

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

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE FILMES ULTRAFINOS DE
OXINITRETOS DE SILÍCIO POR SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA
E PERFILOMETRIA COM RESOLUÇÃO SUBNANOMÉTRICA**

Tese de Doutorado

Tania Denise Miskinis Salgado

Porto Alegre
1999

* Trabalho parcialmente financiado por: CNPq, FINEP, FAPERGS e CAPES/DAAD

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

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE FILMES ULTRAFINOS DE
OXINITRETOS DE SILÍCIO POR SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA
E PERFILOMETRIA COM RESOLUÇÃO SUBNANOMÉTRICA**

Tania Denise Miskinis Salgado

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal do Rio Grande
do Sul como requisito final para a
obtenção de grau de Doutor em
Ciências

Orientador:

Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol

Porto Alegre
1999

* Trabalho parcialmente financiado por: CNPq, FINEP, FAPERGS e CAPES/DAAD

*Para Bruna e Francisco,
que são as razões da minha vida*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol, com minha admiração pela disponibilidade, pela orientação segura, pela franqueza e por nunca ter se furtado a compartilhar seu conhecimento com qualquer de seus bolsistas.

À Profa. Dra. Fernanda Chiarello Stedile, pela amizade, pelo apoio e pelas discussões que muito contribuíram para a construção deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Júnior, do Laboratório Van de Graaff da PUC-RJ, por ter oportunizado o uso do acelerador para as reações (d,p).

Ao Cláudio Radtke, pela amizade, pelas longas horas que passou no implantador, pela dedicação com que realizou as oxidações e, especialmente, pela sua colaboração no trabalho com os filmes ONO e na confecção das figuras.

Ao Cristiano Krug, pelas discussões e sugestões, sempre tão pertinentes, e especialmente por sua colaboração no trabalho com implantação de nitrogênio.

A todos os Bolsistas do Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química, que de uma ou outra forma contribuíram para este trabalho.

Aos Técnicos do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física – Agostinho, Miro, Luiz Henrique, Borba e André – não apenas pela operação dos aceleradores, mas especialmente pela tolerância com nossas análises, que invariavelmente estendiam-se até altas horas da noite.

À CAPES/DAAD, à FAPERGS, ao CNPq e à FINEP, que financiaram parcialmente este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Os dispositivos MOSFET	1
1.2 Os filmes dielétricos	5
1.3 Oxinitretos de silício	9
1.4 Uso de traçagem isotópica na investigação do transporte atômico	21
1.4.1 Princípios do método de traçagem isotópica	22
1.4.2 Aplicação da traçagem isotópica ao estudo do crescimento térmico de filmes de dióxido de silício	24
1.4.3 Aplicação da traçagem isotópica ao estudo do crescimento térmico de filmes de nitreto de silício	27
1.4.4 Aplicação da traçagem isotópica ao estudo do crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício	32
a) Crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício por reação direta de NO com silício	34

b) Crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício por reação direta de N ₂ O com silício	37
c) Crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício por nitretação de filmes de dióxido de silício em amônia gasosa.....	41
1.5 Objetivos dos estudos de oxidação térmica do silício após implantação com nitrogênio a energias de eV	45
1.6 As estruturas óxido/nitreto/óxido (ONO) sobre silício	47
1.7 Objetivos dos estudos sobre a terceira etapa de oxidação térmica para a formação de estruturas ONO	50
 2 MÉTODOS	 52
2.1 Implantação de íons a energias muito baixas	52
2.2 Tratamentos térmicos	55
2.3 Análise por reação nuclear	58
2.3.1 Princípios do método	58
2.3.2 Dosagem de ¹⁶ O	60
2.3.3 Dosagem de ¹⁸ O e ¹⁵ N	63
2.4 Determinação de perfis de concentração por meio de análise por reação nuclear e dissolução passo-a-passo	66

2.5 Determinação de perfis de concentração por meio de reação nuclear com ressonância estreita na curva de seção de choque	68
2.5.1 Processos estocásticos de perda de energia por íons em materiais e sua aplicação à determinação de perfis de concentração	68
a) Princípio da determinação de perfis de concentração através da medida de curvas de excitação	69
b) A Teoria Estocástica da perda de energia	74
c) O método de somatório para o cálculo de curvas de excitação	84
2.5.2 Ressonâncias com larguras da ordem de keV e a aproximação gaussiana	86
2.5.3 Ressonâncias muito estreitas	89
a) Alargamento por efeito Doppler	89
b) A forma da linha de ressonância e seu alargamento experimental: funções instrumentais	91
c) Contaminação com hidrocarbonetos	94
2.5.4 Cálculo da curva de excitação	95
2.5.5 A simulação das curvas de excitação – uso do programa SPACES	96
a) Utilização do SPACES/AUTC	97
b) Utilização do SPACES/RSIM	100
2.5.6 Determinação de perfis de concentração de ^{18}O	105
2.5.7 Determinação de perfis de concentração de ^{15}N	112

2.5.8	Determinação de perfis de concentração de ^{29}Si	116
2.5.9	Comparação entre perfilometria com reação nuclear e outras técnicas para obtenção de perfis de concentração	118
3	ESTUDOS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE NITROGÊNIO A ENERGIAS MUITO BAIXAS .	120
3.1	Nitrogênio retido nas amostras após a implantação .	120
3.2	Efeito do nitrogênio sobre a cinética de oxidação térmica do silício	127
3.3	Distribuição de oxigênio e de nitrogênio nos filmes formados	133
3.4	Traçagem isotópica de oxigênio durante a oxidação das amostras de silício implantadas com nitrogênio	140
3.5	Traçagem isotópica de silício durante sua oxidação térmica	147
3.6	Conclusões	150
4	ESTUDOS DE TRAÇAGEM ISOTÓPICA APLICADA ÀS ESTRUTURAS ULTRAFINAS ÓXIDO/NITRETO/ÓXIDO SOBRE SILÍCIO	153
4.1	Preparação das amostras	154
4.2	Análise das amostras	155

4.3 A estrutura de partida	156
4.4 Efeito do tratamento térmico sobre as quantidades de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras	158
4.5 Efeito da oxidação térmica em $^{18}\text{O}_2$ sobre a distribuição de ^{16}O na estrutura formada	161
4.6 A influência da segunda etapa de oxidação sobre o perfil de concentração de ^{18}O	162
4.7 A influência da segunda etapa de oxidação sobre o perfil de concentração de ^{15}N	166
4.8 Conclusões	172
5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	173
ANEXO A – Utilização do programa SPACES, versão para WINDOWS	177
A.1 Utilização do programa SPACES/AUTC ..	177
A.2 Utilização do programa SPACES/RSIM ...	180
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Os seguintes símbolos, abreviaturas ou unidades de medida são usados neste trabalho:

AES:	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> – espectroscopia de elétrons Auger
at(%):	percentagem atômica
CVD:	<i>Chemical Vapor Deposition</i> – deposição por reação química a partir de vapor
DRAM:	<i>Dynamic Random Access Memory</i> – memória dinâmica de acesso aleatório
ϵ:	constante dielétrica
eV:	elétron-volt; $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
keV:	quiloelétron-volts
LPCVD:	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i> – deposição por reação química a partir de vapor a baixa pressão
mbar:	$10^{-3} \text{ bar} = 100 \text{ Pa}$
MEIS:	<i>Medium Energy Ion Scattering</i> – espalhamento de íons de média energia
MeV:	milhão de elétron-volts
MOS:	<i>Metal-oxide-semiconductor</i> – estrutura metal-óxido-semicondutor

- MOSFET:** *Metal-oxide-semiconductor Field-Effect Transistor* – transistor de efeito de campo a base de metal-óxido-semicondutor
- PECVD:** *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – deposição por reação química a partir de vapor assistida por plasma
- RPECVD:** *Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – deposição por reação química a partir de vapor assistida por plasma remoto
- ULSI:** *Ultra Large Scale Integration* – ultra-alta escala de integração
- XPS:** *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X

RESUMO

Traçagem isotópica foi usada para investigar o transporte atômico durante o crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício em lâminas de silício previamente implantadas com íons de nitrogênio a energias muito baixas, na faixa de 1/30 até 1 monocamada, e durante a etapa final de fabricação de filmes ultrafinos de óxido/nitreto/óxido sobre silício. Íons $^{15}\text{N}^+$ a 20 eV foram implantados em substratos previamente limpos de Si (001) e oxidações térmicas foram realizadas em $^{18}\text{O}_2$ seco. Deposição de nitrogênio foi também realizada sobre uma fina camada de ^{29}Si , obtida por implantação a energia muito baixa em silício natural. As quantidades de nitrogênio e de oxigênio nos filmes foram determinadas por Análise por Reação Nuclear e os perfis de concentração de ^{15}N , ^{18}O e ^{29}Si foram determinados com resolução sub-nanométrica por Perfilometria em Profundidade por Reações Nucleares com Ressonâncias Estreitas. Uma redução progressiva da taxa de oxidação com o aumento da densidade superficial de nitrogênio implantado foi observada. A traçagem isotópica mostrou os detalhes da redistribuição do nitrogênio, revelando que, durante o crescimento do filme, nitrogênio e oxigênio são responsáveis pelo transporte atômico, enquanto o silício permanece imóvel. Foi observado um novo mecanismo de crescimento do filme, não ativo no crescimento térmico de filmes de óxido de silício puro. As mesmas técnicas de análise foram usadas para estudar uma estrutura inicialmente “empilhada” $\text{Si}/\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$, a qual foi oxidada termicamente em $^{18}\text{O}_2$ seco, de modo a se investigar a influência do tempo e da temperatura de tratamento sobre as distribuições de ^{16}O , ^{18}O e ^{15}N . Foi verificado que o tratamento térmico induziu transporte atômico e que a estrutura final não era “empilhada”, mas, sim, um filme ultrafino de oxinitreto de silício, de composição variável, que apresenta concentrações moderadas de nitrogênio nas regiões próximas à superfície e à interface e concentração de nitrogênio mais elevada no volume do filme.

ABSTRACT

Isotopic tracing was used to investigate atomic transport during the thermal growth of silicon oxynitride films on silicon wafers implanted with very low energy nitrogen ions in the 1/30 to 1 monolayer range and during the final fabrication step of ultrathin silicon oxide/nitride/oxide films. $^{15}\text{N}^+$ ions at 20 eV were implanted into previously cleaned Si (001) substrates and thermal oxidations were performed in dry $^{18}\text{O}_2$. Nitrogen deposition was also performed on a thin ^{29}Si layer obtained by low energy ion implantation on natural Si. The amounts of nitrogen and oxygen in the films were determined by Nuclear Reaction Analysis and the ^{15}N , ^{18}O , and ^{29}Si concentration profiles were determined with sub-nanometric resolution by Narrow Nuclear Resonance Depth Profiling. A progressive reduction of oxidation rate with increasing areal density of implanted nitrogen was observed. Isotopic tracing showed the details of nitrogen redistribution in the films, revealing that only nitrogen and oxygen are mobile during growth, while silicon remains immobile. A new mechanism of film growth, not active in the thermal growth of pure silicon oxide films, was observed. The same techniques of analysis were used to study an initially stacked $\text{Si}/\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ structure which was thermally oxidized in dry $^{18}\text{O}_2$, in order to investigate the influence of time and temperature of treatment on the profiles of ^{16}O , ^{18}O , and ^{15}N . It was shown that thermal treatment promoted atomic transport and that the final structure is not a stacked one, but rather a silicon oxynitride ultrathin film with variable composition, presenting moderate concentrations of nitrogen in the near-surface and near-interface regions, and a higher nitrogen concentration in the bulk.

1 INTRODUÇÃO

Os transistores de silício e o desenvolvimento dos circuitos integrados produziram mudanças tão significativas, não apenas na tecnologia e na economia, como também na cultura e no pensamento humano, que rivalizam em importância com as outras grandes revoluções materiais da história da humanidade, tais como a idade da pedra, a idade do bronze e a idade do ferro. A ciência subjacente a essa revolução é a compreensão, em escala atômica, dos fenômenos envolvidos na manipulação e no processamento dos dispositivos de microeletrônica. Em particular, filmes de dióxido de silício crescidos termicamente sobre substratos de silício monocristalino constituem o principal material empregado como dielétrico de porta em dispositivos do tipo metal-óxido-semicondutor (MOS). Devido à compatibilidade estrutural e elétrica (densidade de estados eletrônicos menor do que qualquer outra), a interface silício/dióxido de silício tornou-se o coração desses dispositivos.

1.1 Os dispositivos MOSFET

Os dispositivos MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor* – Transistor de Efeito de Campo constituído de Metal-Óxido-Semicondutor) são atualmente os componentes mais importantes dos circuitos estáveis, confiáveis e de alta escala de integração. São largamente utilizados em microprocessadores e dispositivos de memória com milhões de componentes

individuais em um único *chip*.

Um transistor é um dispositivo no qual um sinal de pequena amplitude aplicado a um dos terminais pode modular grandes variações na corrente que flui através dos outros dois terminais. Um Transistor de Efeito de Campo é composto basicamente por:

- a) uma fonte, que é a fonte de portadores de carga;
- b) uma porta, que controla a quantidade de portadores de carga que fluem da fonte ao dreno, através da região que é chamada de canal;
- c) um dreno, que coleta (ou drena) os portadores de carga, provenientes da fonte, que passam pelo canal.

Um MOSFET é, basicamente, um diodo MOS com duas junções $p-n$ colocadas imediatamente adjacentes à região desse diodo, como mostra a Figura 1-1.

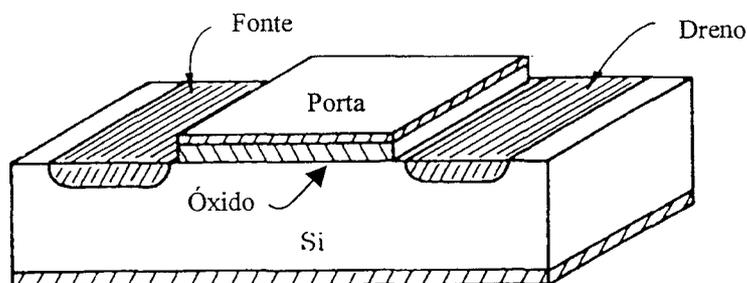


Figura 1-1 – Representação esquemática da estrutura básica de um MOSFET.

Nesta figura, tem-se um dispositivo de quatro terminais, constituído por um substrato de silício tipo p , no qual duas regiões n – a fonte e o dreno – foram formadas por implantação de fósforo. A porta é um eletrodo que pode ser feito de um metal (tal como o alumínio) ou de silício policristalino fortemente dopado com boro

(às vezes chamado de “polisilício”). Entre o eletrodo de porta e o canal, para completar o capacitor, encontra-se o dielétrico de porta, que, no caso dos dispositivos baseados em silício, é normalmente o dióxido de silício (SiO_2) crescido termicamente. Essa camada de óxido tem uma elevada resistividade ($\rho > 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) e evita o fluxo de corrente entre o semicondutor e a porta [1].

A fonte e o dreno são ligados ao circuito externo por meio de contatos metálicos (de alumínio). É possível controlar a corrente elétrica que flui entre a fonte e o dreno, variando-se a tensão de porta. Quando não há tensão aplicada na porta, não há corrente entre fonte e dreno, pois a aplicação de tensão à fonte, por exemplo, polariza diretamente uma das junções p - n , mas polariza reversamente a outra junção. Ao se aplicar tensão na porta, a partir de uma certa diferença de potencial, chamada de tensão limiar, elétrons são atraídos para a região próxima ao eletrodo de silício policristalino, criando uma camada de inversão de carga, que proporcionará um canal de condução entre fonte e dreno, enquanto cargas positivas se acumulam junto ao eletrodo de silício policristalino. O sistema equivale a um capacitor carregado, surgindo um campo elétrico que atua sobre o canal. A intensidade desse campo elétrico depende da tensão aplicada na porta e, por sua vez, regula a intensidade de corrente que circula pelo canal. Assim, é possível controlar a passagem de corrente pelo canal, simplesmente variando-se a tensão aplicada na porta. Esta é a origem do nome Transistor de Efeito de Campo (FET – *Field Effect Transistor*).

A corrente elétrica que flui entre a fonte e o dreno apresenta um comportamento semelhante ao representado na Figura 1-2. Abaixo de um determinado valor de tensão aplicado na porta (a tensão limiar V_L), não há corrente entre fonte e dreno. Acima da tensão V_L , a corrente aumenta com a tensão aplicada,

até atingir-se uma região na qual a corrente no canal não varia, mesmo aumentando-se a tensão da porta. A curva apresenta, então, um patamar correspondente à corrente de saturação I_S e esta é a região de trabalho do dispositivo.

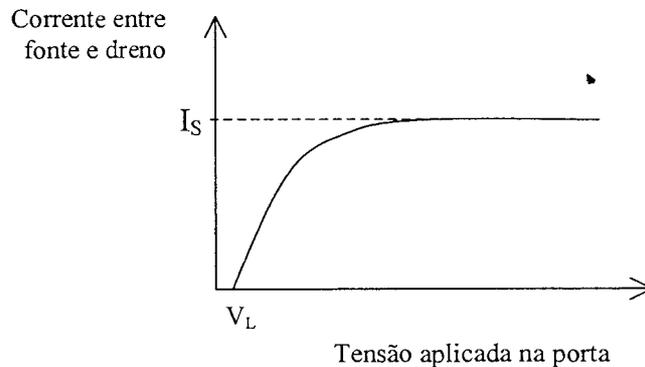


Figura 1-2 – Variação da corrente entre fonte e dreno de um MOSFET, em função da tensão aplicada na porta. I_S é a corrente de saturação e V_L é a tensão limiar.

Uma característica dos dispositivos MOSFET é a de trabalhar com corrente nula através da porta, ou seja, idealmente, não há circulação de corrente elétrica através do dielétrico, entre o eletrodo de porta e o substrato de silício.

A velocidade de trabalho de um transistor é determinada pela velocidade com que os elétrons se movem e pela distância que eles precisam percorrer para atravessar o canal. O objetivo da indústria de microeletrônica é fazer dispositivos tão pequenos quanto possível, para diminuir a distância percorrida pelos elétrons, aumentando assim a velocidade de operação, ao mesmo tempo em que se procura colocar o maior número possível de dispositivos em uma dada área, reduzindo-se assim os custos de produção [2]. O que garante a estabilidade do dispositivo é a uniformidade do campo elétrico e, portanto, a uniformidade do dielétrico de porta – no caso, o óxido de silício. A geometria planar de um transistor de silício conduz ao que se convencionou

chamar de “regras de escala”, ou seja, para obtenção de maior velocidade de processamento, maior densidade de dispositivos por unidade de área (maior “integração”) e menor dissipação de potência, as dimensões laterais do dispositivo devem ser reduzidas. Isso significa que o comprimento do canal deve diminuir, o que – para manutenção da uniformidade do campo elétrico no dielétrico de porta – exige a correspondente redução da espessura desse dielétrico. Se, no início da década de 60, a espessura da camada de dióxido de silício que atua como dielétrico de porta era da ordem de 1 a 2 μm e em 1997 era de 4 a 8 nm, a tendência dessa evolução aponta, para 2012, uma geração de dispositivos DRAM de 256 gigabytes que deverá ter dielétricos de porta com espessuras inferiores a 1 nm [3]. Simultaneamente, as exigências de rigidez dielétrica dos filmes evoluíram de 8,5 MV/cm, em 1986, para 13,5 MV/cm em 1995.

1.2 Os filmes dielétricos

A utilização de filmes de SiO_2 como dielétricos em dispositivos de microeletrônica está relacionada com a possibilidade de se crescer termicamente filmes de dióxido de silício com baixa densidade de estados eletrônicos de interface (tipicamente, inferior a $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$). Os estados eletrônicos de interface estão associados a ligações não completadas (*dangling bonds*) do silício na interface SiO_2/Si [4], que se originam da ruptura da estrutura periódica da rede cristalina nessa região. O óxido crescido termicamente apresenta um menor número destas ligações não completadas e, portanto, menor densidade, na região da interface, de estados

eletrônicos com energia situada no interior da banda proibida do silício do que óxidos crescidos por outros métodos, como, por exemplo, por deposição química a partir do vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*).

Na Figura 1-3 está representada, esquematicamente, a nomenclatura usualmente empregada para as cargas associadas com o silício oxidado termicamente.

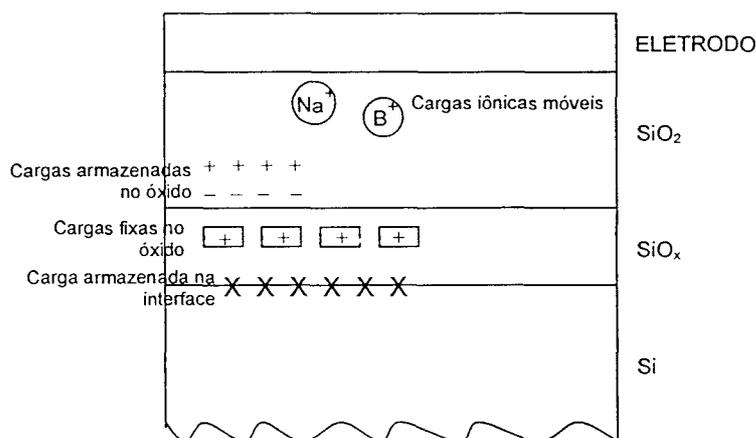


Figura 1-3 – Nomenclatura para as cargas associadas com o silício oxidado termicamente. (Adaptada da ref. 5)

A carga fixa no óxido é positiva e não pode ser facilmente removida. Localiza-se no óxido, dentro de uma faixa de cerca de 3 nm a partir da interface, e está associada à oxidação incompleta do silício nesta região. Seu valor é praticamente independente da espessura total do óxido, mas depende fortemente da orientação cristalina do substrato e do processo de recozimento a que a amostra tenha sido submetida. Valores típicos para a carga fixa situam-se entre 10^{10} e 10^{12} cm^{-2} [2].

A carga armazenada no óxido consiste tanto de elétrons quanto de buracos e se situa no volume do óxido. Origina-se de radiações ionizantes ou da injeção de

elétrons quentes a partir do canal do transistor. Elétrons quentes são os elétrons que se movem da fonte ao dreno, através do canal do dispositivo, com energia cinética elevada (daí o nome “quentes”), que é da ordem de alguns eV. Alguns desses elétrons, ao se desviarem de sua trajetória, podem penetrar na região do dielétrico de porta. Na ausência de campo elétrico, elétrons e buracos podem se recombinar, mas, com a aplicação de um campo elétrico, surge uma corrente elétrica indesejável através da porta. A carga armazenada no óxido é tipicamente da ordem de 10^{10} a 10^{13} cm^{-2} [2].

A carga iônica móvel é devida a impurezas, como Na^+ , Li^+ e K^+ , ou a B^+ , provenientes do eletrodo de silício policristalino fortemente dopado com boro. Essas espécies podem difundir facilmente através do óxido, caracterizando assim uma corrente elétrica que prejudica o desempenho do dispositivo.

A presença de cargas elétricas no óxido causa deslocamento da tensão limiar do MOSFET para valores inaceitáveis [2] e é necessário, portanto, controlar as cargas durante o processamento do dispositivo, para garantir sua operação confiável.

Quando o dielétrico passa a ter espessuras inferiores a 50 nm, mesmo o SiO_2 crescido termicamente começa a apresentar problemas que se agravam à medida em que os filmes se tornam cada vez mais finos [6]. Entre esses problemas, podem ser mencionados:

- a) a elevação da densidade de poros, observada para óxidos nessa faixa de espessura;
- b) a dificuldade de controle da uniformidade da espessura dos óxidos muito finos, em oxidações a altas temperaturas;
- c) a elevação das tensões compressivas e do número de cargas fixas no filme,

quando a oxidação é realizada a temperaturas inferiores a 900 °C;

- d) a difusão de átomos ou íons provenientes do eletrodo de porta, fortemente dopado com boro, para dentro do canal do dispositivo, efeito que se acentua para óxidos com espessuras inferiores a 10 nm.
- e) o tunelamento de elétrons através do óxido, que surge quando as espessuras tornam-se inferiores a 10 nm;

Como consequência, tem-se o aumento da corrente elétrica na porta (corrente de fuga), o deslocamento da tensão limiar e a degradação da confiabilidade dos dispositivos nos quais esses filmes estão incorporados.

