cargas podem ser eliminadas por recozimento térmico à temperaturas de 400 a 500°C .

(4) Cargas móveis no óxido. Íons alcalinos, em particular íons de sódio (Na^+) e potássio (K^+), podem se mover através do dióxido de silício cristalino, a temperaturas menores que 250°C . Esses íons causam um grande deslocamento na tensão de limiar, V_T , e instabilidades nos dispositivos. O deslocamento na tensão devido às cargas móveis iônicas é dado por

$$\Delta V_m = -\frac{Q_m}{C_{ox}} = -\frac{1}{C_{ox}} \left[\frac{1}{d} \int_0^d x \rho_m(x) dx \right] \quad (2.34)$$

onde Q_m é a carga líquida efetiva de íons móveis em C/cm^2 e $\rho_m(x)$ é a densidade volumétrica de íons móveis em C/cm^3 . O deslocamento total na tensão devido a todas as cargas presentes no óxido é dado por

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m + \Delta V_a = -\frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (2.35)$$

onde $Q_{ox} \equiv (Q_f + Q_m + Q_a)$ é a soma das cargas líquidas efetivas em C/cm^2 .

2.2.2 Diferenças de função trabalho

Para o capacitor MOS ideal, assumimos que ϕ_{ms} é zero (equação (2.1)). Se o valor de ϕ_{ms} é diferente de zero, e se existem cargas no óxido (não considerando os estados da interface), a curva C-V experimental será deslocada da curva C-V ideal pela quantidade

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} = \phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_m + Q_a}{C_{ox}} \quad (2.36)$$

e V_{FB} pode ser chamado de tensão de banda plana. Com a tensão de banda plana definida dessa maneira, podemos reescrever a equação para a tensão de limiar do capacitor, equação (2.30), da seguinte forma:

$$V_T = V_{FB} + \frac{\sqrt{4\varepsilon_{Si}\varepsilon_0 q N_A \Psi_B}}{C_{ox}} + 2\Psi_B = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} + \frac{\sqrt{4\varepsilon_{Si}\varepsilon_0 q N_A \Psi_B}}{C_{ox}} + 2\Psi_B. \quad (2.37)$$

2.3 Necessidade do uso de dielétricos *high-k* na estrutura MOS

O dispositivo eletrônico fundamental em diversos circuitos integrados, como os processadores de microcomputadores, por exemplo, é o MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*, ou transistor MOS de efeito de campo). A figura 2.11 representa o esquema de um dispositivo MOSFET típico. Esse dispositivo é composto de uma fonte, um dreno e um eletrodo de porta (ou simplesmente porta). As estruturas MOS são construídas com substrato de silício monocristalino, isolante de porta de dióxido de silício amorfo crescido sobre o substrato e eletrodo de porta de silício policristalino (*poly-Si*) fortemente dopado.

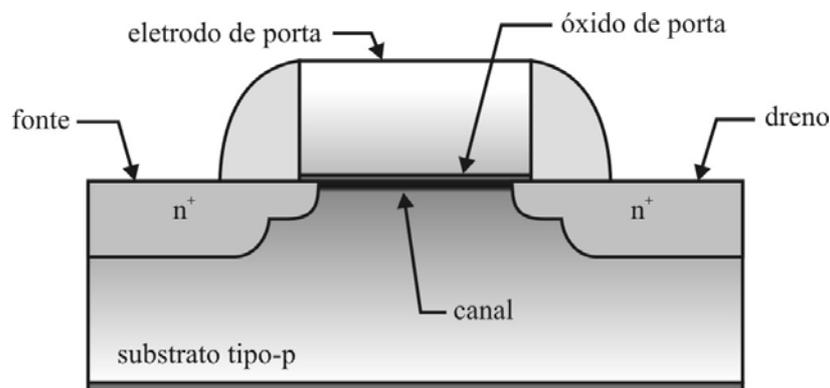


Figura 2.11. Esquema do dispositivo MOSFET com substrato tipo-p e fonte e dreno tipo-n

O dióxido de silício tem sido o material utilizado como dielétrico de porta desde a década de 60, por possuir as seguintes características: pode ser crescido sobre o silício pela simples exposição do mesmo a tratamento térmico em atmosfera oxidante; a interface SiO₂/Si é praticamente perfeita no que diz respeito às características elétricas e estruturais.

Desde o início da década de 70, a produção de circuitos integrados de processadores pela indústria de microeletrônica tem seguido a chamada Lei de Moore^[4], ilustrada na figura 2.12. Dentre as previsões feitas no artigo de Gordon Moore, de 1965, está a de que o número de transistores por circuito integrado – o que se reflete diretamente na velocidade de processamento – dobra a cada 12 ou 18 meses. Essa evolução exige uma drástica diminuição na dimensão dos transistores MOSFET. Segundo as chamadas “regras de escalonamento”^[5], essa diminuição implica, entre outras coisas, na redução da espessura do dielétrico de porta, ou seja, na camada de dióxido de silício.

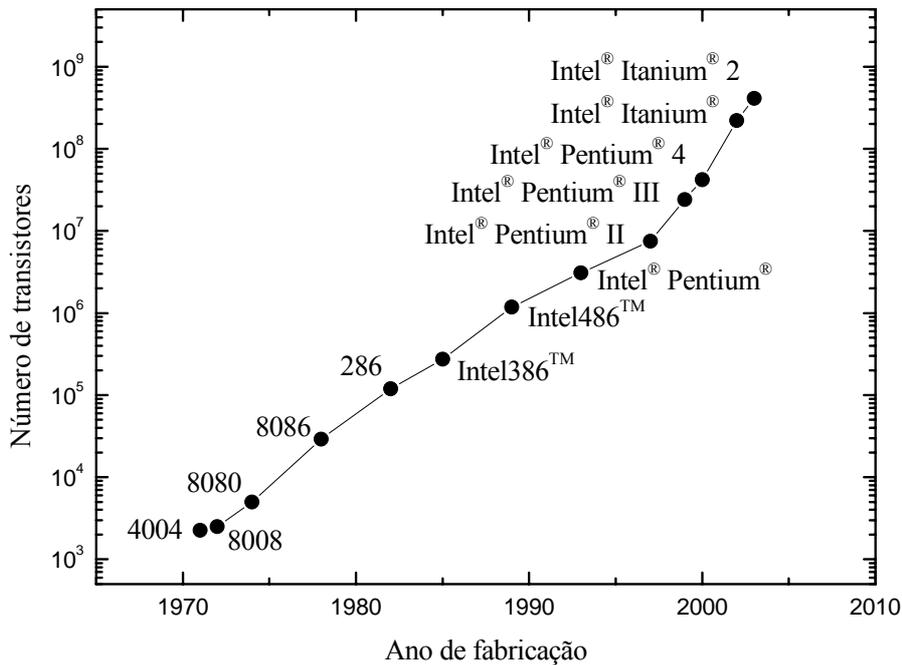


Figura 2.12. Ilustração da Lei de Moore através de um gráfico da evolução dos processadores Intel[®] nos últimos 30 anos.

Esse desenvolvimento contínuo ocorrido nos últimos 40 anos está rapidamente se aproximando de um ponto de saturação. Pesquisas recentes têm demonstrado que, conforme a espessura da camada de SiO₂ se aproxima de 1,5nm, determinados problemas começam a aparecer. O problema que tem recebido maior atenção é o da alta corrente através do eletrodo de porta, chamada corrente de fuga. Essa corrente ocorre devido ao tunelamento de elétrons através do óxido de porta. A densidade de corrente de fuga depende exponencialmente da espessura da camada, $J \sim e^{-\gamma t_{ox}}$, onde t_{ox} é a espessura da camada de óxido em cm; γ é constante e é dada em cm⁻¹. Essa corrente provoca um aumento do consumo de energia e uma conseqüente diminuição da confiabilidade no dispositivo^[6].

O capacitor MOS pode ser comparado a um capacitor de placas paralelas, o que permite escrever a capacitância do SiO₂ como:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 A}{t_{ox}} \quad (2.38)$$

onde $\epsilon_{ox} \approx 3,9$ é a constante dielétrica do SiO₂, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{F/cm}$ é a permissividade elétrica no vácuo e A é a área do capacitor em cm². Como a espessura da camada de óxido, t_{ox} , não pode mais ser reduzida devido aos efeitos da corrente de fuga, uma alternativa é aumentar a permissividade (ou constante dielétrica) do óxido. Nesse caso, devemos substituir ϵ_{ox} por valores maiores na equação (2.38). Assim,

$$C_{ox} = \frac{k \epsilon_0 A}{t_{ox}} \quad (2.39)$$

onde k é nova constante dielétrica maior que ϵ_{ox} . Isso exige que outros materiais substituam o SiO₂ como dielétrico de porta; estes são chamados de materiais de alta constante dielétrica, ou materiais *high-k*.

Quando materiais *high-k* são utilizados como óxidos de porta, adota-se uma quantidade associada à espessura do SiO₂, que é chamada espessura equivalente à espessura da camada de dióxido de silício (t_{eq} ou EOT – *Equivalent Oxide Thickness*), definida por:

$$t_{eq} = \frac{\epsilon_{ox}}{k} t_{high-k} \quad (2.40)$$

onde t_{high-k} é a espessura do material alternativo. Essa relação mostra que é possível reduzir a corrente de fuga simplesmente aumentando a espessura física do dielétrico de porta, sem comprometer a capacitância.

A tabela 2.1 lista os principais candidatos à substituição do SiO₂ como dielétrico de porta.

Quando se trata de materiais *high-k* devem ser levados em conta outros fatores além de uma constante dielétrica alta: energia da banda proibida e alinhamento de bandas adequados, estabilidade termodinâmica, qualidade da interface dielétrico/Si, compatibilidade com os processos de deposição existentes e confiabilidade.

No presente trabalho, foi realizado um estudo da qualidade da interface *high-k*/Si através de medidas elétricas de capacitância e condutância utilizando-se capacitores MOS construídos com dielétricos de diferentes materiais e tratamentos térmicos.

Tabela 2.1. Dielétricos candidatos a substitutos do SiO₂ como dielétrico de porta e suas constantes dielétricas estimadas^[7].

Material	Constante Dielétrica
Si ₃ N ₄ /SiO ₂	5 ~ 6
Si ₃ N ₄	~ 7
Al ₂ O ₃	~ 10
ZrSi _x O _y , HfSi _x O _y , LaSi _x O _y (silicatos); HfAl _x O _y , ZrAl _x O _y , ZrN _x O _y (aluminatos, nitretos)	10 ~ 20
ZrO ₂ , HfO ₂ , La ₂ O ₃ , Pr ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	15 ~ 30
Cristal de Pr ₂ O ₃	~ 30
TiO ₂	50 ~ 80

3. Desenvolvimento do sistema experimental para medida dos estados da interface dielétrico/Si

Os estados da interface SiO₂/Si existem dentro da banda proibida do Si devido à interrupções da periodicidade na estrutura da rede, na superfície no Si^[3, 8]. Medidas realizadas em superfícies limpas de Si^[9], a ultra-alto vácuo, confirmaram que a concentração desses estados é muito alta – da ordem da densidade de átomos na superfície ($\sim 10^{15}$ cm⁻²). Os processos atuais de fabricação do capacitor MOS permitem neutralizar grande parte desses estados através de recozimentos térmicos em hidrogênio a temperaturas de 450 a 500°C. Com isso, a densidade dos estados pode ser reduzida a 10⁹ cm⁻².

Esses estados da interface podem interagir com a banda de condução do silício por captura e emissão de elétrons, e com a banda de valência por emissão e captura de lacunas. Mudanças nessas trocas podem ocorrer pela variação na tensão aplicada, como mostrado na figura 3.1. Na figura 3.1(a), a tensão aplicada é zero, e a curvatura nas bandas é provocada pelos estados da interface carregados e outras contribuições em V_{FB} , discutidas na seção 2.3. Os níveis da interface abaixo no nível de Fermi estão preenchidos, e os que se encontram acima de E_F estão vazios. Quando uma tensão negativa é aplicada, o extremo da banda de valência se move para perto do nível de Fermi. Os estados da interface são então esvaziados pela captura de portadores majoritários (lacunas) até que seja alcançada a condição de equilíbrio mostrada na figura 3.1(b). Aplicando-se uma tensão positiva, o extremo da banda de condução na superfície do silício é aproximada de E_F ; os estados da interface são preenchidos pela emissão de majoritários até que seja alcançada a condição de equilíbrio mostrada na figura 3.1(c).

A capacitância C_{it} que aparece devido à troca de cargas nos estados da interface, é dada por^[3]

$$C_{it}(\Psi_s) = -\frac{dQ_{it}(\Psi_s)}{d\Psi_s} \approx qD_{it}(\Psi_s) \quad (3.1)$$

onde $D_{it}(\Psi_s)$ é dado em $eV^{-1}cm^{-2}$, e é a densidade de estados da interface.

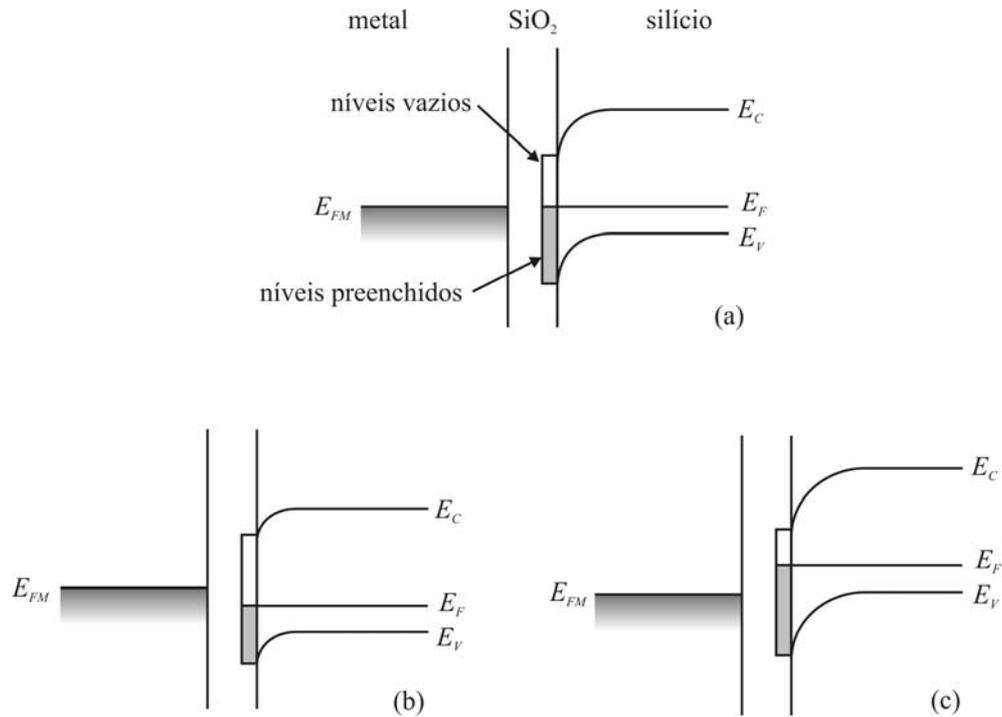


Figura 3.1. Diagrama de bandas mostrando como a ocupação de níveis dos estados da interface mudam com a variação da tensão aplicada para Si tipo-p. (a) $V = 0$; (b) $V < 0$; (c) $V > 0$.

3.1 Métodos C-V de extração da densidade de estados da interface

As medidas de capacitância contêm informações sobre os estados de interface, pois os mesmos contribuem tanto para a capacitância quanto para a deformação da curva C-V no eixo da tensão aplicada. Essa deformação ocorre pela variação na ocupação dos níveis dos estados da interface com a tensão aplicada. Num capacitor MOS ideal, ou seja, sem a presença dos estados da interface, a condição de neutralidade impõe que qualquer mudança na carga do metal, δQ_M seja compensada por uma mudança na carga da superfície do Si, δQ_S (equação (2.20)); para satisfazer essa condição, ocorre uma mudança na curvatura da banda. Na presença de estados da interface, uma mudança na densidade de carga da interface, δQ_{it} , também ocorre para variações na curvatura das bandas, mas nesse caso o balanço de cargas obedecerá à

relação $\delta Q_M + \delta Q_{it} + \delta Q_S = 0$. Dessa maneira, a variação δQ_S será menor por causa de δQ_{it} , e conseqüentemente, a curvatura das bandas será menor.

O tratamento quantitativo da deformação pode ser obtido da lei de Gauss:

$$C_{ox}(V - \Psi_s) = -Q_{it} - Q_s \quad (3.2)$$

onde $Q_{it} = Q_{it}(\Psi_s)$ e $Q_s = Q_s(\Psi_s)$. A equação (3.2) relaciona uma mudança lenta e infinitesimal na tensão aplicada, dV , com a variação na curvatura das bandas, $d\Psi_s$, dada por

$$C_{ox}dV = [C_{ox} + C_{it}(\Psi_s) + C_D(\Psi_s)]d\Psi_s \quad (3.3)$$

onde C_D é dada por (2.18).

Pela equação (3.3), podemos observar que uma variação na tensão aplicada corresponde a uma variação maior na curvatura das bandas do que quando C_{it} é zero. Em outras palavras, essa equação descreve a deformação na curva C-V devido aos estados da interface SiO₂/Si.

Dos métodos para estudos dos estados da interface descritos a seguir, foram implantados experimentalmente neste trabalho os de C-V de alta freqüência e o método da condutância.

3.1.1 Método C-V de Alta Freqüência

O método C-V de alta freqüência, também chamado método de Terman^[10], é utilizado para determinar a capacitância dos estados da interface, C_{it} . Nesse método, a capacitância é medida como função da tensão *dc* aplicada superposta a um sinal *ac* de baixa amplitude, a uma freqüência constante. O valor dessa freqüência precisa ser alto o suficiente, de maneira que os estados da interface não respondam ao sinal *ac*.

Embora os estados da interface não respondam ao sinal *ac* em uma medida C-V de alta freqüência – e dessa maneira não contribuem para a capacitância da medida –, esses respondem às variações do sinal *dc* aplicado. Com isso, a curva C-V de alta freqüência será “esticada” ao longo do eixo da tensão. Isso ocorre devido ao fato de que

a ocupação dos níveis desses estados varia com a mudança da carga na camada de depleção. Este alongamento está ilustrado na figura 3.2, que mostra uma curva C-V sem estados da interface comparada com outra do capacitor MOS na presença desses estados. Também podemos notar que esse alongamento é diferente do deslocamento observado para as cargas do óxido e diferenças na função trabalho descritas na Seção 2.2.

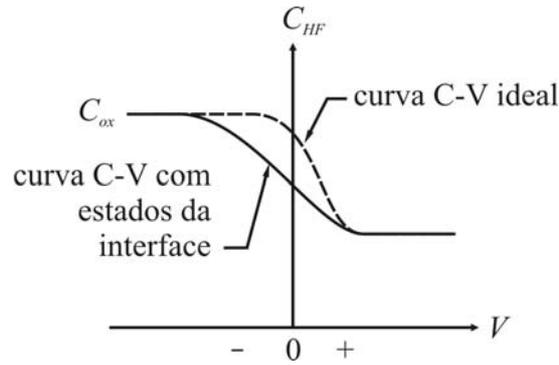


Figura 3.2. Deformação na curva C-V de alta frequência causada pelos estados da interface SiO₂/Si em um capacitor MOS tipo-p.

Sob altas frequências a capacitância total é dada por (2.23), pois $C_{it}(\omega) = 0$ para ω grande. Assim, a capacitância para frequências altas, C_{HF} (HF do inglês, *high frequency*), fica:

$$C_{HF} = \frac{C_{ox} C_D}{C_{ox} + C_D} \quad (3.4)$$

Essa associação em série não contém explicitamente a contribuição dos estados da interface. Como $C_D = C_D(\Psi_s)$, conhecendo Ψ_s correspondente a um dado valor de C_{HF} do capacitor MOS ideal e medindo V correspondente a esse valor para o capacitor MOS real, podemos construir uma curva Ψ_s por V para o capacitor MOS com estados da interface. É esta relação entre Ψ_s e V que contém toda a informação sobre a densidade dos estados da interface nas medidas C-V de alta frequência.

Para obtermos a relação entre Ψ_s e V , usamos a equação (2.18) para construir uma curva teórica de C_{HF} por Ψ_s , a qual será comparada com a curva C-V medida; essa comparação determina Ψ_s por V para qualquer valor de C_{HF} escolhido.

A figura 3.3 mostra a curva C-V medida para um capacitor MOS de *poly*-Si tipo-p/SiO₂/Si, substrato tipo-p, $N_A = 3,39 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ a 1MHz e a curva de C_{HF} por Ψ_s correspondente, construída com o auxílio da equação (2.18). A uma tensão aplicada de 0,40V, o valor de C_{HF} medido é de 9,2pF. Esse valor de C_{HF} , por sua vez, é usado para descobrir o valor correspondente do potencial de superfície na curva teórica.

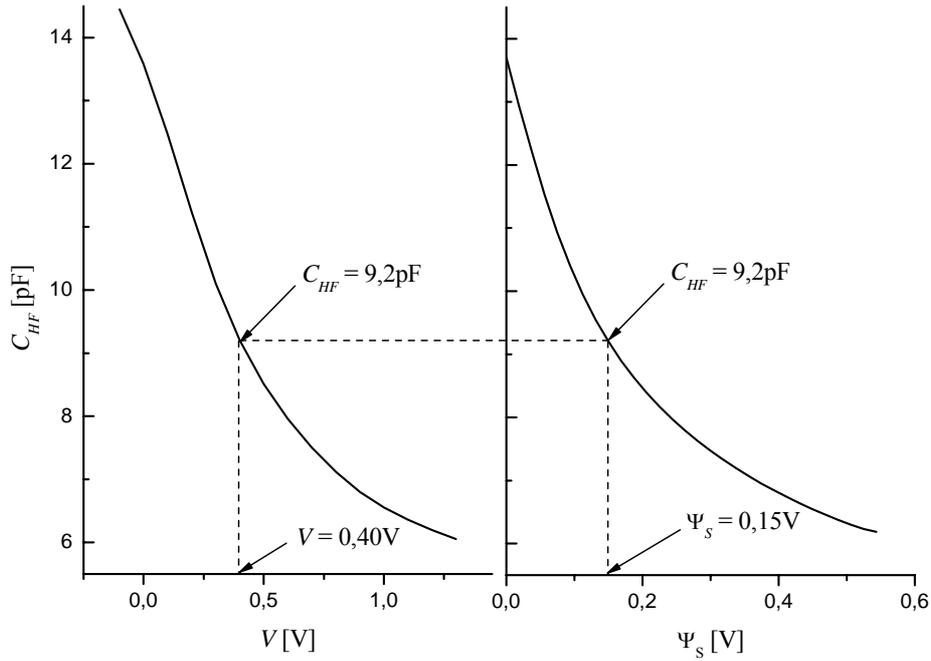


Figura 3.3. Curva C-V (à esquerda) comparada com a curva teórica de C_{HF} por Ψ_s para uma estrutura MOS *poly*-Si tipo-p/SiO₂/Si, com substrato tipo-p, com $N_A = 3,39 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ medida a 1MHz.

A figura 3.4 mostra como fica a curva de Ψ_s por V construída a partir do exemplo da figura 3.3, onde podemos distinguir os intervalos de depleção e inversão fraca para esse capacitor. A derivada $d\Psi_s/dV$ determinará D_{it} , e pode ser encontrada pela análise numérica da curva de Ψ_s por V . Assim, da equação (3.3), podemos determinar $C_{it}(\Psi_s)$,

$$C_{it}(\Psi_s) = C_{ox} \left[\left(\frac{d\Psi_s}{dV} \right)^{-1} - 1 \right] - C_D(\Psi_s) \quad (3.5)$$

e encontrar $D_{it}(\Psi_s)$ através da equação (3.1).

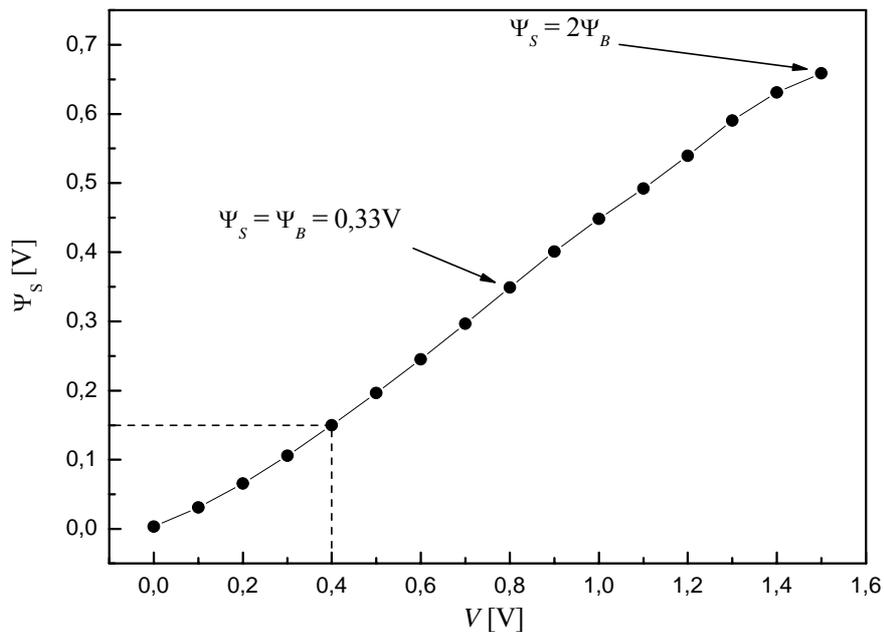


Figura 3.4. Curva de Ψ_s por V para o exemplo da figura 3.5. Os pontos que delimitam os regimes de depleção e inversão fraca estão indicados.