Uma das possibilidades investigadas para evitar as dificuldades acima mencionadas é o uso de nitreto de silício como dielétrico de porta. Esse material apresenta uma série de propriedades adequadas para aplicação como dielétrico ultrafino em dispositivos de ultra-alta escala de integração [7], tais como:

- a) a constante dielétrica do nitreto de silício (~ 7,5) é aproximadamente o dobro da constante dielétrica do dióxido de silício (~ 3,8), de modo que um dielétrico de nitreto de silício pode ser duas vezes mais espesso, para um mesmo campo elétrico, do que uma estrutura semelhante baseada em dióxido de silício, oferecendo assim maior confiabilidade ao processo de produção do dispositivo;
- b) a reatividade do Si_3N_4 com o eletrodo metálico ou de silício policristalino é muito menor do que a do SiO_2 ;
- c) a característica de excelente barreira antidifusão do Si_3N_4 ;
- d) a maior homogeneidade quanto à tensão de ruptura, exibida pelo nitreto de silício, se comparado ao dióxido de silício.

Entretanto, apesar de todas essas boas características, o nitreto de silício apresenta uma grande desvantagem em relação ao dióxido de silício: a existência de uma maior densidade de estados eletrônicos na interface nitreto de silício/silício do que a que existe na interface dióxido de silício/silício. Esses estados são altamente prejudiciais para o desempenho do dispositivo semiconductor, especialmente na tecnologia de ultra-alta escala de integração (ULSI) [7]. Esta desvantagem desencadeou, nos últimos anos, um vasto esforço de pesquisa, cujo objetivo é obter um filme dielétrico ultrafino que reúna as vantagens do nitreto de silício com a grande vantagem do óxido de silício, que é a baixa densidade de estados eletrônicos na interface dielétrico/semiconductor.

1.3 Oxinitretos de silício

Oxinitretos de silício (SiO_xN_y) têm sido considerados como os principais candidatos à substituição do óxido de silício “puro” para dielétricos de porta em dispositivos de ULSI e já vêm sendo usados industrialmente em algumas aplicações específicas. Um dos efeitos mais importantes da incorporação de nitrogênio aos filmes de dióxido de silício é o aumento da constante dielétrica efetiva do filme. Seu valor varia com a composição do filme (ou seja, a proporção entre x e y em SiO_xN_y), mas algumas determinações mostram que o valor de ϵ situa-se em torno de 5,5 [8].

Comparando-se o oxinitreto com o dióxido de silício, verifica-se que a densidade de cargas fixas é inferior a $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para o óxido e cerca de $2,9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ para o oxinitreto, enquanto a densidade de estados eletrônicos de

interface (ou seja, os estados eletrônicos associados à interface e que têm energia situada dentro da banda proibida do semiconductor) é inferior a $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ para o óxido e da ordem de $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ para o oxinitreto [9]. Assim, a principal qualidade do óxido de silício, que é a baixa densidade de estados eletrônicos de interface, não é fortemente afetada pela adição de pequenas quantidades de nitrogênio.

Diversos estudos [3,10,11,12] mostram que a incorporação de quantidades de nitrogênio acima de 5 at% (percentagem atômica) ao óxido resulta em uma barreira à difusão do boro em dispositivos MOSFET. O mecanismo de difusão do boro em óxido ou em oxinitreto de silício parece envolver a substituição do silício pelo boro e o principal papel do nitrogênio, incorporado nos oxinitretos, seria justamente o de bloquear a substituição dos átomos de silício que estão ligados a átomos de nitrogênio [13]. Outros estudos revelam [14,15] que concentrações de nitrogênio menores do que 5 at% junto à ou na região próxima da interface SiO_2/Si tornam o dispositivo muito mais resistente à degradação do dielétrico pela irradiação com elétrons quentes e aumentam a tensão em que ocorre ruptura do dielétrico, aumentando o tempo de vida e a confiabilidade dos dispositivos MOSFET nos quais estes filmes estejam incorporados [16]. Por outro lado, uma concentração elevada de nitrogênio junto à interface pode diminuir a mobilidade dos portadores de carga no canal do MOSFET e provocar a acumulação de boro no óxido, o que pode resultar em instabilidade do dispositivo [17].

Embora a distribuição e a concentração de nitrogênio nos filmes sejam fatores de extrema importância para a confiabilidade de dispositivos baseados em oxinitretos de silício ultrafinos, ainda não há consenso sobre a melhor forma de otimizar esses

dois fatores. Na verdade, o perfil de nitrogênio “ideal” é determinado de acordo com a aplicação específica a que se destina o dispositivo.

GREEN et alii [14], por exemplo, consideram que, atualmente, o melhor perfil para a distribuição de nitrogênio, ao longo de um filme dielétrico ultrafino para uso em dispositivos MOSFET, seria aquele representado na Figura 1-4.

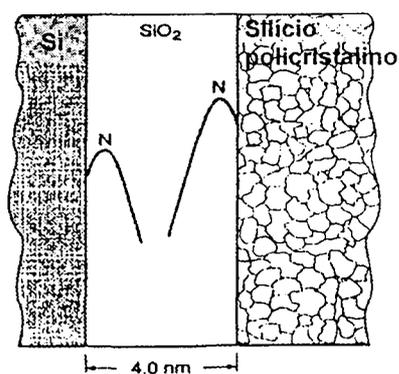


Figura 1-4 – Representação esquemática de uma distribuição “ideal” de nitrogênio em um dielétrico de porta de dispositivo de ULSI. (Extraída da ref. 14).

Trata-se essencialmente de um filme de dióxido de silício que apresenta duas camadas enriquecidas em nitrogênio, próximas a ambas interfaces (interface dielétrico/substrato e interface dielétrico/eletrodo). Nesse tipo de estrutura, a camada de SiO₂ fornece boas propriedades elétricas à interface com o silício e tem baixa densidade de estados eletrônicos. A camada rica em nitrogênio próxima à interface óxido/eletrodo, por ter maior concentração de nitrogênio, impede a entrada de impurezas atômicas e iônicas – principalmente boro e sódio – a partir do eletrodo de silício policristalino, atuando assim como uma barreira antidifusão. Além disso, sua propriedade de armazenadora de elétrons diminui as correntes de fuga advindas do

fluxo de elétrons do eletrodo em direção ao substrato [18]. Por sua vez, a camada rica em nitrogênio junto à interface SiO_2/Si armazena os elétrons quentes, injetados a partir do substrato, o que tem efeito correspondente a um aumento da rigidez dielétrica do filme.

Embora não exista um consenso a respeito das concentrações de nitrogênio ideais em cada interface, tipicamente [14] têm sido adotados valores da ordem de 1 a 5 at% de nitrogênio junto à interface SiO_2/Si e de 5 a 20 at% junto à interface $\text{SiO}_2/\text{silício policristalino}$.

Diversas rotas têm sido estudadas nas duas últimas décadas para o crescimento de filmes ultrafinos de oxinitretos de silício e para a obtenção do perfil de nitrogênio “ideal” nesses filmes. As principais rotas encontradas na literatura são resumidas a seguir.

- a) Crescimento direto do filme, em atmosfera de óxido nitroso (N_2O), sobre um substrato de silício, ou sobre um filme de SiO_2 crescido previamente. Esse processo geralmente exige condições drásticas de trabalho na etapa de oxinitreção, como temperaturas de 1000 °C ou superiores, e pode ser realizado em forno convencional ou em forno de tratamento térmico rápido [19,20,21,22]. As cinéticas de crescimento de filmes em atmosfera de N_2O revelam que a espessura dos filmes tende a um comportamento de saturação, ou seja, após um crescimento inicial relativamente rápido, a espessura dos filmes se estabiliza em um certo valor, dependente da temperatura. Tal espessura de saturação é inferior à espessura atingida pelo óxido crescido em atmosfera de oxigênio puro, nas mesmas condições, evidenciando o efeito inibidor do nitrogênio sobre o crescimento do óxido de silício.

- b) Crescimento do filme, em atmosfera de óxido nítrico (NO), sobre um substrato de silício, ou sobre um filme de SiO₂ crescido previamente [10,12,17,23]. A (oxi)nitretação em NO requer temperaturas mais baixas do que em N₂O e permite melhor controle da incorporação de nitrogênio nos filmes [24]. Observa-se um aumento substancial na concentração de nitrogênio, para um mesmo intervalo de temperaturas, em comparação com o processo similar em N₂O. Como o NO é um dos produtos da dissociação térmica do N₂O [25], considera-se que o NO é, na verdade, a principal espécie nitretante, mesmo quando se trabalha em atmosfera de N₂O [26,27]. Após a oxinitretação com NO ou com N₂O, observa-se que o nitrogênio incorporado no filme encontra-se tipicamente segregado na região próxima à interface SiO₂/Si [21,28,29,30]. O crescimento do filme de oxinitreto é limitado, pois o nitrogênio reage com os sítios que de outra forma estariam disponíveis para a reação de oxidação [31].
- c) Nitretação térmica, em atmosfera de NH₃, de filmes de óxido de silício crescidos previamente sobre o substrato de silício [9,18,32,33,34,35]. Esse processo leva à incorporação de nitrogênio tanto na região do filme próxima à superfície quanto na região próxima à interface, mas para tratamentos longos a altas temperaturas, nitrogênio pode também ser incorporado no volume do filme [33]. Juntamente com o nitrogênio, são incorporadas quantidades significativas de hidrogênio, sendo necessária uma reoxidação em O₂ para reduzir a quantidade de hidrogênio presente nos filmes.
- d) Deposição de oxinitretos de silício por meio de reação química a partir de vapor (CVD) realizada em diversas condições, tais como em baixa pressão

[36,37,38] ou assistida por plasma [37,39,40,41,42]. Esta técnica é particularmente atrativa por trabalhar com temperaturas relativamente baixas, porém os filmes obtidos geralmente apresentam interfaces dielétrico/substrato com qualidade elétrica inferior (para uso em dispositivos MOSFET) àquelas obtidas por meio de processos de crescimento térmico, motivo pelo qual a deposição é, às vezes, seguida de uma reoxidação, para que uma camada de óxido cresça termicamente entre o substrato de silício e o oxinitreto depositado [6], melhorando a qualidade elétrica da interface.

- e) Implantação iônica de nitrogênio: 1) na forma de íons N_2^+ , com energias entre 20 e 60 keV e fluências entre 10^{14} e 10^{18} íons \cdot cm $^{-2}$, em filmes de óxido crescidos previamente sobre o substrato de silício, seguida de recozimento térmico em diferentes atmosferas [43,44,45,46]; 2) na forma de íons N^+ , com energia de 60 keV e fluências entre 10^{14} e 10^{17} íons \cdot cm $^{-2}$, em filmes de óxido com espessura inferior a 100 Å [47], ou com energias entre 300 eV e 200 keV e fluências de até 10^{18} íons \cdot cm $^{-2}$, em substratos de silício com a superfície limpa [48,49], seguida de recozimento térmico em atmosferas oxidantes; 3) na forma NO^+ [8], com energia de 100 keV e fluência de 2×10^{16} íons \cdot cm $^{-2}$, em substratos de silício com a superfície limpa, seguida de oxidação térmica em O_2 . Em todas essas situações, o perfil de concentração dos íons implantados é gaussiano, centrado na profundidade correspondente ao alcance dos íons no material-alvo. A principal vantagem da implantação iônica é o regime térmico do processamento, que é muito inferior ao utilizado em oxinitretações em N_2O e NO , ou mesmo ao utilizado em recozimento para promover o transporte dos átomos de nitrogênio do

volume do substrato para sua superfície.

- f) Nitretação, em plasma, de silício recoberto com óxido nativo ou com uma camada de óxido crescido termicamente. Os filmes de oxinitreto de silício obtidos têm composição aproximadamente constante, quando os filmes de óxido iniciais têm espessuras da ordem de ou inferiores a 20 nm [50]. Para óxidos inicialmente mais espessos, obtêm-se filmes de oxinitreto enriquecidos em nitrogênio apenas na região superficial [51]. A nitretação em plasma pode ser realizada em temperaturas mais baixas do que os processos térmicos com NO e N₂O, obtendo-se elevadas taxas de crescimento e filmes com propriedades elétricas adequadas à microeletrônica [52].

Na maioria dos filmes resultantes das técnicas acima descritas, exceto talvez a nitretação em plasma, o nitrogênio localiza-se preferencialmente na região do filme próxima à interface SiO₂/Si, resultando em uma estrutura semelhante àquela que está representada na Figura 1-5.

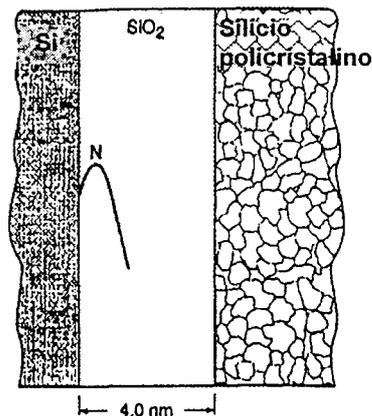


Figura 1-5 – Representação esquemática do perfil de nitrogênio observado tipicamente após a oxinitretação em NO ou em N₂O. (Extraída da ref. 14).

Mesmo quando se implanta nitrogênio diretamente em substratos de silício, ele tende a migrar para a interface SiO_2/Si , durante as oxidações posteriores, e a se incorporar ao SiO_2 nessa região, o que sugere que o nitrogênio apresenta ligações químicas diferentes na interface e no volume do filme [53]. Este fato parece estar associado aos aspectos termodinâmicos do sistema Si - O - N, cujo diagrama de equilíbrio entre fases encontra-se representado na Figura 1-6.

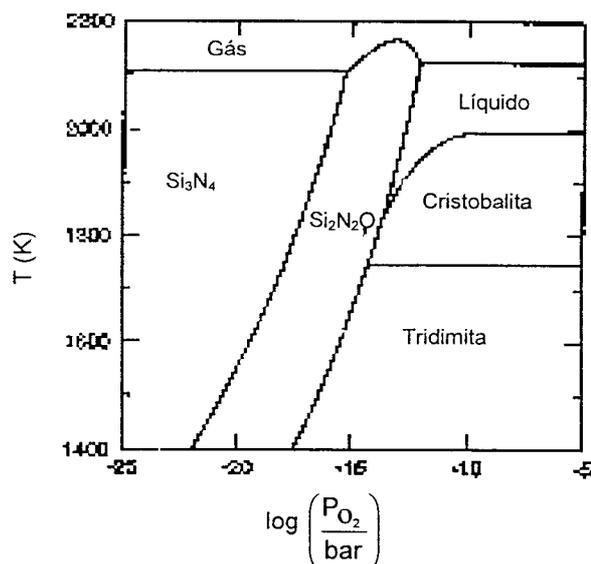


Figura 1-6 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico entre fases para o sistema Si-O-Si. (Extraído da ref. 14).

No diagrama da Figura 1-6, temos quatro fases sólidas – SiO_2 nas formas alotrópicas tridimita e cristobalita, Si_3N_4 e $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Todas essas fases sólidas têm estruturas unitárias similares: tetraedros de SiO_4 para as fases SiO_2 , tetraedros de SiN_4 para a fase Si_3N_4 e tetraedros levemente distorcidos de SiN_3O para a fase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Isso significa que essas fases podem ser convertidas de SiO_2 para $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e finalmente para Si_3N_4 por substituição de oxigênio por nitrogênio [11]. Entretanto, as fases nitreto (Si_3N_4) e óxido (SiO_2) nunca coexistem no volume do filme em

condições de equilíbrio. Pode-se observar ainda que existe uma transição de fase a aproximadamente 10^{-18} atm e 1400 °C. Para qualquer valor de pressão parcial de oxigênio superior a esse – e que certamente ocorre durante a decomposição do NO ou do N₂O, nas condições normalmente empregadas na oxinitreção do silício, tanto em forno rápido como em forno clássico – somente as fases SiO₂ deveriam se formar. Assim, conclui-se que o nitrogênio, no volume do SiO₂, não é termodinamicamente estável, e é difícil crescer termicamente um oxinitreto em que o nitrogênio esteja incorporado em qualquer outra região do filme que não a interface. Esse fato parece estar associado à relaxação das ligações químicas tensionadas na região da interface [27,41].

De fato, por espectroscopia de infravermelho de filmes de oxinitreto formados por implantação de íons NO⁺ em substratos de silício, seguida ou não de oxidação térmica em O₂ seco, DINIZ et alii [8] observaram bandas de absorção correspondentes às ligações Si-O, Si-N e Si-N-O. Foi também observada a ausência de absorção correspondente a ligações Si-Si não saturadas. A presença de ligações-ponte Si-N-O-Si seria, segundo esses autores, responsável pela redução das tensões na interface, o que explicaria a possibilidade de se incorporar nitrogênio nesta e não em outras regiões do filme. Ao mesmo tempo, a formação dessas ligações-ponte reduziria o número de ligações insaturadas (*dangling bonds*), o que explica a melhoria das características da interface, observada quando quantidades controladas de nitrogênio estão presentes nessa região.

Outro trabalho, realizado por CARR & BUHRMAN [54], com espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*) em filmes de oxinitreto de silício crescidos termicamente em N₂O, mostrou que, a uma

distância superior a 30 Å da interface, o nitrogênio pode estar ligado a apenas dois átomos de silício, enquanto, junto à interface, pode estar ligado a três átomos de silício. Assim, o nitrogênio somente poderia ser incorporado ao volume do óxido substitucionalmente ao oxigênio, mas na interface existiria a possibilidade de uma ligação química adicional com um átomo de silício, removendo uma *dangling bond*. Isto explicaria a incorporação preferencial de nitrogênio junto à interface e também a melhoria de sua qualidade, observada quando se adicionam pequenas quantidades de nitrogênio a essa região.

Um dos processos, proposto por GREEN et alii [14], para obtenção do “perfil ideal” de nitrogênio em filmes ultrafinos de oxinitreto de silício encontra-se representado esquematicamente na Figura 1-7.

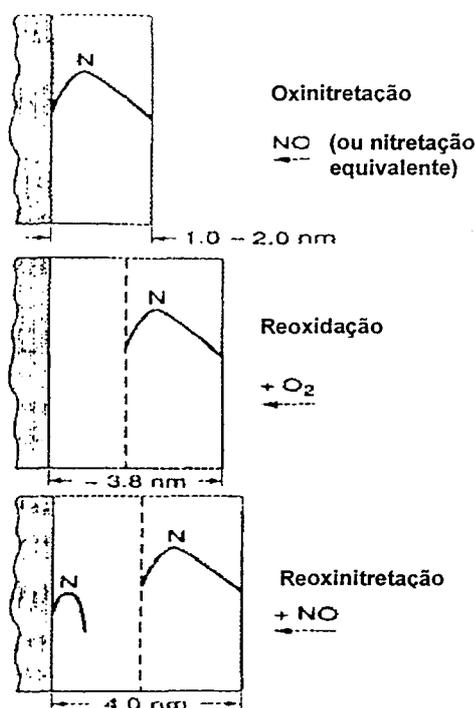


Figura 1-7 – Representação esquemática de um processo proposto para criar um filme dielétrico ultrafino com o perfil de nitrogênio “ideal”, usando gás NO . (Extraída da ref. 14).

No processo representado na Figura 1-7, uma fina camada de óxido, contendo uma alta concentração de nitrogênio, é inicialmente crescida, em atmosfera de NO gasoso, sobre um substrato de silício. A seguir, esta fina camada (com 1,5 - 2,0 nm) é reoxidada em O₂, o que move a camada anterior, intacta, para o que se tornará a camada superior do filme. Forma-se assim o que será a camada de óxido intermediária do filme. Finalmente, uma “reoxinitretação”, realizada novamente em atmosfera de NO, forma a camada de oxinitreto junto à interface. Nessa etapa, observa-se um crescimento muito pequeno da espessura do filme e não ocorre perturbação da camada de oxinitreto formada anteriormente, a qual, agora, se encontra junto à superfície do filme.

Como já foi visto na descrição dos métodos usualmente empregados para a preparação de oxinitretos de silício, a incorporação de nitrogênio em filmes de óxido de silício por implantação iônica tem sido considerada, recentemente, como uma forma conveniente de preparar filmes ultrafinos de oxinitreto de silício para uso como dielétrico de porta em dispositivos MOSFET de ultra-alta escala de integração.

Naqueles estudos de implantação iônica, os íons eram implantados geralmente com energias da ordem de dezenas de keV, através de uma camada espessa de óxido pré-existente e, assim, alcançavam o volume do silício ou ficavam próximos da interface SiO₂/Si. Foi observado que tratamentos térmicos posteriores à implantação podiam promover a redistribuição do nitrogênio, sendo possível obter, em alguns casos, picos de concentração de nitrogênio junto à superfície externa do filme e também junto à interface óxido/silício [43,44,47], o que é um resultado tecnologicamente interessante, por corresponder ao perfil de concentração “ideal” procurado para os filmes de oxinitreto.

Por outro lado, TRIMAILLE et alii [23], ao realizarem oxinitreções de filmes de SiO_2 sobre silício em atmosfera de NO , em forno de tratamento térmico rápido, demonstraram que o nitrogênio inibe somente a incorporação do oxigênio junto à interface, onde o processo de crescimento efetivamente ocorre, enquanto que o oxigênio incorporado junto à superfície externa não é afetado pela presença do nitrogênio. Esses resultados sugerem que, de modo a colocar os íons nitrogênio mais próximos da região de efetivo interesse, que é a superfície do substrato de silício, a energia de implantação deve ser diminuída para algumas dezenas de elétron-volts, no caso de implantação direta sobre a superfície (limpa) do silício.

No Capítulo 3 são apresentados os estudos realizados com a implantação de $^{15}\text{N}^+$, a baixíssimas energias (da ordem de alguns eV) e em quantidades controladas (na faixa de 1/30 até 1 monocamada), sobre a superfície previamente limpa de substratos de silício monocristalino, com o objetivo de:

- 1) investigar o efeito de concentrações muito pequenas de nitrogênio, depositado na superfície de substratos de silício, sobre a cinética de oxidação térmica do silício;
- 2) determinar os perfis de concentração do nitrogênio nos filmes de oxinitreto de silício resultantes da oxidação térmica de amostras que contêm nitrogênio na sua superfície;
- 3) estudar as modificações provocadas pelo nitrogênio no mecanismo de crescimento dos filmes, em comparação com os mecanismos de crescimento térmico de filmes de SiO_2 em atmosfera de O_2 , observados na ausência de nitrogênio.

1.4 Uso de traçagem isotópica na investigação do transporte atômico

Os mecanismos de crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício sobre silício não estão ainda completamente esclarecidos em nível atômico. A mobilidade atômica durante o crescimento dos filmes continua sendo a chave para a formação de filmes dielétricos ultrafinos com características de interface dielétrico/substrato que atendam às rigorosas exigências tecnológicas decorrentes da ultra-alta escala de integração dos dispositivos aos quais estão incorporados.

Quando os filmes dielétricos tendem a espessuras da ordem de 4 nm, como ocorre atualmente, ou ainda inferiores, como deve ocorrer em futuro próximo, não se pode mais distinguir precisamente entre superfície, volume e interface desses filmes. Assim, os processos de transporte atômico que levam ao crescimento de filmes dielétricos ultrafinos têm contribuições de importâncias relativas muito diferentes daquelas observadas em filmes espessos. A proximidade física entre superfície e interface muda completamente a estrutura de defeitos cristalinos, que são um dos fatores determinantes do transporte atômico [55]. Nesta perspectiva, um profundo entendimento dos mecanismos de transporte atômico que levam ao crescimento do filme é fundamental para que se possa produzir filmes dielétricos com espessuras cada vez menores mas, ao mesmo tempo, cada vez mais confiáveis.