3.1.2 Metodologia experimental para medidas C-V de Alta Freqüência

A montagem do experimento está representada na figura 3.5. A amostra é fixada através de vácuo em uma base condutora, a qual está isolada de interferências eletromagnéticas por uma caixa metálica. A ponteira é posicionada sobre o contato metálico de um capacitor MOS na amostra por meio de um sistema *xyz* e com a ajuda e um microscópio óptico. A base e a ponteira estão ligadas a um medidor de precisão LCR HP4284A, que por sua vez é controlado por *software* via interface GPIB. A temperatura da amostra é medida através de um termopar em contato com a base metálica.

A tensão *dc* superposta ao sinal *ac* de baixa amplitude e alta freqüência são aplicadas através da amostra pelo medidor LCR. Esse medidor pode trabalhar com freqüências na faixa de 20Hz a 1MHz. Os parâmetros medidos como função da tensão

aplicada, e que são de interesse neste trabalho são a capacitância, C_m , medida em F, e a condutância, G_m , medida em S ($1 \text{ Siemens} = 1 \Omega^{-1}$).

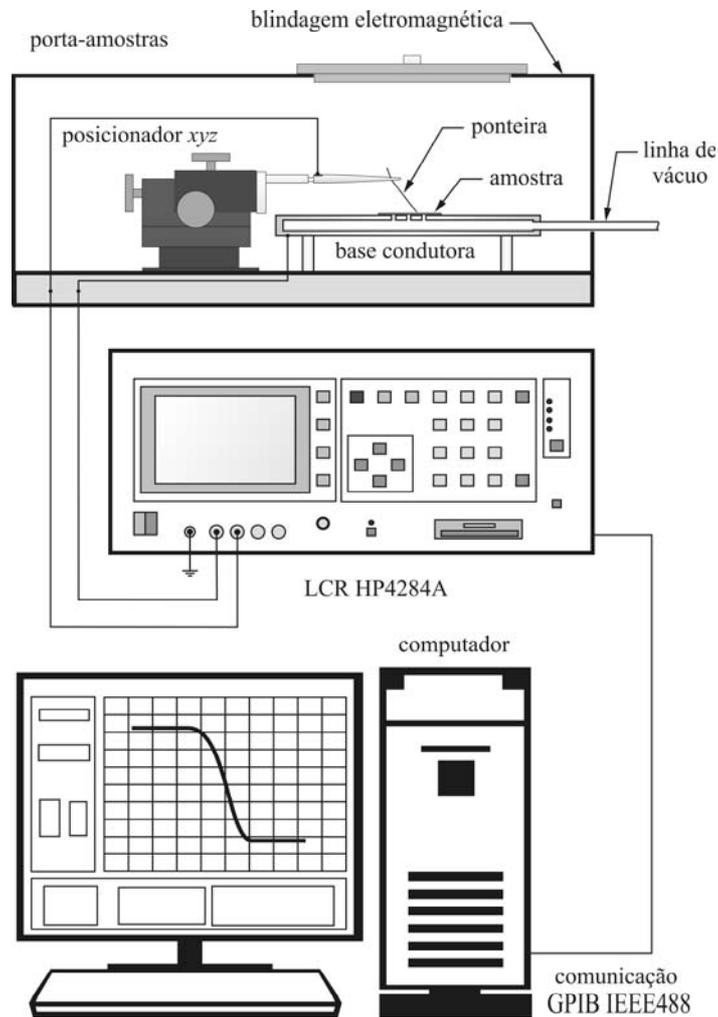


Figura 3.5. Esquema do sistema experimental para medidas C-V de alta frequência em sistemas MOS.

O valor da tensão *dc* aplicada na amostra, V , pode variar de -40 a 40V. A amplitude do sinal *ac*, V_{ac} , pode variar de 5mV a 1V. No entanto, existe uma faixa de amplitude em que C_m e G_m são independentes de V_{ac} . O gráfico da figura 3.6 mostra a dependência de C_m e G_m com o valor de V_{ac} , indicando uma variação menor que 8% nessa região de amplitude. Além disso, V_{ac} não deve ser maior que o passo de variação de V . Levando em conta esses fatores, o valor da amplitude do sinal *ac* utilizado em todas as medidas foi de 20mV, o que permitiu uma boa resolução das curvas medidas.

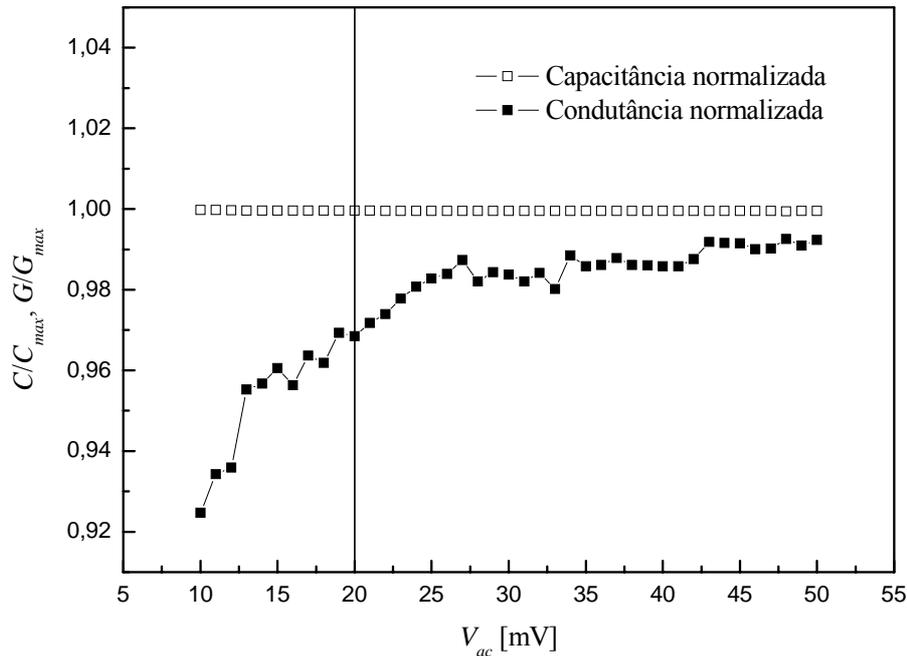


Figura 3.6. Valores da capacitância e da condutância medidos em função da amplitude do sinal ac . O valor de amplitude utilizado em todas as medidas foi de 20mV. Medida para capacitor MOS de *poly-Si* tipo-p/ SiO_2/Si , tipo-p, $N_A = 3,39 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ na acumulação (-5V) e com frequência de 100kHz.

O *software* utilizado para as medidas foi o Agilent® VEE Pro 6.2. O mesmo permite a montagem de rotinas, através de interface gráfica, para controle e monitoramento do processo, aquisição e análise dos dados. Também possui a linguagem MATLAB® incorporada e oferece grande compatibilidade com os equipamentos e interfaces de comunicação envolvidos nas medidas.

Os parâmetros da medida (frequência e amplitude do sinal ac , área do capacitor MOS, temperatura da amostra, valores inicial e final de V , passo da medida, e o metal de porta) são informados na tela principal do programa (figura 3.7). O procedimento para as medidas de curvas C-V de alta frequência e extração dos parâmetros das estruturas MOS consiste em alguns passos que serão resumidos a seguir.

(1) Em primeiro lugar, as constantes e os valores necessários ao programa e aos cálculos são definidos. A concentração intrínseca de portadores no Si, n_i , é calculada através da equação

$$\frac{n_i^2(T)}{n_i^2(T=300\text{K})} = \frac{K_1 T^{3/2} \exp[-E_g(T)/k_B T]}{K_1 \times (300\text{K})^{3/2} \times \exp[-E_g(T=300\text{K})/k_B \times (300\text{K})]} \quad (3.6)$$

onde $E_g(T) = E_g(T=0\text{K}) - \gamma T^2 / (T + \nu)$ é a energia da banda proibida do Si, à temperatura T , em eV ($\gamma = 4,73 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ e $\nu = 636\text{K}$ são constantes tabeladas^[11]), K_1 é uma constante independente da temperatura, e $E_g(T=300\text{K}) = 1,125\text{eV}$.

(2) Os valores de V máximo e mínimo para a medida são aplicados ao capacitor, em seqüência, e são medidos os valores de capacitância, C_m , correspondentes. Esses valores são comparados para determinar se o capacitor é construído com silício tipo-n ou tipo-p. O programa, então, comanda a variação de V da inversão para a acumulação, usando o passo de tensão fornecido. A capacitância obtida no medidor LCR é plotada contra a capacitância medida, C_m . O valor máximo de C_m (medido na acumulação) é tomado como a capacitância do óxido, C_{ox} , em F, e dividido pela área do capacitor. Através desses dados, a espessura do óxido, t_{ox} , em Å, é calculada através da equação (2.38):

$$t_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 A}{C_{ox}} \times 10^{-8} \quad (3.7)$$

onde ϵ_{ox} é a constante dielétrica do SiO_2 , ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo em F/cm, e A é a área do capacitor em cm^2 . Também é tomado o valor mínimo da capacitância, C_{min} (C'_{min} na figura 2.7), na inversão forte. Esse valor é usado para se obter a abertura máxima da camada de depleção, W_m , dada pela equação (2.29):

$$W_m = \left(\frac{\epsilon_{Si}}{\epsilon_{ox}} \right) \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 - t_{ox} C_{min}}{C_{min}}. \quad (3.8)$$

(3) Para o cálculo da concentração de portadores, N_A (considerando silício tipo-p), é necessário resolver numericamente a equação (2.27). Isso é necessário porque N_A é argumento de uma função logarítmica e outra linear, na mesma equação. Reescrevemos (2.27), igualando essas funções:

$$N_A = \frac{4\varepsilon_{Si}\varepsilon_0k_B}{q^2W_m^2} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right). \quad (3.9)$$

O procedimento aqui é definir um valor numérico inicial para N_A , em cm^{-3} , maior que n_i , e iterar essa equação numericamente até que haja convergência no valor de N_A . Com o valor de N_A determinado, é calculada a concentração dos portadores majoritários através da equação (para Si tipo-p):

$$p_{0p} = \frac{N_A}{2} + \sqrt{n_i^2 + \left(\frac{N_A}{2}\right)^2} \quad (3.10)$$

e a concentração dos portadores minoritários pela relação

$$n_{0p} = \frac{n_i^2}{p_{0p}}. \quad (3.11)$$

A capacitância na banda plana, C_{FB} , é calculada através da equação (2.24), em F/cm^2 . A partir daí, o valor de tensão na banda plana, V_{FB} , é obtido diretamente da curva C-V experimental por interpolação gráfica. Com o valor da função trabalho no metal, ϕ_m , fornecida, e V_{FB} conhecida, é possível determinar o valor da concentração total de cargas, ou carga efetiva, Q_{eff} , em C/cm^2 , pela equação:

$$Q_{eff} = C_{FB} |\phi_{ms} - V_{FB}| \quad (3.12)$$

(4) O valor de Ψ_B é calculado através da equação (2.17). Assim, são estabelecidos quantitativamente os regimes de depleção ($0 < \Psi_S < \Psi_B$), inversão fraca ($\Psi_B \leq \Psi_S < 2\Psi_B$) e inversão forte, $\Psi_S \geq 2\Psi_B$. O comprimento de Debye, L_D , é obtido da equação (2.12).

(5) De posse dos valores limites do potencial de superfície, é traçada a curva teórica de C_D por Ψ_S usando-se as equações (2.18) e (2.19). A curva de Ψ_S por V (figura 3.4) é construída por interpolação gráfica das curvas C-V medida e C_D por Ψ_S calculada.

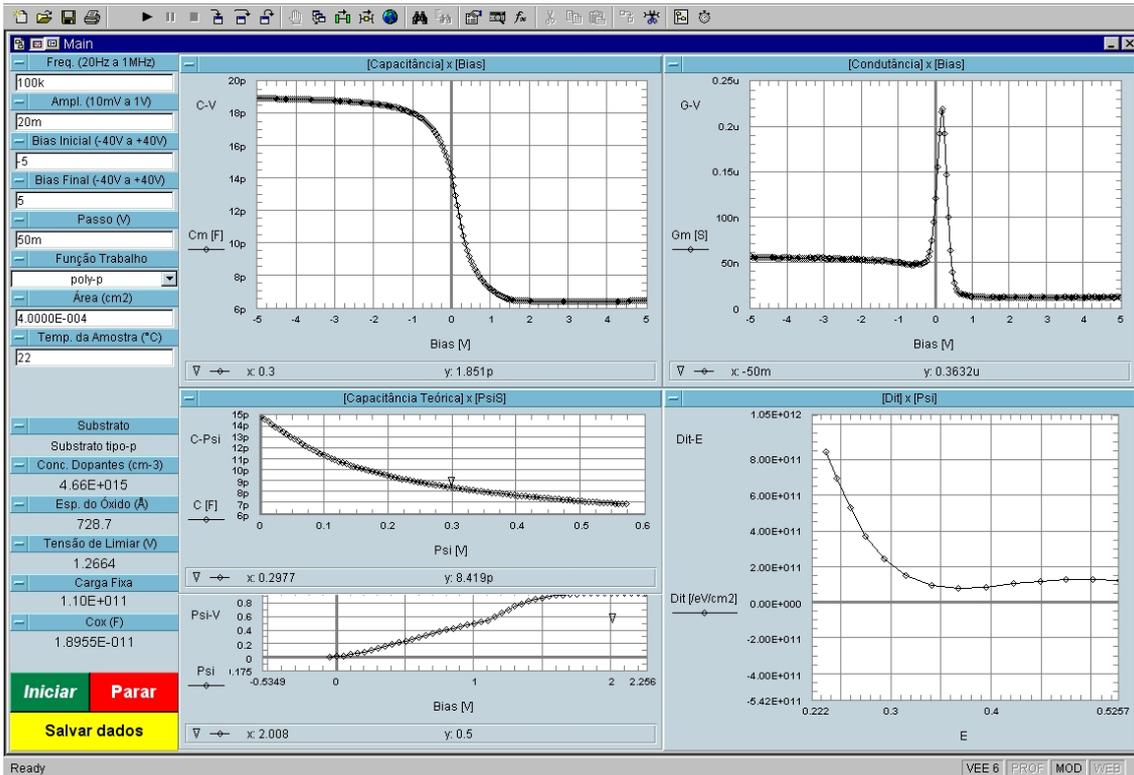


Figura 3.7. Tela principal do programa construído com o Agilent® VEE Pro 6.2, mostrando as curvas C-V, G-V, C_d por Ψ_s , Ψ_s por V e D_{it} por energia. Os parâmetros de entrada e os parâmetros obtidos da medida estão posicionados à esquerda.

(6) A derivação necessária à equação (3.5), como descrito na Seção 3.2.1, é realizada numericamente, e a mesma é resolvida para se obter C_{it} , em F/cm^2 , e a distribuição da densidade de estados da interface SiO_2/Si é calculada através de (3.1). É realizada ainda, uma transformação de escala para que a distribuição da densidade de estados da interface seja apresentada em função das bandas de energia do silício:

$$E - E_v = \frac{E_g}{2} + q\Psi_s - q\Psi_{Bp} \quad \text{para Si tipo-p} \quad (3.13)$$

$$E_c - E = \frac{E_g}{2} - q\Psi_s - q\Psi_{Bn} \quad \text{para Si tipo-n}$$

onde E é a energia da posição do estado da interface em relação às energias das bandas de condução e valência do Si.

Detalhes da estrutura do programa estão apresentados no Apêndice B.

3.1.3 Método C-V de Baixa Frequência

No método C-V de baixa frequência, a capacitância é medida como função da tensão dc aplicada superposta a um sinal ac de baixa amplitude, a uma frequência constante, como no método de alta frequência. A diferença está no fato de que a frequência do sinal ac aplicado, agora, é baixa o suficiente, de maneira que os estados da interface respondam imediatamente ao sinal de baixa amplitude. Como consequência, esses estados irão contribuir com uma capacitância C_{it} às medidas, além da variação da ocupação dos níveis com a tensão aplicada que causa a deformação na curva C-V medida.

Nesse regime de baixas frequências, C_{it} aparecerá em paralelo com C_D , o que significa que C_{it} pode ser obtida da capacitância medida em baixa frequência, uma vez que C_D e C_{ox} sejam conhecidos. A relação entre essas capacitâncias e a capacitância de baixa frequência medida em função de V , C_{LF} (LF do inglês, *low frequency*), pode ser escrita por:

$$\frac{1}{C_{LF}(V)} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D(\Psi_S) + C_{it}(\Psi_S)} \quad (3.14)$$

que resolvida para C_{it} fica:

$$C_{it}(\Psi_S) = \left[\frac{1}{C_{LF}(V)} - \frac{1}{C_{ox}} \right]^{-1} - C_D(\Psi_S). \quad (3.15)$$

A maneira de obtermos Ψ_S por V experimentalmente de uma curva C-V de baixa frequência foi desenvolvida e utilizada por Berglund^[12]. Na prática, mostrou-se mais conveniente, ao invés da aplicação de um sinal ac , o uso de uma rampa lenta de tensão^[13, 14]. Da integração da equação (3.3), obtemos:

$$\Psi_S = \Psi_{S0} + \int_{V_0}^V dV' \frac{C_{ox}}{C_{ox} + C_{it} + C_D} \quad (3.16)$$

onde V_0 é um valor inicial de tensão aplicada correspondente a Ψ_{S0} . Usando (3.14), temos

$$\begin{aligned}
\Psi_s &= \Psi_{s0} + \int_{V_0}^V dV' \left[1 - \frac{C_{it} + C_D}{C_{ox} + C_{it} + C_D} \right] \\
&= \Psi_{s0} + \int_{V_0}^V dV' \left[1 - \frac{C_{LF}(V')}{C_{ox}} \right].
\end{aligned} \tag{3.17}$$

O integrando em (3.17) é determinado pela curva C-V de baixa frequência medida. Como a relação entre V_0 e Ψ_{s0} não é conhecida, V_0 é escolhida de maneira a minimizar a incerteza em Ψ_{s0} . Por exemplo, V_0 deve ser escolhida na inversão forte, onde a curvatura da banda não varia significativamente. No entanto, uma escolha errada de V_0 pode levar a uma incerteza em Ψ_{s0} , o que resulta em valores errados de C_{it} .

Com a relação entre Ψ_s e V estabelecida, uma derivada da curva pode ser calculada e as equações (3.5) e (3.1) podem ser usadas para determinar a densidade de estados da interface, como no procedimento para a medida de alta frequência. Outro procedimento, conhecida a relação entre Ψ_s e V , é construir a curva teórica de C_{LF} por Ψ_s através da equação (2.18) e comparar com a curva C_{LF} por V para encontrar $C_{LF}(\Psi_s)$ e calcular $C_{it}(\Psi_s)$ da equação (3.15).

3.1.4 Método C-V combinado de Alta e Baixa Frequência

Os primeiros a combinar os métodos C-V de alta e baixa frequência foram Castagné e Vapaille^[15]. Esse método nos fornece $C_{it} = C_{it}(V)$ e elimina a necessidade do cálculo de $C_D(\Psi_s)$. Isolando C_D na equação (3.4), obtemos:

$$C_D = \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1}. \tag{3.18}$$

Substituindo (3.18) em (3.15),

$$C_{it}(V) = \left(\frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1}. \tag{3.19}$$

Dessa maneira, C_{it} é obtida diretamente das curvas C-V medidas, sem a incerteza introduzida pela escolha de V_{s0}

A equação (3.18), e conseqüentemente (3.19), não valem para tensões aplicadas próximas ou dentro do regime de inversão, onde os portadores minoritários não respondem ao sinal *ac* aplicado, como será discutido na Seção 3.3.

3.2 Método de Condutância ($G-\omega$) para extração da densidade de estados da interface dielétrico/Si

O método da condutância foi desenvolvido e utilizado pela primeira vez por Nicollian e Goetzberger^[16, 17]. Nesse método, os estados da interface são detectados através das perdas de energia resultantes das mudanças de ocupação dos níveis produzidas por variações na tensão aplicada. Um sinal *ac* de baixa amplitude aplicado através do capacitor MOS move alternadamente os extremos das bandas na superfície do Si para perto ou para longe do nível de Fermi. Os portadores majoritários, então, são capturados ou emitidos, mudando a ocupação dos níveis num intervalo pequeno de energia centrado em E_F . Essas capturas e emissões de portadores majoritários provocam uma perda de energia observada para todas as frequências, com exceção das frequências muito baixas – nas quais os estados da interface respondem imediatamente – e das frequências muito altas – nas quais os estados da interface não respondem.

Para facilitar o entendimento dessas perdas de energia, vamos considerar o silício tipo-n. Os elétrons são vistos como um conjunto estatístico, e a perda de energia surge das mudanças na energia média desse conjunto.

Na metade positiva do ciclo da tensão *ac* aplicada, a banda de condução do silício, na superfície, se move em direção a E_F . A energia média dos elétrons na superfície do silício aumenta. O processo de captura de elétrons pelos estados da interface apresenta um atraso em relação ao sinal *ac*, o que significa que existirão níveis não preenchidos na superfície, abaixo do nível de Fermi. Uma perda ocorrerá quando elétrons com energia média mais alta no silício forem capturados por estados da

interface com energia média mais baixa; a diferença de energia perdida é convertida em fônons, “aquecendo” a rede cristalina do silício.

Na metade negativa do ciclo da tensão ac , a banda de condução na superfície do silício se move para longe do nível de Fermi. Os elétrons que ocupam estados da interface acima do nível de Fermi estarão com energia maior que os elétrons no silício. À medida que os elétrons são emitidos pelos estados da interface para o silício, perdem energia novamente até que a energia dos elétrons armadilhados seja igual à energia dos elétrons livres. Os elétrons emitidos entram no regime de alta energia (a cauda de alta energia) da distribuição de Fermi, aumentando momentaneamente a energia média dos elétrons no silício. O conjunto estatístico de elétrons no silício, então, retorna à energia média original através dos fônons, novamente “aquecendo” a rede.

Assim, haverá perdas de energia em ambas as metades do ciclo de tensão ac que precisam ser compensadas pelo sinal aplicado. Essa perda de energia é medida através de uma condutância equivalente.

Evidências experimentais mostram que somente os processos de captura e emissão de portadores majoritários são importantes quando se mede no regime de depleção.

3.2.1 Admitância de estados da interface de um nível

A fim de descrever o método da condutância e interpretar as medidas nos regimes de depleção e inversão fraca, vamos considerar, primeiramente, que os estados da interface possuem níveis discretos.

O circuito equivalente que incorpora o efeito dos estados da interface está mostrado na figura 3.8. O ramo paralelo do circuito da figura 3.8(a) pode ser convertido em uma capacitância C_p em paralelo com uma condutância G_p equivalentes, ambas dependentes da frequência, como mostra a figura 3.8(b), onde

$$C_p = C_D + \frac{C_{it}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.20)$$

e

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_{it}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.21)$$

A admitância medida nos terminais, Y_m , é definida por

$$Y_m \equiv G_m + i\omega C_m \quad (3.22)$$

onde G_m e C_m são a condutância e a capacitância medidas.

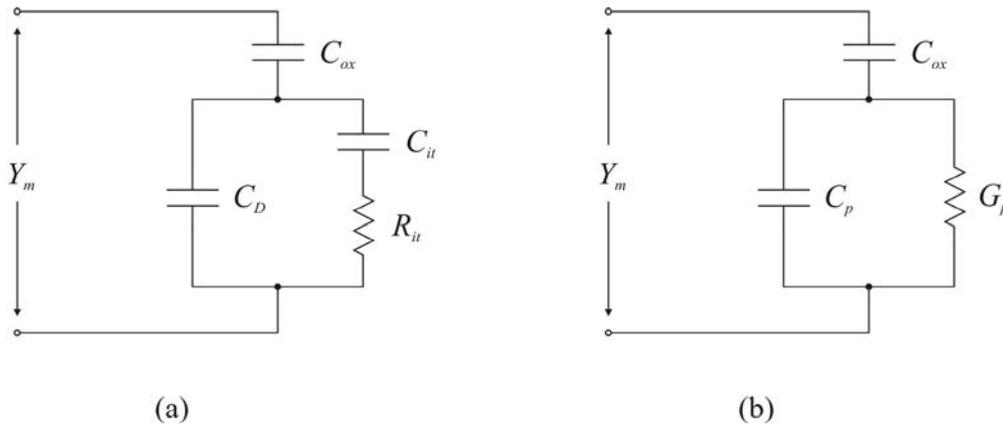


Figura 3.8. Circuito equivalente do sistema MOS incluindo o efeito dos estados da interface.

A admitância para o ramo do circuito da figura 3.8(a) que contém os parâmetros dos estados da interface, em Siemens, será dada por:

$$Y_{it} = i\omega \frac{q^2}{k_B T} \frac{D_s f_0 (1 - f_0)}{(1 + i\omega f_0 / c_n n_{s0})} \quad (3.23)$$

onde

$$D_s = \int_{E_V}^{E_C} D_{it} dE \quad (3.24)$$

é a densidade de estados na superfície do silício, em cm^{-2} ; c_n é a probabilidade de captura de elétrons¹, em cm^3/s ; n_{s0} é a densidade de elétrons na superfície do silício sob tensão aplicada, em cm^{-3} ; ω é a frequência do sinal *ac* aplicado em rad/s ; f_0 é a função

¹ Essa probabilidade de captura é a média sobre todos os estados na banda de condução próximos à superfície do silício.

de Fermi estabelecida pela tensão aplicada, $f_0 = [1 + \exp \beta(\Psi - \Psi_s)]^{-1}$. Na figura 3.8, C_{ox} e C_D são a capacitância do óxido e a capacitância da camada de depleção do silício dada pela equação (2.18), respectivamente. A capacitância dos estados da interface pode ser escrita como $C_{it} = q^2 D_s f_0 (1 - f_0) / k_B T$ e R_{it} é a resistência associada aos estados da interface; ambas dependem do potencial de superfície, Ψ_s . Na equação (3.23), $\tau = f_0 / c_n n_{s0}$ é o tempo de vida ou tempo de resposta dos estados, em segundos, e determina a relação desses com a frequência do sinal *ac* aplicado.

G_p / ω (equação (3.21)) depende somente do ramo do circuito que incorpora a capacitância dos estados da interface, C_{it} , e atinge um máximo em $\omega\tau = 1$, o que nos fornece diretamente o valor de τ . Nesse máximo, G_p / ω vale $C_{it} / 2$. Desse modo, a condutância paralela equivalente corrigida para C_{ox} fornece C_{it} e τ diretamente da condutância medida.

3.2.2 Admitância de um contínuo de estados da interface

Para uma aproximação mais realista, devemos levar em conta que os estados da interface estão tão próximos uns dos outros que não podem ser considerados separadamente. Dessa maneira, eles aparecerão como um contínuo de níveis através da banda proibida do silício. Então, a admitância dada por (3.23) tem que ser reescrita.

Para um contínuo de estados a uma dada temperatura, os processos de captura e emissão de portadores majoritários podem ocorrer para estados localizados próximos a E_F , como vimos na Seção 3.3.1. Isso resulta numa dispersão da constante de tempo. A admitância desse contínuo é obtida integrando-se a equação (3.23) por toda a banda proibida do silício:

$$Y_{it} = i\omega \left(\frac{q^2}{k_B T} \right) \int \frac{D_{it} f_0 (1 - f_0)}{(1 + i\omega f_0 / c_n n_{s0})} d\Psi. \quad (3.25)$$

O integrando da equação (3.25) apresenta um pico abrupto em torno de E_F/q , com largura da ordem de $k_B T/q$; nesse intervalo, a probabilidade de captura², c_n , não varia muito com Ψ no intervalo do pico. Com isso, podemos fazer $f_0(1-f_0) = (k_B T/q)(df_0/d\Psi)$ e transformar (3.25) em uma integral sobre f_0 no intervalo de 0 a 1 para obter:

$$Y_{it} = \frac{qD_{it}}{2\tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2) + iq \frac{D_{it}}{\tau_m} \arctan(\omega \tau_m) \quad (3.26)$$

onde $\tau_m = 1/c_n n_{s0}$. A parte real de (3.26) nos dá, para um contínuo de estados,

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qD_{it}}{2\omega\tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2). \quad (3.27)$$

No entanto, a equação (3.27) não reproduz nenhuma curva G_p/ω por ω obtida experimentalmente, para nenhum valor de tensão aplicada. Como será demonstrado na próxima seção, a equação (3.27) é apenas o primeiro passo na obtenção de uma expressão para G_p/ω que corresponda aos resultados experimentais na depleção, levando em conta flutuações estatísticas nas concentrações de estados da interface e dos dopantes.

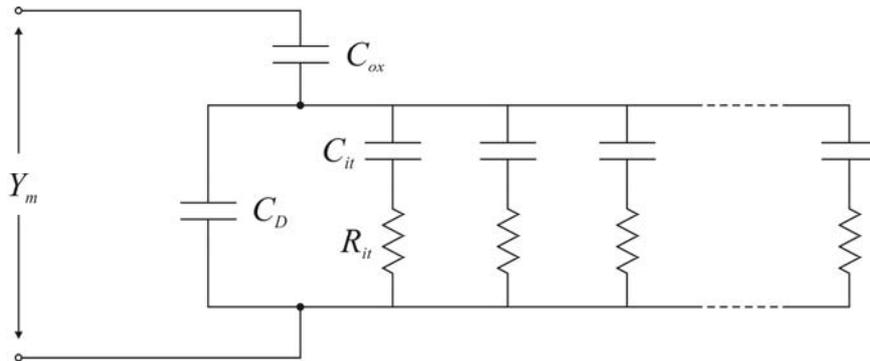


Figura 3.9. Circuito equivalente para o regime de depleção mostrando a dispersão na constante de tempo.

A figura 3.9 ilustra o circuito equivalente para o regime de depleção, representando a dispersão causada pelas flutuações no potencial de superfície. Cada

² Essa probabilidade de captura, agora, é a média sobre todos os estados de interface no intervalo da integral e todos os estados na banda de condução próximos à superfície do silício.

ramo formado por C_{it} e R_{it} em série representa uma constante de tempo do contínuo de estados da interface.

3.2.3 Admitância de um contínuo de estados da interface com flutuações estatísticas

O modelo descrito a seguir, para o alargamento na dispersão da constante de tempo observado experimentalmente na região de depleção, assume a ocorrência de flutuações estatísticas do potencial de superfície no plano da interface SiO₂/Si. A concentração de portadores majoritários na superfície se relaciona com o potencial de superfície Ψ_s por:

$$\begin{aligned} n_{s0} &= N_D \exp(u_s) = n_i \exp(u_s - u_B) && \text{para Si tipo-n} \\ p_{s0} &= N_A \exp(-u_s) = n_i \exp-(u_s - u_B) && \text{para Si tipo-p,} \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde n_i é a concentração de portadores do Si intrínseco (sem impurezas), em cm⁻³; $u_B \equiv \beta\Psi_B = \ln(N_D/n_i)$ para silício tipo-n e $u_B \equiv \beta\Psi_B = \ln(N_A/n_i)$ para tipo-p; $u_s \equiv \beta\Psi_s$ é o potencial de superfície; u_B é a diferença de potencial entre E_i e E_F na superfície do silício.

A relação entre a constante de tempo, τ_m , e o potencial de superfície, u_s é dada por:

$$\begin{aligned} \tau_m &= \frac{1}{c_n n_i} \exp-(u_s - u_B) && \text{para Si tipo-n} \\ \tau_m &= \frac{1}{c_p n_i} \exp(u_s - u_B) && \text{para Si tipo-p.} \end{aligned} \quad (3.29)$$

A equação (3.29) mostra que pequenas flutuações em u_s causarão grandes flutuações em τ_m e, conseqüentemente, uma maior dispersão na constante de tempo. Se assumirmos que todas as cargas na superfície estão distribuídas aleatoriamente no plano da interface, o campo elétrico na superfície do silício irá flutuar no plano da interface; flutuações no campo elétrico causam flutuações no potencial de superfície. Para expressar isso quantitativamente, dividimos, conceitualmente, o plano da interface em um número de quadrados de áreas iguais. A área de cada quadrado é chamada área

característica, α , em cm^2 , e é a maior área na qual o potencial de superfície é uniforme. Agora, podemos tomar a equação (3.26) como sendo o resultado da integração da admitância para um único nível, (3.23), sobre todos os níveis localizados em uma área característica, ao invés de toda a área do capacitor. A admitância total, então, é obtida integrando-se a contribuição de cada área característica sobre todas as áreas características na área do capacitor. Isso precisa ser feito para cada valor de tensão aplicada e frequência para se obter uma família completa de curvas.

Vamos derivar uma expressão para a parte real da admitância dos estados da interface. Chamamos de $P(N)$ a probabilidade de existirem N cargas na interface SiO_2/Si em uma área característica. O número de áreas características que contêm entre N e $N + dN$ cargas será

$$d\nu = P(N)dN. \quad (3.30)$$

A G_p/ω total será a G_p/ω para um contínuo de estados, (3.27) (agora localizados numa área característica), vezes o número de áreas características contendo entre N e $N + dN$ cargas, (3.30), integrada sobre todas essas áreas. Para realizar essa integração, a equação (3.27) precisa ser expressa em termos de u_s através de (3.29) e $P(N)$ transformada para $P(u_s)$, a probabilidade de que o potencial de superfície numa dada área característica seja u_s . A primeira transformação é:

$$P(Q) = P(N)dN/dQ \quad (3.31)$$

onde Q é a densidade total de cargas na interface, incluindo cargas dos estados da interface, em C/cm^2 . A segunda transformação é:

$$P(u_s) = P(Q)dQ/du_s. \quad (3.32)$$

O número de áreas características cujo potencial de superfície está entre u_s e $u_s + du_s$ é $P(u_s)du_s$. Multiplicando esse número por (3.27) e integrando em u_s , a G_p/ω total será:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qD_{it}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega\tau_m} \ln(1 + \omega^2\tau_m^2) P(u_s) du_s. \quad (3.33)$$

Em (3.33) assumimos que tanto a densidade de estados da interface, quanto a probabilidade de captura, são uniformes ao longo da banda proibida do silício.

Substituímos (3.29) para tipo-p³ em (3.33) para obtermos a mesma como função de u_s

$$\begin{aligned} \frac{G_p}{\omega} = \frac{1}{2} qD_{it} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(u_B - u_s - u_0) \\ \cdot \ln\{1 + \exp[2(u_0 + u_s - u_B)]\} P(u_s) du_s \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde $u_0 = \ln(\omega/c_p n_i)$.

O próximo passo é obter $P(u_s)$ de $P(N)$. Assumiremos \bar{N} como o número médio do total de cargas em uma área característica. Quando \bar{N} é grande, $P(N)$ é dado pela aproximação gaussiana de uma distribuição de Poisson:

$$P(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp\left[-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}\right]. \quad (3.35)$$

A área característica, α , é a razão entre o número de cargas na superfície, \bar{N} , em α e a respectiva densidade média \bar{n} : $\alpha = \bar{N}/\bar{n}$. Daí, a relação entre N e Q necessária para a primeira transformação é

$$N = \alpha \frac{Q}{q}. \quad (3.36)$$

Combinando (3.31), (3.35) e (3.36), temos:

$$P(Q) = \sqrt{\frac{q}{2\pi\alpha\bar{Q}}} \left(\frac{\alpha}{q}\right) \exp\left[-\frac{\alpha(Q - \bar{Q})^2}{2q\bar{Q}}\right] \quad (3.37)$$

³ Essa parte será conduzida para silício tipo-p por motivo de simplificação dos cálculos.

onde \bar{Q} é a média de Q .

A transformação de $P(Q)$ em $P(u_s)$ consiste em transformar uma área no espaço das cargas Q em uma área no espaço u_s . Assumindo Q_T como sendo a densidade de carga total, em C/cm^2 , para um dado valor de tensão aplicada:

$$Q_T = -|Q_S| + Q_{it} + Q_{ox} \quad \text{para Si tipo-p} \quad (3.38)$$

onde Q_S é a densidade de carga espacial no silício dada por (2.16), Q_{it} é a densidade de cargas nos estados da interface e Q_{ox} a densidade de cargas no óxido, todas em C/cm^2 . A tensão total $V_G = V + \delta V_{ac}$ aplicada no metal divide-se entre o silício e o óxido, de maneira que

$$V_G(t) = V + \delta V_{ac} = \Psi_S(t) + \frac{Q_T}{C_{ox}} \quad (3.39)$$

onde V é a tensão *dc* aplicada e $\delta V_{ac} = b \exp(i\omega t)$ é a tensão *ac* aplicada com amplitude igual a b . Mantendo somente os termos *dc* em (3.39), podemos escrever, usando a equação (3.38),

$$Q = Q_{it} + Q_{ox} = C_{ox} (V_{ox} + u_s / \beta) + |Q_S| \quad (3.40)$$

com $Q_S = Q_S(u_s)$.

Para realizarmos a transformação entre Q e u_s , fazemos a restrição do problema ao caso em que as flutuações $Q - \bar{Q}$ são muito pequenas. Com isso, (3.40) pode ser diferenciada assumindo N_A e a espessura do óxido uniformes, para obter:

$$dQ = \frac{C_{ox}}{\beta} du_s + dQ_S \quad (3.41)$$

Usando a equação (2.18), eliminamos dQ_S em (3.41), de maneira que

$$dQ_S = \left(\frac{C_D}{\beta} \right) du_s = \left(\frac{\epsilon_S}{W \beta} \right) du_s \quad (3.42)$$

onde $W = W(u_s)$ é a largura da camada de depleção, em cm, e está dada pela equação (2.26). Obtemos \bar{Q} usando $u_s = \bar{u}_s$ em (3.40)⁴, o que permite considerar dQ em torno de \bar{Q} a cada valor de tensão aplicada, fazendo $W = W(\bar{u}_s)$. Com isso, reescrevemos (3.41) como:

$$dQ = \frac{1}{W(\bar{u}_s)} [W(\bar{u}_s)C_{ox} + \varepsilon_s] du_s. \quad (3.43)$$

Essa equação é a transformação que precisamos de um elemento de área no espaço Q para um elemento de área no espaço u_s . Substituindo dQ e du_s , em (3.43), pelas flutuações $Q - \bar{Q}$ e $u_s - \bar{u}_s$, respectivamente, obtemos:

$$Q - \bar{Q} = \frac{1}{W(\bar{u}_s)\beta} [W(\bar{u}_s)C_{ox} + \varepsilon_s] (u_s - \bar{u}_s). \quad (3.44)$$

Combinando (3.32), (3.37), (3.43) e (3.44), temos:

$$P(u_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_s^2}} \exp\left[-\frac{(u_s - \bar{u}_s)^2}{2\sigma_s^2}\right] \quad (3.45)$$

onde o desvio padrão, σ_s , é dado por

$$\sigma_s = \frac{W(\bar{u}_s)\beta}{[W(\bar{u}_s)C_{ox} + \varepsilon_s]} \sqrt{\frac{q\bar{Q}}{\alpha}}. \quad (3.46)$$

Outro fator responsável pelas flutuações no potencial de superfície que deve ser levado em conta é a distribuição aleatória de aceitadores ionizados na região de carga espacial (região de depleção). O procedimento é similar ao realizado para calcular as flutuações devido às cargas na interface, substituindo o conceito de área característica pela idéia de um cubo característico com lados de tamanho W ; também assumimos que Q e N_A estão uniformemente distribuídos. Assim, o desvio padrão devido a flutuações causadas pela distribuição dos aceitadores^[16], σ_B , será

⁴ Aqui, $\bar{u}_s = \beta\bar{\Psi}_s$ é o potencial de superfície médio correspondente ao valor de tensão dc aplicado e $u_s = \beta\Psi_s$ é o potencial de superfície tomado no intervalo $0 < u_s < u_B$ e centrado em \bar{u}_s .

$$\sigma_B = \frac{q\beta\sqrt{W(\bar{u}_s)\bar{N}_A}[1-\exp(-\bar{u}_s)]}{2[W(\bar{u}_s)C_{ox} + \varepsilon_s]} \quad (3.47)$$

onde \bar{N}_A é a concentração média de aceitadores e é calculada da medida C-V.

Assim, $P(u_s)$, que inclui as contribuições das cargas da superfície e dos aceitadores ionizados às flutuações do potencial de superfície, será dada por:

$$P(u_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)}} \exp\left[-\frac{(u_s - \bar{u}_s)^2}{2(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)}\right]. \quad (3.48)$$

Substituindo (3.48) em (3.34),

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{1}{2} qD_{it} \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(z+y)] \ln(1+e^{2y}) du_s \quad (3.49)$$

onde $y = \ln(\omega\tau_m) = u_0 + u_s - u_B$ e $z = (u_s - \bar{u}_s)/2(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)$. O valor de α é obtido experimentalmente^[16] através de uma análise gráfica da equação (3.49) e é da ordem de $(2W)^2$.

Nas publicações anteriores^[16, 17], foi aceita a idéia da necessidade da aplicação da teoria estatística somente na região de depleção, e não na região de inversão fraca. Isso pode ser verdade em amostras com baixa concentração de dopantes ($\sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) e baixa densidade de estados na interface (1×10^{10} a $1 \times 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$). Como as nossas amostras possuem concentrações de dopantes muito mais altas (até $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) e valores de D_{it} geralmente acima de $1 \times 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$, verificamos a necessidade de aplicar o método estatístico acima descrito tanto na depleção quanto na inversão fraca.

3.2.4 Metodologia experimental para medidas G- ω

Os parâmetros do capacitor MOS obtidos através da medida C-V descrita na Seção 3.1.2 serão utilizados para as medidas de condutância na determinação da densidade de estados da interface.

Antes de tudo, precisamos de uma expressão para obter G_p/ω em termos dos parâmetros medidos, como C_{ox} , G_m , C_m e da frequência ω . A expressão para G_p/ω , pelo circuito da figura 3.8, é dada por:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G_m (G_m^2 + \omega^2 C_m^2)}{\omega^2 C_{ox}^2 G_m^2 + [\omega^2 C_m (C_{ox} - C_m) - G_m^2]^2}. \quad (3.50)$$

C_{ox} é obtido da curva C-V, e G_m e C_m são medidos para cada valor de ω . Assim, para cada valor de tensão aplicada, V , teremos uma curva de G_p/ω por ω . Os valores de G_m e C_m são lidos diretamente do medidor LCR, e a montagem do experimento é o da figura 3.5.

As curvas de G_p/ω por $\omega\tau_m$ da figura 3.10 são obtidas das equações (3.21) para a curva (a), (3.27) para a curva (b) e (3.49) para a curva (c), usando-se um valor arbitrário de D_{it} e parâmetros obtidos por medida C-V do capacitor MOS de *poly-Si/SiO₂/Si*. O valor da tensão *dc* aplicada corresponde aproximadamente ao centro da região de depleção. Pela curva (a), para o modelo de níveis discretos, temos o máximo em $\omega\tau_m = 1$; na curva (b), para o modelo de um contínuo de estados, o máximo aparece em $\omega\tau_m = 1,98$; já para o modelo estatístico, curva (c), o máximo está em $\omega\tau_m = 2,5$. Esses picos apresentam essas posições em $\omega\tau_m$ para qualquer valor de tensão aplicada. A condição $\omega\tau_m = 2,5$ é utilizada para encontrar τ_m através da frequência no máximo das curvas de G_p/ω por ω medidas, para cada valor de V . Os valores de τ_m obtidos dessa maneira correspondem ao potencial de superfície médio, \bar{u}_s , para cada valor de V .

A densidade de estados da interface em função da tensão *dc* aplicada é encontrada por integração numérica da equação (3.49) com $\omega\tau_m = 2,5$. Essa integração é realizada para o máximo de cada curva de G_p/ω por ω e resolvida para D_{it} em cada valor de V . A condição $\omega\tau_m = 2,5$ é equivalente a fazer $u_0 = u_B - u_S + \ln(2,5)$ em (3.49). Com isso, (3.49) fica:

$$\left(\frac{G_p}{\omega}\right)_{max} = \frac{1}{2} q D_{it} \left[2\pi(\sigma_S^2 + \sigma_B^2) \right]^{-1/2} I_{max} \quad (3.51)$$

e

$$I_{max} = \int_{-2u_B}^{2u_B} \exp[-(z + y_m)] \ln[1 + \exp(2y_m)] du_S, \quad (3.52)$$

onde $y_m = u_S - \bar{u}_S + \ln(2,5)$ e $z = (u_S - \bar{u}_S)^2 / 2(\sigma_S^2 + \sigma_B^2)$.

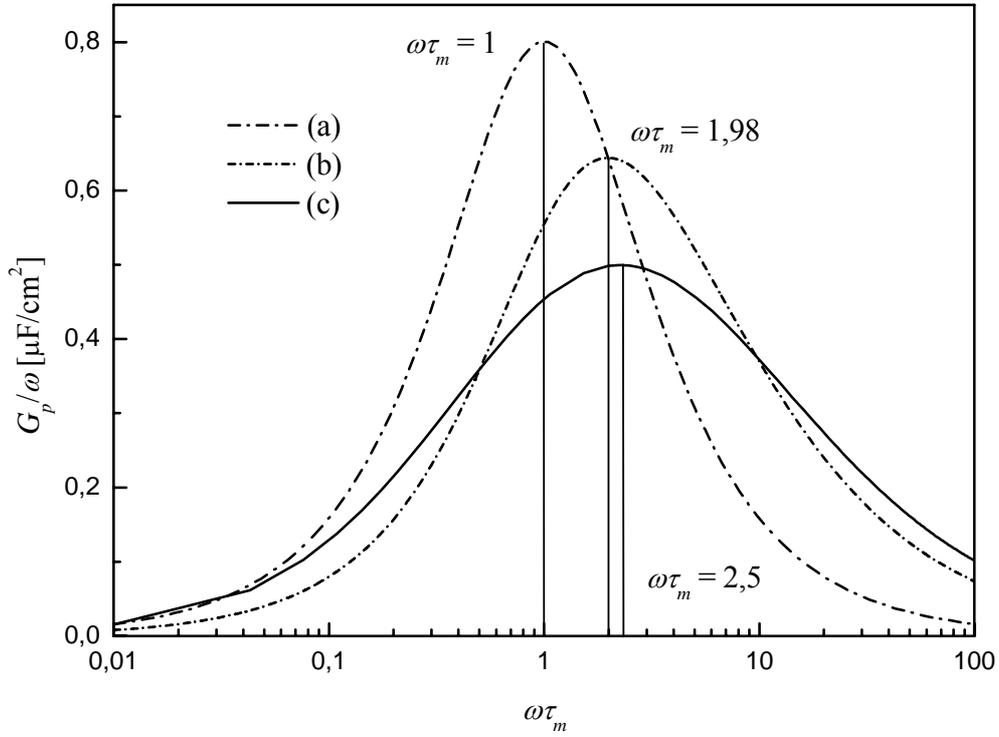


Figura 3.10. G_p/ω por $\omega\tau_m$ calculado. (a) Curva obtida pela equação (3.21), para níveis discretos. (b) Curva calculada da equação (3.27), para um contínuo de estados. (c) Curva obtida com a equação (3.49) para o modelo estatístico. Os parâmetros utilizados foram $\alpha = 1,17 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ e $N_A = 5,86 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Resolvendo (3.51) para D_{it} ,

$$D_{it} = 2 \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{max} \frac{\sqrt{2\pi(\sigma_S^2 + \sigma_B^2)}}{q I_{max}}. \quad (3.53)$$

Substituindo (3.52) em (3.53), podemos encontrar D_{it} como função da energia das bandas do silício.

Para o regime de inversão fraca, a curva de G_p/ω por ω é obtida da equação (3.21), e a condição para G_p/ω máximo é $\omega\tau_m = 1$, e

$$\left(\frac{G_p}{\omega}\right)_{max} = \frac{C_{it}}{2} = \frac{qD_{it}}{2}. \quad (3.54)$$

O funcionamento do programa para a medida G- ω , também construído através do *software* Agilent[®] VEE Pro 6.2, pode ser resumido em alguns passos.

(1) Os parâmetros necessários para a medida são: frequências e tensões inicial e final, bem como o passo, temperatura da amostra, Ψ_B , capacitância do óxido, amplitude do sinal ac , área do capacitor e nome do arquivo que contém a relação entre Ψ_S e V , obtido da medida C-V. Esses dados são fornecidos na tela principal do programa, mostrada na figura 3.11. $W(\bar{u}_S)$ correspondente ao valor de tensão dado é calculado através da equação (2.26), e os valores de σ_S e σ_B pelas equações (3.46) e (3.47).

(2) A frequência então é variada entre os limites e no passo escolhidos, e são medidas simultaneamente C_m e G_m . Esses valores são utilizados para obter G_p/ω para cada valor de frequência, através da equação (3.50), e as curvas de G_p/ω por ω são traçadas (figuras 3.10 e 3.11).

(3) Os valores máximos de cada curva G_p/ω por ω (obtidas para cada valor de tensão aplicada) são tomados, bem como o valor de ω correspondente ao máximo. $(G_p/\omega)_{max}$, em F/cm², é usado para calcular a densidade de estados da interface no regime de inversão fraca através da equação (3.54). A integral (3.52) é resolvida numericamente¹⁸ com os valores de \bar{u}_S , σ_S e σ_B calculados, para ser inserida na equação (3.53), juntamente com $(G_p/\omega)_{max}$, fornecendo D_{it} , em eV⁻¹cm⁻² na região de depleção.

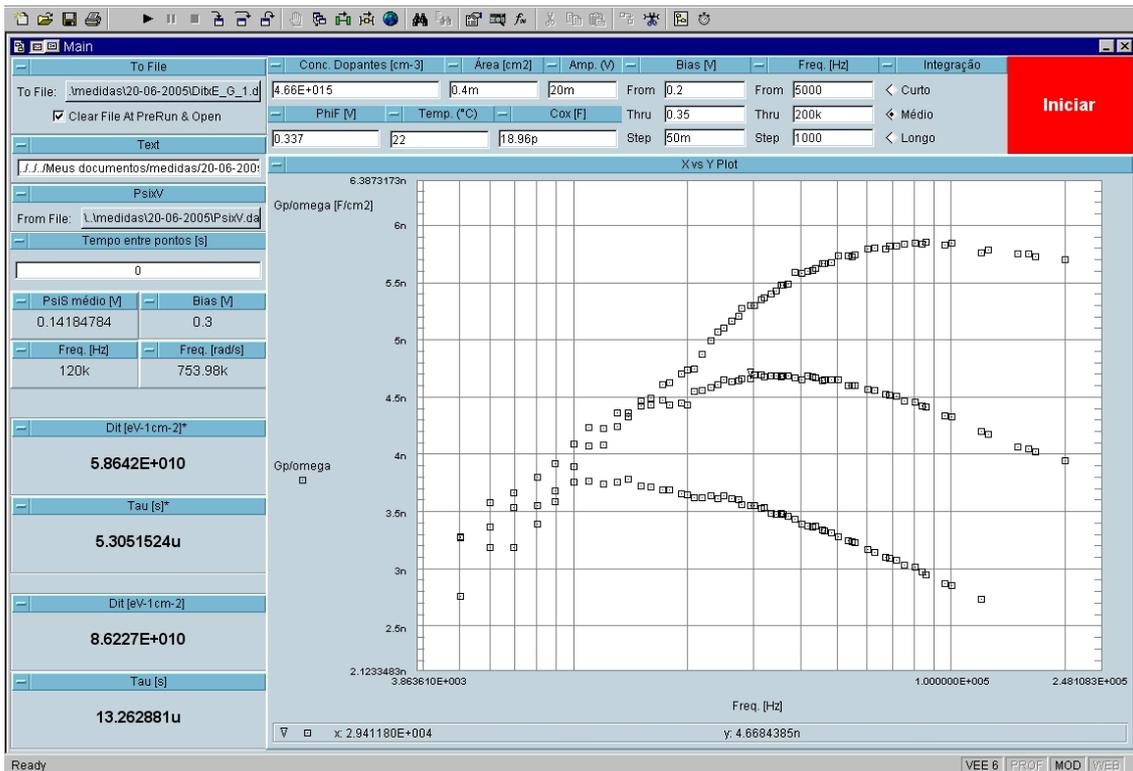


Figura 3.11. Tela principal do programa para medidas G_p/ω , com curvas de G_p/ω pela frequência, em Hz, para diferentes valores de tensão dc aplicada. À esquerda, são mostradas algumas informações, dentre as quais, as densidades de estados da interface e os valores de τ_m para os regimes de inversão fraca e depleção.