Traçagem isotópica é, por excelência, a técnica indicada para a investigação do transporte atômico durante o crescimento de filmes dielétricos ultrafinos. Fazendo-se a substituição isotópica de um certo elemento de interesse, é possível seguir seu movimento durante o processo que se está estudando, mesmo quando o

átomo se desloca entre outros átomos do mesmo elemento químico. Os traçadores isotópicos podem ser tanto estáveis quanto radioativos. A escolha de um ou outro tipo depende, em primeiro lugar, da natureza do elemento (se ele apresenta ou não isótopos estáveis, que sejam também raros). Mas depende também do tipo de técnica que se pretende empregar para analisar as amostras nas quais se realizou a substituição isotópica. Assim, os traçadores radioativos podem ser determinados por meio de detectores sensíveis à radiação emitida pelo radioisótopo, enquanto os traçadores não radioativos precisam ser determinados por outras técnicas, tais como ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas, análise por reação nuclear e outras.

1.4.1 Princípios do método de traçagem isotópica

A hipótese básica que sustenta o uso de traçadores isotópicos é a de que o comportamento químico do isótopo raro empregado como traçador é idêntico ao comportamento químico do isótopo mais abundante do elemento que está sob investigação [56]. Assim, por exemplo, admite-se que a substituição de ^{12}C por ^{13}C ou ^{14}C em um composto de carbono não altera o tipo e a energia das ligações químicas, nem as propriedades físicas do composto. A validade dessa hipótese depende da precisão com que se fazem as medidas das propriedades químicas e físicas. A diferença de massa entre os isótopos afeta as propriedades que dependem dessa grandeza. As funções de partição moleculares são diferentes quando as moléculas contêm isótopos leves ou pesados e, por isso, o cálculo de constantes de equilíbrio e de constantes de velocidade para reações químicas envolvendo

moléculas marcadas com isótopos pesados revela valores levemente diferentes daqueles obtidos para moléculas formadas a partir dos correspondentes isótopos leves. Esses efeitos são mais pronunciados nos níveis de energia vibracionais do que nos rotacionais e translacionais e, portanto, facilmente observáveis por meio de medidas espectroscópicas. Geralmente, uma reação química que ocorre entre moléculas que contêm o isótopo pesado apresenta valores de energia de ativação e de variação de entalpia um pouco mais elevados do que os correspondentes valores observados quando a mesma reação ocorre entre moléculas que contêm o isótopo leve. Assim, o efeito isotópico é geralmente mais pronunciado nos aspectos cinéticos do que nos aspectos de equilíbrio termodinâmico de um sistema [56]. Entretanto, mesmo para elementos como o oxigênio e o nitrogênio, onde a diferença de massa entre os isótopos situa-se em torno de 10 %, o efeito isotópico é pequeno e difícil de detectar, podendo ser desconsiderado, sem que se incorra em erro na análise dos fenômenos observados. De fato, normalmente apenas para sistemas que envolvam hidrogênio, deutério e trítio é que, em algumas situações especiais, o efeito isotópico pode se manifestar de forma significativa.

Os princípios do método de traçagem isotópica aplicado a filmes dielétricos ultrafinos já foram detalhadamente apresentados por RIGO [57]. Admite-se que o comportamento químico de todos os isótopos de um mesmo elemento é idêntico e, portanto, que os resultados observados com os isótopos raros são os mesmos que seriam observados com o isótopo mais abundante. Nas seções seguintes são apresentadas algumas aplicações da técnica de substituição isotópica, que ilustram a sua decisiva contribuição para o esclarecimento do mecanismo de crescimento de filmes dielétricos ultrafinos sobre substratos de silício.

1.4.2 Aplicação da traçagem isotópica ao estudo do crescimento térmico de filmes de dióxido de silício

Experimentos de traçagem isotópica de oxigênio foram empregados na investigação do transporte atômico durante o crescimento térmico de filmes de dióxido de silício sobre silício cristalino. Esses experimentos possibilitaram que se determinasse quais espécies se movem e que tipo de movimento ocorre, propiciando a compreensão do mecanismo de crescimento desses filmes [57].

Para realizar a substituição isotópica do oxigênio, um filme inicial de óxido é crescido termicamente sobre um substrato de silício em oxigênio atmosférico natural seco – designado, apropriadamente, $^{16}\text{O}_2$, pois a abundância isotópica natural do ^{18}O é de apenas 0,204 % em massa – até uma espessura x_0 , a uma certa temperatura e pressão. A seguir, continua-se o crescimento, nas mesmas condições de temperatura e pressão, até uma espessura $x_0 + x$, em oxigênio gasoso altamente enriquecido no isótopo ^{18}O – designado $^{18}\text{O}_2$.

RIGO [57] e TRIMAILLE & RIGO [58] apresentam, detalhadamente, as diversas possibilidades de mecanismos de transporte atômico associados ao crescimento térmico dos filmes de óxido de silício sobre silício e os correspondentes perfis de concentração de ^{18}O que seriam obtidos, caso cada um desses mecanismos fosse o responsável pelo crescimento térmico dos filmes.

A Figura 1-8 apresenta uma síntese dos princípios da traçagem isotópica aplicada ao estudo dos mecanismos de crescimento térmico de filmes de SiO_2 sobre Si. Todos esses mecanismos de crescimento e os correspondentes perfis de concentração foram revisados recentemente por BAUMVOL [55].

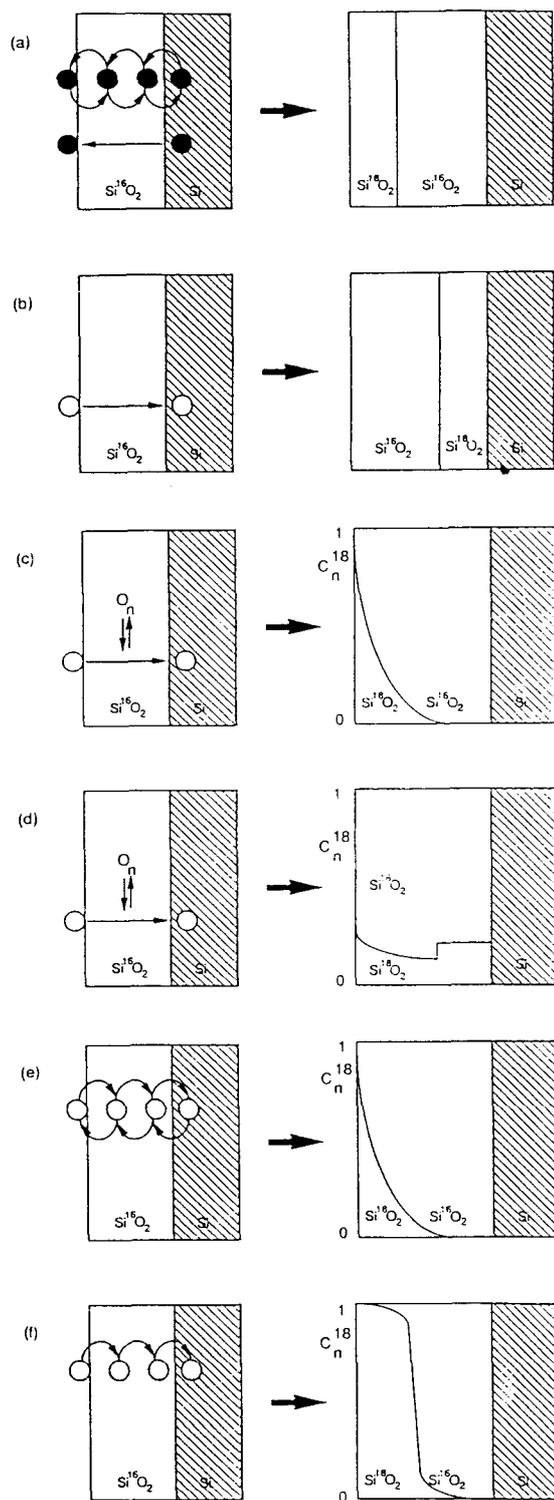


Figura 1-8 – Ilustração de como a técnica de traçagem isotópica pode ser usada para identificar as espécies móveis e seus mecanismos de transporte: (a) somente o silício é móvel; (b) oxigênio se move intersticialmente, sem reagir com a rede do SiO_2 ; (c) oxigênio se move intersticialmente, reagindo com a rede do SiO_2 , caso de equilíbrio isotópico; (d) oxigênio se move intersticialmente, reagindo com a rede do SiO_2 , caso distante do equilíbrio isotópico; (e) oxigênio se move por um processo simples de difusão de defeitos da rede; (f) oxigênio se move por migração de defeitos da rede em uma única direção. Os círculos pretos representam átomos de silício e os círculos brancos representam átomos de oxigênio. (Retirada da ref. 58)

Resumidamente, pode-se dizer que, após a oxidação seqüencial de silício em $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$, realizada de acordo com o processo acima descrito, o ^{18}O é encontrado na região do filme próxima à interface óxido/silício e junto à superfície externa do filme formado [59], como mostra a Figura 1-9.

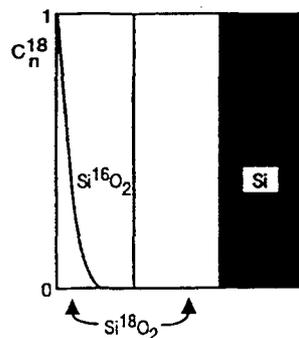


Figura 1-9 – Perfil isotópico do oxigênio em um filme de SiO_2 , obtido quando o silício é submetido a oxidações seqüenciais em $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$. C_n^{18} é o enriquecimento em $^{18}\text{O}_2$ do oxigênio utilizado. (Extraído da ref. 59).

A fixação de ^{18}O junto à interface é devida ao crescimento do filme de acordo com o que é previsto pelo modelo de DEAL & GROVE [60], ou seja, o oxigênio move-se através da rede de SiO_2 , sem reagir com ela, até atingir a interface SiO_2/Si , onde reage com o silício. Desse modo, forma-se uma interface abrupta entre $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2$, como a que está representada na Figura 1-9, na região do filme próxima à interface. Já a fixação de ^{18}O junto à superfície externa do filme exhibe um perfil do tipo função erro complementar e é atribuída a um processo de transporte atômico, paralelo ao primeiro, relacionado aos defeitos da rede do óxido. Desse processo resulta, principalmente, o intercâmbio isotópico entre a rede de SiO_2 já existente, que, nesse caso, é Si^{16}O_2 , e a espécie oxidante, que, nesse caso, é $^{18}\text{O}_2$, mas resulta também, porém em extensão muito menor, em crescimento do óxido [58].

1.4.3 Aplicação da traçagem isotópica ao estudo do crescimento térmico de filmes de nitreto de silício

O crescimento térmico de filmes de nitreto de silício sobre silício é geralmente realizado em atmosfera de amônia gasosa, pois as temperaturas de processamento (em torno de 900 °C) são inferiores às necessárias para promover a nitretação em N₂ (superiores a 1200 °C). Quando uma lâmina de silício é exposta a amônia gasosa, a adsorção, a decomposição e a reação das moléculas de amônia na sua superfície levam à formação de uma ou duas monocamadas de nitreto de silício. O crescimento subsequente do filme depende do transporte das espécies nitretantes através dessa camada inicial. Assim, o crescimento térmico é inicialmente bem rápido, torna-se mais lento quando a espessura do filme atinge cerca de 2 nm e finalmente pára quando o filme atinge mais de 5 nm de espessura. Por isso, diz-se que o crescimento dos filmes de nitreto de silício é auto-limitado [61].

Substituição isotópica de nitrogênio (usando o isótopo ¹⁵N), de hidrogênio (usando o isótopo ²H – deutério) e de silício (usando o isótopo ²⁹Si) foi utilizada para investigar o transporte atômico durante o crescimento térmico de filmes de nitreto de silício sobre silício, com o objetivo de esclarecer o mecanismo de crescimento desses filmes [62]. Três tipos de amônia gasosa foram usados: amônia pura, com a composição isotópica natural (¹⁴NH₃); amônia enriquecida a 96 % no isótopo ¹⁵N (¹⁵NH₃); e amônia enriquecida a 99 % no isótopo ²H (¹⁴N²H₃, simbolizada por ND₃). A seguir, os perfis de concentração de ¹⁵N (ou seja, a variação da concentração de ¹⁵N em função da profundidade) foram determinados empregando-se a reação nuclear ¹⁵N(p, α)¹²C, que tem uma ressonância estreita a 429 keV, pelo mesmo método utilizado no presente trabalho e que é descrito na Seção 2.5.7. Os perfis de

concentração de ^2H e ^{14}N foram obtidos por associação da técnica de análise por reação nuclear com dissolução química passo-a-passo, técnica que também será descrita adiante, na Seção 2.4.

A Figura 1-10 mostra a concentração do isótopo ^{15}N em função da profundidade para um filme de nitreto de silício crescido em atmosfera de $^{15}\text{NH}_3$ [62]. A concentração de ^{15}N na região assinalada com α é dada em relação à concentração de nitrogênio em um filme de nitreto de silício estequiométrico. Já na região assinalada com γ , a concentração é dada em relação a um filme não estequiométrico SiN_x , onde o valor máximo de x é $4/3$. A concentração decrescente de ^{15}N em direção à interface com o silício, nessa região γ , foi atribuída à presença de átomos de silício em excesso em relação à composição estequiométrica Si_3N_4 .

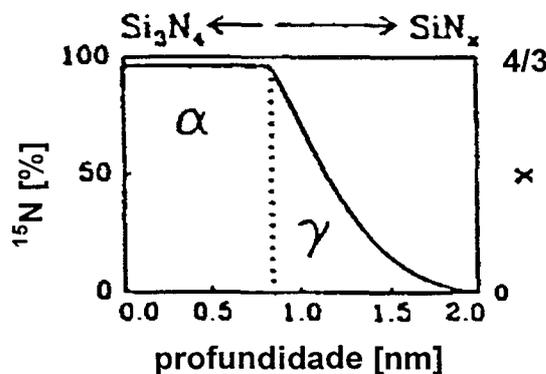


Figura 1-10 – Concentração de ^{15}N em função da profundidade para um filme de nitreto de silício crescido sob 3 kPa de $^{15}\text{NH}_3$, durante 60 min, a $950\text{ }^\circ\text{C}$ sobre silício monocristalino. (Extraído da ref. 62)

A Figura 1-11 mostra o perfil de concentração do isótopo ^{15}N para um filme de nitreto de silício crescido por meio de nitretação sequencial em $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ [62]. A concentração de ^{15}N nas regiões assinaladas com α e β é dada em relação à

concentração de nitrogênio em um filme de nitreto de silício estequiométrico. Observa-se que na região α existe, portanto, mistura entre ^{14}N e ^{15}N . Já na região assinalada com γ , a concentração, como no caso anterior, é dada em relação a um filme não estequiométrico SiN_x , onde o valor máximo de x é $4/3$. Assim, contrariamente ao que ocorre com os filmes de SiO_2 sobre silício, foi verificado que não existem interfaces abruptas entre a região rica em ^{15}N e a região rica em ^{14}N , que não ocorre acumulação de ^{15}N junto à interface nitreto/silício e que, na região próxima à superfície da amostra, existe uma apreciável mistura entre ^{14}N e ^{15}N [62].

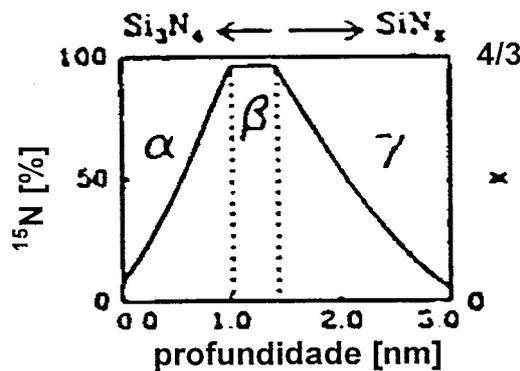


Figura 1-11 – Perfil de concentração de ^{15}N para um filme obtido por nitretação seqüencial em $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$, ambas por 4 h a 10 kPa e 950 °C. (Extraído da ref. 62)

Os resultados [62] da determinação da densidade superficial de ^{14}N e ^2H , por meio de análise por reação nuclear, pelo mesmo método descrito na Seção 2.3, em filmes de nitreto de silício crescidos em ND_3 , antes e depois de uma etapa única de dissolução em solução tamponada de ácido fluorídrico são mostrados na Figura 1-12. Os dados mostram claramente que a remoção de 30 % da quantidade total de nitrogênio corresponde à remoção de mais de 70 % da quantidade total de deutério presente nos filmes. Portanto, a maior parte do deutério que permanece no filme após

concluída a nitretação em ND_3 está localizada na sua região superficial. Observa-se também, a partir dos dados referentes às amostras após a etapa de dissolução, que a quantidade de deutério incorporada no volume do filme aumenta com o tempo de nitretação [62].

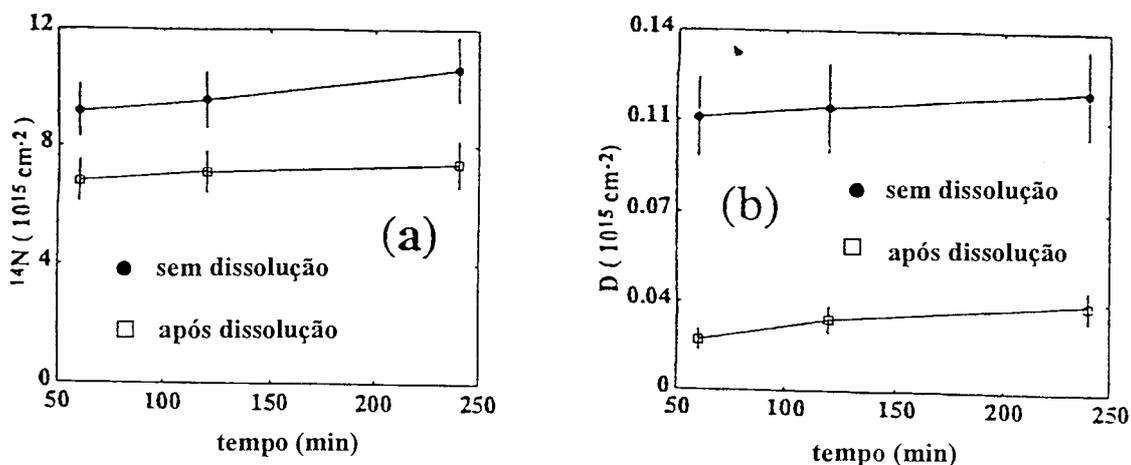


Figura 1-12 – Influência do tempo de nitretação na incorporação de nitrogênio (a) e deutério (b) nos filmes de nitreto de silício como crescidos (círculos pretos) e depois de uma etapa de dissolução química, durante 60 s, em solução tamponada de ácido fluorídrico (quadrados vazados). As nitretações foram realizadas em 100 mbar de $^{14}\text{ND}_3$, a 950 °C. (Extraída da ref. 62)

É importante salientar que o uso de deutério nos experimentos descritos acima permite afirmar com certeza que a sua presença de hidrogênio nos filmes se deve aos tratamentos realizados nas amostras e não a eventuais contaminações dessas mesmas amostras por exposição às condições ambientais, sendo um exemplo típico da relevância da substituição isotópica para esse tipo de estudo.

Além dos estudos de traçagem isotópica de nitrogênio e hidrogênio, também foi realizado um estudo de substituição isotópica de silício, para esclarecer o mecanismo de crescimento térmico dos filmes de nitreto de silício [63]. Nesse

estudo, uma camada de ^{29}Si , com cerca de 1,4 nm de espessura, foi epitaxialmente depositada sobre um substrato de silício natural, e as curvas de excitação (isto é, o número de partículas detectadas em função da energia do feixe de partículas incidentes) da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$, em torno da ressonância estreita a 324 keV, foram determinadas antes e depois da nitretação térmica em $^{14}\text{NH}_3$. Esse resultado é mostrado na Figura 1-13.

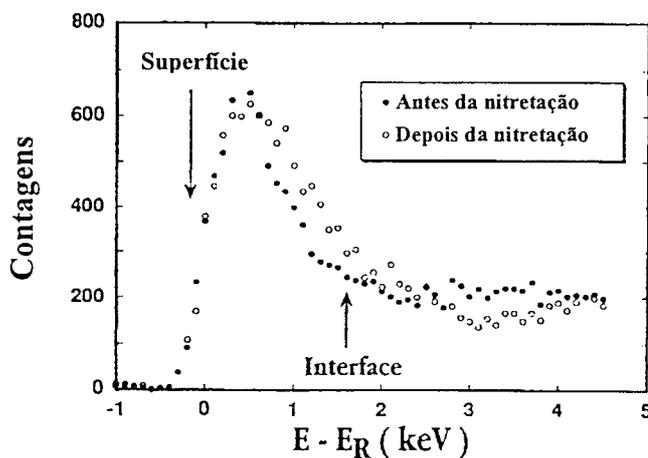


Figura 1-13 – Curvas de excitação (isto é, número de partículas detectadas em função da energia das partículas incidentes) da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$, em torno da ressonância estreita na curva de seção de choque, a 324 keV, obtidas para uma amostra com uma camada de 1,4 nm de ^{29}Si depositada epitaxialmente sobre Si (001), antes (círculos pretos) e depois (círculos vazados) da nitretação térmica sob 120 mbar de $^{14}\text{NH}_3$, por 1 h a 1000 °C. (Extraída da ref. 63)

Como a posição em energia da parte ascendente das duas curvas de excitação é a mesma, e o aumento na largura da curva de excitação obtida após a nitretação, em relação à curva obtida antes da nitretação, é correspondente à razão entre o poder de freamento dos prótons no nitrato de silício e no silício, os autores concluíram que os átomos de ^{29}Si não se moveram durante o processo. Portanto, o silício não é uma

espécie móvel durante o crescimento térmico de filmes de nitreto de silício [63].

Estes resultados principais, ao lado de outros estudos complementares de traçagem isotópica [55,61,62], permitiram esclarecer o mecanismo de nitretação térmica do silício. Resumidamente, pode-se dizer que o nitrogênio se move intersticialmente, reagindo com a rede de nitreto, e/ou substitucionalmente, por um mecanismo de difusão simples. Esses dois modos de movimento geram perfis similares de nitrogênio nos filmes, não podendo ser distinguidos pelas técnicas empregadas. Como o hidrogênio (deutério) foi encontrado principalmente na região superficial dos filmes, conclui-se que essa espécie é transportada em duas direções opostas: penetrando no filme, como parte das espécies nitretantes móveis (NH_3 , NH_2 ou NH), e saindo do filme, na forma de hidrogênio liberado pela dissociação dos fragmentos das moléculas de amônia que deixam o filme. Os átomos de silício não se movimentam durante o processo e se observa, ainda, um intercâmbio entre os átomos de nitrogênio provenientes da fase gasosa e aqueles já incorporados na rede do nitreto de silício. Portanto, a nitretação térmica do silício ocorre devido ao transporte de espécies NH_x através do filme de nitreto em crescimento.

1.4.4 Aplicação da traçagem isotópica ao estudo do crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício

Oxinitretos de silício podem ser obtidos a partir de uma diversidade de técnicas, já descritas na Seção 1.3. Dentre aquelas técnicas, o crescimento térmico de oxinitretos de silício em atmosfera de NH_3 , de NO e de N_2O já foram objeto de investigação por meio de substituição isotópica, com a finalidade de compreender os

respectivos mecanismos de crescimento e contribuir, assim, para a otimização de processos de produção industrial desses filmes. Os mecanismos de transporte atômico diferem significativamente de uma técnica de obtenção para outra. Em uma revisão recente sobre o assunto, BAUMVOL [55] discute o transporte atômico em cada uma dessas técnicas detalhadamente e em profundidade. A seguir serão discutidos apenas alguns exemplos de como experimentos de substituição isotópica contribuíram decisivamente para o esclarecimento do mecanismo de crescimento dos filmes de oxinitreto, em diversas condições, obtendo-se resultados que dificilmente poderiam ser obtidos por outras técnicas. Uma discussão mais aprofundada sobre os estudos realizados com crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício pode ser encontrada nas referências originais, indicadas em cada caso, pois foge ao objetivo do presente trabalho e por isso alguns desses estudos são aqui discutidos apenas na medida em que podem contribuir para a interpretação dos resultados deste trabalho, porém obtidos com outra técnica, no caso, a implantação de nitrogênio a energias muito baixas.