(4) Com o valor de ω determinado para cada $(G_p/\omega)_{max}$, é realizado o cálculo de τ_m , em segundos, através de $\tau_m = 1/\omega$ pra a região de inversão fraca e $\tau_m = 2,5/\omega$ para a depleção.

(5) Por fim, é realizada a transformação de escala através da equação (3.13).

Os detalhes da estrutura do programa estão no Apêndice C.

3.3 Exemplo de uso do Método de Condutância em estrutura *poly-Si/SiO₂/Si*

Os capacitores MOS são dispositivos construídos a partir de uma lâmina de silício, que funciona como o substrato. O óxido de silício crescido sobre esse substrato semiconductor dopado (tipo-p ou tipo-n) funciona como o dielétrico. Um dos terminais

do capacitor é o contato ôhmico nas costas da lâmina de Si e o outro – terminal superior – pode ser construído através da deposição de um metal (ouro ou alumínio, por exemplo) ou *poly*-Si.

3.3.1 Preparação das amostras

Com o objetivo de verificar a validade dos modelos e o método experimental G- ω para a medida da densidade de estados da interface em sistemas MOS, utilizamos capacitores MOS de *poly*-Si/SiO₂/Si, com *poly*-Si dopado e substrato de Si tipo-p com concentração de dopantes da ordem de $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. A área dos capacitores construídos é de $4 \times 10^{-4} \text{cm}^2$. O substrato utilizado foi de silício tipo-p/p⁺ com espessura da camada epitaxial de 11,4 a 12,6 μm e resistividade entre 0,8 e 1,2 Ωcm .

O processo tecnológico de preparação dos capacitores é descrito a seguir.

- (1) Limpeza do material de manipulação (copos e pinças).
- (2) Limpeza das lâminas (limpeza RCA^[19]).
- (3) Limpeza do forno para oxidação da zona desnuda⁵:
 - 4h em atmosfera de oxigênio super-seco, com 2% de TCA (H₃C₂-Cl₃, 1,1,1-tricloroetano) a 1200°C;
- (4) Oxidação da zona desnuda:
 - 3h em oxigênio super-seco e 2% de TCA a 1200°C;
- (5) Remoção do óxido com solução de ácido fluorídrico (HF:H₂O) a 22°C.
- (6) Formação do óxido de porta:
 - 45min em atmosfera de oxigênio super-seco a 1050°C;
- (7) Deposição de *poly*-Si:
 - Deposição a 675°C durante 40min.

⁵ Zona desnuda é a região da superfície do substrato livre de contaminantes e/ou defeitos, sobre a qual será construído o dispositivo.

(8) Oxidação para aderência de *photoresist*^[6]:

- Oxidação a 900°C com vapor de água deionizada durante 10min.

(9) Litografia de *poly-Si* para definição da área dos capacitores.

(10) Implantação iônica de boro na parte superior, com gás BF₃, energia de 200keV e dose de $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$.

(11) Implantação iônica na parte inferior, com argônio, energia de 200keV e dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, para dopagem do *poly-Si* e *gettering*.

(12) Limpeza RCA das lâminas.

(13) Recozimento a 900°C em atmosfera de argônio durante 1h e 30min.

A figura 3.12 ilustra as etapas do processo de manipulação da lâmina de silício virgem e a construção do capacitor. A estrutura *poly-Si/SiO₂/Si* finalizada possui espessuras em torno de 4500Å para a camada de *poly-Si* e 800Å para o SiO₂.

⁶ O *photoresist* é o nome em inglês para uma substância química sensível à luz, utilizada largamente em processos de fotolitografia e fotogração para formar um certo padrão sobre superfícies.

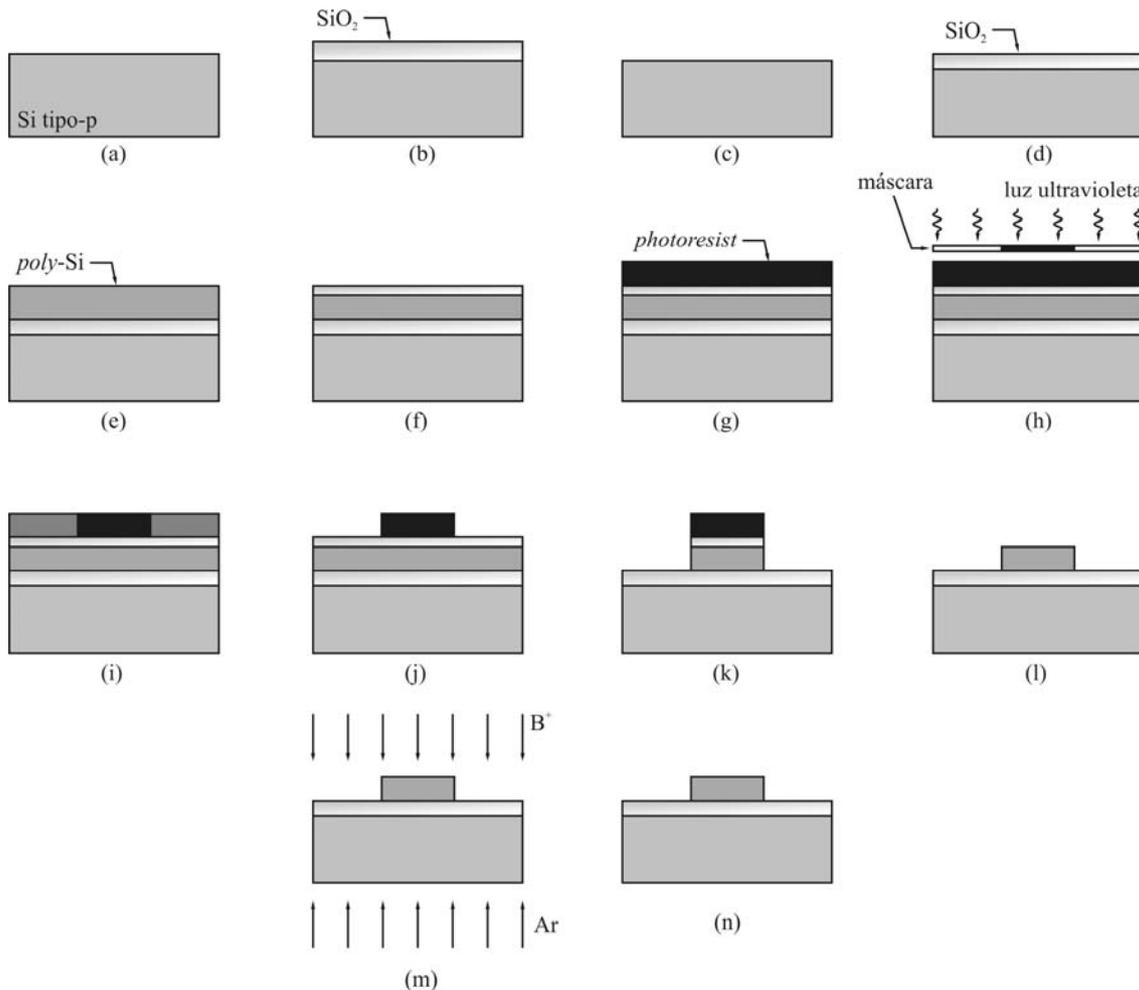


Figura 3.12. Esquema do processo de fabricação do capacitor MOS. (a) Lâmina virgem de silício tipo-p após limpeza RCA. (b) Oxidação para zona desnuda. (c) Remoção do óxido. (d) Crescimento do óxido fino. (e) Deposição da camada de *poly-Si*. (f) Oxidação para aderência do *photoresist*. (g) Aplicação do *photoresist*. (h) Exposição à luz ultravioleta com máscara. (i) Lâmina pronta para revelação. (j) Revelação do *photoresist*. (k) Remoção das janelas de *poly-Si* por ataque químico. (l) Remoção do *photoresist* e do SiO_2 . (m) Implantações de boro e argônio para dopagem do *poly-Si* e *gettering*. (n) Limpeza RCA e recozimento.

3.3.2 Medidas C-V e G- ω das amostras de *poly-Si/SiO₂/Si* e discussão

As curvas C-V mostradas na figura 3.13 foram obtidas através do método descrito nas Seções 3.1.1 e 3.1.2 para um capacitor MOS *poly-Si/SiO₂/Si*. Da curva, foi identificado o valor da capacitância do óxido para dois capacitores em regiões diferentes da amostra. A tabela 3.1 relaciona os dados obtidos pelo programa desenvolvido para medidas C-V para os dois capacitores, através das curvas medidas. Os valores de espessura do óxido são obtidos diretamente dos valores de C_{ox} medidos, e se

aproximam bastante da espessura nominal do óxido (800Å). As diferenças nos valores calculados são justificadas pela não-uniformidade da lâmina quanto à espessura do óxido e concentração de dopantes.

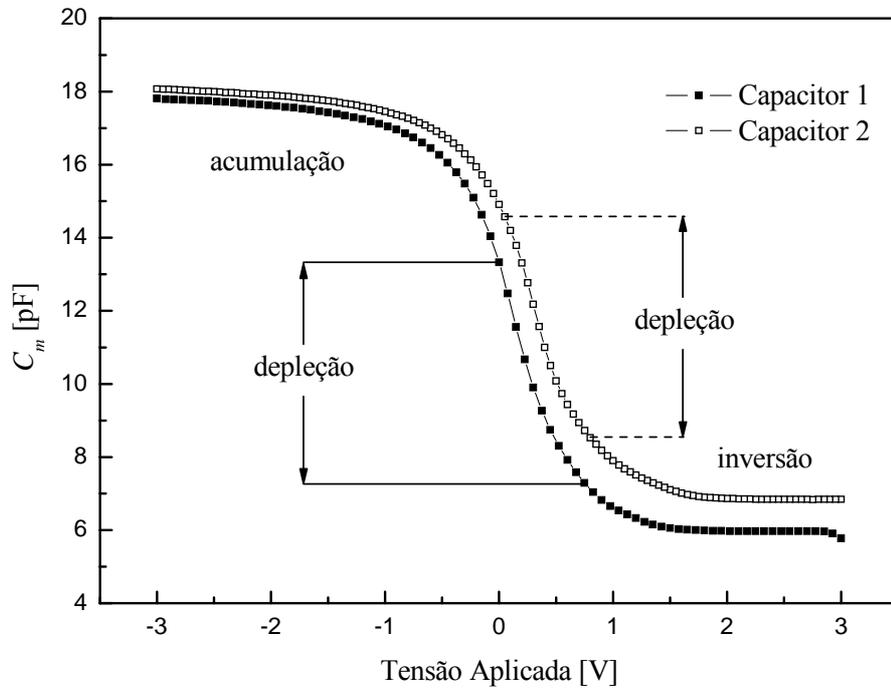


Figura 3.13. Curvas C-V da estrutura MOS *poly-Si/SiO₂/Si* de dois capacitores em diferentes regiões da lâmina.

Tabela 3.1. Dados calculados a partir das curvas C-V medidas.

Capacitor	C_{ox} [pF]	t_{ox} [Å]	N_A [cm ⁻³]	V_T [V]	Q_{eff} [C/cm ²]	Ψ_B [V]
1	17,8	775	$3,6 \times 10^{15}$	1,24	$9,4 \times 10^{10}$	0,33
2	18,1	760	$6,1 \times 10^{15}$	1,52	$7,4 \times 10^{10}$	0,34

A partir das curvas C-V e dados obtidos, são calculadas as curvas de C_D por Ψ_S – usando a equação (2.18) – e, por interpolação com a curva C-V, a curva de Ψ_S

por V , mostradas na figura 3.14 para os dois capacitores. A curva de Ψ_s por V estabelece a relação entre a tensão aplicada e a posição correspondente na banda proibida na superfície do silício para cada capacitor. A partir dessa curva, podemos identificar quantitativamente cada região da curva C-V indicada na figura 3.13 e definir os intervalos a serem utilizados nas medidas $G-\omega$.

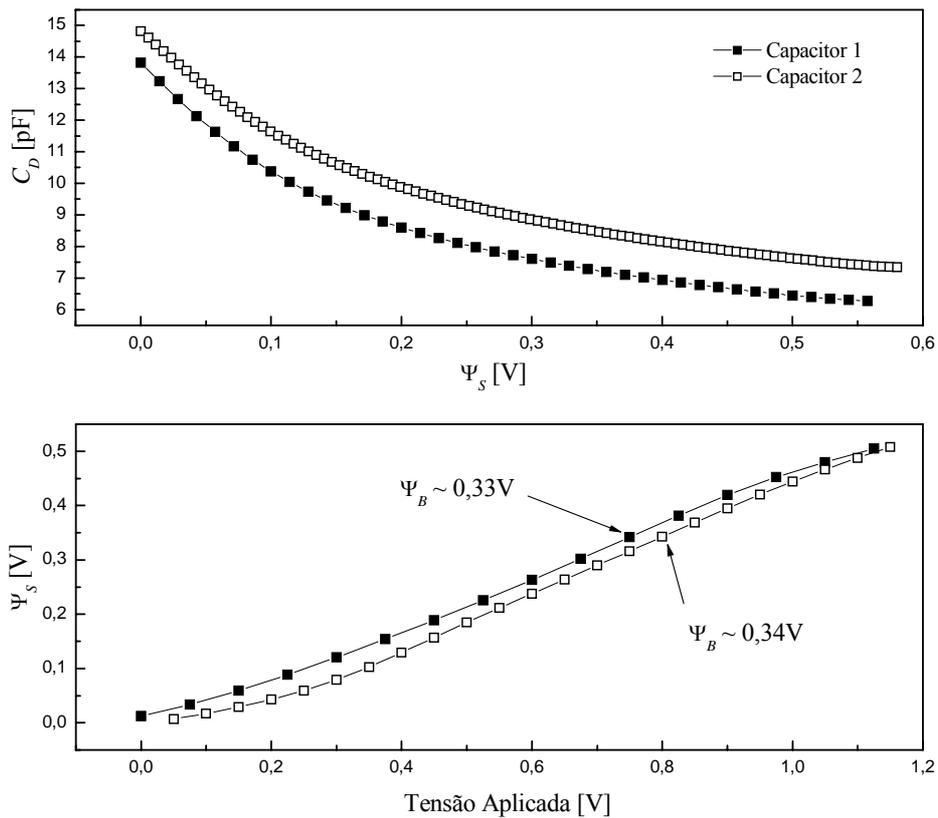


Figura 3.14. Curvas C_d por Ψ_s e Ψ_s por V obtidas para os dois capacitores da estrutura MOS *poly*-Si/SiO₂/Si.

A distribuição da densidade de estados da interface obtida pela derivação das curvas de Ψ_s por V – equação (3.5) – é mostrada na figura 3.15. Podemos observar que uma pequena diferença na curva Ψ_s por V resulta em uma variação mais expressiva na distribuição de estados da interface. Além disso, podemos afirmar que a densidade de estados da interface se distribui de maneira distinta em diferentes regiões da lâmina, ou seja, não é uniforme ao longo da amostra.

Para as medidas $G-\omega$ dos capacitores MOS, são usados os dados obtidos da curva C-V, bem como a curva de Ψ_s por V como descrito na Seção 3.2.4. As medidas de G_p/ω por ω são realizadas para cada valor de tensão aplicada, correspondendo a uma determinada posição na banda proibida. O gráfico da figura 3.16 mostra um conjunto de curvas, com tensão aplicada correspondendo a posições no intervalo da depleção, de 0,5 a 0,45V, para o capacitor 2. Podemos observar como o pico se desloca em relação a G_p/ω e ω conforme variamos o valor da tensão aplicada sobre a amostra. Essas curvas correspondem ao modelo estatístico usado para obter a curva (c) na figura 3.10 (equação (3.49)).

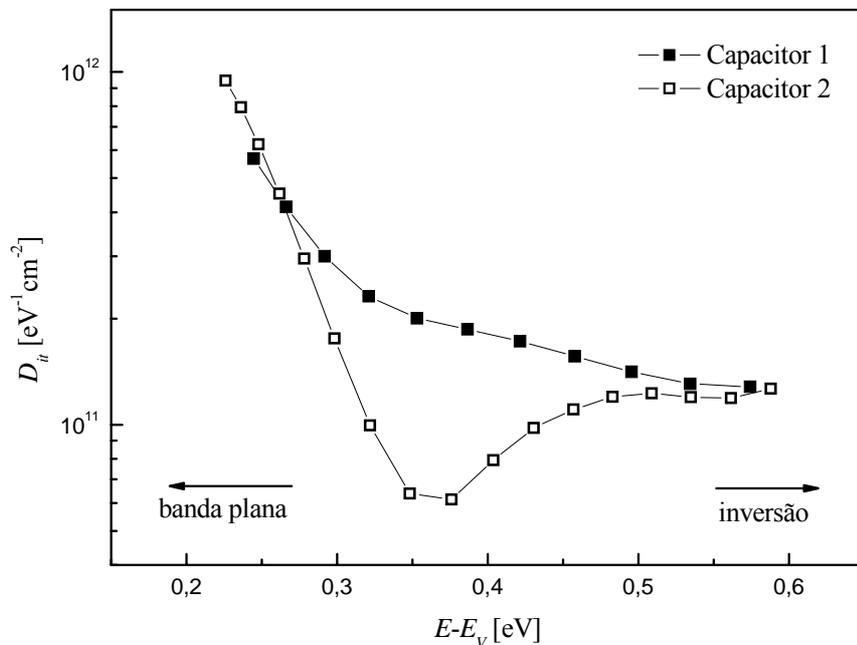


Figura 3.15. Distribuições das densidades de estados da interface da estrutura *poly*-Si/SiO₂/Si obtidas pelo método C-V de alta frequência (método de Terman) em duas regiões distintas da lâmina.

Cada pico nas curvas medidas da figura 3.16 fornece um valor de D_{it} de acordo com a equação (3.53). A distribuição da densidade de estados da interface SiO₂/Si obtida por esse método está mostrada na figura 3.17, para cada capacitor, e comparada com a distribuição obtida pelo método de Terman. Podemos observar uma diferença tanto na forma da distribuição quanto na quantidade de estados medida por cada método.

Quanto mais próximo da banda plana, maior a densidade de estados da interface e mais as curvas se aproximam. À medida que nos aproximamos, em energia, da inversão fraca, podemos notar que a densidade diminui, e o método de Terman se torna mais suscetível aos erros da medida. Portanto, o método da condutância ($G-\omega$) é sensível às perdas de energia providas pelas transições das cargas entre os estados da interface e as bandas de condução e valência, enquanto que o método de Terman se baseia na forma da curva C-V. Isso explica a diferença na densidade de estados medida pelos dois métodos. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura publicada^[12, 16, 20, 21] para capacitores MOS construídos com dielétricos de SiO₂.

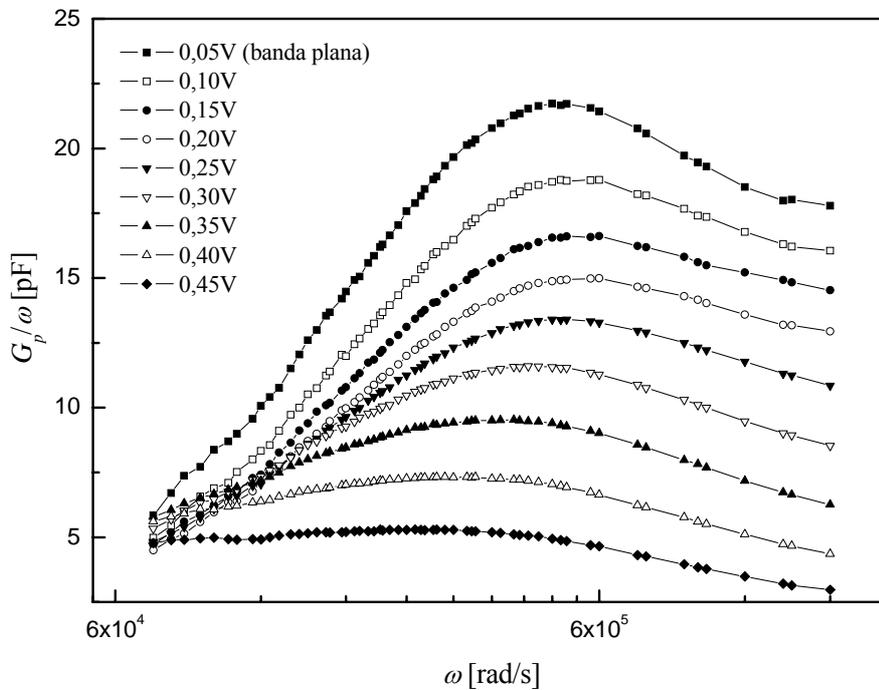


Figura 3.16. Curvas G_p/ω por ω medidas para o capacitor 2 da estrutura MOS *poly-Si/SiO₂/Si* na região de depleção com tensão aplicada variando de 0,05 a 0,45V.

Para ser aplicado em estruturas com dielétricos *high-k*, são necessárias poucas mudanças no programa de medida. Nas nossas amostras com *high-k*, as espessuras tiveram que ser determinadas previamente por outros métodos. Então, o programa para medidas C-V foi modificado de maneira a fornecer a constante dielétrica a partir da curva C-V medida e da espessura dada. Com a constante dielétrica determinada, os

demais cálculos realizados pelo programa foram possíveis, substituindo a constante dielétrica do SiO₂ pela constante do material *high-k*.

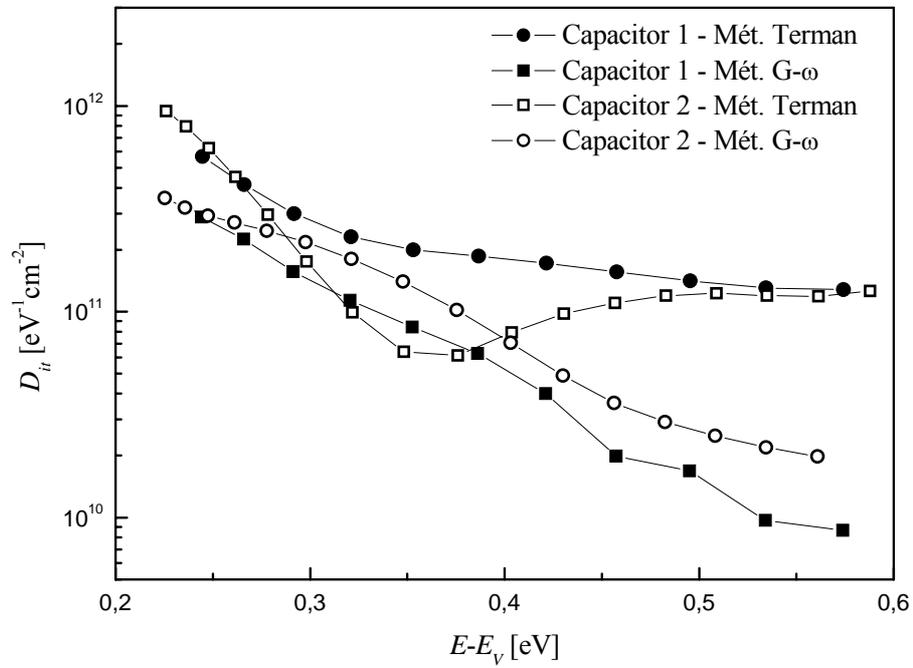


Figura 3.17. Comparação da distribuição da densidade de estados da interface para a estrutura MOS *poly-Si/SiO₂/Si* em dois capacitores para diferentes regiões da lâmina e entre os dois métodos experimentais estudados.

4. Estudo de estruturas metal/dielétrico *high-k*/Si

O objetivo dessa parte do trabalho é utilizar as técnicas descritas até agora e implantadas no laboratório em estruturas construídas com dielétricos de alta constante dielétrica (dielétricos *high-k*), a fim de estudar as propriedades elétricas das interfaces dielétrico/Si. Nas próximas sessões serão descritas as técnicas de preparação dessas estruturas, bem como a caracterização elétrica envolvendo os seguintes materiais: óxidos (HfO₂ e ZrO₂), aluminatos (HfAlO e ZrAlO) e silicato de háfnio (HfSiO).

4.1 Estruturas com dielétricos depositados por Jato de Vapor

4.1.1 Preparação das amostras

Filmes de ZrO₂, HfO₂, ZrAlO e HfAlO (30 e 45% de Al) foram depositados por JVD^[22, 23, 24] (*Jet Vapor Deposition*, ou Deposição por Jato de Vapor) em temperatura ambiente, com espessura nominal média de 500Å, sobre substratos de Si tipo-p com concentração de dopagem aproximada de $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. O método JVD utiliza jatos de gás supersônicos ($\sim 10^3 \text{cm/s}$) de metais para deposição sobre substratos. Permite deposição de múltiplas fontes – em seqüência ou simultaneamente – em altas taxas e a custos relativamente baixos. O esquema básico de funcionamento está representado na figura 4.1. A deposição dessas amostras foi realizada na Yale University, Estados Unidos.

As amostras sofreram implantação de íons de nitrogênio com energias de 7,5 e 10keV e doses de 2×10^{15} a $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. A figura 4.2 mostra o perfil dessa implantação calculado pelo *software* TRIM^[25] para a amostra com filme de HfO₂.

Os tratamentos térmicos foram feitos em forno de RTA (*Rapid Thermal Annealing*, ou Recozimento Térmico Rápido) com *forming-gas* (10% H₂ + 90% N₂) a temperaturas de 450°C a 500°C com tempos de 2 a 10 minutos. O ambiente de tratamento térmico tem a finalidade de passivar as ligações não feitas (*dangling bonds*) no silício, diminuindo o número de estados da interface. Os resultados não foram influenciados pelas variações nos regimes de tempo e temperatura de recozimento nos

intervalos mencionados. Para facilitar a leitura, vamos nomear as amostras de acordo com as doses de implantação de nitrogênio, listadas na tabela 4.1.

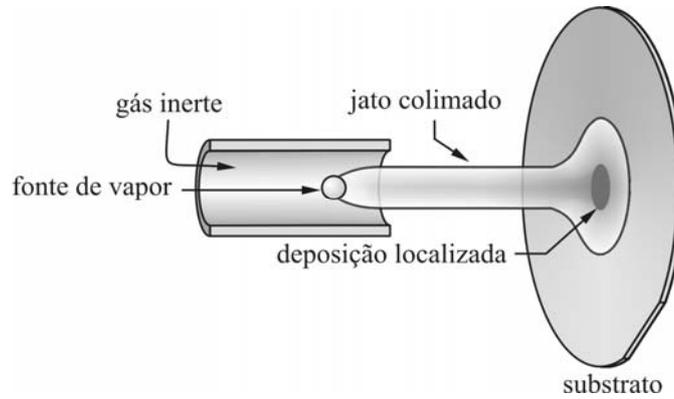


Figura 4.1. Esquema de funcionamento do sistema de JVD (*Jet Vapor Deposition*).

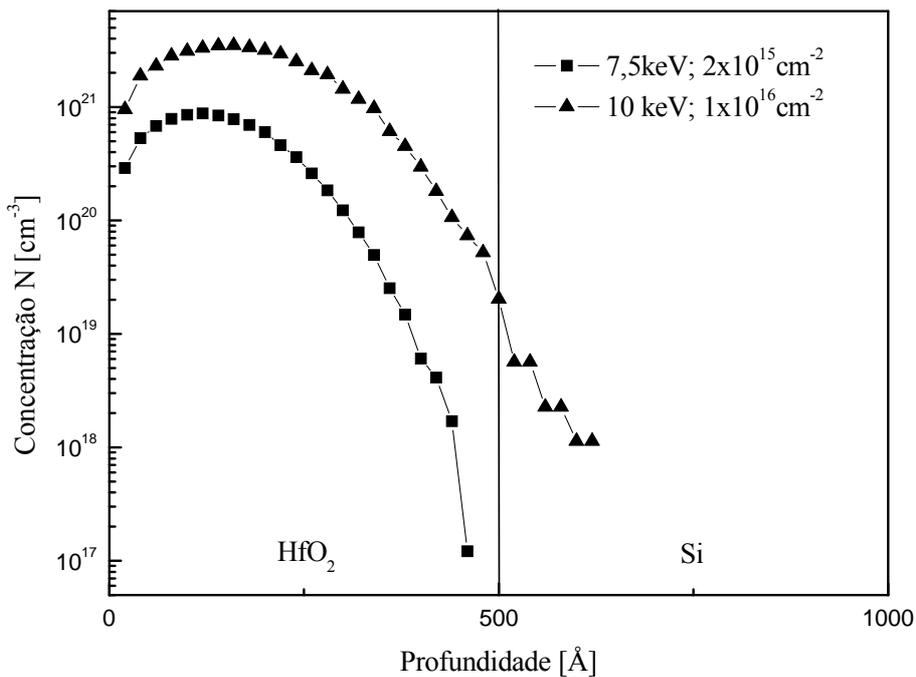


Figura 4.2. Perfil de implantação de íons de nitrogênio calculado pelo *software* TRIM para a amostra com filme de HfO_2 . Podemos observar que a concentração de N atinge a superfície do Si para energias mais altas.

Para a fabricação dos capacitores metal/dielétrico/Si foi evaporado alumínio numa câmara de vácuo, com o uso de máscaras mecânicas. A área dos capacitores é de

$3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$. Nas costas das lâminas foi aplicada uma liga eutética de InGa para reduzir a resistência em série.

Tabela 4.1. Código das amostras de acordo com as doses de nitrogênio implantadas.

Amostra	Doses de N [cm^{-2}]				
	sem implantação	2×10^{15}	1×10^{16}	2×10^{16}	3×10^{16}
HfO ₂	1-0	1A	1B	1C	1D
HfAlO	2-0	2A	2B	2C	2D
ZrO ₂	3-0	3A	3B	-	-
ZrAlO	4-0	4A	4B	-	-

As amostras foram caracterizadas quanto à composição através da técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, ou Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford)^[26].

A figura 4.3 mostra os espectros de RBS pra cada amostra, para os modos aleatório e canalizado. Os picos maiores são os picos característicos do Hf e do Zr, como indicado da figura. Podemos notar que as amostras com Hf apresentam uma quantidade de Zr como contaminante (isso pode ser melhor observado pela figura 4.3(b)); o contrário não acontece com as amostras de Zr. Nas amostras com inclusão de alumínio, o número de contagens para o Hf e o Zr diminui, o que evidencia a substituição destes pelo Al. Nas comparações entre os espectros randômicos e canalizados, observa-se que não há diferença entre esses dois modos, o que indica que as camadas depositadas são amorfas.

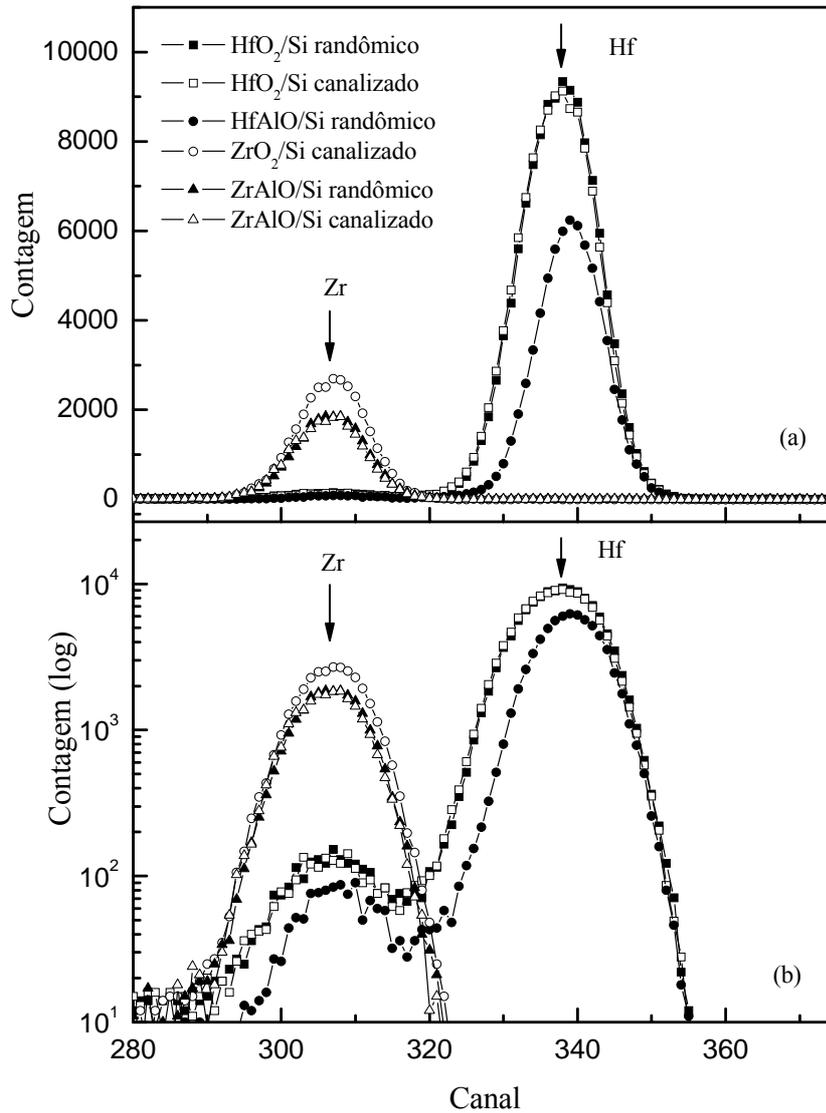


Figura 4.3. Espectros RBS das amostras HfO₂/Si, HfAlO/Si, ZrO₂/Si e ZrAlO/Si como depositadas, em escalas (a) linear e (b) logarítmica de contagens.

4.1.2 Caracterização elétrica

Todas as medidas C-V foram realizadas a 100kHz, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.1.2. Nas amostras sem implantação (1-0, 2-0, 3-0 e 4-0) não foi possível obter curvas C-V características por causa das concentrações de estados da interface e correntes de fuga altas.

- **Estruturas com Hf**

A figura 4.4 é uma medida da densidade de corrente J na camada de dielétrico em função da tensão aplicada, e está diretamente relacionada com a corrente de fuga da estrutura. Pelo gráfico, observamos uma forte redução da corrente de fuga para as amostras de HfAlO, principalmente com dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ de nitrogênio. A finalidade da inclusão do alumínio nesses óxidos de Hf e Zr é de impedir a cristalização durante o recozimento, diminuindo com isso a corrente de fuga pelos contornos de grãos na camada do dielétrico.

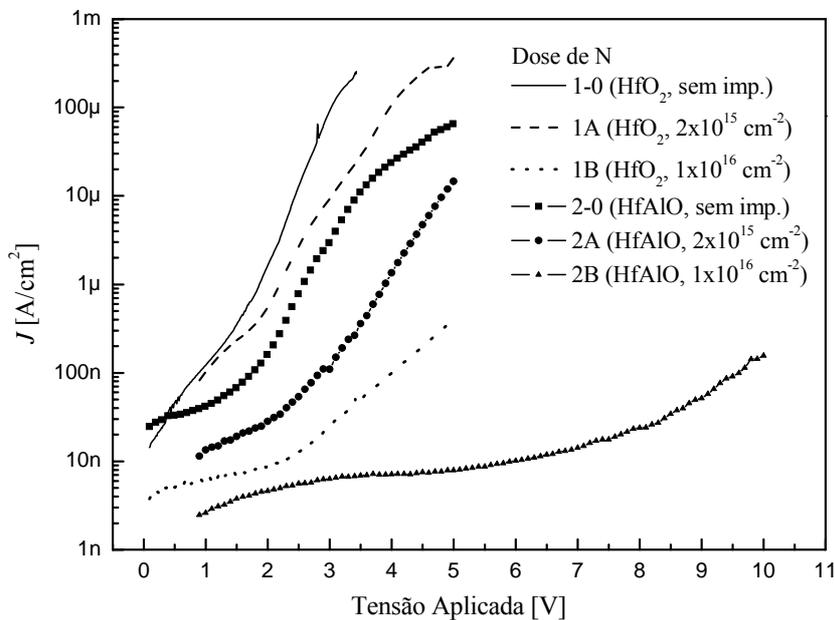


Figura 4.4. Curvas I-V das amostras com Hf.

A curva de densidade de corrente por dose de N, figura 4.5, evidencia que para doses de implantação acima de $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, a corrente de fuga não diminui mais. Além disso, para as amostras com HfAlO, os valores da corrente de fuga são menores do que as amostras com HfO₂ por mais de uma ordem de grandeza a partir da dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

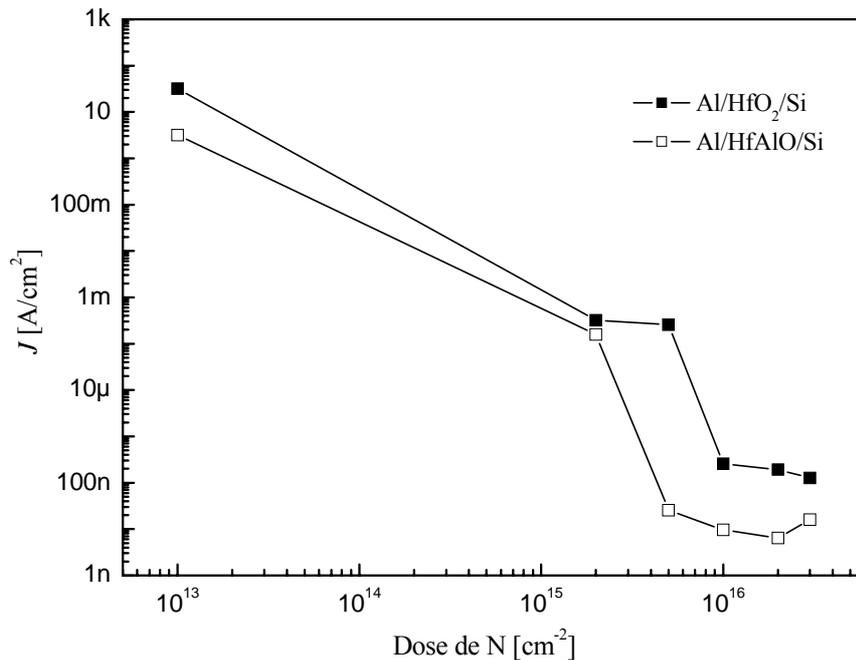


Figura 4.5. Curvas de densidade de corrente por dose de implantação de N para as amostras estruturas MOS Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si com tensão aplicada de 5V.

As curvas C-V para doses de N de 2×10^{15} a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ para as amostras de HfAlO estão mostradas na figura 4.6. A amostra 1A (HfO₂) implantada com $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de N está mostrada para comparação. Nas amostras com doses de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ podemos notar aumento da capacitância para tensões aplicadas maiores do que -1V. Isso indica um “comportamento de baixa frequência”, que pode ser explicado pelo fato de que esta dose baixa de N não é suficiente para impedir a difusão do Hf para dentro do Si. Assim, estão sendo criados níveis profundos, que diminuem drasticamente o tempo de vida dos portadores minoritários. Para doses mais altas de implantação, o nitrogênio, além de impedir a difusão do Hf até a interface, passa a fortalecer as ligações na camada do dielétrico diminuindo os valores da constante dielétrica. Podemos dizer que as melhores doses de N estão entre 2×10^{15} e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

As curvas de Ψ_s pela tensão aplicada para cada dose de N estão mostradas na figura 4.7. A figura 4.8 mostra as curvas das densidades de estados obtidas a partir das curvas da figura 4.7 pelo método de Terman.

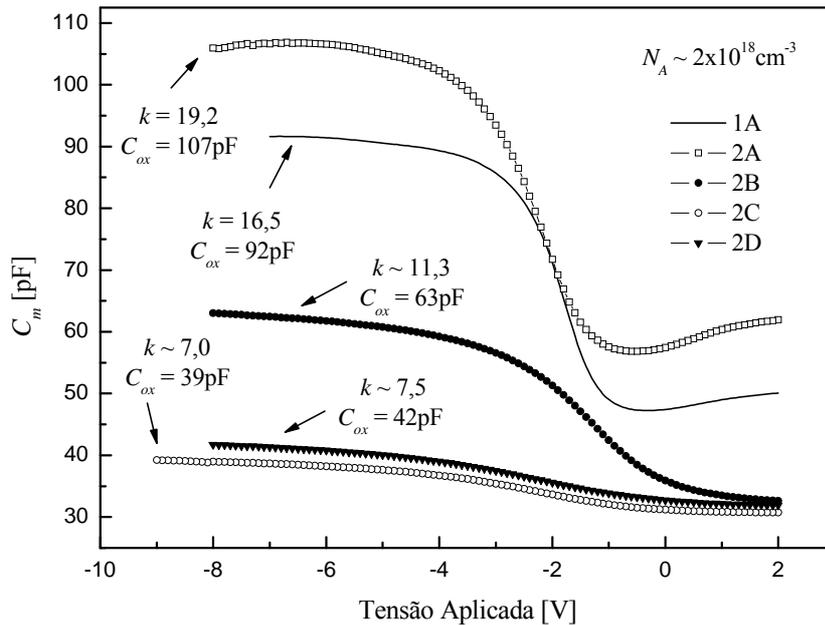


Figura 4.6. Curvas C-V para as estruturas Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si com implantações de N com doses de 2×10^{15} a $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Os valores medidos de k e C_{ox} estão indicados.

Uma questão a ser levantada aqui é a da validade do método de Terman para esses materiais de alta constante dielétrica. Esse método foi desenvolvido considerando-se o SiO₂ como dielétrico de porta, sabendo-se que no SiO₂ só existem cargas fixas positivas. No caso dos materiais alternativos de *high-k*, podem existir cargas fixas negativas. Isso se reflete na forma e posição da curva C-V e, conseqüentemente, nas medidas de densidades de estados pelo método de Terman. Por esse motivo, a partir desse ponto, vamos abandonar as medidas por esse método para os dielétricos alternativos.

Já o método da condutância não depende da natureza das cargas no óxido. É uma medida direta da condutância que aparece por causa das perdas de energia pela presença dos estados da interface (ver Seção 3.2). O gráfico da figura 4.9 mostra curvas de G_p/ω por ω de alguns valores aplicados de tensão no regime de depleção para a amostra 2C. As curvas da densidade de estados da interface medidas para as amostras com Hf pelo método da condutância estão apresentadas na figura 4.10.

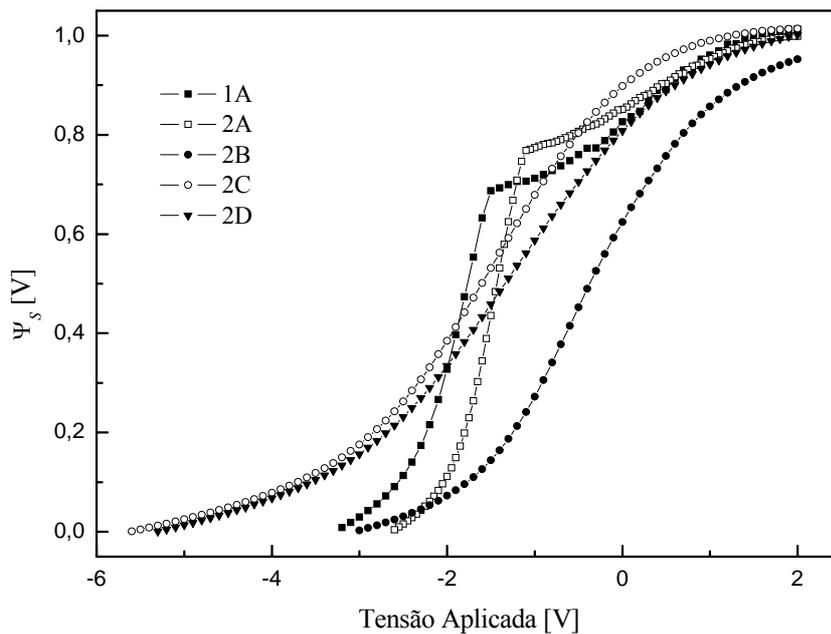


Figura 4.7. Curvas de Ψ_s pela tensão aplicada as estruturas Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si com implantações de N com doses de 2×10^{15} a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

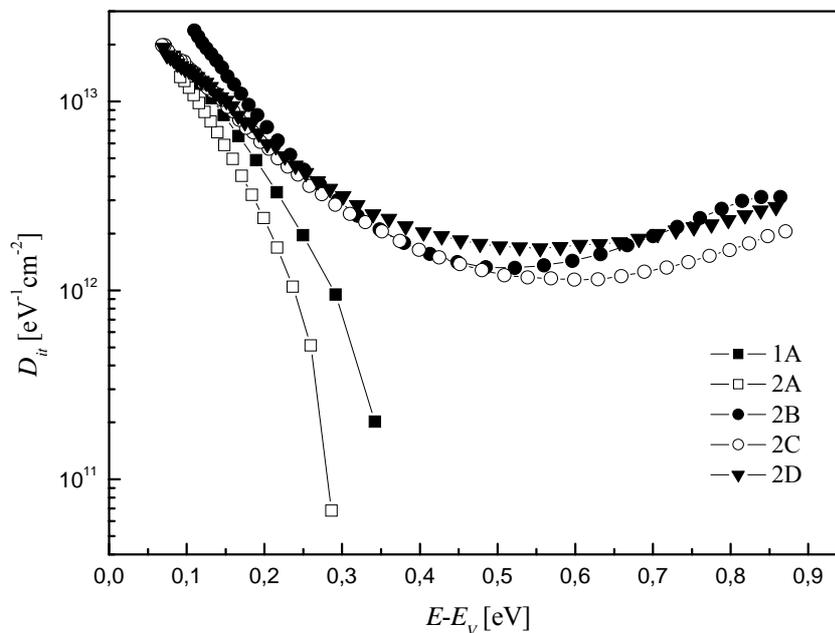


Figura 4.8. Distribuições das densidades de estados da interface para as estruturas Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si com implantações de N com doses de 2×10^{15} a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ pelo método de Terman.

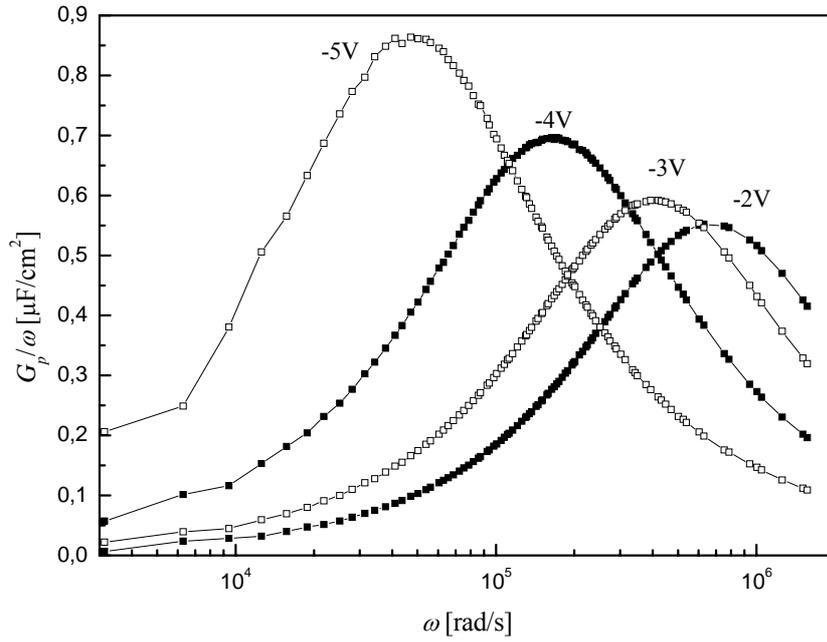


Figura 4.9. Curvas G_p/ω por ω em alguns valores de tensão aplicada para a estrutura Al/HfAlO/Si, com dose de $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ de N.

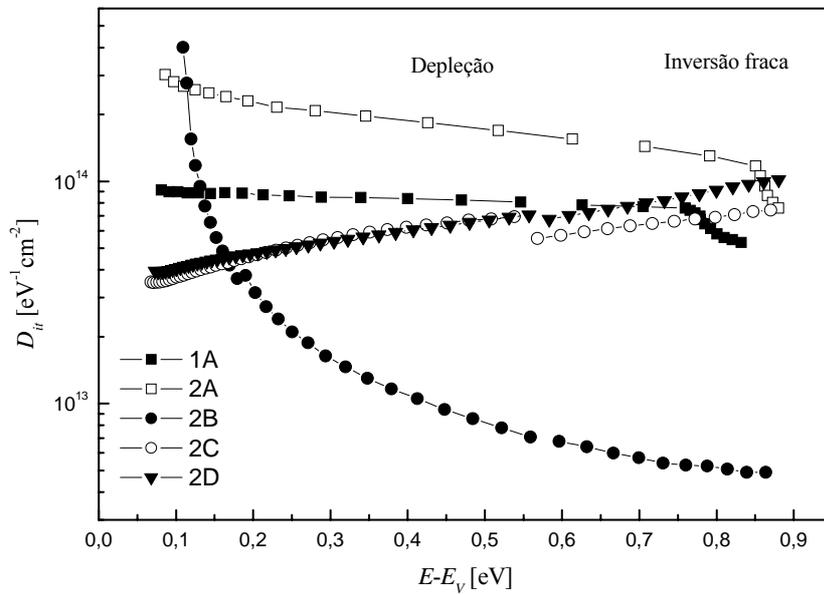


Figura 4.10. Curvas de densidade de estados da interface pra as estruturas Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si com implantações de N com doses de 2×10^{15} a $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

Pela figura 4.10, observa-se que amostra com HfAlO e dose de N de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (2B) foi a que apresentou menor densidade de estados na interface HfAlO/Si. Entre as implantações com dose de $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, a amostra com HfO₂ (1A) apresentou menor densidade de estados na interface.