Nos trabalhos citados a seguir, uma vez incorporados os isótopos raros às amostras, os filmes resultantes foram analisados por técnicas que empregam reações nucleares não ressonantes, associadas ou não à dissolução química passo-a-passo, e reações nucleares com ressonâncias estreitas a baixas energias que, associadas com um programa de simulação, chamado SPACES, permitem a obtenção de perfis de concentração com resolução sub-nanométrica. Essas técnicas são descritas no Capítulo 2. Aqui, são apresentados apenas os resultados mais significativos de sua aplicação aos filmes de oxinitreto de silício.

a) Crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício por reação direta de NO com silício

As cinéticas de crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício em atmosfera de NO são auto-limitadas, obtendo-se filmes com 2,5 nm de espessura, a qualquer temperatura abaixo de 1100 °C [55]. Entre os diversos estudos realizados sobre o crescimento desses filmes, são apresentados a seguir os resultados de um experimento que empregou substituição isotópica e que contribuiu decisivamente para a compreensão do mecanismo de crescimento térmico de oxinitretos de silício em NO.

Filmes de oxinitreto de silício foram crescidos em atmosfera de NO enriquecido isotopicamente a 99,9 % simultaneamente em ^{15}N e em ^{18}O ($^{15}\text{N}^{18}\text{O}$) a várias pressões [23,64]. As densidades superficiais de ^{15}N e ^{18}O em função da pressão, para cada filme obtido, são apresentadas na Figura 1-14, onde se observa que a densidade superficial de nitrogênio diminui na mesma proporção em que a densidade superficial de oxigênio aumenta. Esse resultado sugere a substituição de nitrogênio por oxigênio, processo favorecido a pressões mais elevadas [23].

A Figura 1-15 mostra as curvas de excitação das reações nucleares $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno das ressonâncias estreitas e isoladas a 151 keV e 429 keV, respectivamente, e os respectivos perfis de concentração de ^{18}O e ^{15}N , para amostras crescidas em 0,1 mbar e 5 mbar de $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Verifica-se que, a 0,1 mbar, a maior parte do ^{15}N ocupa a região próxima à interface do filme, enquanto que o ^{18}O se localiza preferencialmente nas regiões próximas à superfície e no volume do filme.

Paralelamente, determinações de ^{16}O , por meio de análise por reação nuclear

não ressonante, empregando-se a reação $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$, mostraram que, na região superficial encontra-se também ^{16}O , provavelmente proveniente de reoxidação do filme de oxinitreto, quando exposto ao ar atmosférico [23]. Já a amostra crescida a 5 mbar [Figura 1-15 (c) e (d)] apresenta distribuições de ^{18}O e ^{15}N diferentes das anteriores, porém semelhantes entre si e que se estendem desde a interface até a região próxima à superfície do filme. Também nesse caso parece ter ocorrido reoxidação do filme por exposição ao ar. Esses resultados corroboram a idéia de que nos estágios iniciais da oxinitreção (situação correspondente aos resultados obtidos para baixas pressões de NO e pequenas espessuras de filme) o nitrogênio está principalmente (e altamente) concentrado na região próxima à superfície do filme, mas vai progressivamente (resultados correspondentes a pressões mais elevadas e espessuras maiores) sendo substituído pelo oxigênio, confirmando assim os resultados apresentados na Figura 1-14.

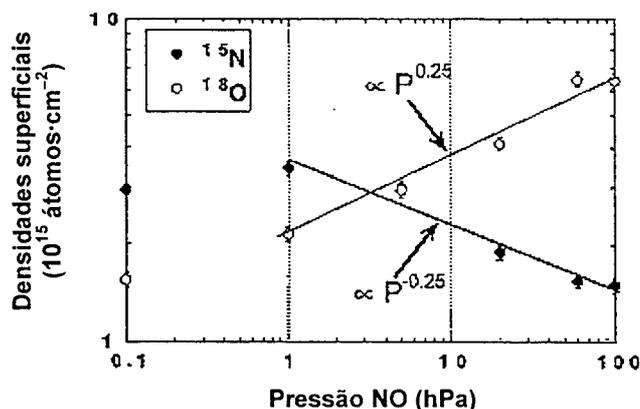


Figura 1-14 – Densidades superficiais de ^{15}N e ^{18}O obtidas por análise por reação nuclear, em filmes de oxinitreto de silício crescidos a 1050 °C, por 80 s, em forno de tratamento térmico rápido, sob várias pressões de $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. (Extraída da ref. 64).

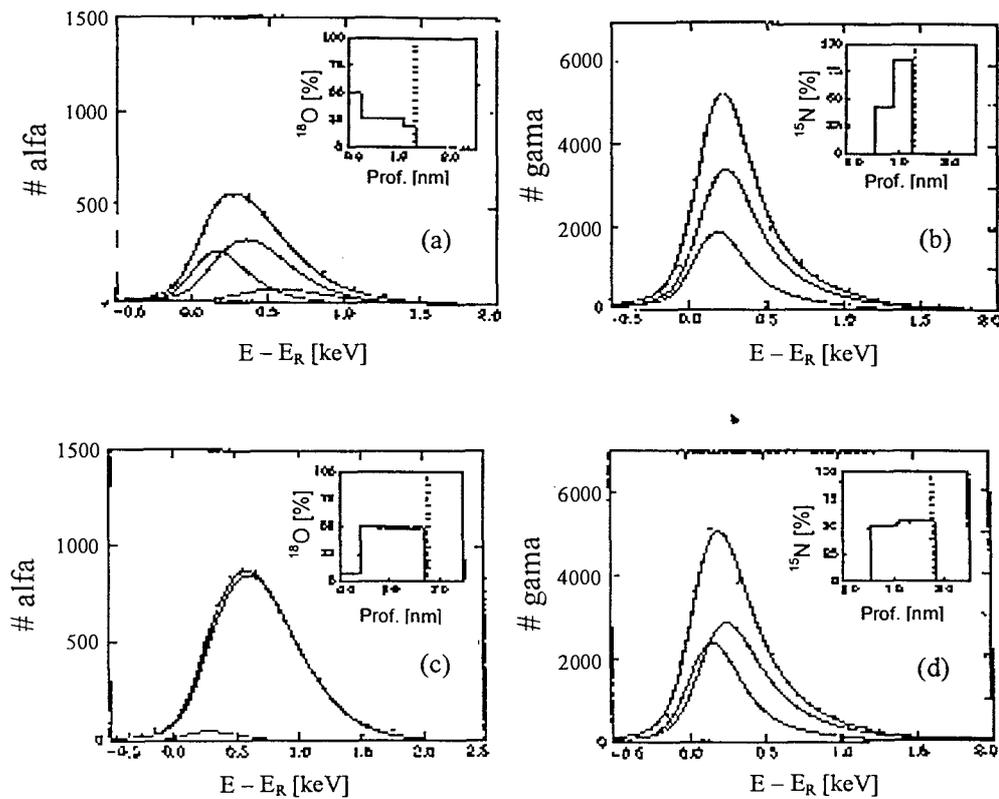


Figura 1-15 – Curvas de excitação das reações nucleares $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ [(a) e (c)] e $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ [(b) e (d)] em torno das ressonâncias a 151 e 429 keV, respectivamente, para as amostras crescidas a 1050 °C, por 80 s, em forno de tratamento térmico rápido, sob 0,1 hPa [(a) e (b)] e 5 hPa [(c) e (d)] de $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Os pontos representam os dados experimentais e as curvas foram obtidas por simulação, empregando-se os perfis de concentração apresentados nos cantos superiores direitos de cada figura. As linhas pontilhadas, assinaladas nos perfis, indicam a interface oxinitreto/silício em cada filme. (Adaptada da ref. 23)

Esses e outros resultados (como, por exemplo, os obtidos por GARFUNKEL et alii [65] com substituição isotópica e análise por MEIS – Espalhamento de Íons a Médias Energias) mostraram que o transporte atômico durante o crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício em atmosfera de NO é limitado por uma barreira à difusão da espécie migrante (provavelmente NO), devido à presença de nitrogênio junto à interface oxinitreto/silício. A incorporação de nitrogênio não só inibe o

transporte atômico, como também bloqueia sítios de reação na interface. Progressivamente, o nitrogênio vai sendo substituído por oxigênio e, como se observa ao se comparar os perfis de nitrogênio mostrados na Figura 1-15 (b) e (d), a composição do filme junto à interface passa de um nitreto de silício quase puro para um oxinitreto de silício que tem apenas 50 % do nitrogênio que corresponderia à composição estequiométrica Si_3N_4 . Esse efeito tem como consequência um certo crescimento da espessura do filme [64].

b) Crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício por reação direta de N_2O com silício

Nesse caso, se observa que as cinéticas de crescimento dos filmes apresentam muito menos tendência à saturação do que no caso de NO, e são obtidos filmes mais espessos. A concentração de nitrogênio nos filmes fica em torno de 1 a 3 at%, significativamente menor do que no crescimento em NO [55].

Na Figura 1-16 estão as curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV, para duas seqüências de crescimento em N_2O , a 30 mbar, 1000 °C e 80 s (para cada etapa), em forno de tratamento térmico rápido. Em (a), as curvas de excitação correspondem a duas seqüências de crescimento: uma em $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (linha pontilhada) e uma em $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (1ª etapa), seguida por $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (2ª etapa) (linha tracejada). A curva que resulta da subtração dessas duas curvas de excitação também está representada (linha cheia, área sombreada). As áreas sombreadas, abaixo e acima do nível zero, representam, respectivamente, a perda local e o ganho local em ^{15}N , após a segunda etapa de crescimento em $^{14}\text{N}_2\text{O}$. Pode-se observar que

essa segunda etapa em $^{14}\text{N}_2\text{O}$ empurra a distribuição do ^{15}N mais para dentro do filme de oxinitreto. Além disso, a área sob a curva de excitação (que representa a quantidade total de ^{15}N no filme) diminui depois da segunda etapa de tratamento, em $^{14}\text{N}_2\text{O}$. Assim, durante essa segunda etapa, parte dos átomos de ^{15}N é perdida, enquanto a quantidade total de nitrogênio ($^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$) aumenta. Esses resultados permitem concluir que, durante a oxinitreção térmica em atmosfera de N_2O , pelo menos dois fenômenos ocorrem: migração do nitrogênio até a interface oxinitreto/silício e perda local de nitrogênio.

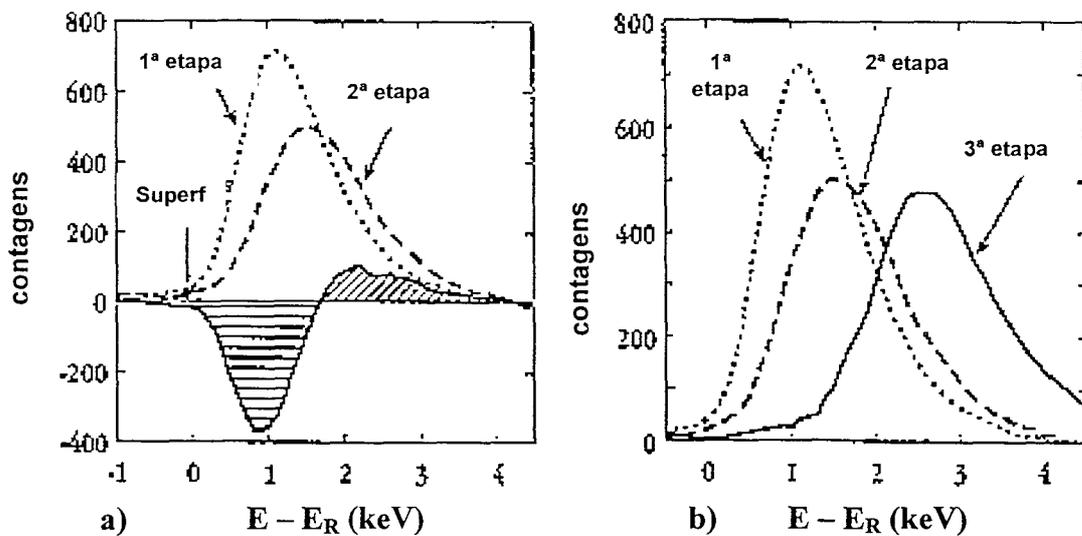


Figura 1-16 – Ilustração do movimento de nitrogênio durante o tratamento térmico rápido em N_2O . (a) Curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, em torno da ressonância a 429 keV, medidas após a primeira e a segunda etapas de crescimento descritas no texto. A curva que resulta da subtração dessas duas curvas também está representada e tem sua área sombreada. (b) Curvas de excitação da mesma reação nuclear medidas após as três etapas de crescimento descritas no texto. (Adaptada da ref. 61).

Na Figura 1-16 (b), são mostradas as curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV, para três seqüências de crescimento em N_2O , a 30 mbar, 1000 °C e 80 s (para cada etapa) em forno de tratamento térmico rápido: uma em $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (linha pontilhada); uma em $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (1ª etapa), seguida por $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (2ª etapa) (linha tracejada); e uma outra em $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (1ª etapa), seguida por $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (2ª etapa) e novamente seguida por $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (3ª etapa) (linha cheia). Verifica-se que a 3ª etapa em $^{14}\text{N}_2\text{O}$ produz um aumento da espessura do filme, ao mesmo tempo em que a distribuição do ^{15}N é empurrada mais para dentro do filme, ficando sempre localizada na região próxima à nova interface. Entretanto, comparando-se as áreas das duas últimas curvas de excitação, verifica-se que, durante esta 3ª etapa, não ocorre perda adicional de ^{15}N . Portanto, o mecanismo de perda local de nitrogênio atua somente nos estágios iniciais de crescimento em N_2O . Durante os estágios subseqüentes, o fenômeno que prevalece parece ser a migração de nitrogênio rumo à interface oxinitreto/silício.

Outro importante estudo de substituição isotópica realizado para investigar o mecanismo de transporte atômico consistiu em fazer um tratamento térmico em $^{15}\text{N}_2\text{O}$ seguido por um tratamento em $^{14}\text{N}_2\text{O}$, e depois permutar a ordem dos tratamentos, isto é, $^{14}\text{N}_2\text{O}$ seguido por $^{15}\text{N}_2\text{O}$. Esses tratamentos foram realizados nas mesmas condições daqueles descritos nos parágrafos anteriores [66].

As curvas de excitação para a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV e os perfis de concentração para cada caso encontram-se na Figura 1-17. Verifica-se que, em todos os três casos, nitrogênio somente é encontrado junto à interface oxinitreto/silício. Como as amostras produzidas nas seqüências de duas etapas são perfeitamente simétricas em relação aos dois isótopos de nitrogênio, pode-

se dizer que o perfil de ^{15}N determinado para a amostra crescida na segunda seqüência ($^{14}\text{N}_2\text{O}$ seguido de $^{15}\text{N}_2\text{O}$) corresponde ao perfil de ^{14}N para a amostra crescida na primeira seqüência ($^{15}\text{N}_2\text{O}$ seguido de $^{14}\text{N}_2\text{O}$). Portanto, a Figura 1-17 (b) revela a existência de mistura entre os isótopos ^{15}N e ^{14}N na região próxima à interface de filmes de oxinitreto obtidos pelo tratamento seqüencial.

Conclui-se que, na segunda etapa de nitretação em N_2O , os novos átomos de nitrogênio alojam-se nas regiões mais profundas do filme, junto à interface oxinitreto/silício, enquanto os átomos de nitrogênio já presentes são redistribuídos, sendo empurrados para a superfície ou removidos do filme de oxinitreto.

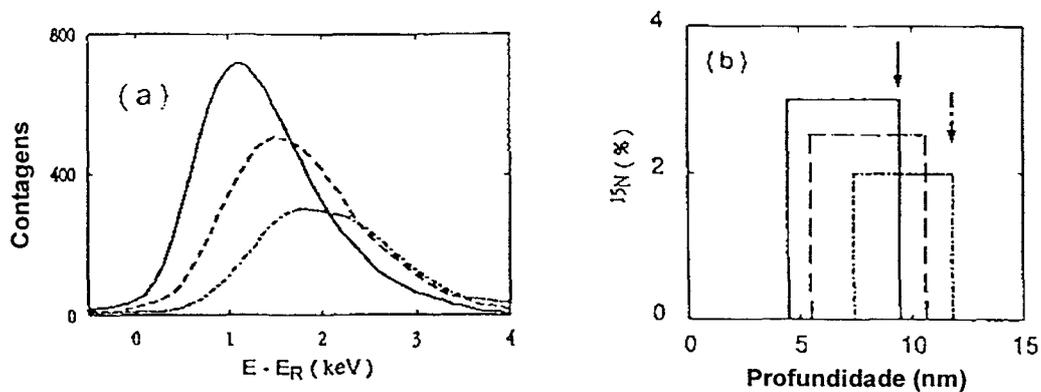


Figura 1-17 – (a) Curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV, para filmes crescidos em forno de tratamento rápido em: (i) $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (linha cheia), (ii) $^{15}\text{N}_2\text{O}$ seguido de $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (linha tracejada) e (iii) $^{14}\text{N}_2\text{O}$ seguido por $^{15}\text{N}_2\text{O}$ (traço-ponto). (b) Correspondentes perfis de concentração de ^{15}N . A seta de linha cheia indica a posição da interface oxinitreto/silício na amostra (i). A seta de linha traço-ponto indica a posição da interface oxinitreto/silício nas amostras (ii) e (iii). (Adaptada da ref. 66)

Esses resultados, juntamente com a análise de outros dados, tais como a dependência da espessura dos filmes com o tempo e a pressão de gás durante o

tratamento térmico [61] e outros [55] permitiu estabelecer que, durante o crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício em atmosfera de N_2O , a incorporação de nitrogênio se dá por um mecanismo de difusão. A espécie nitretante (provavelmente NO) difunde através do filme em crescimento via um mecanismo intersticial, com pequena probabilidade de reagir com esse filme. Oxigênio atômico, resultante da decomposição do N_2O , é provavelmente o responsável pela remoção de nitrogênio da região próxima à superfície do filme [25]. Já o oxigênio molecular, também proveniente da dissociação do N_2O , é o responsável pelo crescimento do filme, por um mecanismo similar ao que ocorre durante o crescimento térmico de filmes de SiO_2 em O_2 seco: a espécie O_2 difunde através do filme em crescimento, sem reagir com ele, para reagir com o Si na interface, como explicado na Seção 1.4.2. Mas o oxigênio atômico também pode tomar parte no mecanismo de incorporação do oxigênio, pois reage com a superfície do filme e assim induz a troca entre o oxigênio da fase gasosa e o oxigênio já incorporado à rede do filme de oxinitreto.

c) Crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício por nitretação de filmes de dióxido de silício em amônia gasosa

O tratamento térmico do dióxido de silício em amônia gasosa leva à incorporação de nitrogênio nas regiões próximas à interface e à superfície do filme, mas para tempos longos de tratamento a altas temperaturas, nitrogênio pode ser incorporado também no volume do filme. Juntamente com o nitrogênio, quantidades significativas de hidrogênio são incorporadas [55]. STEDILE [67] observou que a concentração de deutério nos filmes de oxinitreto formados por nitretação térmica de

SiO_2 em ND_3 , calculada dividindo-se a quantidade total de deutério pela soma das quantidades totais de oxigênio e nitrogênio no filme, cresce com o aumento da espessura do óxido que foi nitretado, até se saturar, para filmes de óxido com espessuras maiores do que 15 nm, conforme mostra a Figura 1-18. Esse fato valida a hipótese de que ocorre difusão de uma espécie nitretante hidrogenada (NH_x), da superfície externa em direção à interface, para nitretar o óxido. Quanto mais óxido houver para ser nitretado, maior é a incorporação de deutério, até ser atingido um limite de espessura, o que evidencia que a difusão dessa espécie nitretante hidrogenada é barrada, provavelmente pelo próprio oxinitreto formado.

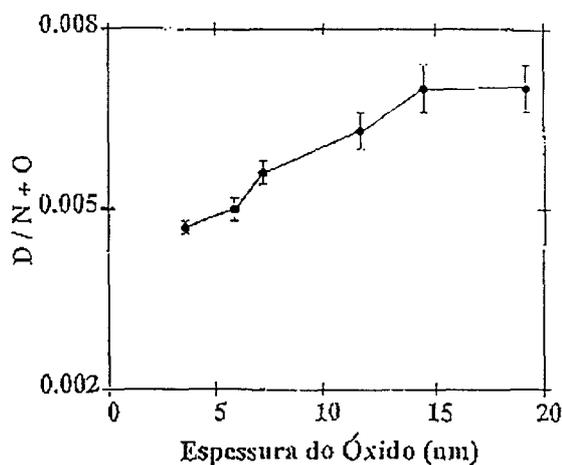


Figura 1-18 – Concentração de deutério em filmes de oxinitreto de silício em função da espessura do óxido que foi nitretado. Todos os pontos experimentais foram obtidos pela nitretação dos filmes de óxido com as espessuras correspondentes, em 3×10^3 Pa de $^{14}\text{ND}_3$ (97 %) a 1000 °C, durante 60 min. (Extraída da ref. 67).

A hipótese de que a nitretação térmica de filmes de SiO_2 em amônia ocorre pela difusão de NH_x , intersticialmente, através da rede do SiO_2 , reagindo com ela, foi novamente apoiada por estudos de traçagem isotópica de ^{15}N e ^{18}O [32,33]. A Figura

1-19 mostra que o ^{15}N incorporado ao filme de SiO_2 acumula-se na região superficial do filme, mas também pode ser encontrado, em proporções menores, no volume e na interface desse filme, evidenciando o mecanismo de difusão acompanhada por reação, conforme os princípios propostos por RIGO [57,58] e apresentados na Figura 1-8.

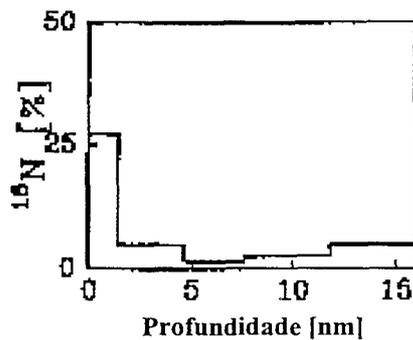


Figura 1-19 – Concentração de ^{15}N em função da profundidade, para um filme de SiO_2 com espessura inicial de 15 nm, nitretado em forno de tratamento térmico rápido, a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, em $^{15}\text{NH}_3$ (30 mbar, 45 s). (Adaptada da ref. 32)

A traçagem isotópica de oxigênio nestes filmes foi feita determinando-se o perfil de ^{18}O antes e depois da nitretação térmica de estruturas $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$ e $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}$ [32] – vide Figura 1-20 (a) e (b), respectivamente. Em (a), após a nitretação, o pico de ^{18}O que antes se encontrava junto à superfície desaparece, a quantidade de ^{18}O junto à interface diminui e a sua concentração no volume do filme aumenta. Esses achados são indicativos de transporte de ^{18}O através do Si^{16}O_2 rumo à superfície e estão correlacionados com a presença de nitrogênio, acumulado na superfície e presente, embora em menores quantidades, no volume e junto à interface do filme (vide Figura 1-19). Esses fatos são confirmados pelos perfis mostrados na

Figura 1-20 (b), para o filme com estrutura recíproca, após as nitreções: ocorre diminuição da concentração de ^{18}O na região da superfície, onde ^{15}N se acumula, e se observa o transporte do ^{18}O rumo à interface, através da camada de Si^{16}O_2 . Portanto, a incorporação de nitrogênio nos filmes de SiO_2 se dá essencialmente por intercâmbio entre o oxigênio do filme e o nitrogênio que chega. Esses resultados foram confirmados por outros estudos de traçagem isotópica, realizados para tratamentos térmicos mais longos de filmes de SiO_2 em amônia [33,67,68].