Tem se observado na literatura que os valores da constante dielétrica nesses materiais alternativos têm dependência direta com a frequência do sinal *ac* aplicado^[27]. Isso ocorre devido à polarizabilidade nas ligações das moléculas^[28, 29]. Para investigar o comportamento dessa dependência nas amostras estudadas e verificar a influência da implantação de N, foram realizadas medidas da constante dielétrica em função da frequência do sinal *ac* aplicado. O gráfico da figura 4.11 reúne as curvas de *k* por ω para as estruturas Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si para as diferentes doses de implantação de N, medidas na acumulação. A curva para o SiO₂ foi adicionada para comparação.

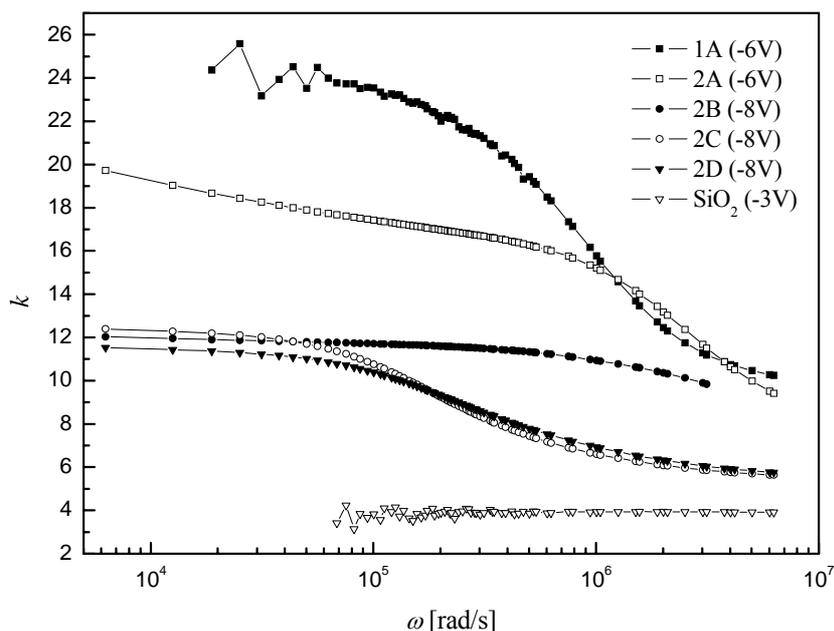


Figura 4.11. Constante dielétrica em função da frequência do sinal *ac* para as estruturas Al/HfO₂/Si e Al/HfAlO/Si medidas na acumulação para as diferentes doses de N. A curva da estrutura *poly*-Si/SiO₂/Si foi adicionada para comparação.

Pelo gráfico da figura 4.11, fica evidente que a amostra com HfAlO e dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (amostra 2B) possui a menor variação de *k* em relação às outras implantações. Entre as duas amostras com implantações de $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, a com HfAlO

(2A) apresenta menor variação da constante dielétrica. A inclusão do Al e doses maiores de N fortalecem as ligações do Hf na camada do dielétrico, diminuindo a constante dielétrica. Podemos ver que a amostra com HfAlO e dose de N de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (2B) mantém o valor da constante dielétrica (entre 11 e 12) num intervalo de frequência maior que duas ordens de grandeza..

- **Estruturas com Zr**

O gráfico da figura 4.12 mostra a densidade de corrente no dielétrico nas estruturas Al/ZrO₂/Si e Al/ZrAlO/Si em função da dose de nitrogênio implantada com tensão aplicada de 5V. Está claro que, com a inclusão de Al, a corrente de fuga associada a contornos de grãos diminui de 2 a 2,5 ordens de grandeza para as implantações mais altas. Também observamos que na estrutura Al/ZrO₂/Si, a corrente de fuga mais baixa se dá com a dose de $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, enquanto que para a estrutura Al/ZrAlO/Si, esta se dá com doses a partir de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. A partir dessa dose, não há redução significativa na corrente.

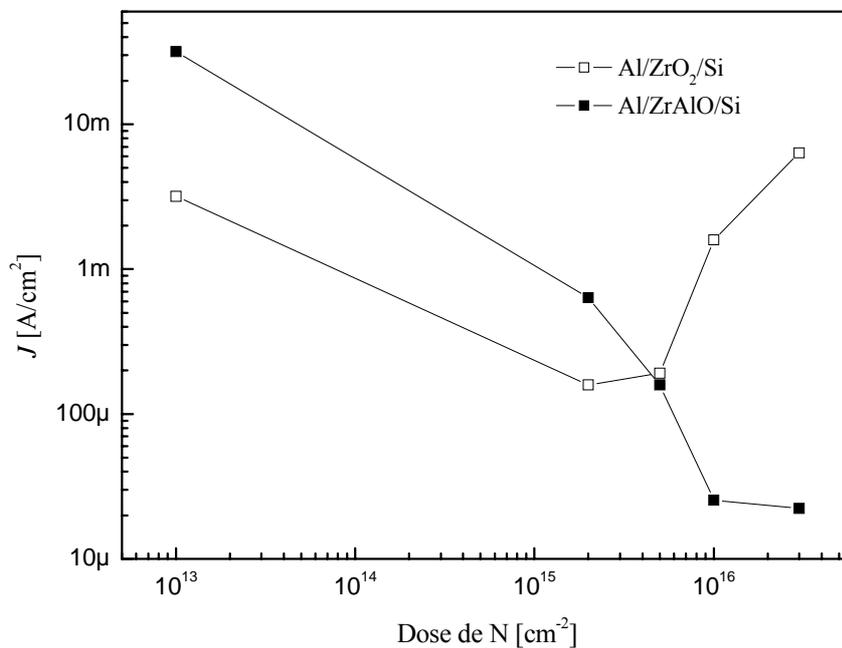


Figura 4.12. Densidade de corrente em função da dose de N para as estruturas Al/ZrO₂/Si e Al/ZrAlO/Si em 5V.

As curvas C-V para essas estruturas, implantadas com N, com dose de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, estão mostradas na figura 4.13. Os valores de k , C_{ox} e N_A medidos estão indicados no gráfico. Podemos observar que a amostra com ZrAlO (4A) apresenta valor da constante dielétrica menor que a amostra sem Al (3A), o que se deve ao fortalecimento estrutural por causa da presença do Al. O comportamento de baixa frequência também desaparece para amostra 4A, evidenciando que o Zr não difundiu até a interface.

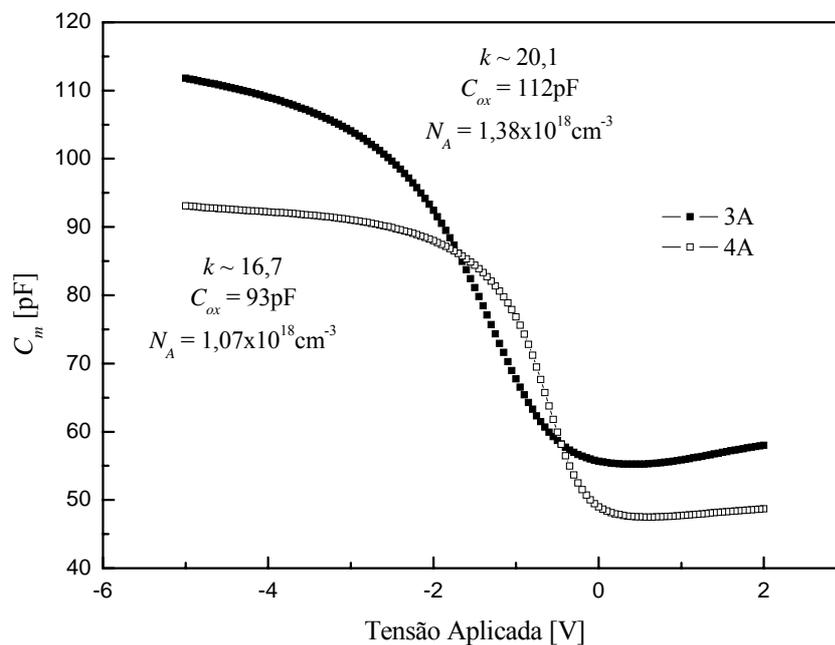


Figura 4.13. Curvas C-V das estruturas Al/ZrO₂/Si (3A) e Al/ZrAlO/Si (4A) após implantação de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de N. Os valores medidos de k , C_{ox} e N_A estão indicados.

Para as medidas pelo método da condutância, não serão mostradas novamente as curvas G_p/ω por ω por estas serem parecidas com as mostradas na figura 4.9.

A figura 4.14 mostra as densidades de estados na interface dielétrico/Si para as amostras com ZrO₂ e ZrAlO. Podemos observar que a densidade de estados da interface para a amostra de ZrAlO é menor em relação ao ZrO₂. Isso se deve, eventualmente, ao fato de que o alumínio fortalece as ligações na camada do dielétrico impedindo a difusão do Zr até a interface.

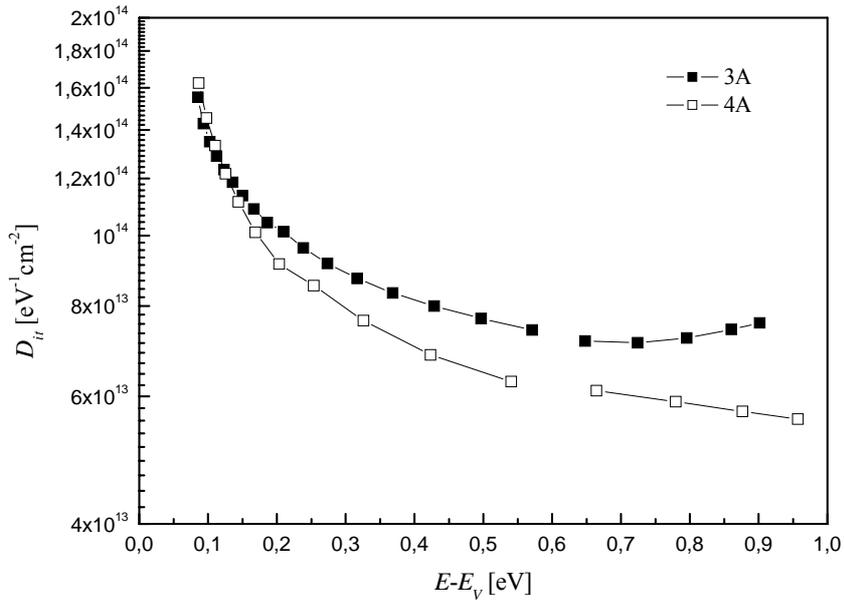


Figura 4.14. Densidades de estados da interface medidas para as estruturas Al/ZrO₂/Si e Al/ZrAlO/Si bombardeadas com nitrogênio.

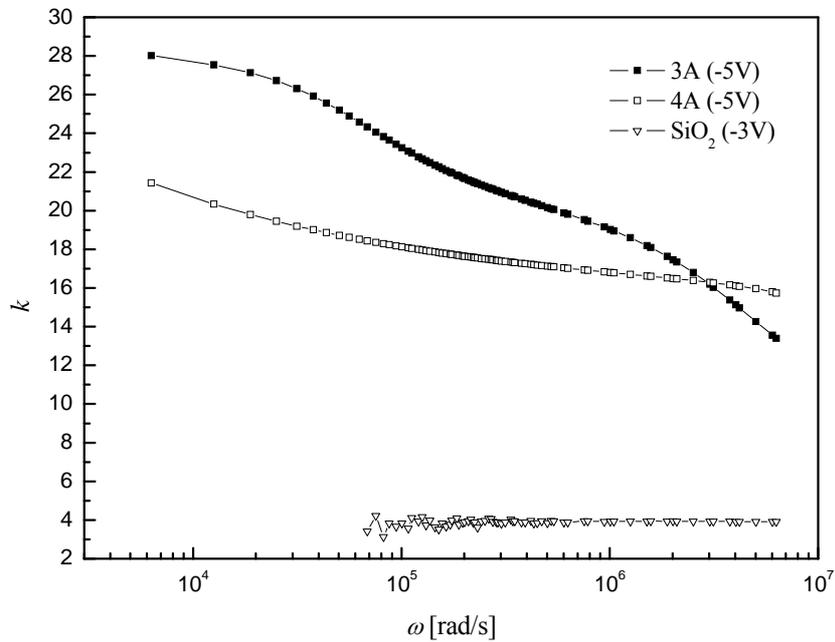


Figura 4.15. Constante dielétrica em função da frequência do sinal *ac* para as estruturas Al/ZrO₂/Si e Al/ZrAlO/Si medidas na região de acumulação. A curva da estrutura *poly*-Si/SiO₂/Si foi adicionada para comparação.

A figura 4.15 mostra as medidas do valor da constante dielétrica em função da frequência para as estruturas 3A e 4A. A curva obtida para a estrutura *poly*-Si/SiO₂/Si foi incluída para comparação. A amostra com ZrAlO (4A) apresenta menor variação no valor de k em função da frequência, devido ao fortalecimento das ligações interatômicas no dielétrico com a inclusão do Al. Para essa amostra, o valor de k permanece acima de 16 em frequências de até 1MHz, enquanto que a amostra com ZrO₂ (3A) esse valor cai pela metade no mesmo intervalo de frequência – o que prejudicaria o funcionamento do dispositivo.

4.2 Estruturas com HfO₂ depositado por MOCVD

Foram estudadas estruturas Au/HfO₂/Si preparadas por MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*, ou Deposição Química por Vapor Metal-Orgânico). As amostras foram fornecidas pela empresa norte-americana Motorola[®], que atualmente está, como todas as empresas de microeletrônica, buscando um óxido alternativo ao óxido de silício para a utilização como óxido de porta.

4.2.1 Preparação das amostras

Todo o processo de deposição das amostras foi realizado no laboratório Advanced and External Research, Digital DNA Laboratories, Motorola[®], em Austin, Texas, Estados Unidos em colaboração com outros pesquisadores^[30].

Os filmes de HfO₂ foram depositados sobre uma lâmina de silício (100) tipo-n, com concentração de dopantes em torno de $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, livre de óxido nativo. A temperatura de deposição foi de 550°C. Posteriormente, foi realizado tratamento térmico em atmosfera de NO a uma temperatura de 800°C por 5 segundos.

A figura 4.16 mostra uma imagem obtida por HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, ou Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução), fornecida pela Motorola[®]. A imagem mostra a seção transversal de uma amostra de HfO₂ como depositada, coberta com uma camada de *poly*-Si. Observa-se a presença de uma camada interfacial de HfSi_xO_yN_z que, provavelmente, é originada do tratamento térmico com NO feito sobre o substrato de Si antes da deposição. Por essa imagem, pudemos obter a espessura da camada de HfO₂, que é de 54Å.

Em particular, a estabilidade físico-química do dielétrico alternativo com o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio é de grande interesse. Nas etapas de processamento industrial dos dispositivos, esse tipo de tratamento é realizado propositalmente para melhorar suas características elétricas. Os tratamentos térmicos foram realizados na própria Motorola[®]. Vamos nomear as amostras conforme o tratamento: 23 para a amostra sem tratamento (como preparada), e 24 e 25 para as demais:

- **Amostra 24.** Essa amostra foi submetida a um pré-tratamento térmico em RTA em atmosfera de gases inertes (Ar:N₂) à pressão de 10Torr e temperatura de 1000°C durante 10 segundos. Após, foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio (¹⁶O₂) sob pressão de 760Torr e temperatura de 800°C durante 10 segundos.

- **Amostra 25.** Após o pré-tratamento térmico em RTA em atmosfera de gases inertes (Ar:N₂) à pressão de 10Torr e temperatura de 1000°C durante 10 segundos, essa amostra foi submetida a tratamento térmico em atmosfera de ¹⁶O₂, sob pressão de 760Torr e temperatura de 800°C durante 60 segundos.

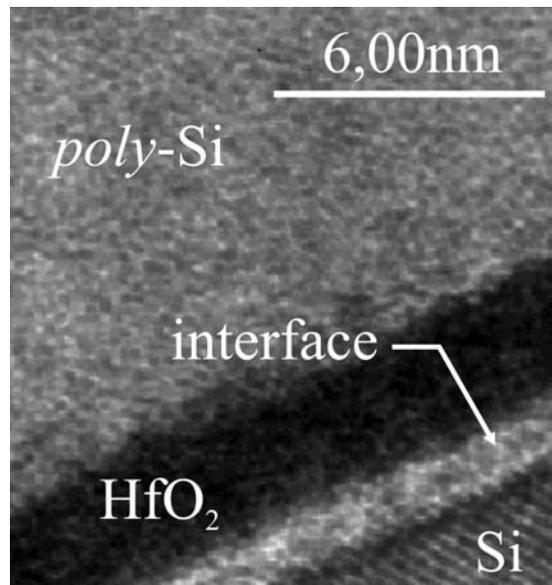


Figura 4.16. Imagem fornecida pela Motorola[®], obtida por HRTEM, da seção transversal do filme de HfO₂ como depositado.

4.2.2 Caracterização elétrica

Foram preparados capacitores de estruturas Au/HfO₂/HfSi_xO_yN_z/Si com essas amostras. Para formação dos eletrodos, fez-se deposição de Au por evaporação térmica com máscara mecânica formando capacitores circulares com área de 3,1x10⁻⁴cm². Nas costas das lâminas, foi aplicado InGa para redução da resistência.

As curvas C-V medidas para as estruturas com as amostras 23, 24 e 25 estão mostradas na figura 4.17. Para a amostra 23, que apresentou acumulação em torno de 230pF, o valor da constante dielétrica calculado foi 4,46.

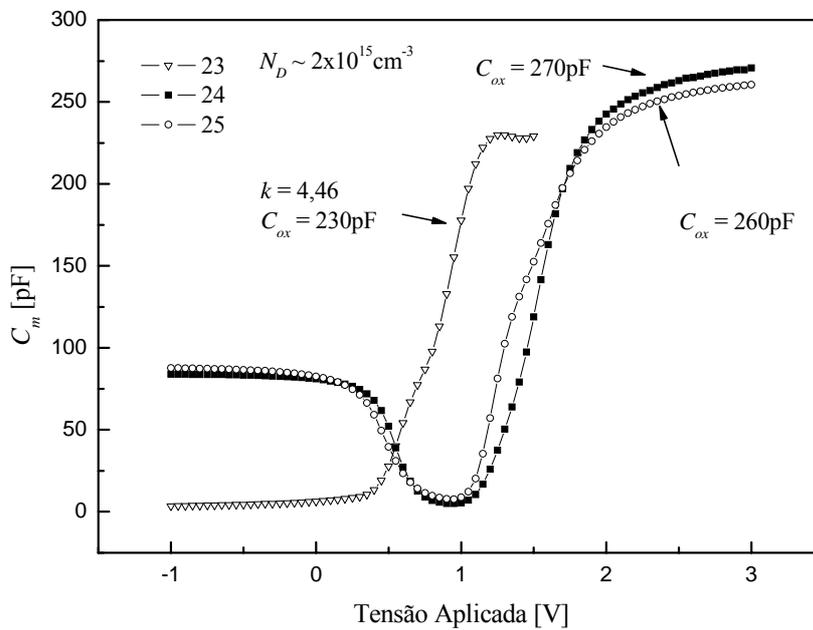


Figura 4.17. Curvas C-V medidas para as amostras 23, 24 e 25. Os valores medidos de k e C_{ox} estão indicados.

A camada interfacial de HfSi_xO_yN_z contribui com uma capacitância em série com a capacitância do dielétrico, fazendo com que a capacitância medida na acumulação seja a de uma associação em série entre as capacitâncias das duas camadas:

$$\frac{1}{C_{ox}} = \frac{1}{C_{HfO_2}} + \frac{1}{C_{HfSi_xO_yN_z}}. \quad (4.1)$$

A capacitância dominante será a da camada com maior espessura. Embora não saibamos a espessura da camada de HfO_2 após os tratamentos térmicos – e isso impede o cálculo de k para essas amostras – podemos afirmar, pela figura 4.17, que há uma diminuição na espessura equivalente de óxido (EOT, equação (2.40)) após os tratamentos térmicos.

Como mostra a figura 4.17, o deslocamento da tensão de banda plana para a direita nos capacitores que passaram por tratamento térmico (24 e 25) é cerca de 1,6V em relação à amostra 23. Isso indica que a concentração de oxigênio em excesso nas amostras tratadas em atmosfera de O_2 diminui a quantidade de cargas fixas positivas ou cria cargas fixas negativas no óxido. Podemos observar que a capacitância apresenta um comportamento de curvas C-V de baixa frequência para as amostras 24 e 25. Isso mostra que houve difusão do Hf até a interface, que provoca a formação de níveis profundos na banda proibida do Si, fazendo com que o tempo de vida de geração e recombinação dos portadores minoritários seja muito baixa.

O comportamento da densidade de corrente J em função da tensão aplicada para as amostras 23, 24 e 25 está mostrado na figura 4.18. A densidade de corrente para a amostra 23, sem tratamento, permanece praticamente constante, em torno de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto que para as amostras 24 e 25, as curvas têm um comportamento crescente. Pode-se notar ainda que os tratamentos térmicos são responsáveis por uma redução na densidade de corrente através do óxido. A amostra 25, que foi submetida a tratamento térmico por mais tempo, apresenta uma diminuição mais acentuada na densidade de corrente. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da espessura da camada interfacial durante os tratamentos térmicos e pela passivação dos níveis eletricamente ativos nos contornos de grãos do HfO_2 .

A distribuição da densidade de estados da interface está mostrada na figura 4.19. Podemos observar valores de densidade de estados mais elevados para a amostra 23, (entre 5×10^{12} e $1,5 \times 10^{13} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$). A amostra 24, que passou por tratamento térmico por 10s, apresenta uma diminuição na densidade de estados. Com um maior tempo de recozimento, observamos uma redução ainda maior, como é o caso da amostra 25, que foi submetida ao tempo de recozimento de 60s. Essa redução pode ter sido causada pelo aumento da quantidade de SiO_2 na camada interfacial pela difusão do oxigênio. A presença do SiO_2 na interface diminui a quantidade de *dangling bonds* na superfície do Si.

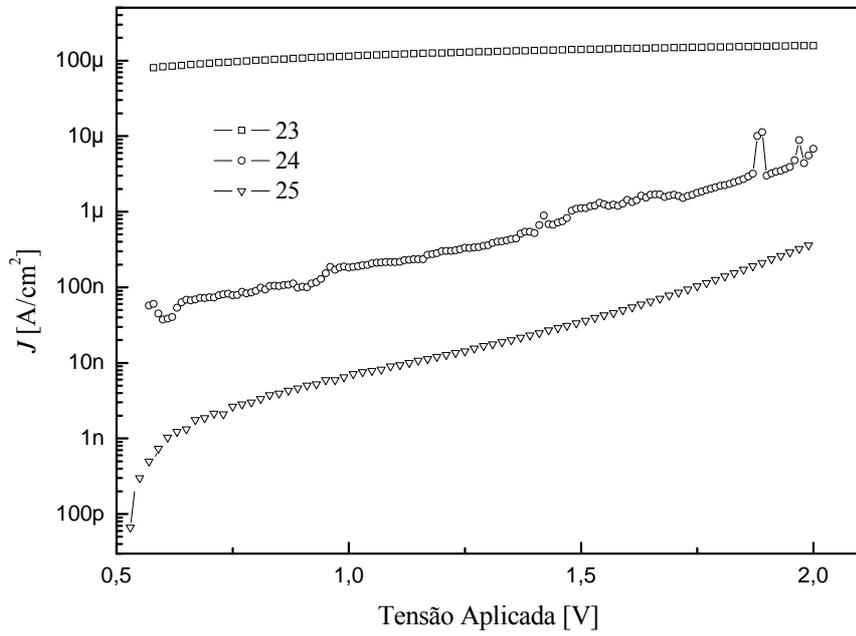


Figura 4.18. Curvas I-V para as amostras 23, 24 e 25.

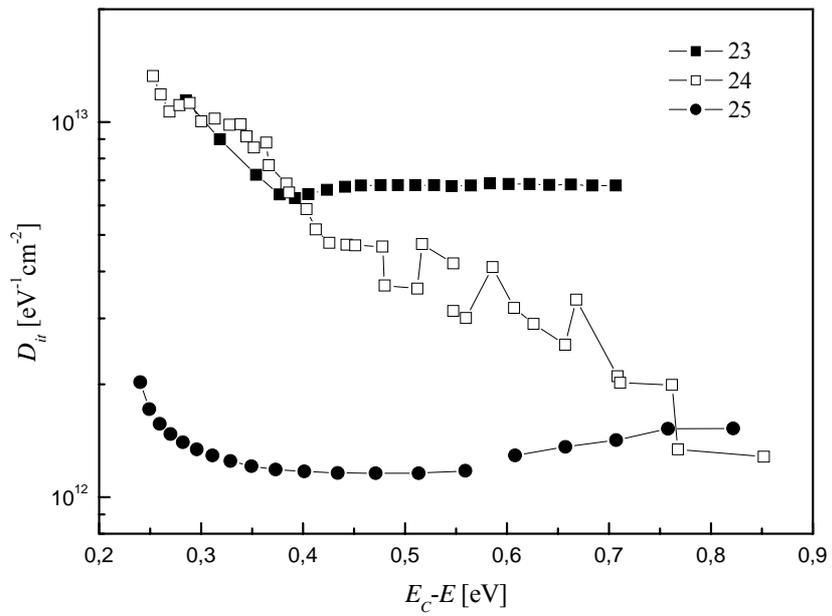


Figura 4.19. Densidades dos estados da interface para as amostras 23, 24 e 25.

4.3 Estruturas com HfSiO

Nesta seção, serão apresentados os estudos realizados em amostras de estruturas com silicato de háfnio Au/HfSiO/Si preparadas por MOCVD, também fornecidas pela Motorola[®].

4.3.1 Preparação das amostras

O processo de deposição dessas amostras também foi realizado no laboratório Advanced and External Research, Digital DNA Laboratories, Motorola[®], em Austin, Texas, Estados Unidos.

Os filmes de HfSiO foram depositados por MOCVD sem pré tratamento sobre uma lâmina de Si (100) tipo-p com concentração de dopantes em torno de $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, livre de óxido nativo por limpeza RCA. A camada de HfSiO foi depositada com espessura de 100Å. Vamos considerar que a espessura permanece constante mesmo após os tratamentos térmicos.

Uma amostra foi mantida como depositada, e as outras duas passaram por tratamentos térmicos distintos. As amostras foram nomeadas de acordo com o tratamento:

- **Amostra 8.** Como depositada.
- **Amostra 10.** A amostra 10 foi submetida a um recozimento em forno RTA, em atmosfera de oxigênio (O_2) e temperatura de 1000°C durante 60 segundos.
- **Amostra 12.** Tratamento térmico em forno RTA, em atmosfera de nitrogênio (N_2) e temperatura de 1000°C durante 60 segundos.

Esses tratamentos foram escolhidos por representarem etapas críticas no processo de fabricação de dispositivos^[31, 32].

4.3.2 Caracterização elétrica

Foram construídos capacitores de estruturas Au/HfSiO/Si com essas amostras. Para formação dos eletrodos, fez-se deposição de Au por evaporação térmica com máscara mecânica formando capacitores circulares com área de $3,1 \times 10^{-4} \text{cm}^2$. Nas costas das lâminas, foi aplicado InGa para redução da resistência.

As curvas C-V das amostras estão mostradas na figura 4.20. A forma e o deslocamento da curva C-V em tensões negativas para a amostra 8 mostra que existe uma grande quantidade de cargas no dielétrico. Podemos observar que, após os tratamentos térmicos, houve uma redução significativa da quantidade de cargas fixas positivas ou criação de cargas fixas negativas na camada de dielétrico, pois temos deslocamento das curvas C-V para a direita nas amostras 10 e 12. Isso é devido ao fato de que o oxigênio e o nitrogênio atuam reduzindo os centros de cargas na camada de HfSiO, ao mesmo tempo que fortalecem as ligações, reduzindo os valores da constante dielétrica.

A figura 4.21 mostra as densidades de corrente em função da tensão aplicada para cada amostra. Observa-se uma redução na corrente de fuga de mais de uma ordem de grandeza nas amostras após tratamento térmico. Isso é devido à passivação dos contornos de grãos da camada de silicato pelo nitrogênio e oxigênio.

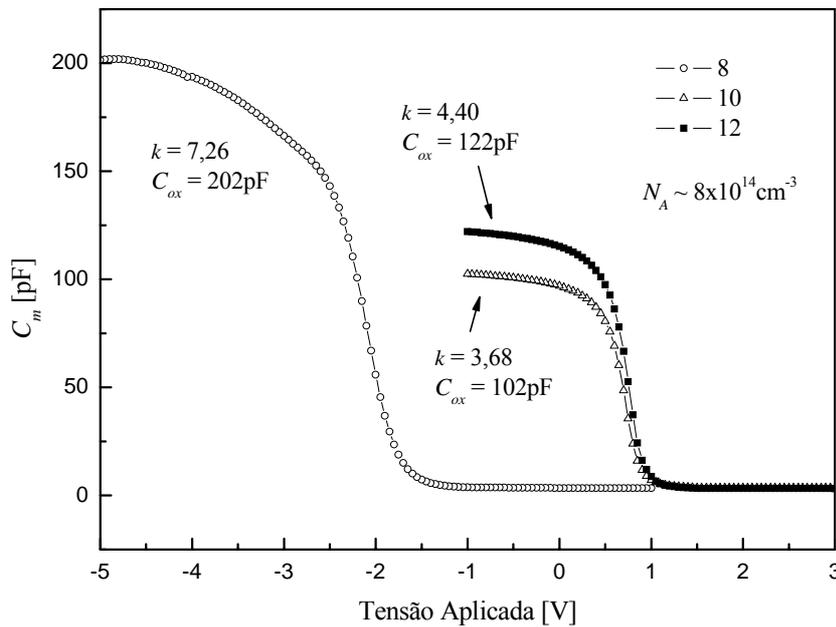


Figura 4.20. Curvas C-V para as amostras 8 (como depositada), 10 e 12. Os valores medidos de k e C_{ox} estão indicados.

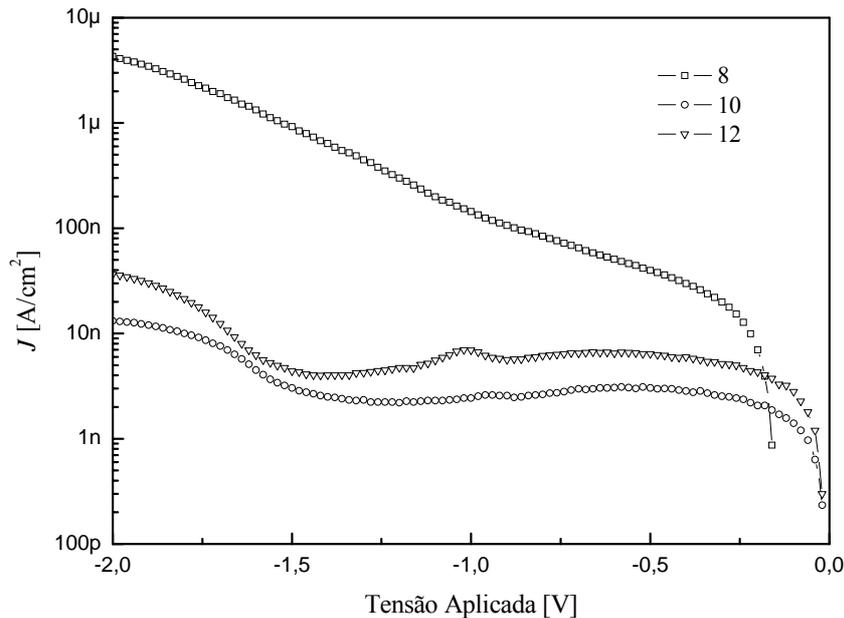


Figura 4.21. Densidade de corrente em função da tensão aplicada pra as amostras 8, 10 e 12.

As medidas de densidade de estados da interface para as três amostras, estão apresentadas na figura 4.22. Nota-se que a redução na quantidade de estados nas amostras após os tratamentos térmicos é de cerca de duas ordens de grandeza. Essa redução se deve ao fato de que o nitrogênio e o oxigênio atuam fortalecendo as ligações na camada de HfSiO e impedindo a difusão de Hf até a interface. A amostra 10 (tratada com O₂) ainda apresenta uma pequena redução em relação à amostra 12 (tratada com N₂). Isso ocorreu porque o oxigênio, tendo difundido até a interface, pode ter promovido a formação de uma camada de SiO₂, o que também justifica a corrente de fuga ainda menor para a amostra 10.

As medidas do valor da constante dielétrica em função da frequência estão mostradas na figura 4.23. A amostra 8 (sem tratamento) apresenta uma forte dependência do valor de k com a frequência do sinal ac . Já para as amostras 10 e 12, submetidas a tratamentos térmicos, esse valor é praticamente constante num intervalo de mais de duas ordens de grandeza da frequência, e muito próximo ao valor da constante dielétrica do SiO₂ (3,9). Isso ocorreu porque o nitrogênio e oxigênio fortaleceram a estrutura da camada de dielétrico.

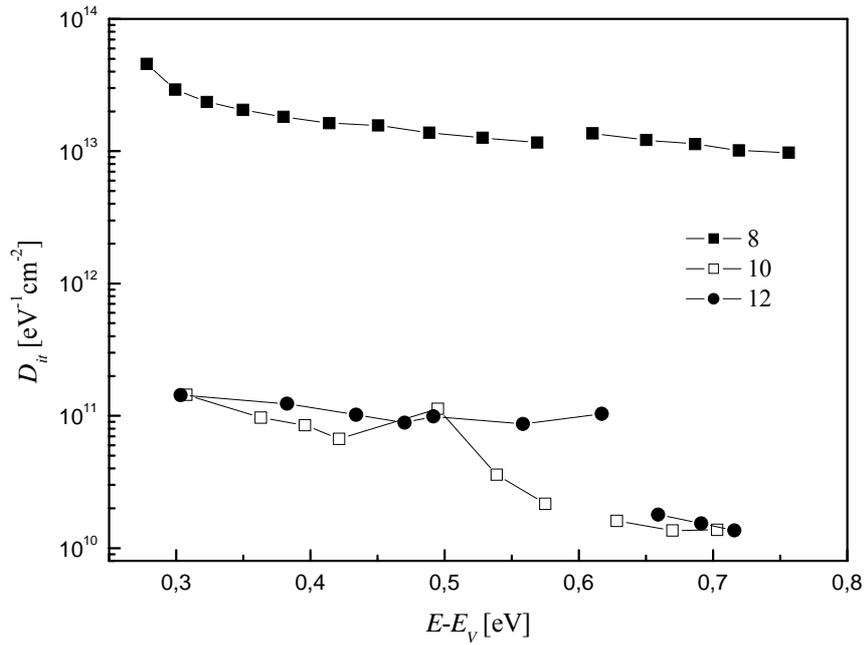


Figura 4.22. Densidades de estados da interface medidas pelo método da condutância para as amostras 8, 10 e 12.

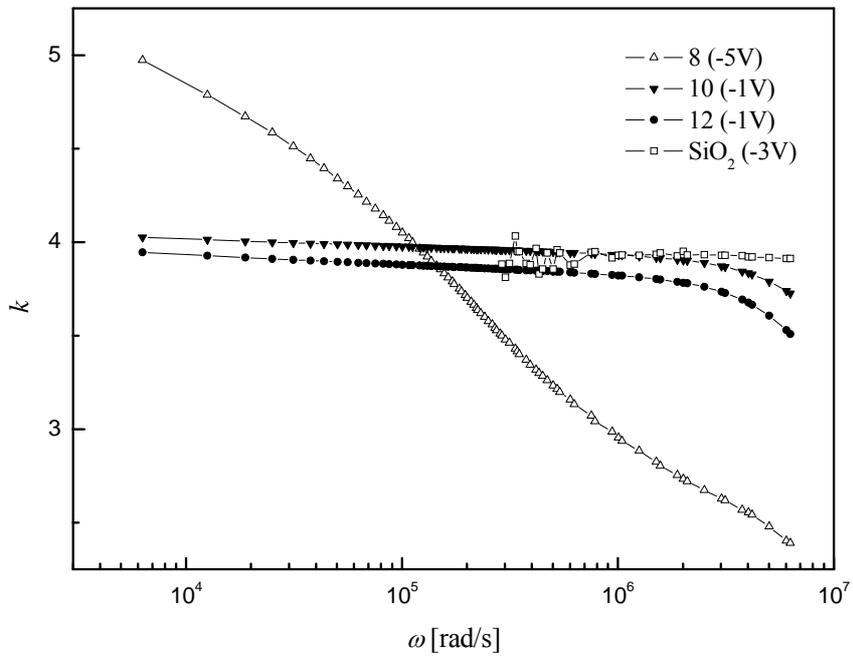


Figura 4.23. Valores da constante dielétrica em função da frequência para as amostras 8, 10 e 12. A curva para o SiO_2 foi incluída para comparação.

4.4. Estruturas com HfSiO/SiO₂

As amostras estudadas nesta seção foram preparadas nos laboratórios da Silicon Technology Development da Texas Instruments Incorporated, em Dallas, no Texas, EUA.

4.4.1. Preparação das amostras

Os filmes de HfSiO foram depositados por *sputtering*¹ reativo^[33] em O₂ sobre lâminas de Si (100) tipo-p livre de óxido nativo com concentração de dopantes em torno de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Uma amostra foi mantida como depositada, e outras duas passaram por tratamentos térmicos distintos. As espessuras das camadas de HfSiO e SiO₂ foram medidas por HRTEM na própria Texas Instruments Incorporated. Embora não tenham sido fornecidas as imagens de microscopia, as espessuras das camadas foram informadas. As amostras foram nomeadas de acordo com o tratamento:

- **Amostra 13.** Como depositada. Espessuras das camadas de dielétrico (HfSiO/SiO₂): 24Å/20Å.
- **Amostra 14.** Submetida a tratamento térmico em forno de RTA, em atmosfera de oxigênio (O₂) e temperatura de 1000°C durante 60 segundos. Espessuras (HfSiO/SiO₂): 22Å/30Å.
- **Amostra 15.** Submetida a tratamento térmico em forno de RTA, em atmosfera de nitrogênio (N₂) e temperatura de 1000°C durante 60 segundos. Espessuras (HfSiO/SiO₂): 22Å/20Å.

A escolha desses tratamentos também foi feita considerando etapas críticas nos processos industriais de fabricação de dispositivos.

¹ *Sputtering* tem como tradução “pulverização” ou “desbaste”. Como essa tradução não contém o significado correto do termo, a palavra será mantida na forma original.

4.4.2 Caracterização elétrica

Foram preparados capacitores de estruturas Au/HfSiO/SiO₂/Si com essas amostras. Os capacitores de Au depositados por evaporação térmica com máscara mecânica, são circulares e com área de 3,1x10⁻⁴cm². Nas costas das lâminas, foi aplicado InGa para redução da resistência.

As curvas C-V medidas para essas amostras estão mostradas na figura 4.24. As amostras 14 e 15 apresentam curvas C-V deslocadas para a direita, o que significa uma redução na quantidade de cargas fixas positivas – ou aumento de cargas fixas negativas – na camada de dielétrico induzida pelos tratamentos térmicos a que foram submetidas.

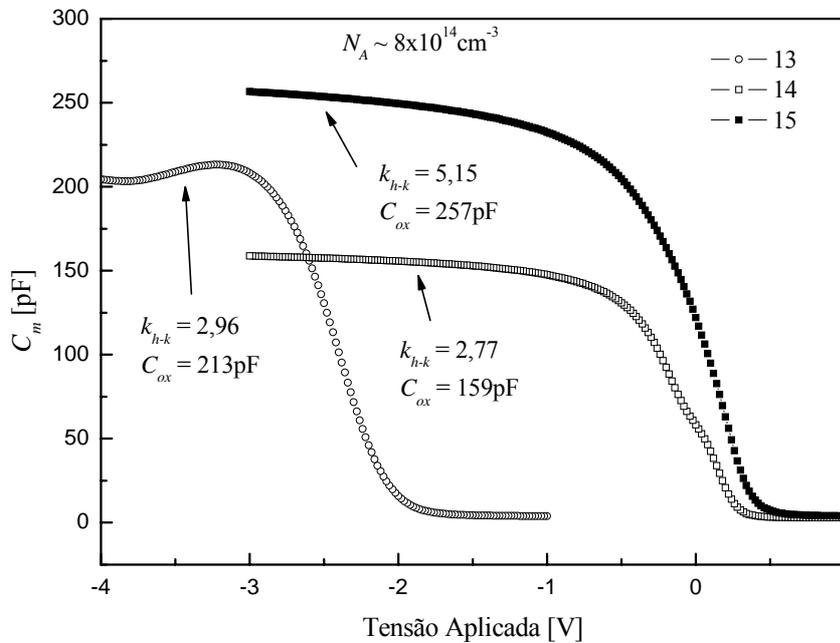


Figura 4.24. Curvas C-V medidas para as amostras 13, 14 e 15. Os valores de k_{h-k} e C_{ox} estão indicados.

Os valores da constante dielétrica indicados na figura 4.24 são referentes à camada de HfSiO, por isso serão chamados k_{h-k} , constante dielétrica do *high-k*. Para o cálculo de k_{h-k} , partimos da equação (2.39):

$$C_{SiO_2} = \frac{\epsilon_{SiO_2} \epsilon_0 A}{t_{SiO_2}} \quad (4.2)$$

para o SiO₂ e

$$C_{h-k} = \frac{k_{h-k} \varepsilon_0 A}{t_{h-k}} \quad (4.3)$$

para o filme de HfSiO. ε_{SiO_2} , k_{h-k} , t_{SiO_2} e t_{h-k} são as constantes dielétricas e as espessuras das camadas do SiO₂ e do HfSiO respectivamente. A capacitância medida na acumulação, C_{ox} , é o resultado de uma associação em série das capacitâncias das diferentes camadas de dielétrico, ou seja,

$$C_{ox} = \frac{C_{SiO_2} C_{h-k}}{C_{SiO_2} + C_{h-k}}. \quad (4.4)$$

Substituindo (4.2) e (4.3) em (4.4) e resolvendo para k_{h-k} , obtemos:

$$k_{h-k} = \frac{C_{ox} \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{t_{SiO_2}}}{\left(\frac{\varepsilon_{SiO_2} \varepsilon_0 A}{t_{SiO_2} t_{h-k}} - \frac{C_{ox}}{t_{h-k}} \right)}. \quad (4.5)$$

A equação (4.5) foi utilizada para obtermos os valores das constantes dielétricas correspondentes às camadas de HfSiO nas amostras 13, 14 e 15. Comparando os valores de k_{h-k} mostrados na figura 4.24, observamos um aumento na constante dielétrica após o tratamento com N₂ (amostra 15).

A corrente de fuga diminui após os tratamentos térmicos (figura 4.25). Para a amostra 15, tratada com N₂, essa diminuição se deve à compactação térmica e variações estruturais, diminuindo a quantidade de centros eletricamente ativos nos contornos de grãos. Na amostra 14, essa diminuição é mais acentuada, pois no tratamento em O₂, além da compactação, existe oxidação adicional, o que aumenta a espessura do SiO₂ na interface. Pela mesma razão, a capacitância na região de acumulação da amostra 14 é menor do que a da amostra 15 (figura 4.24).

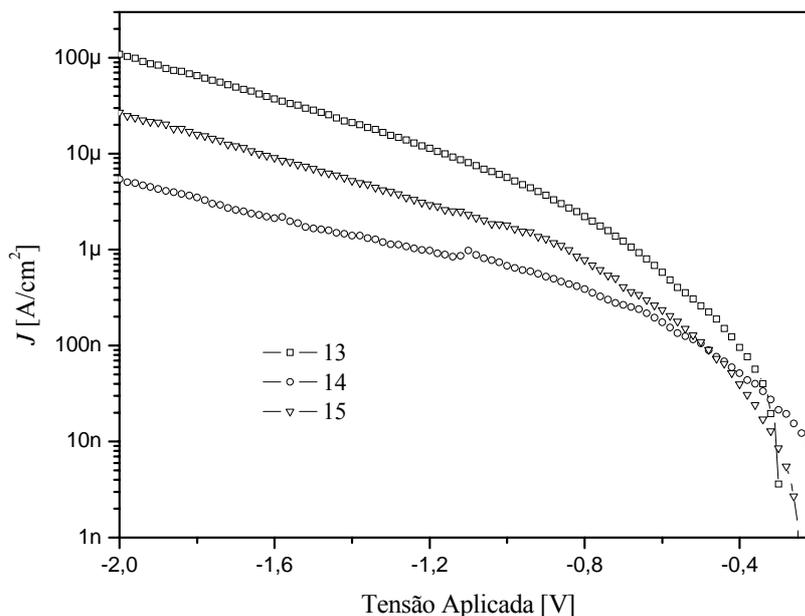


Figura 4.25. Curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada para as amostras 13, 14 e 15.

As medidas das densidades de estados da interface pelo método da condutância para essas amostras estão mostradas na figura 4.26. Nota-se que, após tratamentos térmicos, a densidade de estados diminui mais de uma ordem de grandeza. A diminuição da densidade de estados da interface para a amostra 15 (que foi submetida a tratamento com N_2) acontece pela ação do nitrogênio, que fortalece as ligações na camada de HfSiO impedindo a difusão do Hf até a interface. A amostra 14 apresenta uma leve melhora em relação à amostra 15, pois a formação de SiO_2 adicional ajuda na diminuição da quantidade de estados na interface.

A figura 4.27 mostra como a constante dielétrica da camada de HfSiO , k_{h-k} , se comporta com a frequência do sinal *ac* aplicado. A amostra com maior valor de k_{h-k} foi a amostra 15 (entre 5 e 6), tratada com N_2 , embora esse valor apresente uma fraca dependência com a frequência. As demais amostras apresentaram valores da constante dielétrica da camada de HfSiO abaixo do valor de k para o SiO_2 .

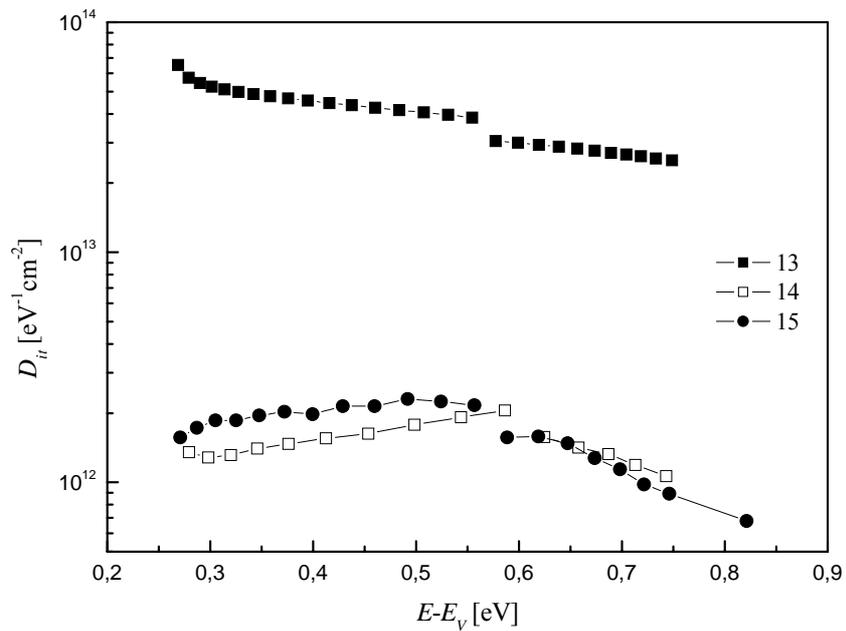


Figura 4.26. Densidades de estados da interface para das amostras 13, 14 e 15.

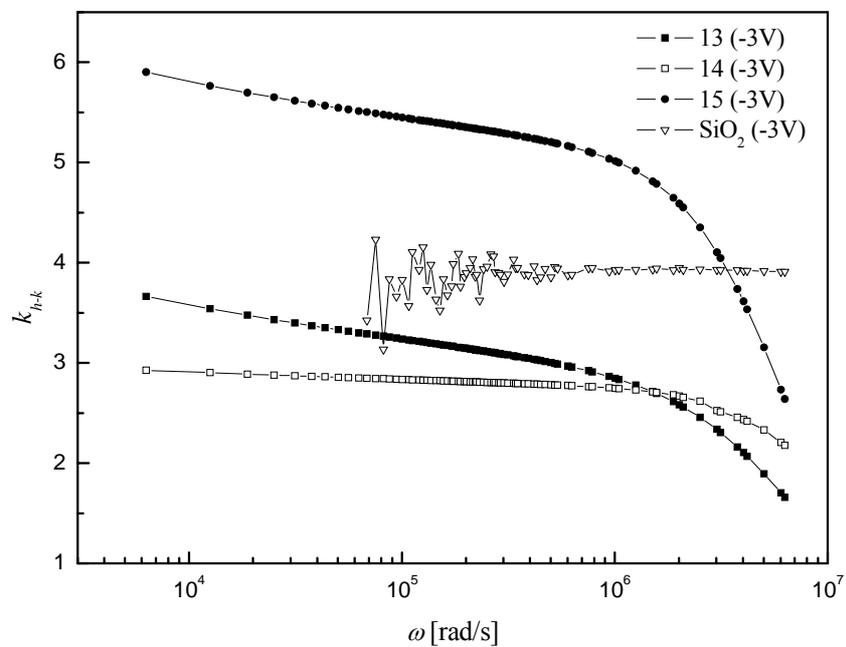


Figura 4.27. Dependência do valor da constante dielétrica da camada de HfSiO com a frequência do sinal *ac* aplicado para as amostras 13, 14 e 15. A curva para o SiO₂ foi adicionada para comparação.

5. Conclusões

Neste trabalho foram estudadas características elétricas de estruturas metal/dielétricos *high-k*/Si através de medidas I-V, C-V, densidade de estados da interface e constante dielétrica em função da frequência.

Os métodos de medida de estados da interface existentes baseados em curvas C-V (métodos de Terman e Castagné e Vapaille) foram desenvolvidos para estruturas metal/SiO₂/Si. Esses métodos levam em conta o fato de que no óxido de silício só existem cargas fixas positivas e nos estados da interface somente um tipo de carga participa dos processos de geração de recombinação. Têm como base a deformação que a curva C-V sofre devido a esses fatores.

Em dielétricos alternativos, além de cargas fixas positivas, existem cargas fixas negativas, e não se sabe ao certo que tipo de cargas estão envolvidas nos processos da interface dielétrico/Si. Para contornar esse fato, foi desenvolvido e implementado o método da condutância (ou método G- ω). Esse método não depende da natureza das cargas fixas no dielétrico ou das cargas na interface, uma vez que está relacionado diretamente com as perdas de energia pelos processos relacionados a estados na interface.