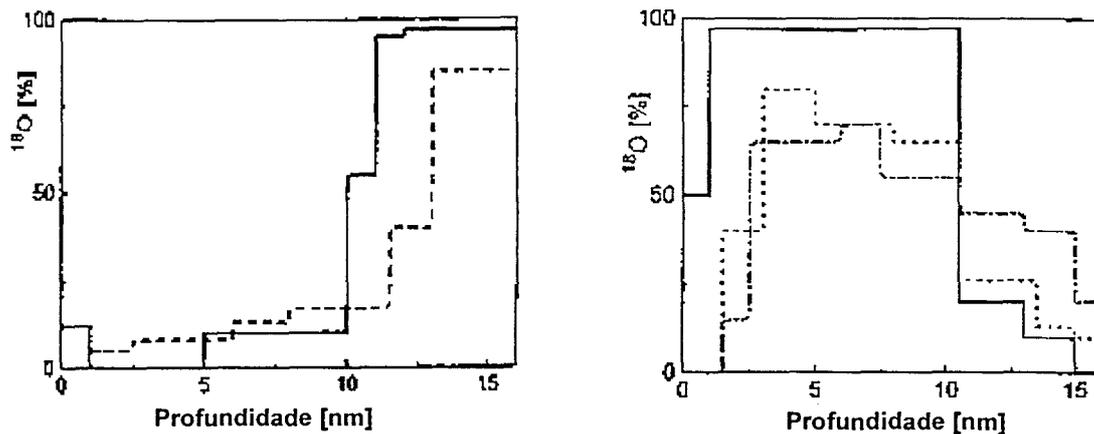


Figura 1-20 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos para (a) um filme com estrutura $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$, antes (—) e após (---) a nitreção em $^{15}\text{NH}_3$ (30 mbar, 1050 °C, 45 s); (b) um filme com estrutura $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}$ antes (—) da nitreção, após a nitreção em 30 mbar, 1050 °C, 45 s (---) e após a nitreção em 30 mbar, 1050 °C, 90 s (-.-.-). (Adaptada da ref. 32).

Em resumo, nos estágios iniciais de nitreção de filmes finos de dióxido de silício em amônia gasosa, nitrogênio é incorporado principalmente nas regiões próximas à superfície e à interface do filme, mas em estágios posteriores também é incorporado no volume do filme. A incorporação de nitrogênio é acompanhada pela

migração dos átomos de oxigênio em direção à superfície, onde desorvem, e rumo à interface, onde reagem com o substrato de silício. Mas, devido à pronta formação, junto à interface, de uma camada rica em nitrogênio, que atua como barreira antidifusão, a oxidação do silício não é significativa. Ocorre perda de oxigênio, à medida que o filme ganha nitrogênio. Ocorre ainda intercâmbio isotópico entre o nitrogênio já incorporado no filme e aquele que provém de novas moléculas de NH_3 que chegam [55].

Como se vê, os mecanismos de crescimento térmico de nitreto e de oxinitreto de silício são muito diferentes entre si, e diferenciam-se também do mecanismo de crescimento térmico do óxido de silício. Os exemplos que foram apresentados mostram como o esclarecimento desses diferentes mecanismos só foi possível por terem sido associadas técnicas de substituição isotópica com técnicas de análise que permitem a determinação de quantidades totais com grande sensibilidade e de perfis de concentração com elevada resolução. Tal combinação de técnicas é o meio mais poderoso que se conhece atualmente para determinar espécies atômicas em filmes com espessuras de alguns nanômetros.

1.5 Objetivos dos estudos de oxidação térmica do silício após implantação com nitrogênio a energias de eV

Em que pese o poder da técnica, a revisão da literatura mostra que existe apenas um único trabalho de traçagem isotópica aplicada ao estudo dos efeitos de implantação de nitrogênio na oxidação do Si. Trata-se do trabalho realizado por TRIMAILLE et alii [59], no qual íons $^{14}\text{N}^+$ foram implantados, com energia de

30 keV e fluência de 4×10^{15} íons/cm², através de filmes de 20 nm de SiO₂. Nessas condições, o nitrogênio localiza-se no interior do substrato de silício, a cerca de 56 nm da interface. Comparando os resultados de oxidações em ¹⁸O₂ obtidos para amostras com e sem nitrogênio implantado, os autores verificaram que a oxidação interfacial das amostras que continham nitrogênio implantado foi fortemente inibida, enquanto as amostras que não continham nitrogênio eram oxidadas predominantemente nessa região. Já a quantidade de ¹⁸O fixado junto à superfície dos filmes era a mesma para as amostras com e sem nitrogênio implantado. Assim, concluíram que a implantação de nitrogênio através da estrutura SiO₂/Si formou uma barreira à oxidação do silício. Entretanto, outras investigações se fazem necessárias para esclarecer como isso ocorre.

No Capítulo 3 estão descritos os experimentos realizados neste trabalho com implantação de íons ¹⁵N⁺, com energia da ordem de alguns eV, e em quantidades muito pequenas (na faixa de 1/30 até 1 monocamada), sobre a superfície previamente limpa de substratos de silício monocristalino, com o objetivo de investigar o transporte atômico de oxigênio, de nitrogênio e de silício durante o subsequente crescimento térmico de filmes de oxinitreto sobre silício. O objetivo principal dessa etapa do trabalho é investigar como a deposição de nitrogênio em quantidades controladas sobre o substrato de silício modifica o mecanismo de crescimento dos filmes em relação àquele observado quando se cresce SiO₂ sobre silício na ausência de nitrogênio.

1.6 As estruturas óxido/nitreto/óxido (ONO) sobre silício

Assim como os filmes de oxinitreto de silício, as estruturas óxido/nitreto/óxido (ONO) sobre substratos de silício exploram simultaneamente as vantagens do óxido e do nitreto de silício para uso como dielétricos de porta em dispositivos de ULSI [69,70]. Esse tipo de filme tem atualmente diversas aplicações, tais como, filmes isolantes em capacitores de memória de células DRAM (*Dynamic Random Access Memories* – memórias dinâmicas de acesso aleatório) e como dielétrico entre a porta flutuante e a porta superior, em memórias EEPROM (*Electrical Erasable Programmable Read Only Memory* – memórias programáveis, somente para leitura, passíveis de serem apagadas eletricamente) utilizadas em microcontroladores e em cartões bancários com *chip* embutido.[71].

Os filmes ONO são estruturas formadas sobre um substrato de silício monocristalino, em multicamadas superpostas: óxido de silício (SiO_2), nitreto de silício (Si_3N_4) e outra camada de óxido de silício (SiO_2). A Figura 1-21 mostra uma imagem obtida com microscopia eletrônica de transmissão, que permite observar claramente essas três camadas na estrutura.

O óxido em contato com o substrato de silício – o óxido *inferior* – confere ao dielétrico as boas propriedades elétricas da interface SiO_2/Si [72,73]. A camada de nitreto intermediária aumenta a constante dielétrica da estrutura [7,40] e atua como barreira antidifusão para o transporte de boro a partir do eletrodo de silício policristalino, fortemente dopado, até a interface SiO_2/Si [41,73,74]. Já o óxido *superior* garante um bom contato elétrico entre o filme e o eletrodo de silício policristalino [69,74].

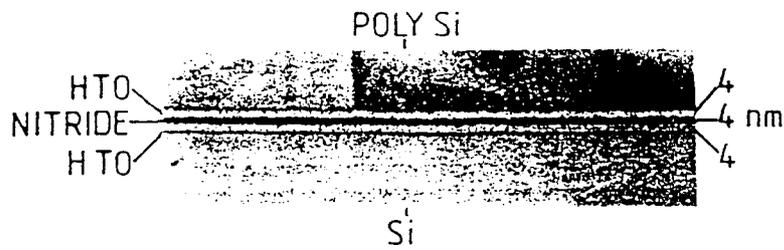


Figura 1-21 – Vista em corte, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, de uma estrutura ONO, onde se pode ver o substrato de silício (*Si*), o óxido inferior (*HTO*, com 4 nm de espessura), a camada de nitreto (*nitride*, com 4 nm de espessura), o óxido superior (*HTO*, com 4 nm de espessura) e o eletrodo de silício policristalino (*poly Si*). (Extraída da ref. 72).

Uma estrutura ONO, idealmente, deveria apresentar [74], portanto, as seguintes características:

- a) baixa densidade de estados eletrônicos de interface;
- b) valor elevado para a constante dielétrica efetiva;
- c) elevada tensão de ruptura do dielétrico;
- d) baixíssima condução de corrente;
- e) difusão mínima de B para a interface SiO_2/Si .

Filmes ONO ultrafinos são usualmente preparados [72] por crescimento térmico inicial de um filme de SiO_2 , com 2 - 5 nm de espessura, sobre substratos de silício monocristalino, em atmosfera de O_2 seco. O óxido crescido termicamente apresenta interface SiO_2/Si com características elétricas muito melhores do que as interfaces resultantes de processos como CVD, por exemplo. A seguir, uma camada de Si_3N_4 , com 5 - 10 nm de espessura, é depositada por LPCVD (deposição por reação química a partir de vapor a baixa pressão). Finalmente, para a formação da terceira camada, é realizada uma reoxidação térmica em oxigênio úmido, ou, para

formar o óxido superior sem consumir a camada de nitreto, uma LPCVD a alta temperatura.

Embora esta rota de preparação pareça conduzir a uma estrutura com camadas empilhadas e bem definidas, isso parece não ocorrer, pelo menos para filmes muito finos, conforme mostram os resultados de alguns estudos já realizados e que serão resumidos a seguir.

Os filmes ONO produzidos pelos métodos já descritos foram objeto de análise, por diferentes técnicas, com o objetivo de investigar a sua composição:

- a) As espessuras das camadas foram determinadas por elipsometria [72,75,76] e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) [72,76,77]. Embora por TEM seja possível distinguir três camadas com imagens diferenciadas e determinar suas espessuras, essa técnica não permite que se identifique nada sobre a composição dessas camadas, exceto que são diferentes. Também a elipsometria permite estimar, por medidas diferenciais, as espessuras das camadas, mas novamente não fornece qualquer informação sobre a composição dessas camadas, exceto que são diferentes.
- b) Os perfis de concentração em função da profundidade, para algumas estruturas ONO, já foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS – *Secondary Ion Mass Spectrometry*) [41] e por espectroscopia de elétrons Auger (AES – *Auger Electron Spectroscopy*) [69,78,79], associadas a desbaste da amostra por *sputtering*. A quantidade de um dado elemento pré-selecionado é determinada em função do tempo de erosão. Embora essas investigações tenham sugerido que as interfaces das

estruturas obtidas após a segunda etapa de oxidação não sejam abruptas, que a camada superior poderia ser um oxinitreto de silício rico em oxigênio e que nitrogênio pode se acumular junto à interface dielétrico/substrato, os próprios autores cogitam a possibilidade de que esses resultados sejam devidos a efeitos transientes que podem prejudicar a resolução em profundidade das técnicas baseadas no desbaste iônico utilizadas. Isso se torna ainda mais significativo quando a espessura dos filmes fica abaixo de 10 nm, como exige a tecnologia atual, pois os efeitos transientes prejudicam os resultados em aproximadamente 50 % da espessura do filme a ser analisado.

- c) Filmes ONO, obtidos por oxidação em forno rápido de uma estrutura formada sobre silício por óxido crescido termicamente e por nitreto depositado por CVD, foram investigados por XPS. CHANG et alii [70] observaram que a camada superior não era um óxido puro, mas sua composição correspondia a um oxinitreto (SiN_xO_y), junto à superfície. Esse resultado reforça aqueles descritos no item b e aponta para a ocorrência de transporte atômico através das interfaces da estrutura, o que parece contribuir para a melhoria da qualidade dos filmes assim produzidos.

1.7 Objetivos dos estudos sobre a terceira etapa de oxidação térmica para a formação de estruturas ONO

Para que possam ser produzidas estruturas óxido/nitreto/óxido sobre silício com espessuras ultrafinas, como as que serão necessárias para aplicações futuras em dispositivos DRAM, é necessário que se conheça precisamente a composição das

camadas ao longo do filme e como essa composição é afetada pelos sucessivos estágios de processamento necessários à sua obtenção, ou seja, é necessário adquirir conhecimento que possa levar ao controle dos parâmetros do processo de produção.

Apesar de se constituírem em ferramentas poderosas para investigação do mecanismo de transporte atômico em filmes ultrafinos, não se encontrou na literatura qualquer aplicação da técnica de traçagem isotópica ao estudo de estruturas óxido/nitreto/óxido sobre silício.

No Capítulo 4, estruturas ONO são estudadas, buscando-se investigar o mecanismo de transporte atômico induzido pela etapa final de oxidação e verificar como a composição do filme é afetada pelas sucessivas etapas de seu processamento. Para isso, é utilizada a técnica de traçagem isotópica, determinando-se os elementos presentes com as técnicas de análise por reação nuclear e de perfilometria com resolução sub-nanométrica por meio de reação nuclear com ressonância estreita, que são descritas no Capítulo 2.

2 MÉTODOS

2.1 Implantação de íons a energias muito baixas

Neste trabalho foram realizadas implantações de $^{15}\text{N}^+$ e de $^{29}\text{Si}^+$, a energias muito baixas (da ordem de alguns eV), sobre lâminas de silício tipo *p* com orientação (001), empregando-se o arranjo experimental esquematizado na Figura 2-1. As implantações foram realizadas na França e na Alemanha. Paralelamente, o método foi desenvolvido no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, onde hoje está disponível e operacional.

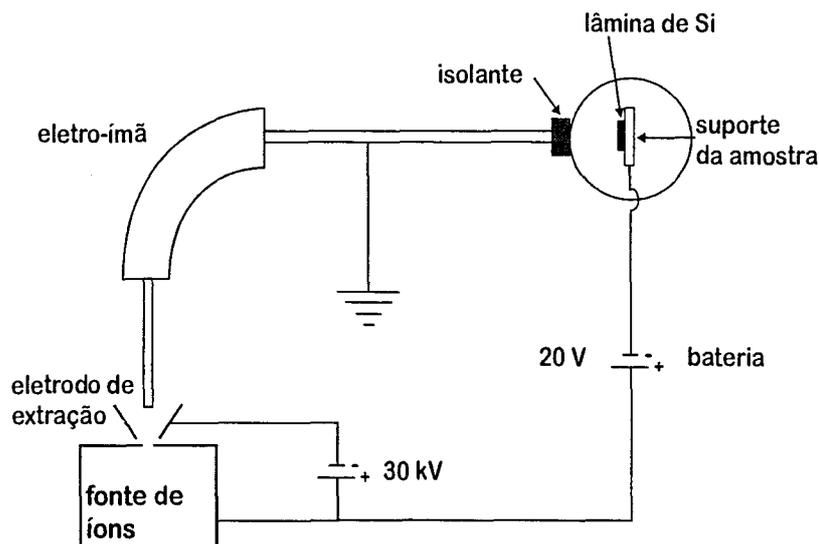


Figura 2-1 – Representação esquemática do arranjo experimental utilizado para as implantações de íons a energias muito baixas.

Todas as lâminas de silício eram submetidas a tratamento químico, imediatamente antes de serem introduzidas na câmara de implantação, com o objetivo de minimizar a presença de óxido nativo. Esse tratamento consiste em mergulhar a lâmina de silício por 30 s em uma solução de HF diluído em etanol a 4 % em volume e a seguir enxaguá-la por 30 s em etanol, imediatamente antes de introduzi-la na câmara de implantação. GANEM et alii [80] demonstraram que, com esse tratamento, além de se promover uma boa remoção do óxido, obtém-se uma excelente estabilidade temporal da superfície à oxidação, pois, mesmo após várias horas de exposição das amostras ao ar ambiente, uma camada de óxido nativo com apenas 0,1 - 0,2 nm de espessura voltou a se formar. Após a limpeza química, as lâminas eram imediatamente introduzidas na câmara de implantação, cuja pressão de base era 10^{-8} mbar (10^{-6} Pa).

Os íons eram extraídos da fonte de íons a uma tensão de 30 kV. O plasma na fonte de íons era produzido por dois métodos:

1. usando-se N_2 gasoso enriquecido a 97 % em ^{15}N (cuja abundância natural é de apenas 0,4 %), numa fonte do tipo Bernas, no caso da implantação de $^{15}N^+$, que foi realizada na *Université Paris XI*, em Orsay, França;
2. por *sputtering* de silício natural pulverizado (no qual a abundância isotópica do ^{29}Si é 4,7 %), usando-se Ar como gás suporte, no caso da implantação de $^{29}Si^+$, que foi realizada no *Institut für Experimentalphysik III*, na *Ruhr-Universität Bochum*, Alemanha.

Os íons assim produzidos, a uma energia de 30 keV, passavam através de um eletro-ímã, onde sua trajetória era defletida em ângulo de 90° , permitindo que se selecionasse exatamente a espécie desejada. No caso do sistema de Bochum, a

resolução em massa é $M/\Delta M > 300$, permitindo inclusive a diferenciação entre $^{29}\text{Si}^+$ e $^{28}\text{SiH}^+$. Após a análise em massa, os íons eram acelerados com a energia de 30 keV rumo à câmara de implantação, eletricamente isolada do resto do sistema de implantação de íons. A mesma tensão aplicada para extração dos íons na fonte de íons era então usada para polarizar as amostras a + 30 kV, reduzindo assim a zero a energia efetiva dos íons que chegam ao alvo. Uma bateria era então usada para polarizar o alvo a -20 V em relação ao potencial de terra, de modo a focalizar levemente os íons sobre as lâminas de silício. As densidades de corrente eram tipicamente da ordem de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, de modo a gerar uma baixa densidade de defeitos na região superficial das amostras, que ainda assim devem ser recuperados durante os tratamentos térmicos posteriores.

Os íons $^{15}\text{N}^+$ foram implantados, com energia de 20 eV, empregando-se fluências de 1, 3, 6 e 10×10^{14} íons $\cdot\text{cm}^{-2}$. Os resultados obtidos com a implantação de íons de nitrogênio sobre silício são apresentados e discutidos no Capítulo 3.

Os íons $^{29}\text{Si}^+$ foram implantados, também com energia de 20 eV, empregando-se fluência de $1,2 \times 10^{16}$ $^{29}\text{Si}\cdot\text{cm}^{-2}$. Durante essas implantações, as lâminas de substrato eram mantidas a 600 °C e, após a implantação, eram submetidas a um tratamento térmico, a 750 °C, por 30 min, em atmosfera de nitrogênio, de modo a recristalizar epitaxialmente a camada de ^{29}Si depositada. Após a deposição de ^{29}Si , algumas dessas amostras foram ainda submetidas a implantação de $^{15}\text{N}^+$, de modo que se pôde realizar os estudos de traçagem isotópica de ^{15}N e de ^{29}Si , descritos no Capítulo 3.

2.2 Tratamentos térmicos

Todos os tratamentos térmicos em atmosfera controlada foram realizados em forno de tratamento térmico clássico, construído especificamente para esse fim, no Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS. Uma representação esquemática do sistema que compreende o forno propriamente dito, seu sistema de controle, o sistema de bombeamento, o controle de pressão e o espectrômetro de massas encontra-se na Figura 2-2.

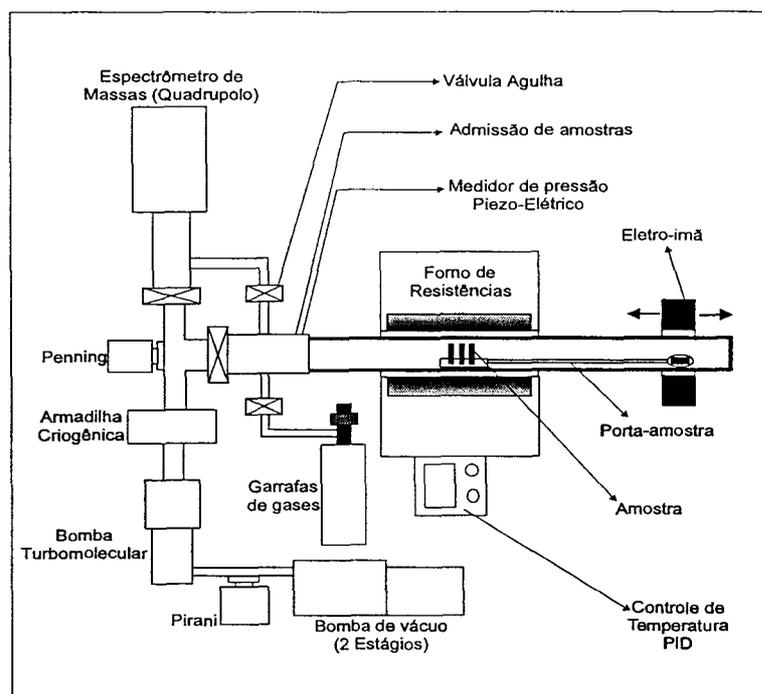


Figura 2-2 – Representação esquemática do sistema de tratamento térmico clássico em atmosfera controlada.

Trata-se de um forno aquecido por meio de resistências elétricas, através do qual passa um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades. No interior desse

tubo de quartzo, encontra-se o porta-amostras, também de quartzo, que, em uma de suas extremidades, tem um suporte para as amostras e, no interior da outra extremidade, tem um pequeno pedaço de ferro. Inicialmente, as amostras são colocadas no porta-amostras e ficam fora da região aquecida do forno. O forno é aquecido até a temperatura de trabalho, que pode ser controlada em ± 1 °C, e é realizado o bombeamento do sistema, até que a pressão de base atinja 10^{-5} Pa (10^{-7} mbar). Para o crescimento dos filmes ultrafinos utilizados neste trabalho, foram empregadas temperaturas na faixa de 800 a 1000 °C.

Uma vez atingidas as condições de temperatura e pressão desejadas, o gás no qual será realizado o tratamento é introduzido no sistema, fechando-se a válvula que liga o tubo de quartzo à bomba de vácuo e abrindo-se a válvula de admissão de gás a partir da garrafa que contém o gás de interesse, até que seja atingida a pressão desejada. A pressão de trabalho foi de 50 mbar (5 kPa). Trabalhou-se com sistema fechado e não com fluxo de gases, pois desse modo se pode controlar melhor a pressão do gás, a temperatura, a presença de possíveis contaminantes e, ainda, é possível recuperar os gases ao final do processo. Foram utilizados dois tipos de oxigênio: oxigênio seco, com a composição isotópica natural (representado por $^{16}\text{O}_2$), que contém apenas 0,2 % em massa de ^{18}O , e oxigênio enriquecido a 97 % em ^{18}O (representado por $^{18}\text{O}_2$). Durante todo o processo, a pureza e o enriquecimento dos gases podem ser acompanhados pelo espectrômetro de massas acoplado ao sistema.

As amostras são posicionadas na região central do forno por meio do eletroímã externo, que permite movimentar a haste do porta-amostras.

Neste trabalho, dois tipos de amostras foram submetidas a tratamentos térmicos:

1. lâminas de silício tipo *p* com orientação (001), contendo nitrogênio implantado a muito baixa energia, pelo processo descrito na Seção 2.1;
2. amostras constituídas por substratos de silício sobre os quais haviam sido previamente crescidos termicamente, em oxigênio seco e com a composição isotópica natural, filmes de SiO₂ com 5 nm de espessura e sobre os quais havia sido depositada uma camada de Si₃N₄, com 5 nm de espessura, por meio de deposição química a partir do vapor assistida por plasma remoto, em uma mistura de ¹⁵N₂ e silano (vide mais detalhes na Seção 4.1).

O tempo de oxidação das amostras, neste trabalho, variou de 15 minutos até 2 horas, conforme o caso.

Uma vez terminado o tratamento térmico, as amostras são movidas para fora da região de trabalho, com auxílio do eletro-ímã, e se abre a válvula que liga o tubo de quartzo ao reservatório de gás. Esse reservatório tem um compartimento preenchido com zeolita. Ao se mergulhar esse compartimento em nitrogênio líquido, a zeolita adsorve o gás contido no interior do tubo de quartzo, permitindo sua recuperação. Quando a temperatura do sistema volta ao valor da temperatura ambiente, admite-se ar no sistema e as amostras podem então ser removidas pelo mesmo ponto por onde foram introduzidas.