Na literatura publicada, foi aceita a idéia da necessidade da aplicação da teoria estatística somente na região de depleção, e não na região de inversão fraca, pois o método foi desenvolvido para amostras com baixa concentração de dopantes ($\sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) e baixa densidade de estados na interface (1×10^{10} a $1 \times 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$). Algumas das nossas amostras possuem concentrações de dopantes muito mais altas (até $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) e valores de D_{it} geralmente acima de $1 \times 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Por isso, tivemos que adaptar o método G- ω a essas amostras, considerando o modelo estatístico ao longo de toda a banda proibida do Si.

Foram caracterizados três conjuntos de amostras, divididos quanto aos métodos de preparação e natureza do dielétrico de porta. Foram estudadas as seguintes estruturas: Al/HfO₂/Si, Al/HfAlO/Si, Al/ZrO₂/Si e Al/ZrAlO/Si depositadas por JVD e com diferentes doses de implantação de nitrogênio; Au/HfO₂/Si e Au/HfSiO/Si

preparadas por MOCVD com diferentes tratamentos térmicos; Au/HfSiO/SiO₂/Si preparada por *sputtering* reativo em O₂ e com tratamentos térmicos distintos (1000°C durante 60 segundos em atmosferas de O₂ e N₂).

As amostras com dielétricos depositados por JVD e submetidas a tratamentos térmicos em *forming-gas* foram divididas em dois conjuntos: amostras com Hf e amostras com Zr.

Nas amostras com Hf, a presença do Al fortaleceu a estrutura da camada de dielétrico aumentando a temperatura de cristalização, aumentando a constante dielétrica e reduzindo a corrente de fuga por contornos de grãos. A implantação de nitrogênio contribuiu para a redução da corrente de fuga e impediu a difusão de Hf até o silício, diminuindo os estados da interface e eliminando o comportamento de baixa frequência por causa da introdução de níveis profundos na banda proibida do Si. A amostra com HfAlO e dose de nitrogênio de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ foi a que apresentou melhores resultados nesse sentido, além de ter apresentado um valor de k (em torno de 12) mais estável frente à variação da frequência.

Nas amostras com Zr, a inclusão de alumínio promove uma redução de até 2,5 ordens de grandeza na corrente de fuga para doses de N a partir de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. A presença de Al e N na estrutura do dielétrico também reduz a difusão de Zr até o Si, diminuindo a quantidade de estados na interface e mantém os valores de k relativamente altos (18 a 22) e estáveis frente à variação da frequência. Já a estrutura Al/ZrO₂/Si apresenta corrente de fuga mais baixa para a dose de $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Para essa amostra, ocorreu difusão de Zr até o Si, aumentando a quantidade de estados na interface.

A diminuição na espessura equivalente do óxido após os tratamentos térmicos das estruturas com HfO₂ depositado por MOCVD indica um aumento na espessura da camada interfacial pela incorporação de O₂. Os tratamentos térmicos também promoveram uma diminuição na quantidade de cargas fixas positivas no dielétrico, seja por passivação ou por criação de cargas fixas negativas pela concentração em excesso de oxigênio. Durante os tratamentos térmicos houve transporte de Hf até o Si, o que provocou o aparecimento do comportamento de baixa frequência nas curvas C-V das amostras 24 e 25. A corrente de fuga diminuiu após os recozimentos, o que pode ser

explicado pela passivação dos níveis eletricamente ativos nos contornos de grãos no HfO_2 e pelo aumento da camada interfacial. Tempos maiores de recozimento também reduziram a densidade de estados na interface, devido ao aumento da quantidade de óxido de silício na camada de $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$. O tempo de tratamento térmico de 60s se mostrou o melhor na redução da densidade de estados.

Para as amostras com $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ depositadas por MOCVD, os tratamentos térmicos com N_2 e O_2 provocaram redução dos centros de cargas fixas positivas no óxido e diminuição da constante dielétrica. A ausência de comportamentos de baixa frequência e a diminuição de cerca de duas ordens de grandeza na densidade de estados na interface evidenciam que não houve difusão de Hf até o Si e que o $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ apresenta um estrutura mais estável. A corrente de fuga também diminuiu devido à ação do nitrogênio e oxigênio sobre os contornos de grãos. Além disso, o O_2 , difundindo até a interface, pode ter promovido a formação de uma camada de SiO_2 , o que justifica valores de corrente de fuga e estados da interface ainda menores para a amostra 10. No entanto, os valores da constante dielétrica medidos foram muito baixos.

Nas amostras preparadas por *sputtering* reativo em O_2 e tendo a estrutura $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ como dielétrico, os recozimentos (um com O_2 , amostra 14 e outro com N_2 , amostra 15) promoveram uma redução na quantidade de cargas fixas positivas – ou aumento de cargas fixas negativas – nessa camada. Os tratamentos térmicos também reduziram a corrente de fuga por centros eletricamente ativos nos contornos de grãos. Além disso, a amostra 14 apresentou menor corrente de fuga por causa do aumento da camada de SiO_2 pela difusão do O_2 até a interface. O aumento dessa camada também diminuiu a densidade de estados na interface. Para a amostra 15, a diminuição da densidade de estados na interface acontece porque o nitrogênio atua fortalecendo as ligações na camada de $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, impedindo a difusão do Hf até a interface. A amostra 15 apresenta melhores resultados quanto aos valores da constante dielétrica da camada de $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Os valores de k_{h-k} variam entre 5 e 6 numa faixa de frequência de duas ordens de grandeza. Para a amostra 14, esses valores sofreram redução, e ficaram abaixo do valor de k para o SiO_2 .

As amostras depositadas por JVD apresentaram densidades de estados na interface muito altas, entre $6 \times 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e $4 \times 10^{14} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$, o que se traduz numa interface de baixa qualidade. As amostras depositadas por *sputtering* reativo em O_2 e

MOCVD apresentaram melhores interfaces. Entre as amostras estudadas, a que apresentou melhores resultados quanto às características elétricas foi a amostra com $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico em forno de RTA, em atmosfera de nitrogênio e temperatura de 1000°C durante 60 segundos.

Apêndice A – Relação de siglas e símbolos

MOS – *Metal-Oxide-Semiconductor* (Metal-Óxido-Semicondutor)

CMOS – *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor* (Metal-Óxido-Semicondutor Complementar)

MOSFET – *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor* (Transistor MOS de Efeito de Campo)

TCA – $\text{H}_3\text{C}_2\text{-Cl}_3$, (1,1,1-tricloroetano)

RTA – *Rapid Thermal Annealing* (Recozimento Térmico Rápido)

JVD – *Jet Vapor Deposition* (Deposição por Jato de Vapor)

RBS – *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford)

MOCVD – *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química por Vapor Metal-Orgânico)

HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)

A – área do capacitor, em cm^2

α – área característica, em cm^2

C – capacitância total na estrutura MOS, em F/cm^2

C_D – capacitância da camada de depleção, em F/cm^2

C_{FB} – capacitância de banda plana, em F/cm^2

C_{HF} – capacitância medida do capacitor MOS em regime de alta frequência, em F

C_{LF} – capacitância medida do capacitor MOS em regime de baixa frequência,
em F

C_{it} – capacitância atribuída aos estados da interface óxido/semicondutor, em
F/cm²

C_m – capacitância medida do capacitor MOS, em F

C_{min} – capacitância mínima do sistema, em F/cm²

C_{ox} – capacitância do óxido, em F/cm²

C_p – capacitância paralela, em F/cm²

χ – afinidade eletrônica do semicondutor, em eV

χ_i – afinidade eletrônica do isolante, em eV

c_n – probabilidade de captura de elétrons, em cm³/s

c_p – probabilidade de captura de lacunas, em cm³/s

d, t_{ox} – espessura da camada de óxido, em cm

D_{it} – densidade de estados da interface óxido/semicondutor, em eV⁻¹cm⁻²

D_s – densidade de estados na superfície do semicondutor, em cm⁻²

E_C – energia no fundo da banda de condução do semicondutor, em eV

E_F – energia no nível de Fermi, em eV

E_g – energia da banda proibida do semicondutor, em eV

E_i – energia aproximada no meio da banda proibida, em eV

E_V – energia no topo da banda de valência do semicondutor, em eV

E_{FM} – energia no nível de Fermi do metal, em eV

\mathcal{E} – campo elétrico na região de carga espacial do semiconductor, em V/cm

\mathcal{E}_i – campo elétrico através do óxido, em V/cm

\mathcal{E}_S – campo elétrico na superfície do semiconductor, em V/cm

ϵ_0 – permissividade elétrica do vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14}$ F/cm)

ϵ_{ox} – constante dielétrica relativa do óxido

ϵ_{si} – constante dielétrica relativa do silício

f_0 – função de distribuição de Fermi

ϕ_B – barreira de potencial entre o metal e o óxido na estrutura MOS, em V

ϕ_m – função trabalho do metal, em V

ϕ_{ms} – diferença de função trabalho entre o metal e o semiconductor, em V

G_m – condutância medida do capacitor MOS, em S

G_p – condutância paralela, em S/cm²

J – densidade de corrente de fuga através do óxido, em A/cm²

k – constante dielétrica relativa do dielétrico alternativo

k_B – constante de Boltzmann ($k_B = 1,38066 \times 10^{-23}$ J/K)

L_D – comprimento de Debye, em cm

n – concentração de elétrons no semiconductor, em cm⁻³

N_A^+ - número de aceitadores ionizados por cm³ no semiconductor

N_D^+ - número de doadores ionizados por cm^3 no semicondutor

N_A - concentração de aceitadores, em cm^{-3}

\bar{N}_A - concentração média de aceitadores no semicondutor, em cm^{-3}

N - número total de cargas na interface do semicondutor

\bar{N} - número médio do total de cargas na interface do semicondutor

n_i - concentração intrínseca de portadores no semicondutor, em cm^{-3}

n_n - concentração de portadores majoritários no semicondutor tipo-n, em cm^{-3}

n_p - concentração de portadores minoritários no semicondutor tipo-p, em cm^{-3}

n_{s0} - densidade de elétrons na superfície do semicondutor sob tensão aplicada, em cm^{-3}

p - concentração de lacunas no semicondutor, em cm^{-3}

p_n - concentração de portadores minoritários no semicondutor tipo-n, em cm^{-3}

p_p - concentração de portadores majoritários no semicondutor tipo-p, em cm^{-3}

3

p_{s0} - densidade de lacunas na superfície do semicondutor sob tensão aplicada, em cm^{-3}

Ψ - potencial na região de depleção no semicondutor, em V

Ψ_B - diferença de potencial entre E_i/q e E_F/q , em V

Ψ_S - potencial na superfície do semicondutor, em V

q - carga do elétron ($q = 1,602 \times 10^{-19}$ C)

Q - densidade total de cargas na interface do semicondutor, em C/cm^2

\bar{Q} – densidade média do total de cargas na interface do semicondutor, em C/cm^2

Q_a – concentração de cargas armadilhadas no óxido, em C/cm^2

Q_{eff} – densidade de carga efetiva medida para o capacitor MOS, em C/cm^2

Q_f – concentração de cargas fixas no óxido, em C/cm^2

Q_{it} – concentração de cargas armadilhadas em estados na interface óxido/semicondutor, em C/cm^2

Q_m – concentração de cargas iônicas móveis no óxido, em C/cm^2

Q_M – densidade de carga no metal, em C/cm^2

Q_n – densidade de elétrons na região de inversão, em cm^{-2}

Q_{ox} – densidade total de cargas no óxido, em C/cm^2

Q_s – densidade de carga espacial no semicondutor, em C/cm^2

R_{it} – resistência associada aos estados da interface óxido/semicondutor, em Ohm

ρ – densidade total de carga espacial no semicondutor, em cm^{-3}

ρ_a – densidade volumétrica de armadilhas no óxido, em cm^{-3}

ρ_m – densidade volumétrica de cargas móveis no óxido, em cm^{-3}

σ_B – desvio padrão devido a flutuações estatísticas na concentração de aceitadores ou doadores no semicondutor

σ_s – desvio padrão devido a flutuações estatísticas de cargas na interface óxido/semicondutor

T – temperatura, em K

τ – tempo de resposta dos estados na interface óxido/semicondutor, em s

τ_m – tempo de resposta médio dos estados na interface óxido/semicondutor,

em s

t_{eq} – espessura equivalente de óxido (EOT), em cm

t_{high-k} – espessura da camada do dielétrico *high-k*, em cm

u_B – diferença de potencial adimensional entre E_i/q e E_F/q ($u_B = \beta\psi_B$)

u_S – potencial de superfície adimensional ($u_S = \beta\psi_S$)

\bar{u}_S – potencial de superfície médio adimensional

V – tensão aplicada, em V

V_{ac} – amplitude do sinal *ac* aplicado, em V

V_{FB} – tensão de banda plana, em V

V_G – tensão total aplicada no metal de porta, em V

V_{min} – tensão em que C_{min} ocorre, em V

V_{ox} – tensão através da camada de óxido, em V

V_T – tensão de limiar, em V

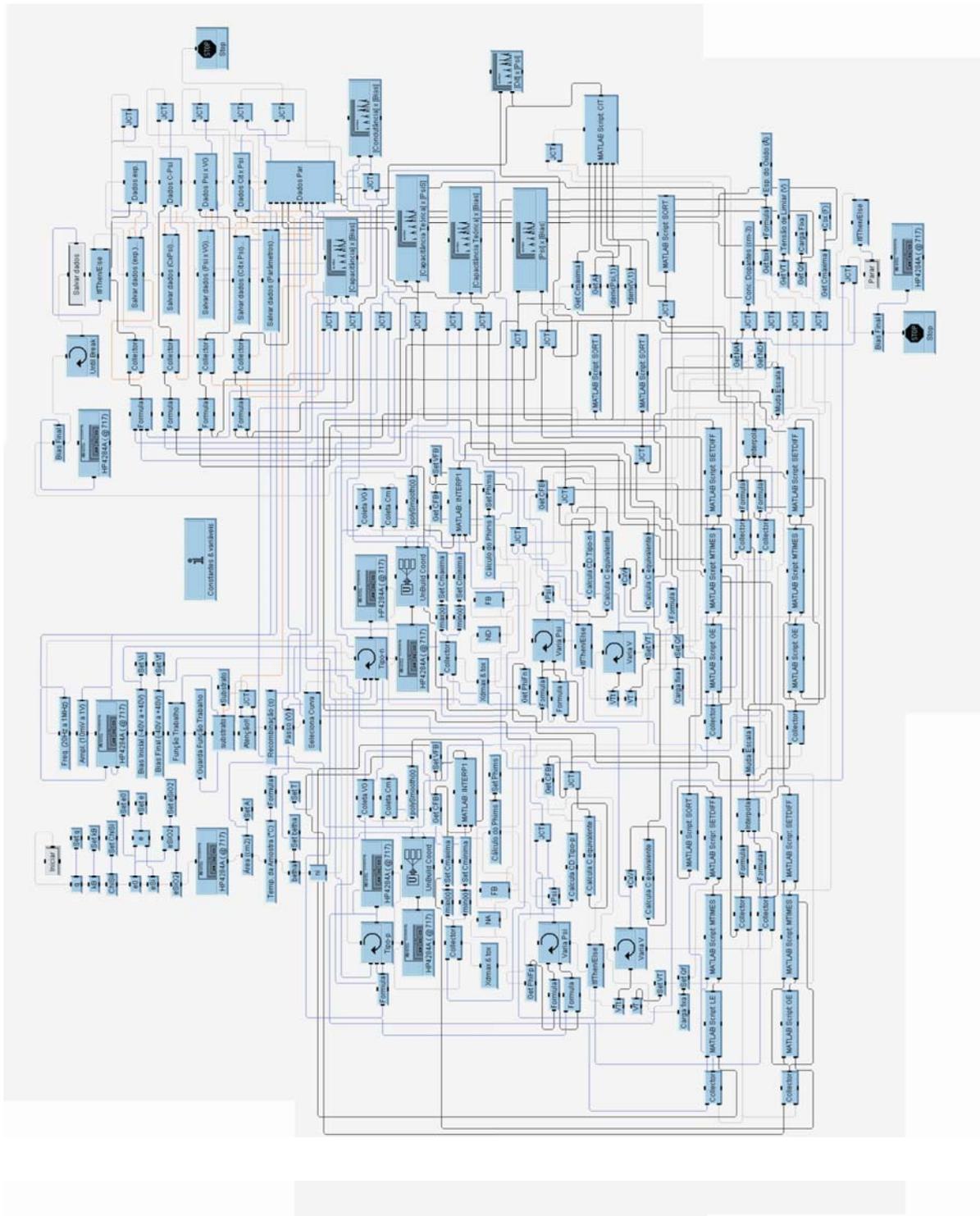
ω – frequência angular de oscilação, em rad/s

W – largura da região de depleção, em cm

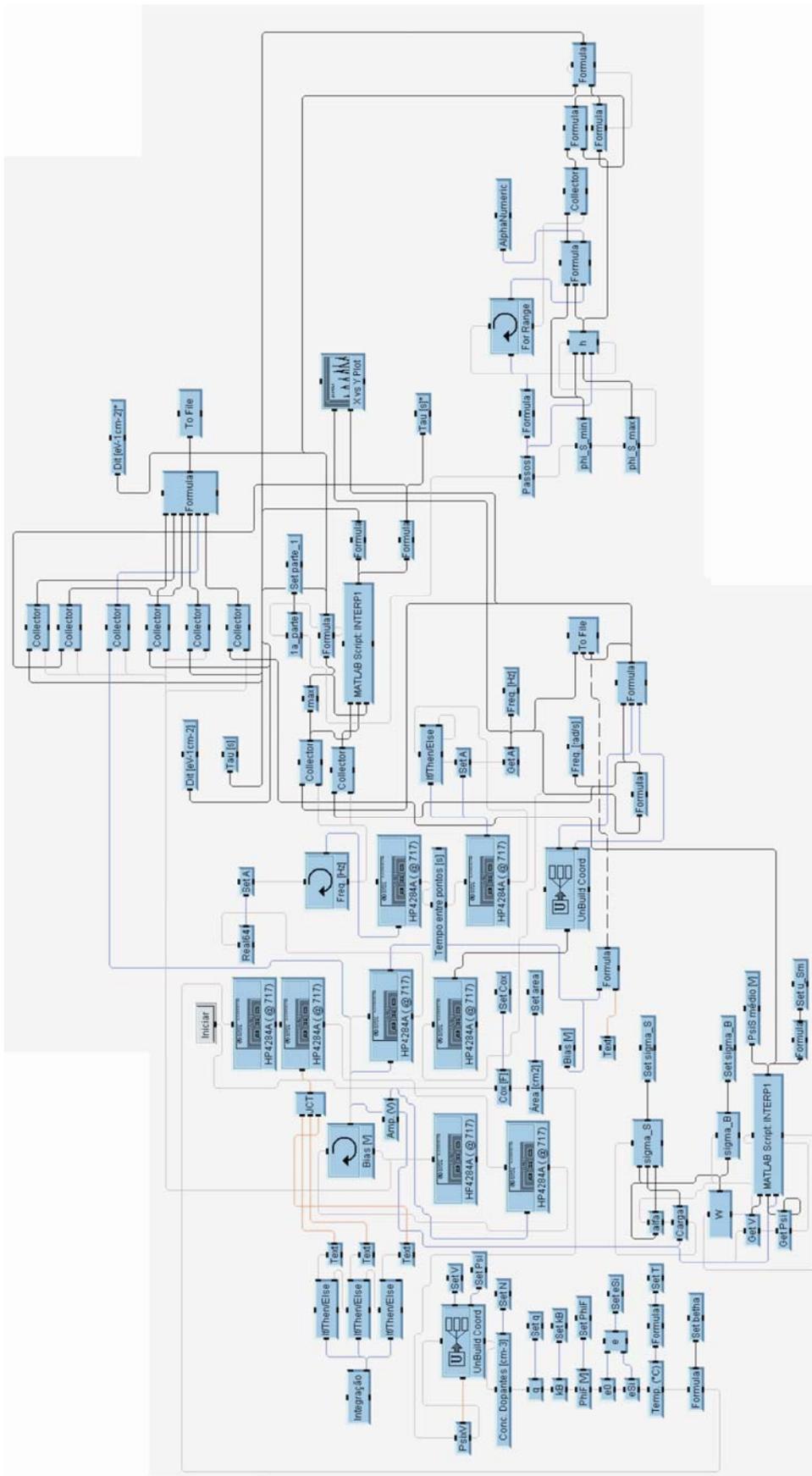
W_m – largura máxima da região de depleção definida na inversão, em cm

Y_m – admitância medida do capacitor MOS, em S

Apêndice B – *Layout* do programa para curvas C-V e Método de Terman



Apêndice C – Layout do programa para Método da Condutância



Referências

- [1] S. M. Sze. **Physics of semiconductor devices**, John Wiley & Sons, 1981
- [2] C. G. B. Garret, W. H. Brattain. **Physical Theory of Semiconductor Surfaces**. Physics Review, 99: 375 (1955).
- [3] E. H. Nicollian, J. R. Brews. MOS Physics and Technology. Wiley, New York, 1982.
- [4] <http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>
- [5] A. Y. Mao, K. A. Son, J. M. White, D. A. Roberts, R. N. Vrtis. Journal of Vacuum Science and Technology A, New York, 17, 1999.
- [6] L. Feldman, E. P. Gusev, E. Garfunkel. **Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices**. Editado por E. Garfunkel, E. P. Gusev e A. Y. Vul. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1998, p. 1.
- [7] I. Hiroshi. **Advanced Gate Dielectric Materials for Sub-100 nm CMOS**. IEEE International Electron Devices Meeting, 2002. Washington, D. C., 2002.
- [8] W. Shockley. **On the Surface States Associated with a Periodic Potential**. Physics Review, 56: 317 (1939).
- [9] F. G. Allen, G. W. Gobeli. **Work Function, Photoelectric Threshold and Surface States of Atomically Clean Silicon**. Physics Review, 74: 232 (1948).
- [10] L. M. Terman. **An Investigation of Surface States at a Silicon/Silicon Dioxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes**. Solid State Electronics, 5: 285 (1962).
- [11] C. D. Thurmond. **The Standard Thermodynamic Function of the Formation of Electrons and Holes in Ge, GaAs and GaP**. Journal of the Electrochemical Society, 122: 1133 (1975).

- [12] C. N. Berglund. **Surface States at Steam-Grown Silicon-Silicon Dioxide Interfaces**. IEEE Transactions on Electron Devices, ED-13: 701 (1966).
- [13] M. Kuhn. **A Quasi-Static Technique for MOS C-V and Surface States Measurements**. Solid-State Electronics 13 (6): 873 (1970).
- [14] D. R. Kerr. Conference on Properties and Use of MIS Structures, Grenoble, France. June 17-21 (1969).
- [15] R. Castagné, A. Vapaille. **Description of SiO₂-Si Interface Properties by Means of Very Low Frequency MOS Capacitance Measurements**. Surface Science, 28: 557 (1971).
- [16] E. H. Nicollian, A. Goetzberger. **The Si-SiO₂ Interface – Electrical Properties as Determined by the Metal-Insulator-Silicon Conductance Technique**. The Bell System Technical Journal, 46(6): 1055 (1967).
- [17] E. H. Nicollian, A. Goetzberger. **MOS Conductance Technique for Measuring Surface State Parameters**. Applied Physics Letters, 7: 216 (1965).
- [18] <http://mathworld.wolfram.com/SimpsonsRule.html>
- [19] W. Kern, D. A. Puotinen. **Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology**. RCA Review 31(2): 187 (1970).
- [20] A. Tolpadi, R. S. Srivastava. **Single-Frequency Method for the Determination of Interface State Density**. Rev. Sci. Instrum. 63(11): 5419 (1992).
- [21] R. D. S. Yadava. **Analytic Approach to the a.c. Conductance Method for Rapid Characterization of Interface States in MOS Structures**. Solid-State Electronics 33(1): 127 (1990).
- [22] http://www.jetprocess.com/html/process_4-02.HTM

- [23] T. P. Ma. **Making silicon nitride film a viable gate dielectric.** IEEE Transactions on Electron Devices 45(3): 680-690 (1998).
- [24] T. P. Ma. **Gate dielectrics for Si, SiC and GaN as synthesized by Jet Vapor Deposition.** Microelectronics Journal 34(5-8): 363-370 (2003).
- [25] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. **The Stopping and Range of Ions in Solids, Volume 1.** Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [26] W.-K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet. **Backscattering Spectrometry.** Academic Press Inc., New York, 1978.
- [27] M. V. Fischetti, D. A. Neumayer, E. A. Cartier. **Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a high- k insulator: The role of remote phonon scattering.** Journal of Applied Physics, 90(9): 4587-4608 (2001).
- [28] G. Bersuker, P. Zeitzoff, G. Brown, H. R. Huff. **Dielectrics for future transistors.** Materials Today, 1: 26-33, janeiro 2004.
- [29] J. Robertson. **Band structures and band offsets of high- k dielectrics on Si.** Applied Surface Science, 190: 2-10 (2002).
- [30] K. P. Bastos, J. Morais, L. Miotti, G. V. Soares, R. P. Pezzi, R. C. G. da Silva, H. Boudinov, I. J. R. Baumvol, R. I. Hedge, H.-H. Tseng, P. J. Tobin. **Thermal Stability and Electrical Characterization of HfO₂ Films on Thermally Nitrided Si.** Journal of Electrochemical Society, 151(6): F153-F156 (2004).
- [31] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. **Hafnium and zirconium for advanced gate dielectrics.** Journal of Applied Physics, 87(1): 484-492 (2000).
- [32] M. R. Visokay, J. J. Chambers, A. L. P. Rotondaro, A. Shanware, L. Colombo. **Application of HfSiON as a gate dielectric material.** Applied Physics Letters, 80(17): 3183-3185 (2002).

[33] R. P. Howson. **The reactive sputtering of oxides and nitrides.** *Pure & Applied Chemistry*, 88(6): 1311-1318 (1994).