2.3 Análise por reação nuclear

2.3.1 Princípios do método

A Análise por Reação Nuclear consiste em irradiar um alvo com partículas carregadas, que possuam energia suficientemente alta para penetrar a barreira coulombiana do núcleo atômico, produzindo assim uma reação nuclear. Para uma dada energia da partícula incidente, cada elemento existente no alvo pode reagir e produzir partículas secundárias, cuja energia depende da energia de reação (Q). Com feixes de partículas de baixa energia (prótons: $E \leq 400$ keV; dêuterons: $E \leq 2$ MeV; alfa: $E \leq 4,5$ MeV), as reações nucleares ocorrem principalmente com os elementos leves ($Z \leq 14$) presentes nas amostras. Para cada elemento-alvo e para cada partícula incidente, o Q da reação é diferente. A dependência da seção de choque diferencial ($d\sigma/d\Omega$) da reação com a energia do feixe incidente é única, para um dado ângulo de detecção em uma determinada reação. Assim, normalmente é possível determinar a quantidade de um determinado elemento no material, sem que a presença de outros núcleos leves – e mesmo os seus próprios isótopos – interfira na análise.

Por exemplo, para se determinar a quantidade de oxigênio presente em uma amostra, pode-se usar a reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$. GANEM et alii [81] determinaram a seção de choque dessa reação, a um ângulo de detecção de 90° , para o grupo de prótons do estado fundamental (p_0) e do primeiro estado excitado (p_1) do núcleo resultante, em função da energia dos dêuterons incidentes (Figura 2-3). Pode-se ver que, mesmo que a seção de choque seja menor para o estado fundamental do

que para o primeiro estado excitado, é preferível usar o estado fundamental, porque para p_0 a seção de choque praticamente não varia com a energia das partículas incidentes. Assim, à medida que o feixe de dêuterons incidentes vai penetrando no material e perdendo energia, a probabilidade de ocorrência da reação nuclear permanece constante. Diz-se, nesse caso, que se está trabalhando na região de platô da curva de seção de choque diferencial.

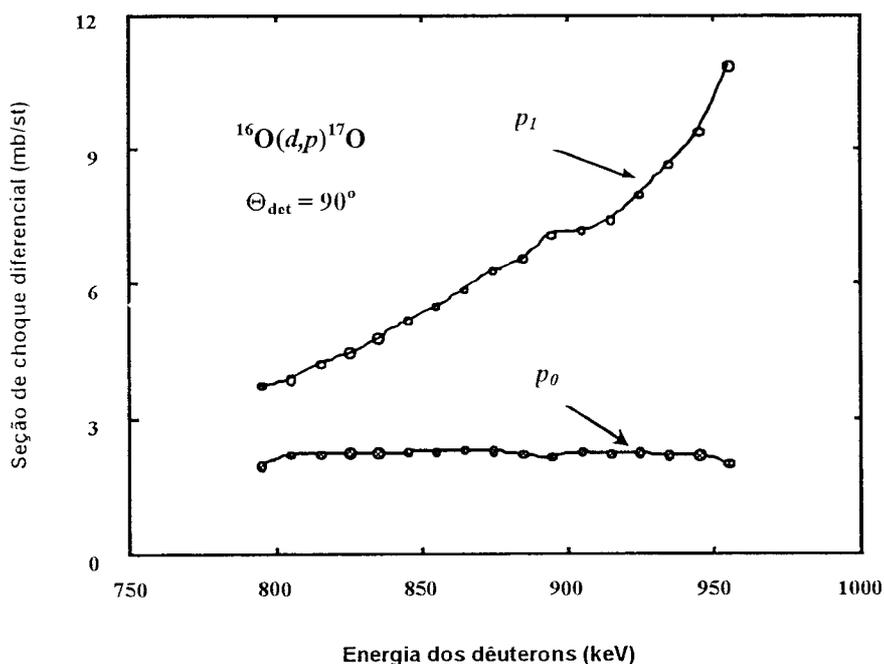


Figura 2-3 – Seção de choque diferencial da reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ em função da energia do feixe de dêuterons incidentes, para um ângulo de detecção de 90° , para o estado fundamental (p_0) e o primeiro estado excitado (p_1) do núcleo resultante. (Extraída da ref. 81)

Como cada evento de reação nuclear induzida por um dêuteron produz um próton com energia de 2,47 MeV, que pode ser detectado, e um núcleo de ^{17}O , o número de prótons, medido com um detector em uma certa geometria, para uma dada energia e uma certa dose dos dêuterons incidentes, é proporcional à densidade

superficial (número de átomos por unidade de área) de ^{16}O existentes na amostra. Comparando-se esse número de prótons com aquele observado, nas mesmas condições experimentais, para uma amostra-padrão de ^{16}O (da qual se conhece exatamente o número de átomos $\cdot\text{cm}^{-2}$), pode-se obter a densidade superficial de átomos de ^{16}O na amostra-problema [67].

2.3.2 Dosagem de ^{16}O

A densidade superficial de ^{16}O nos filmes foi determinada utilizando-se a reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$, no Acelerador Van De Graaff da PUC-RJ. Optou-se por trabalhar com o pico correspondente ao sinal de p_0 pois, além de se ter, para p_0 , um platô para a curva da seção de choque em função da energia, o sinal dos prótons p_1 fica muito próximo do sinal dos prótons provenientes da reação $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$, como se vê na Figura 2-4.

Como os filmes de óxido e de oxinitretos de silício deste trabalho são muito finos (≤ 20 nm), o sinal do silício (proveniente do filme e do substrato) pode interferir com o sinal de p_1 , impedindo uma determinação precisa da área sob este pico e, conseqüentemente, da densidade superficial de ^{16}O . Como a seção de choque da reação $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$ diminui à medida que a energia dos dêuterons incidentes diminui, mas a seção de choque da reação $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ permanece aproximadamente constante [81], trabalhou-se a 810 keV, de modo a minimizar a interferência do silício. Como a seção de choque para a reação $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ é relativamente pequena nessa região de energias e essa reação é anisotrópica, utilizou-se o detector a 90° em relação à direção do feixe incidente, ângulo para o qual a seção de choque da reação

é maior e se obtém, portanto, uma maior taxa de contagem [67]. Essa geometria está representada na Figura 2-4, onde a amostra é inclinada de 45° em relação ao feixe incidente e ao detector.

Além do silício, também a reação $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ contribui com um sinal para o espectro de partículas detectadas, como se pode ver no espectro da Figura 2-4. Porém esse sinal fica a uma energia um pouco mais alta e não altera o sinal do ^{16}O . O carbono detectado provém da contaminação da superfície externa das amostras, principalmente durante o período de análise, devido à pressão dentro da câmara de análise não ser baixa o suficiente ($P \sim 10^{-4}$ Pa) para evitá-la. Quando o filme tiver também ^{18}O , ocorre ainda a reação $^{18}\text{O}(d,p)^{19}\text{O}$, cujos prótons têm energia de 2,41 MeV, gerando também um pico no espectro de prótons, como pode ser visto na Figura 2-4.

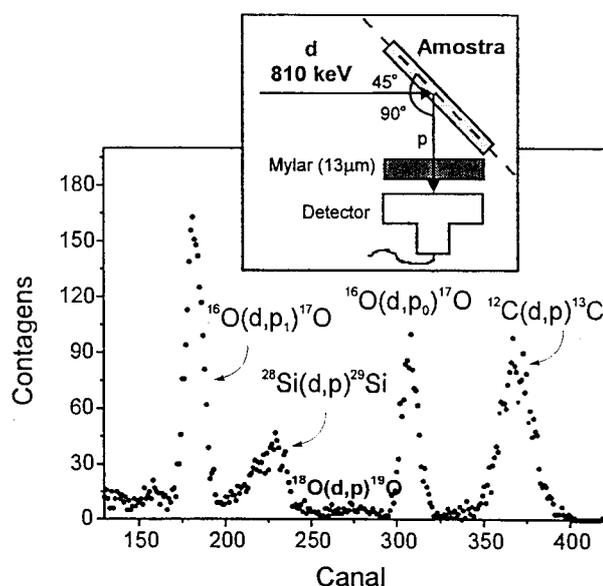


Figura 2-4 – Espectro de prótons obtido com a reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ a 810 keV, para um filme de oxinitreto de silício que contém uma mistura de ^{16}O e ^{18}O . A energia dos prótons emitidos pela reação com ^{16}O é $p_0 = 2,47$ MeV e $p_1 = 1,66$ MeV; com ^{18}O é $p_0 = 2,41$ MeV; com ^{28}Si é $p = 1,97$ MeV; e com ^{12}C é $p_0 = 3,15$ MeV, antes de passarem pelo absorvedor de Mylar de 13 μm de espessura. Uma representação esquemática da geometria empregada nas análises encontra-se no inserto.

Para a contagem do número de prótons emitidos pelas reações nucleares citadas, utiliza-se um detector de barreira de superfície. Ocorre que esse detector é também sensível aos dêuterons empregados para induzir a reação nuclear. Então, para que se possa analisar o espectro de prótons emitidos pela reação sem detectar também os dêuterons, que são retroespalhados elasticamente pelos núcleos da amostra e que chegariam ao detector juntamente com os prótons, é necessário colocar, na frente do detector, um absorvedor. Utilizou-se uma folha de Mylar $(C_{10}H_8O_4)_n$ com 13 μm de espessura. Essa espessura é determinada a partir do alcance das partículas no material [82], como sendo a espessura mínima suficiente para barrar não apenas os dêuterons com energia de 810 keV, mas também as partículas α produzidas pela reação $^{18}\text{O}(d, \alpha)^{16}\text{N}$, sem no entanto alargar demais os picos do espectro, pois filmes de polímero mais espessos aumentariam as flutuações na perda de energia (*straggling*) das partículas.

Em resumo, devido a todos os fatores expostos, optou-se por trabalhar com um feixe de dêuterons de 810 keV, detecção a 90° , absorvedor de Mylar de 13 μm em frente ao detector de barreira de superfície e cálculo das quantidades de ^{16}O a partir da área sob o pico correspondente a p_0 do espectro de prótons. Como padrão, utilizou-se um filme de $\text{Ta}_2^{16}\text{O}_5$ contendo $5,7 \times 10^{17} \text{ }^{16}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$ e analisado com a mesma geometria. Nessas condições, tem-se uma sensibilidade de $10^{14} \text{ átomos}\cdot\text{cm}^{-2}$, as densidades superficiais de ^{16}O presente nas amostras são obtidas com uma precisão de $\pm 5 \%$ e a resolução em profundidade é de 0,5 nm.

Para se ter uma idéia da espessura dos filmes analisados, supõe-se uma densidade de $2,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para o dióxido de silício formado. Assim, pode-se transformar a quantidade de oxigênio medida por unidade de área em espessura

equivalente da camada de óxido, empregando-se a relação: $1 \times 10^{15} \text{ }^{16}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2} \Leftrightarrow 0,226 \text{ nm de óxido}$.

2.3.3 Dosagem de ^{18}O e ^{15}N

As densidades superficiais de ^{18}O e ^{15}N foram determinadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, usando-se o Acelerador TANDETRON de 3 MV e a câmara de reação nuclear a ele acoplada.

A 760 keV, as reações $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ apresentam platôs nas respectivas curvas de seção de choque diferencial em função da energia [83,84]. Como as partículas α produzidas têm energias diferentes (3,4 MeV no caso do ^{18}O e 3,98 MeV no caso do ^{15}N) [82], obtêm-se dois picos no espectro de partículas α detectadas, e a determinação de tais isótopos pode ser realizada simultaneamente, se ambas as espécies estiverem presentes em um mesmo filme.

A Figura 2-5 mostra os espectros obtidos a partir de três diferentes amostras: (A) padrão de ^{18}O – um filme de Si^{18}O_2 sobre silício, contendo $38,5 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$; (B) padrão de ^{15}N – um filme de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ contendo $8,65 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$; (C) um filme de oxinitreto de silício contendo ^{15}N e ^{18}O . As densidades superficiais de ^{15}N e ^{18}O de todas as amostras podem ser determinadas por comparação das áreas dos respectivos picos com a área sob o pico do padrão conveniente.

A geometria empregada nas análises está esquematizada no inserto da Figura 2-5. Também nesse caso deve-se colocar um absorvedor de Mylar à frente do detector de barreira de superfície, para evitar que os prótons usados para induzir as

reações nucleares e que são retroespalhados elasticamente pelos átomos das amostras atinjam o detector. Nesse caso, também se trabalhou com um Mylar de 13 μm , por ser essa a espessura necessária para parar os prótons de 760 keV e, ao mesmo tempo, permitir que as partículas α de 3,4 MeV (e, conseqüentemente também as de 3,98 MeV) atinjam o detector.

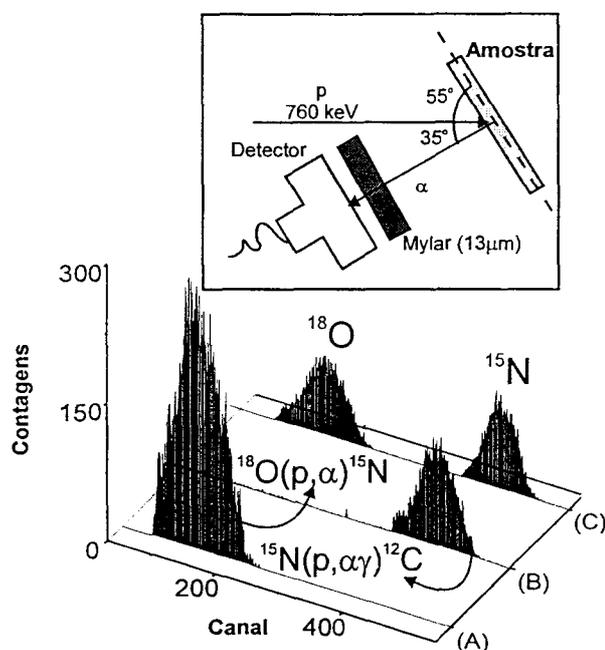


Figura 2-5 – Espectro de partículas alfa obtido com as reações nucleares $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 760 keV em: (A) padrão Si^{18}O_2 ; (B) padrão $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$; (C) um filme de oxinitreto de silício contendo ^{18}O e ^{15}N . A geometria empregada nas análises encontra-se representada no inserto.

Nas condições descritas, as densidades superficiais de ^{18}O e ^{15}N podem ser determinadas com uma precisão de $\pm 3\%$. Já a determinação de densidades superficiais de Si nos filmes estudados neste trabalho não pôde ser realizada por meio de análise por reação nuclear, pois os filmes são sempre crescidos sobre um

substrato de silício monocristalino com a composição isotópica natural, de modo que o sinal proveniente dos átomos de silício do filme (tanto ^{29}Si como ^{30}Si) não pode ser diferenciado do sinal proveniente dos átomos do substrato.

É importante salientar que, sempre que possível, preferiu-se trabalhar com os isótopos raros (^{18}O e ^{15}N) do que com os respectivos isótopos mais abundantes (^{16}O e ^{14}N), pois a análise por reação nuclear dos isótopos raros tem uma sensibilidade superior à mesma análise dos isótopos mais abundantes: 10^{12} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}$ para ^{15}N e ^{18}O em comparação a 10^{14} átomos $\cdot\text{cm}^{-2}$ para ^{14}N e ^{16}O . Além disso, a reação induzida por prótons é altamente seletiva para os dois isótopos raros, pois nenhum outro pico aparece nos espectros mostrados na Figura 2-5, além daqueles que interessam nesse caso.

Também no caso da determinação das densidades superficiais de ^{15}N e de ^{18}O , é possível obter uma estimativa da espessura dos filmes analisados, a partir das densidades tabeladas para SiO_2 e Si_3N_4 , empregando-se as seguintes relações: $1 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2} \Leftrightarrow 0,226 \text{ nm}$ de dióxido de silício e $1 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2} \Leftrightarrow 0,188 \text{ nm}$ de nitreto de silício. Esses valores devem ser tomados apenas como aproximações, pois as densidades desses materiais variam com o método de produção e, particularmente no caso deste trabalho, onde os filmes analisados são muito finos ($< 10 \text{ nm}$), as densidades podem ser bastante diferentes daquelas determinadas para amostras espessas. Assim, deu-se preferência por expressar as espessuras dos filmes em termos de densidades superficiais de átomos, sempre que possível.

2.4 Determinação de perfis de concentração por meio de análise por reação nuclear e dissolução passo-a-passo

O perfil de concentração de um dado isótopo em um filme pode ser determinado combinando-se a dissolução química passo-a-passo desse filme com a determinação da densidade superficial desse núcleo, por meio de reações nucleares com platô na curva de seção de choque diferencial. O método consiste em determinar as quantidades totais dos elementos leves no filme (^{16}O e ^{18}O , no caso de filmes de óxido de silício e ^{16}O , ^{18}O e ^{15}N no caso de filmes de oxinitreto de silício) mergulhá-los por alguns segundos em uma solução que dissolva uma pequena camada do filme (solução tampão de HF, no caso de óxido ou de oxinitreto de silício), voltar a determinar as densidades superficiais do núcleo de interesse remanescente no filme, e assim por diante, até que o filme tenha sido completamente removido. Na prática, o que se faz é dividir a lâmina do filme que se deseja analisar em várias pequenas partes, mergulhar cada uma delas durante tempos diferentes na solução ácida, deixando uma sem sofrer dissolução, e analisar todas essas partes com a reação nuclear apropriada. A seguir, faz-se um gráfico, como o da Figura 2-6, da densidade superficial do elemento do qual se quer obter o perfil (^{16}O no caso de um óxido de silício, por exemplo) em função da espessura do filme antes e depois de cada ataque químico. A espessura do filme é obtida a partir das densidades superficiais dos componentes do filme (^{16}O , ^{18}O , ^{15}N , conforme o caso), também determinadas por análise por reação nuclear. Nessas condições, a declividade dos segmentos de retas que unem cada dois pontos representa a fração atômica do elemento presente em uma determinada profundidade do filme.

Na Figura 2-6 estão mostrados os pontos experimentais obtidos na análise de um filme formado por uma camada de óxido de silício crescido termicamente sobre um substrato de silício, sobre o qual foi depositada uma camada de nitreto de silício, por PECVD. As densidades superficiais de ^{16}O e ^{15}N foram determinadas usando-se os platôs nas curvas de seção de choque das reações $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ a 810 keV e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 760 keV. Os pontos situados à direita do gráfico correspondem à superfície do filme (início do ataque – maiores quantidades de $^{16}\text{O} + ^{15}\text{N}$).

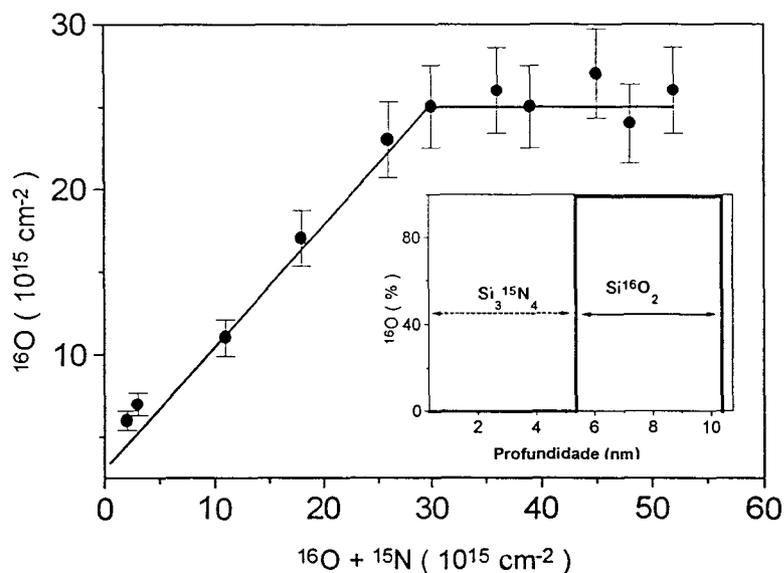


Figura 2-6 – Densidade superficial de ^{16}O após cada passo de dissolução química em solução tamponada de HF, em função da densidade superficial de $^{16}\text{O} + ^{15}\text{N}$ em um filme formado por uma camada de Si^{16}O_2 crescido termicamente sobre Si (001) e por uma camada de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ depositada por PECVD sobre esse óxido. O perfil de ^{16}O obtido por diferenciação desta curva está mostrado no inserto.

Verifica-se inicialmente que a quantidade (densidade superficial) de ^{16}O no filme permanece constante, apesar de se estar removendo material do filme. Isso significa que se está removendo uma camada que não tem ^{16}O , a qual, nesse caso, é

Si_3N_4 . A partir de um determinado ponto, observa-se que a quantidade de ^{16}O começa a diminuir a uma taxa constante, o que indica que se está removendo uma camada do filme que contém uma percentagem atômica de ^{16}O constante. Verifica-se que essa constância permanece até o final da dissolução do filme, quando a quantidade de ^{16}O cai a zero. Os dois últimos pontos apresentam um pequeno desvio desse comportamento, mas esse efeito pode ser atribuído à reoxidação da superfície do silício, após a dissolução do filme em HF, por exposição da amostra ao ar atmosférico. Essa hipótese já foi comprovada experimentalmente por ROSA [85], quando foi feito processo análogo, porém em filmes muito finos de óxido de silício crescidos em $^{18}\text{O}_2$. O correspondente perfil de concentração do ^{16}O no filme encontra-se também representado na Figura 2-6. A resolução em profundidade obtida com esse método é da ordem de 0,5 nm.

2.5 Determinação de perfis de concentração por meio de reação nuclear com ressonância estreita na curva de seção de choque

2.5.1 Processos estocásticos de perda de energia por íons em materiais e sua aplicação à determinação de perfis de concentração

Uma partícula carregada e com alta velocidade perde energia, ao penetrar na matéria, como resultado de uma série de colisões com as partículas do meio. A perda de energia em cada colisão é uma quantidade estocástica e, ao passar pelo meio

material, o número de colisões sofridas pela partícula também é uma quantidade estocástica. Assim, a perda de energia u sofrida por uma partícula ao atravessar uma determinada espessura x de material é uma variável aleatória, descrita por uma função densidade de probabilidade $\hat{g}(u,x)$.

a) Princípio da determinação de perfis de concentração através da medida de curvas de excitação

A interpretação precisa das curvas de excitação obtidas através de reações nucleares com ressonâncias estreitas está intimamente ligada ao conhecimento detalhado de $\hat{g}(u,x)$, sobretudo quando, no limite das pequenas perdas de energia ($\Delta E \rightarrow 0$), não se pode considerar $\hat{g}(u,x)$ como uma gaussiana. Experimentalmente, uma curva de excitação é o rendimento (número) de partículas produzidas pela reação nuclear de interesse em função da energia da partícula incidente, ou seja, é o produto da concentração dos núcleos de interesse pela probabilidade de que a partícula incidente produza um evento detectado e pela espessura da camada de material [86]:

$$N(E_0) = \int_0^{\infty} C(x)q_0(x, E_0)dx \quad (1)$$

onde: $C(x)$ = concentração, que varia com a profundidade;

$q_0(x, E_0) dx$ = probabilidade de que uma partícula incidente produza um evento detectável na vizinhança dx de x .

Escolhem-se as condições experimentais de modo que $q_0(x, E_0)$ apresente um pico estreito nas vizinhanças de x_0 . Assim, $C(x)$ é analisada principalmente nas vizinhanças de x_0 , conforme ilustrado na Figura 2-7. A resolução em profundidade é determinada pela largura de $q_0(x, E_0)$.

A probabilidade de que a partícula incidente produza um evento que venha a ser detectado é dada por:

$$q_0(x, E_0) = n_0 \Omega \zeta \int_0^{\infty} \sigma_{\theta}(E) g_0(E, E_0, x) dE \quad (2)$$

onde: n_0 = número de partículas incidentes

Ω = ângulo sólido de detecção

ζ = eficiência de detecção

$\sigma_{\theta}(E)$ = seção de choque para partículas incidentes com uma certa energia

E = variável de integração (energia)

$g_0(E, E_0, x) dE$ = probabilidade de encontrar, na vizinhança dE de E , a energia de um feixe de partículas que penetrou à profundidade x , quando a energia do acelerador é fixada em E_0 ;

$g_0(E, E_0, 0) = h(E - E_0)$ é a dispersão em energia do feixe incidente na amostra e depende apenas das características do acelerador. Admite-se que esta lei é simétrica e centrada em E_0 . Portanto, tem-se uma gaussiana. Assim, E_0 é o valor médio da energia das partículas.

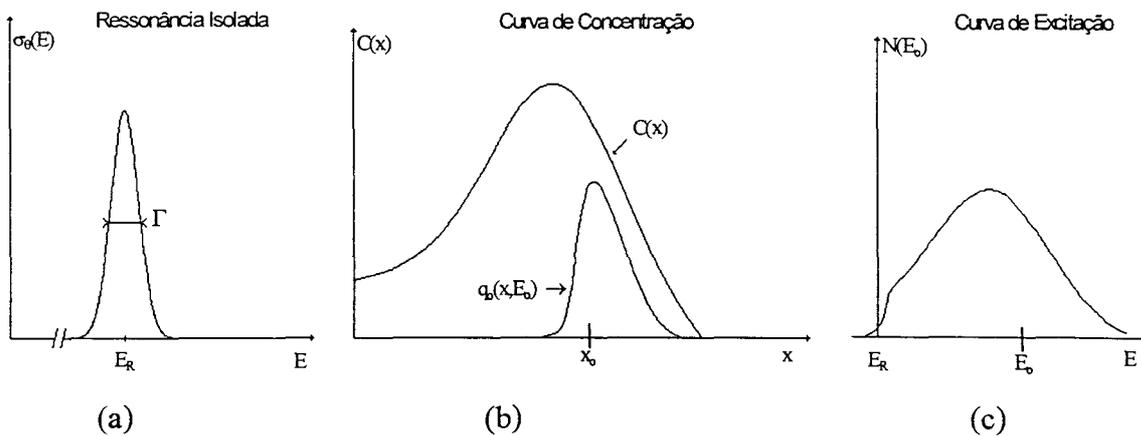


Figura 2-7 – Princípio da determinação do perfil de concentração empregando-se uma ressonância estreita na curva de seção de choque diferencial de uma reação nuclear. (Adaptada da ref. 87)

Se a amostra for bombardeada por um feixe de partículas com energia igual à da ressonância E_R , o rendimento em partículas detectadas será proporcional à quantidade do elemento de interesse na superfície da amostra. Se a energia nominal (ou seja, a energia média) E_0 do feixe de partículas incidentes for aumentada, o rendimento vindo da superfície tende a diminuir, pois a energia da ressonância E_R só será atingida pelas partículas incidentes a uma profundidade x_0 , onde a energia perdida pelo feixe será exatamente $E_0 - E_R$. Agora, o rendimento em partículas detectadas é proporcional à quantidade de núcleos-alvo nessa profundidade. Assim, à medida em que se eleva a energia média do feixe de partículas incidentes, a energia da ressonância vai sendo atingida em profundidades cada vez mais distantes da superfície – a ressonância vai sendo “empurrada” cada vez mais para dentro da amostra [88].

A partir da equação (2) fica claro que, se $\sigma_\theta(E)$ tiver um pico estreito em $E = E_R$, como indicado na Figura 2-7 (a), o rendimento da reação só vai ser elevado nas vizinhanças das profundidades para as quais $g_0(E, E_0, x)$ também tenha um pico, próximo a $E = E_R$. Isto é justamente o que ocorre em torno do valor x_0 , tal que a perda média de energia em x_0 esteja próxima ao valor de $(E_0 - E_R)$, ou seja:

$$E_0 - E_R \approx x_0 \frac{dE}{dx}$$

As profundidades x , nas quais as partículas de um feixe com energia média E_0 (a energia nominal do acelerador) podem reagir, situam-se ao redor da profundidade média

$$x_0 = \frac{E_0 - E_R}{dE/dx}$$

de acordo com $q_0(x, E_0)$. Portanto, $q_0(x, E_0)$ tem um pico estreito ao redor desse valor

x_0 , como mostra a Figura 2-7 (b).

Como a dispersão em energia do feixe (o *straggling*) aumenta com a profundidade x , $g_0(E, E_0, x)$ (após penetrar na amostra) é mais larga do que $g_0(E, E_0, 0)$. Logo, a resolução piora com o aumento da profundidade de penetração do feixe, ou seja, $q_0(x, E_0)$ se alarga com x .

A curva de excitação $N(E_0)$ está, portanto, relacionada a $C(x)$ através da transformada integral da equação (1) – vide Figura 2-7 (c). Como se vê, a curva de excitação não é o perfil de concentração, mas está a ele relacionada.

A expressão da curva de excitação fica:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \zeta \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C(x) \sigma_{\theta}(E) g_0(E, E_0, x) dE dx \quad (3)$$

Quando as espessuras são pequenas – abaixo de 1 μm – as perdas de energia podem ser consideradas pequenas frente à energia do feixe: $\Delta E \ll E_0$. As espessuras típicas das amostras analisadas neste trabalho são em geral da ordem de, ou até inferiores a, 10 nm e, portanto, o limite das pequenas perdas de energia é válido. Nesse limite, a curva de excitação pode ser obtida pela dupla convolução:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \zeta \sigma_{\theta}(E_0) * h(E_0) * \int_0^{\infty} C(x) \hat{g}(E_0, x) dx \quad (4)$$

onde: $N(E_0)$ depende do feixe de partículas e da composição do alvo;

$h(E_0)$ é uma “função instrumental”: a dispersão em energia do feixe;

$\hat{g}(u, x)$ é a perda de energia à espessura x , ou seja, é a densidade de probabilidade para a perda da energia u por uma partícula em sua trajetória até x ;

o símbolo $*$ representa a *convolução* de duas funções, assim definida:

$$a(x) * b(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(x - \eta) b(\eta) d\eta = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\eta) b(x - \eta) d\eta \quad (5)$$

Straggling é a diferença (ou dispersão) na perda de energia entre partículas de mesma natureza e com a mesma energia inicial, que atravessam uma mesma espessura de um mesmo material.

Observação: a palavra *straggling* será utilizada como tal no texto, pois traduções como “espalhamento na perda de energia” ou “dispersão na perda de energia” e outras do gênero não guardam a conotação original da expressão. Além disso, o termo *straggling* é utilizado correntemente no meio científico, em diversos idiomas.

Fisicamente, o fenômeno de *straggling* decorre do fato de que cada partícula tem uma história própria quando atravessa um meio material. Matematicamente, *straggling* é o momento centrado de ordem 2 da perda de energia, ou seja, é a variância da distribuição:

$$S^2 = \frac{\sum_i (E_i - \bar{E})^2}{x} \quad (\text{keV})^2 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$$

A transformada de *straggling* [86] é dada por

$$S\langle C(x) \rangle = \int_0^\infty C(x) \hat{g}(u, x) dx \quad (6)$$

Esta é a “curva de excitação ideal”, com origem em E_R , para uma ressonância infinitamente estreita em E_R , para um feixe perfeitamente monoenergético. A transformada de *straggling* incorpora os limites estabelecidos pelo processo de *straggling* à precisão com que se pode determinar $C(x)$, ou seja, é o que estabelece os limites físicos da resolução em profundidade da medida.

O *straggling* é um efeito que predomina na região de mais alta energia (cauda) da curva de excitação. Na Figura 2-8 são apresentadas as curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, correspondentes a um mesmo perfil de ^{15}N sob camadas de

óxido de silício de diferentes espessuras. Verifica-se, na figura, que quanto mais espessa é a camada de óxido, mais simétrica é a curva de excitação, que tende ao formato de uma gaussiana para os filmes mais espessos (a partir de 500 Å de SiO₂).

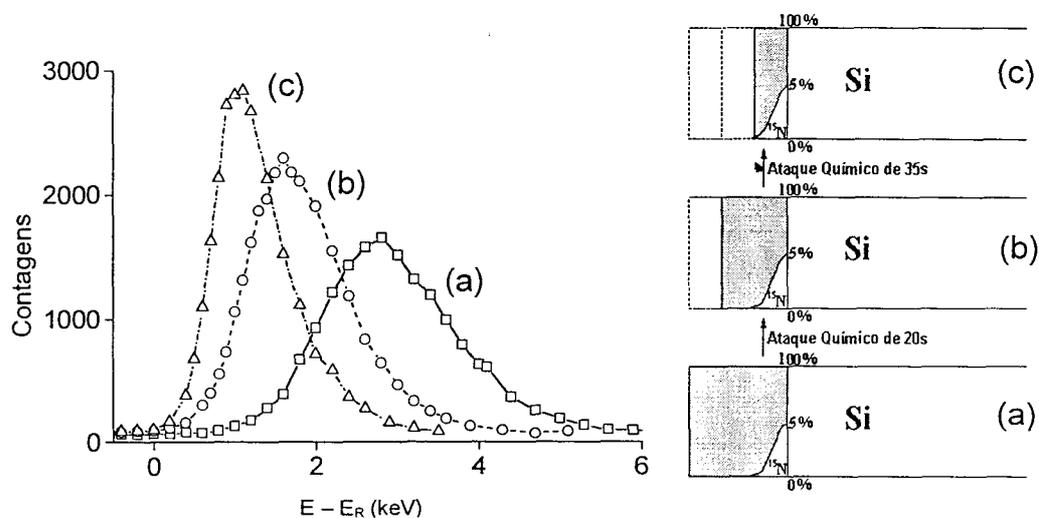


Figura 2-8 – Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, correspondentes a um mesmo perfil de ^{15}N em um óxido de silício de 14 nm de espessura, que foi submetido a tratamento térmico em ^{15}NO e a seguir atacado em ácido fluorídrico durante os seguintes tempos: \square - 0 s; \circ - 20 s; Δ - 35 s. Observa-se claramente que, quanto maior a espessura do filme de óxido, mais alargada a curva de excitação. A área sob as curvas é a mesma, pois corresponde à quantidade de ^{15}N na amostra, que não muda com este tratamento.

b) A Teoria Estocástica da perda de energia

A hipótese básica que permite efetuar cálculos relativos aos processos de interação entre partícula e matéria é a das **colisões binárias***: a perda de energia

* AMSEL, G. **Probability theory for particle matter interactions and related processes**. Part III – Stochastic theory of particle-matter interactions. Notas de um curso ministrado no Departamento de Física da State University of New York at Albany. 1984-1985. 181 p.

global e as deflexões angulares numa dada camada de matéria são dadas pela soma aleatória de perdas de energia e de deflexões elementares sofridas pela partícula em encontros individuais. As quantidades observadas experimentalmente são resultados da acumulação estatística de processos microscópicos.

As duas componentes fundamentais para o cálculo da perda de energia são o número de interações que ocorre em uma camada de matéria, que é descrito por N , um número real, inteiro e positivo, e o escalar ou vetor de valor real que descreve a magnitude das transferências de energia ou ângulo de deflexão (que é, no caso geral, uma quantidade vetorial) associado a cada interação. Os processos que dão origem a N , por sua vez, podem se originar de dois processos estatísticos distintos: a distribuição espacial dos átomos do meio e a natureza das interações propriamente ditas.

Entre dois encontros, a energia da partícula e a direção de seu movimento são constantes, ou seja, não ocorre perda de energia nem mudança de direção entre colisões sucessivas. Portanto a cada realização da história de uma partícula corresponde uma função degrau. O ponto representativo da energia E no eixo de energia ou a direção $\bar{\theta}$ em R^2 avançam através de saltos discretos e geram, portanto, um processo puntual aleatório.

Devido à natureza estatística dos processos de perda de energia, a energia E de uma partícula à profundidade x é uma variável aleatória, que depende apenas da profundidade e o processo é dito um *processo estocástico* [86]. Processo estocástico é aquele no qual cada evento é um processo aleatório e totalmente independente dos eventos que possam ter acontecido anteriormente. A variável aleatória de interesse é a perda de energia:

$$U = E_0 - E$$

e a função que representa a perda de energia até a profundidade x é $\hat{g}(u,x)$.

Se o intervalo $[0,x]$ for dividido em dois sub-intervalos I e II de comprimentos x_1 e x_2 , como representado na Figura 2-9, as correspondentes perdas de energia U_1 e U_2 serão aditivas:

$$U = U_1 + U_2$$

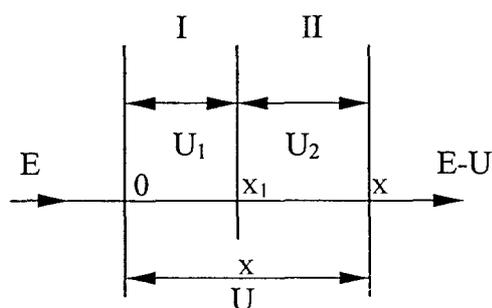


Figura 2-9 – Perda de energia como uma variável aleatória aditiva.

Em um meio isotrópico e homogêneo, para partículas como prótons rápidos – para as quais as flutuações nos estados de carga podem ser desprezadas – no limite das pequenas perdas de energia, a função perda de energia sobre x_2 na região II é independente do ponto inicial a partir do qual esta perda de energia é medida e depende somente de x_2 . Trata-se de um processo estocástico. Esta perda de energia é, portanto, dada por:

$$U = U_1 + U_2$$

expressando-se assim o fato de que o processo de perda de energia é estacionário e depende somente do comprimento do intervalo sobre o qual a perda de energia é observada e não da sua origem. As funções perda de energia correspondentes a U_1 e

U_2 são $\hat{g}(u, x_1)$ e $\hat{g}(u, x_2)$. Admitindo-se que U_1 e U_2 sejam independentes para quaisquer x_1 e x_2 , tem-se, pela regra da composição de leis de variáveis aleatórias independentes, para quaisquer $x_1 > 0$ e $x_2 > 0$:

$$\hat{g}(u, x_1 + x_2) = \hat{g}(u, x_1) * \hat{g}(u, x_2) \quad (7)$$

Aplicando a transformada de Laplace a esta equação para u e lembrando que, pela aplicação da transformada de Laplace, o produto de convolução é transformado num produto comum, tem-se:

$$\mathcal{L}\langle \hat{g}(u, x) \rangle = G(p, x_1+x_2) = G(p, x_1) \cdot G(p, x_2) \quad (8)$$

Esta equação funcional para $G(p, x)$ tem uma única solução [86]:

$$G(p, x) = e^{x\psi(p)} \quad (9)$$

onde $\psi(p)$ é uma função arbitrária tal que $\psi(0) = 0$ e que a função original de $G(p, x)$ seja positiva.

Toda a física do problema está, portanto, contida na expressão de $\psi(p)$.

A dependência exponencial de $G(p, x)$ com x expressa justamente a natureza estocástica do processo, que é a base do método aqui apresentado para tratar a transformada de *straggling* e, portanto, as curvas de excitação. Os limites de validade da aplicação da teoria estocástica aos processos de perda de energia de íons em materiais são: as perdas de energia em cada evento são pequenas frente à energia total E_0 da partícula incidente; o meio é totalmente desordenado; o meio é um gás monoatômico perfeito. Entretanto, com boa aproximação, a teoria é válida para meios amorfos, isotrópicos e homogêneos.

Quando um feixe de partículas, com seção de choque finita para interações em que ocorra transferência de energia, incide sobre um material que seja constituído por um só tipo de átomo, a $\psi(p)$ pode ser escrita como:

$$\psi(p) = m [F(p) - 1] \quad (10)$$

onde m = número médio de tais interações por unidade de comprimento

$F(p) = \mathcal{L}\langle f(u) \rangle$ é a transformada de Laplace da $f(u)$

$f(u)$ = função que descreve a perda de energia u em um único evento,
ou seja, é o *espectro de colisão*

A perda de energia à profundidade x é dada pela probabilidade de se obter um número de interações $N(x) = n$ ao longo de x multiplicada pela função perda de energia convoluída n vezes:

$$\hat{g}(u, x) = P(n, x) f(u)^{*n} \quad (11)$$

Expandindo-se a exponencial da equação (9) e invertendo-se a transformada de Laplace, a perda de energia à espessura x passa a ter a seguinte expressão:

$$\hat{g}(u, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(mx)^n}{n!} e^{-mx} f(u)^{*n} \quad (12)$$

onde o coeficiente de $f(u)$ é exatamente a probabilidade de se obter o número de interações $N(x) = n$ ao longo de x , segundo a distribuição de Poisson, sendo o valor médio de $N(x)$ igual a mx . Logo, o comportamento do tipo previsto pela distribuição de Poisson é consequência direta da natureza estocástica do processo de interação dos íons com o material [86].

Na equação (12), a expressão $f(u)^{*n}$ representa a convolução de $f(u)$ consigo mesma $(n-1)$ vezes. Por exemplo: $f^{*2} = f * f$, $f^{*1} = f$ e $f^{*0} = \delta$.

Para um alvo com i diferentes tipos de átomos presentes em concentrações α_i , a função perda de energia pode ser escrita como a soma das funções perda de energia para os diferentes tipos de átomos presentes:

$$f(u) = \sum \alpha_i f_i(u) \quad (12)$$

e, neste caso:

$$\hat{g}(u,x) = \prod \hat{g}_i(u,x) \quad (13)$$

sendo isto também consequência da natureza estocástica do processo de interação dos íons com o material.

Os choques entre a partícula incidente e as partículas do material são eventos independentes, e a probabilidade de ocorrer uma perda de energia u após exatamente k choques é dada por $f^{*k}(u)$. Após a passagem através de uma espessura x , a partícula terá sofrido um número aleatório inteiro N de choques, com a probabilidade P_n , de parâmetro $N = mx$. Portanto, deve-se fazer uma soma sobre n para definir $\hat{g}(u,x)$:

$$\hat{g}(u,x) = \sum_0^{\infty} P_n f^{*n}(u)$$

que é a mesma expressão (11). O programa SPACES, descrito na Seção 2.5.5, calcula as autoconvoluções $f^{*n}(u)$.

Substituindo a expressão para a função perda de energia, acima, na transformada de *straggling* dada pela equação (6), resulta:

$$S\langle C(x) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} K_n f(u)^{*n} \quad (15)$$

onde:

$$K_n = \frac{m^n}{n!} \int_0^{\infty} x^n e^{-mx} C(x) dx \quad (16)$$

Assim, $f(u)^{*n}$ aparece como a base natural para expressar a transformada de *straggling* [89]. Portanto, calcula-se $f(u)^{*n}$ uma só vez e depois, para uma concentração $C(x)$, calcula-se a transformada de *straggling*. A seguir, convolui-se a transformada de *straggling* com a dispersão em energia do feixe e com os demais parâmetros para se obter a curva de excitação $N(E_0)$, conforme definida na equação (4).

Sob condições cuidadosamente escolhidas, uma $f(u)$ correspondente a uma seção de choque puramente Rutherfordiana para o espalhamento próton-elétron reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos com os aceleradores empregados atualmente [90]. Assim, pode-se usar a seguinte expressão para $f(u)$:

$$f(u) = \begin{cases} \kappa / u^2 & U_{\min} \leq u \leq U_{\max} \\ 0 & \text{outros valores de } u \end{cases} \quad (17)$$

onde: κ é escolhido de modo a normalizar $f(u)$ a 1

U_{\max} é definido como a máxima perda de energia numa colisão frontal entre um próton e um elétron livre: $U_{\max} = 4 E_{\text{inc}} M_e / M_p$

com: E_{inc} = energia da partícula incidente

M_e = massa de repouso do elétron

M_p = massa de repouso do próton

U_{\min} é escolhido em conjunto com m (número médio de interações por unidade de comprimento), de tal modo que reproduza os valores de dE/dx e da constante de *straggling* S determinados experimentalmente. S é tal que, se $\sigma^2(x)$ for a variança do *straggling* à profundidade x , então $\sigma^2(x) = xS^2$; pode-se usar o *straggling* de Bohr ou determiná-lo experimentalmente por meio de amostras bem conhecidas.

As autoconvoluções são então realizadas na coordenada reduzida de energia $\xi = u/U_{\max}$. A razão U_{\min}/U_{\max} é chamada de U_r e define a forma de $f(u)$ na equação (17). Para $U_r \ll 1$ tem-se:

$$\log\left(\frac{1}{U_r}\right) = \frac{U_{\max}}{S^2} \frac{dE}{dx}$$

Quanto menor U_r , mais assimétricas são as $f^{*n}(u)$ e mais lentamente elas

convergem para o limite gaussiano.

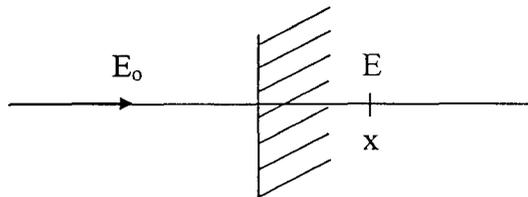
O termo dE/dx é o poder de freamento (“*stopping power*”), definido como:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\mu_1(U, x)}{x}$$

onde $\mu_1(u, x)$ é o momento de ordem 1 da variável estocástica U .

O **Efeito Lewis** consiste na supervalorização que ocorre na parte ascendente de uma curva de excitação, nas vizinhanças da energia de uma ressonância estreita, para um alvo espesso e uniforme. É devido às perdas discretas de energia nas colisões entre as partículas incidentes e os elétrons do alvo. Está relacionado às propriedades estatísticas dos processos de perda de energia (processos estocásticos). A análise matemática do Efeito Lewis, feita a seguir, segue o desenvolvimento proposto por AMSEL (vide nota de rodapé à página 74).

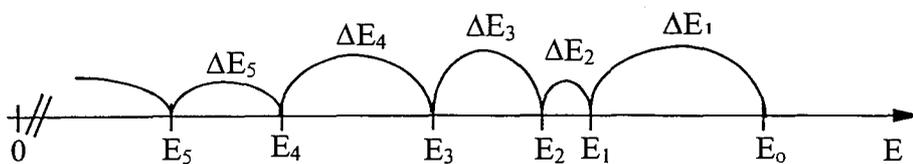
Considere-se uma partícula carregada entrando em um alvo monoatômico homogêneo com energia E_0 :



Os pontos E_i que representam os sucessivos valores de E à medida que a partícula penetra no alvo vão ser observados como valores discretos dados por:

$$E_i = E_0 - \Delta E_i$$

ou seja:



A energia E em função da distância percorrida pela partícula está representada esquematicamente na Figura 2-10. Como se vê, E assume apenas um pequeno número de valores discretos e a energia da partícula “salta” sobre todos os outros valores de energia, à medida que o processo de perda de energia vai ocorrendo no material.

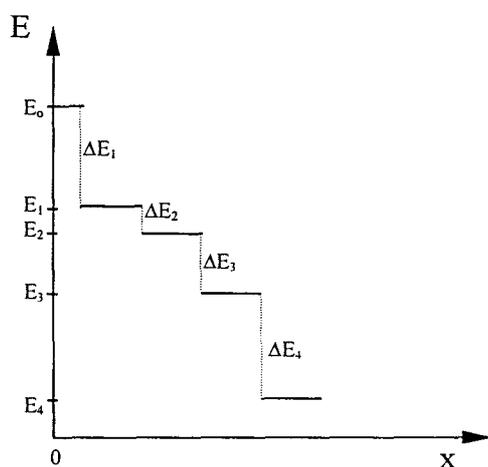


Figura 2-10 – Representação da variação da energia da partícula com a profundidade.

As larguras das ressonâncias estreitas de reações nucleares são geralmente muito menores do que o tamanho dos possíveis “saltos” de energia ΔE_i . Toda a vez que a energia da partícula incidente “pular” para um valor nas vizinhanças de E_R , poderá ocorrer reação nuclear, independentemente da “história” da partícula ao longo de x . Assim, se um feixe de partículas incidir sobre a amostra com energia $E_0 = E_R$, todas as partículas terão igual probabilidade de induzir reação nuclear na camada mais superficial, antes de perderem energia. A curva de excitação (rendimento em função da energia) terá então, idealmente, uma componente do tipo função δ em E_R .

Aumentando-se a energia do feixe incidente para um valor $E_0 > E_R$, a reação nuclear ocorrerá somente se E atingir o valor E_R em alguma profundidade x , que vai ser diferente para cada partícula, devido ao *straggling*.

Experimentalmente, esta curva ideal do tipo função δ é alargada principalmente pela dispersão em energia do feixe de partículas incidentes, pois, devido ao *straggling*, à medida que o feixe penetra no material diminui a probabilidade de ocorrer a reação nuclear e diminui, assim, o número de contagens.

O Efeito Lewis pode ser observado experimentalmente, como mostra a curva *a* da Figura 2-11. Nesta mesma figura pode-se verificar, nas curvas *b*, *c* e *d*, o efeito do *straggling* sobre a curva de excitação, pois essas curvas correspondem a filmes sucessivamente mais espessos.

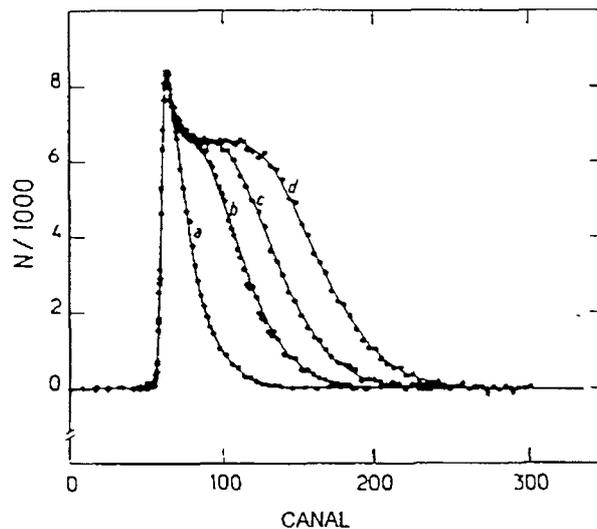


Figura 2-11 – Curvas de excitação para filmes de Ta_2O_5 enriquecidos a 90% com ^{18}O , onde se pode observar claramente o Efeito Lewis. A largura da ressonância da reação $^{18}O(p,\gamma)$ a 1167 keV é de 50 eV. A espessura dos filmes é: a) 270 Å, b) 580 Å, c) 790 Å, d) 1070 Å. Nas abcissas, a escala de energia é 62,4 eV/canal. (Reproduzido da ref. 91).

Para alvos espessos e com concentração constante $C(x) = C_0$ obtém-se, a partir da equação (6), a seguinte expressão para a transformada de *straggling*:

$$S\langle C_0 \rangle = C_0 \int_0^\infty \hat{g}(u, x) dx = C_0 I_\infty(u) \quad (18)$$

Aplicando-se a transformada de Laplace a esta última expressão, resulta:

$$\mathcal{L}\langle I_\infty(u) \rangle = \int_0^\infty e^{x\Psi(p)} dx = -\frac{1}{\Psi(p)} \quad (19)$$

Inserindo-se nesta equação a expressão para $\Psi(p)$ dada pela equação (10):

$$\mathcal{L}\langle I_\infty(u) \rangle = \frac{1}{m[1 - F(p)]} = \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} F(p)^n \quad (20)$$

Invertendo-se esta série, obtém-se:

$$I_\infty(u) = \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} f(u)^{*n} \quad (21)$$

Isto é, $K_n = 1$. Portanto, $I_\infty(u)$ apresenta uma estrutura com um intenso pico próximo à origem, o que explica matematicamente o Efeito Lewis, observado experimentalmente, conforme já discutido em relação à Figura 2-11.

c) O método de somatório para o cálculo de curvas de excitação

Seja $S\langle C(x) \rangle$ a curva de excitação experimental, ou seja, a transformada de *straggling* convoluída com a função instrumental, conforme a equação (4). Supõe-se uma curva de excitação correspondente a um alvo de espessura T , de composição semelhante à composição dos alvos que se está investigando, que contenha o núcleo de interesse em concentração uniforme C_0 e que se situe à profundidade zero, ou seja, na superfície da amostra. Esta curva, registrada com boa estatística, vai ser

usada como curva de excitação “primária” [86].

Considere-se agora uma camada similar, de mesma espessura T , porém “enterrada” a uma profundidade λ no alvo, como mostrado na Figura 2-12. A transformada de *straggling* é:

$$S\langle C_\lambda(x) \rangle = C_0 \int_\lambda^{\lambda+T} \hat{g}(u, x) dx = C_0 \int_0^T \hat{g}(u, \lambda+E) dE \quad (22)$$

Agora, usando-se a equação (7):

$$S\langle C_\lambda(x) \rangle = C_0 \hat{g}(u, \lambda) * \int_0^T \hat{g}(u, E) dE \quad (23)$$

$$S\langle C_\lambda(x) \rangle = \hat{g}(u, \lambda) * S\langle C_{\text{primária}} \rangle \quad (24)$$

Isso corresponde à primeira igualdade da Figura 2-12. A segunda igualdade é uma consequência direta da aplicação repetida da primeira e é *exata, sem qualquer aproximação*, desde que a hipótese de que se trata de um processo estocástico seja válida.

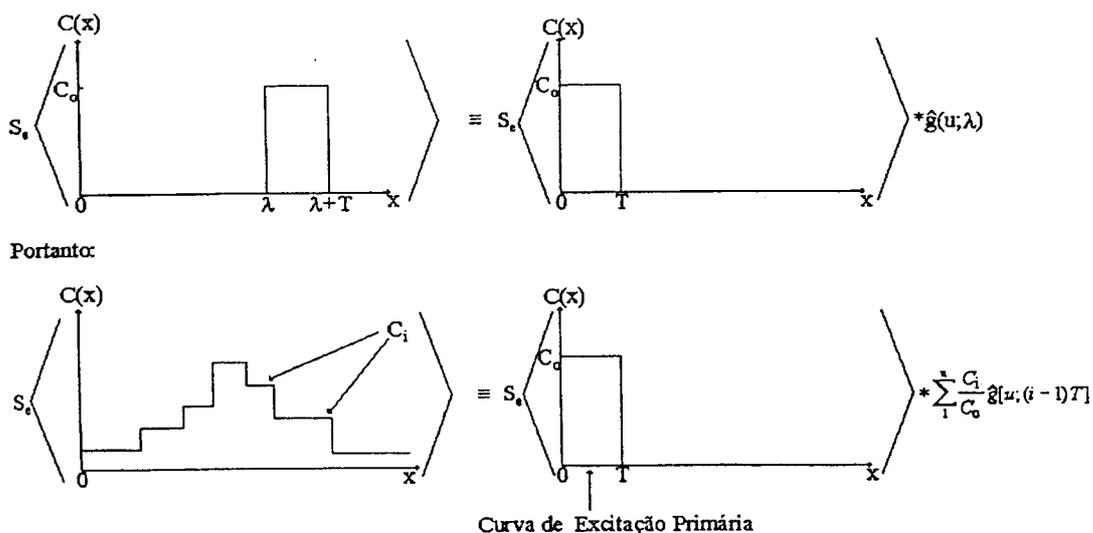


Figura 2-12 – Princípio de cálculo de uma curva de excitação por meio de um perfil de concentração retangular, usando-se uma curva de excitação “primária”. (Adaptada da ref. 86).

Assim, se um perfil de concentração varia de modo suficientemente lento para que possa ser satisfatoriamente aproximado por uma seqüência de perfis retangulares de concentração, pode-se calcular a correspondente curva de excitação por meio de um somatório, como mostrado na segunda igualdade da Figura 2-12. A curva de excitação primária é convoluída com a perda de energia até cada uma das profundidades i e, para realizar o somatório, faz-se uma ponderação para cada camada pelo quociente entre a concentração da camada (C_i) e a concentração C_0 .

2.5.2 Ressonâncias com larguras da ordem de keV e a aproximação gaussiana

A profundidades relativamente grandes, onde as perdas de energia médias são da ordem de alguns keV, o espectro $\hat{g}(u,x)$ tende a uma forma gaussiana [86]. Os únicos parâmetros de interesse associados a $\hat{g}(u,x)$, nesse caso limite, são a perda média de energia

$$\bar{U}(x) = x \frac{dE}{dx}$$

e a variância $\sigma_U^2 = \sigma_0^2 x$, sendo σ_0^2 o parâmetro de *straggling*.

Tanto dE/dx como σ_0^2 podem ser medidos experimentalmente: dE/dx a partir da largura da curva de excitação à sua meia-altura e o *straggling* a partir do número de canais na sua “descida”. Portanto, não há necessidade, nesta aproximação, de se calcular teoricamente $\hat{g}(u,x)$ a partir da equação (11).

A partir dos valores obtidos experimentalmente, pode-se escrever:

$$\hat{g}(u, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0} e^{-\frac{(u-x \frac{dE}{dx})^2}{2\sigma_0^2 x}} \quad (25)$$

e, usando-se a transformada de Laplace:

$$G(p,x) = e^{\left(\frac{x\sigma_0^2}{2}p^2 - x\frac{dE}{dx}p\right)} \quad (26)$$

Esta expressão tem forma compatível com a teoria estocástica, de acordo com a equação (9), como se esperava. Definindo-se

$$u_0 = \sigma_0^2 / (dE/dx) \quad (27)$$

como uma perda de energia característica, obtém-se

$$\Psi(p) = \frac{dE}{dx} p \left(\frac{u_0}{2} p - 1\right) \quad (28)$$

Admitindo-se que $\hat{g}(u,x)$ tenha forma gaussiana não só para grandes valores de x , mas também para valores de x próximos de zero, calcula-se uma $I_\infty(u)$ teórica pela expressão:

$$\varepsilon \langle I_\infty(u) \rangle = \frac{1}{(dE/dx)} \frac{1}{p} \frac{1}{1 - (u_0/2)p} \quad (29)$$

A inversão desta equação permite encontrar $I_\infty(u)$, como representado na Figura 2-13. Obtém-se assim um critério para decidir em que condições $\hat{g}(u,x)$ pode ser considerada como gaussiana para qualquer x , sem distorcer a curva de excitação. Isto deve ocorrer quando o efeito Lewis for desprezável e quando a parte negativa de $I_\infty(u)$, na Figura 2-13, tiver largura muito menor do que a largura da função instrumental, ou seja, na prática, quando $\Gamma \gg u_0/2$.

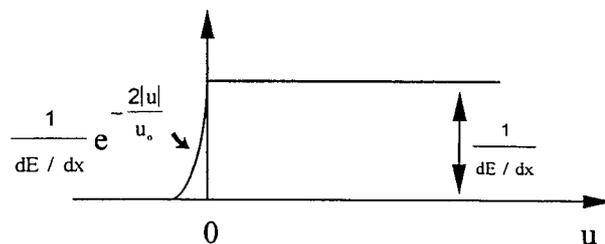


Figura 2-13 – Curva de excitação teórica para um alvo espesso, usando-se a aproximação gaussiana para todas as espessuras. (Adaptada da ref. 86)

Valores usuais de u_0 para feixes de prótons com 0,6 MeV são da ordem de 0,5 keV e, portanto, para ressonâncias com largura Γ da ordem de 1 keV, a condição acima é satisfeita e a aproximação gaussiana é válida. Os cálculos são então realizados, inserindo-se a expressão da equação (25) na equação (6) ou no somatório que aparece na Figura 2-12.

A aproximação gaussiana foi aplicada por MAUREL et alii [86] à ressonância da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ a 629 keV, com $\Gamma = 2,1$ keV, observada a um ângulo de 150° . A Figura 2-14 mostra um ajuste, obtido com a aproximação gaussiana, da curva de excitação dessa reação para um filme de $\text{Ta}_2^{18}\text{O}_5$ com 1550 Å de espessura. dE/dx e σ_0^2 foram obtidos a partir de uma série de ajustes correspondentes a camadas de óxido enriquecido em ^{18}O de espessuras crescentes e conhecidas. O valor de u_0 é 0,36 keV. Verifica-se que o ajuste é muito bom, justificando plenamente a aproximação gaussiana e sua utilização na determinação confiável de perfis de ^{18}O em filmes de Ta_2O_5 com espessuras dessa ordem.

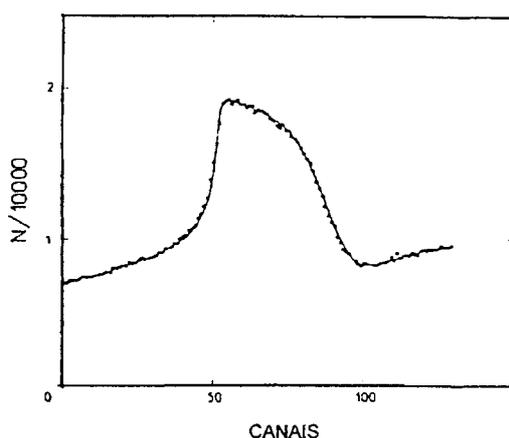


Figura 2-14 – Curva de excitação para a ressonância a 629 keV da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, com $\Gamma = 2,1$ keV, obtida com $\theta = 150^\circ$, para um filme de Ta_2O_5 de 1550 Å e enriquecido a 75% em ^{18}O . Abscissas: 384 eV/canal. A linha sólida é o ajuste obtido com a utilização da aproximação gaussiana. (Reproduzida da ref. 86).

2.5.3 Ressonâncias muito estreitas

O uso de reações nucleares com ressonâncias estreitas na curva de seção de choque diferencial permite que se obtenha uma resolução em profundidade melhor do que aquela obtida com ressonâncias com largura da ordem de keV. Mas, quando se usa uma ressonância muito estreita, diversos fatores que podem ser desconsiderados no caso de ressonâncias com larguras da ordem de keV devem ser levados em conta, sob pena de se cometer sérios enganos na interpretação dos resultados experimentais.

A interpretação de curvas de excitação com alta resolução em energia requer o uso completo da teoria estocástica da perda de energia [91], particularmente para que o efeito Lewis possa ser corretamente avaliado.

A análise a seguir é feita a partir da equação (4). O último fator nesta equação é a transformada de *straggling*, ou seja, a curva de excitação teórica, que depende do perfil de concentração do núcleo de interesse no alvo, da natureza do feixe de íons e da energia da ressonância E_R na vizinhança da qual a medida é realizada. Como já foi visto, este fator é criticamente afetado pelos processos de *straggling* sofridos pelo feixe de partículas no alvo. Além do *straggling*, outros fatores contribuem nesta análise e são analisados detalhadamente a seguir.

a) Alargamento por efeito Doppler

A Figura 2-15 ilustra as variáveis básicas relacionadas com o efeito Doppler, no caso da reação $^{15}\text{N}(^1\text{H}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$.

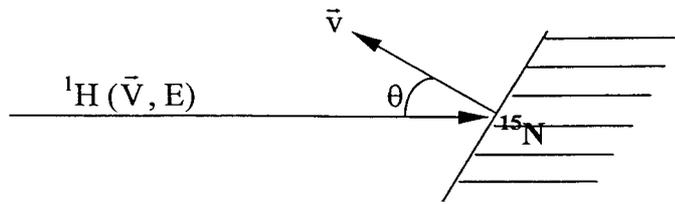


Figura 2-15 – Representação simplificada dos parâmetros básicos envolvidos no efeito Doppler.

A energia efetiva E' do ${}^1\text{H}$ como vista pelo átomo de ${}^{15}\text{N}$ é dada por:

$$E' = \frac{m}{2} (V - v)^2 = E - m V v \cos\theta + \frac{m}{2} v^2 \quad (30)$$

onde: m é a massa do ${}^1\text{H}$

o último termo é da ordem de kT

o termo central contém velocidades que variam estatisticamente e sua distribuição de probabilidade representa o alargamento Doppler

$\hat{h}_D(E)$.

Pode-se demonstrar [91] que este efeito apresenta uma variância gaussiana, que pode ser estimada, no caso geral, pela expressão clássica:

$$S_D^2 = \frac{2m}{M} E k T \quad (31)$$

onde: m é a massa do íon incidente

M é a massa do núcleo alvo

Este alargamento, dependente da temperatura, é tipicamente da ordem de 100 eV (FWHM) na temperatura ambiente, no caso da ressonância a 429 keV da reação ${}^{15}\text{N}({}^1\text{H}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. Ou seja, é justamente da ordem de grandeza da largura da ressonância ($\Gamma = 120$ eV) a ser usada para a determinação de perfis em profundidade de ${}^{15}\text{N}$ e, portanto, não pode ser desconsiderado quando se trabalha com ressonâncias estreitas.

b) A forma da linha de ressonância e seu alargamento experimental: funções instrumentais

Ressonâncias muito estreitas têm uma forma de linha (geralmente superposta a um fundo variável) próxima à lei de Breit-Wigner [91]:

$$\sigma_{\theta}(E) = \sigma_{\theta}^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2} \quad (32)$$

onde σ_{θ}^m é a seção de choque na energia da ressonância.

É usual considerar a correspondente forma de linha centrada $\hat{\sigma}_{\theta}(E)$ como proporcional à densidade de probabilidade, sendo a função correspondente usualmente chamada de distribuição de Cauchy em teoria de probabilidade, enquanto em espectroscopia normalmente é chamada de lorentziana. Já a dispersão em energia do feixe do acelerador $\hat{h}_B(E)$ tem praticamente a forma de uma gaussiana de largura G_b , mensurável. O alargamento Doppler, por sua vez, é descrito por uma gaussiana $\hat{h}_D(E)$ de largura G_D dada pela equação (31). Assim, $\hat{h}(E)$ – a dispersão global em energia do feixe – é, praticamente, uma gaussiana de largura Γ_T , calculada a partir de G_b e G_D por meio de composição quadrática [91].

Portanto, para ressonâncias muito estreitas, a “função instrumental” (ou seja, o alargamento experimental da linha de ressonância) é obtida pela convolução de uma lorentziana com uma gaussiana.

A lorentziana difere radicalmente da gaussiana. A gaussiana cai muito rapidamente para abscissas maiores que sua largura Γ , enquanto que a lorentziana tem longas caudas.

A gaussiana é caracterizada por sua variância s^2 , tal que

$$\Gamma = 2 \sqrt{2 \log 2} \ s$$

enquanto que para a lorentziana esta variança é infinita [91].

As larguras dessas duas distribuições a $1/n$ de seu máximo são dadas, para $n \geq 2$, por:

$$\begin{aligned}\Gamma_{1/n}/\Gamma_{1/2} &= \sqrt{n-1} && \text{para a lorentziana} \\ &= \sqrt{\log n / \log 2} && \text{para a gaussiana}\end{aligned}$$

sendo que a razão $\Gamma_{1/n}/\Gamma_{1/2}$ aumenta muito lentamente com n para a gaussiana.

As correspondentes formas integradas, ou seja, as funções distribuição associadas – do tipo função erro para a gaussiana e do tipo arctg para a lorentziana – sobem sobre uma meia-largura Γ centrada da origem de 12% para 88% no caso da gaussiana, mas somente de 25% para 75% no caso da lorentziana. Sobre 2Γ as subidas são, respectivamente, de 1% a 99% e de 15% para 85%. O nível 98% do platô é alcançado na abcissa $0,87 \Gamma$ para a gaussiana e 8Γ para a lorentziana. Esta última propriedade mostra que uma curva integrada (ou seja, experimentalmente, a curva de excitação para um alvo espesso) é *muito sensível à presença de uma componente lorentziana*. Estas propriedades estão sintetizadas na Figura 2-16, onde se vê um exemplo correspondente à ressonância a 429 keV, com largura $\Gamma = 120$ eV, da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$.

A convolução de uma lorentziana com uma gaussiana tem propriedades intermediárias entre estes dois comportamentos, embora para larguras comparáveis a longa cauda da lorentziana domine para grandes valores da abcissa.

Na convolução, a largura total Γ_T é a composição quadrática das larguras Γ_1 e Γ_2 para a gaussiana, enquanto que para a lorentziana Γ_T é dada pela soma ordinária das larguras parciais. O alargamento de uma gaussiana por uma lorentziana é linear

com Γ_L para $\Gamma_L \ll \Gamma_g$, enquanto que o alargamento da lorentziana por uma gaussiana é quadrático para pequenos Γ_g . Em outros termos: a largura de ressonância deve ser muito menor que a dispersão em energia do feixe para que possa ser desprezada, enquanto que condições muito menos restritivas são necessárias para desprezar a dispersão em energia do feixe frente à largura da ressonância. Ou seja, a forma lorentziana da linha de ressonância tem um efeito dominante em convoluções, não apenas devido a suas caudas muito longas, mas também pelo alargamento do corpo da distribuição.

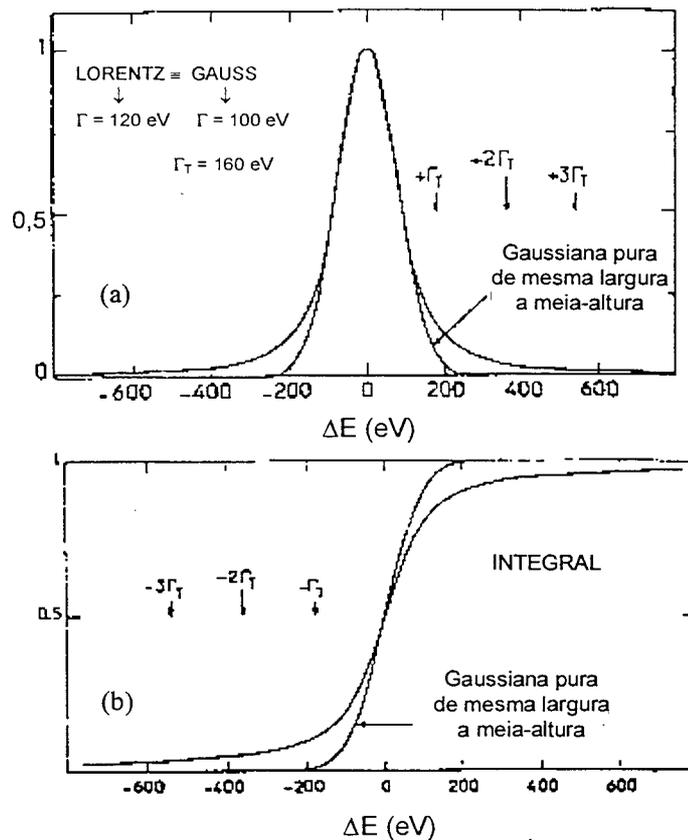


Figura 2-16 – Convolução de uma lorentziana e de uma gaussiana, ilustrando as longas caudas da lorentziana: (a) formas dos picos; (b) integração das curvas. (Reproduzida da ref. 91).

c) Contaminação com hidrocarbonetos

A contaminação por hidrocarbonetos ocorre quando os alvos são expostos à atmosfera durante sua preparação e manuseio e, durante a própria análise, quando a pressão na câmara não é suficientemente baixa. Normalmente esta camada de contaminação contém cerca de 10^{14} a 10^{16} átomos de carbono por cm^2 . Essas camadas contêm, também, hidrogênio, sendo sua fórmula geral aproximadamente CH_2 . A espessura da camada de contaminação pode ser estimada usando-se a reação $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ [92]. É difícil livrar-se desta contaminação, exceto, talvez, por técnicas sofisticadas de limpeza em ultra-alto-vácuo. O número de átomos de carbono depositados para uma certa dose de íons pode ser reduzido por diminuição do conteúdo de hidrocarbonetos no gás residual da câmara evacuada, por aquecimento da amostra, por minimização da área de análise ou por colocação de um absorvedor no caminho do feixe incidente.

Geralmente a camada de contaminação tem o efeito de agir como um absorvedor de energia, diminuindo a energia das partículas que atingem a região de interesse da amostra e produzindo assim *straggling* do feixe, o que prejudica a resolução em profundidade da análise. Entretanto, para a determinação de perfis de concentração de hidrogênio, a camada de hidrocarboneto produz um pico superficial que pode mascarar o perfil do hidrogênio na região próxima à superfície.

A Figura 2-17 mostra o espectro de perda de energia de prótons de 429 keV através de um filme contendo 10^{16} átomos de carbono por cm^2 , de composição arbitrariamente estipulada em CH_2 . Nota-se uma longa cauda na distribuição, cuja largura a meia-altura é de 105 eV. Portanto, o alargamento observado é da mesma

ordem de grandeza da largura da ressonância, quando se utiliza uma ressonância muito estreita, não podendo ser desprezado na análise dos resultados obtidos nesse caso.

Outro aspecto a ser considerado é a ocorrência de acumulação de uma camada de contaminação durante a realização das medidas, no ponto onde o feixe incide sobre a amostra. Para se minimizar esse efeito, é necessário trabalhar com pressões inferiores a 10^{-7} mbar na câmara de análise e, em caso de medidas que durem longos períodos, variar o ponto de incidência do feixe na amostra, durante a medida.

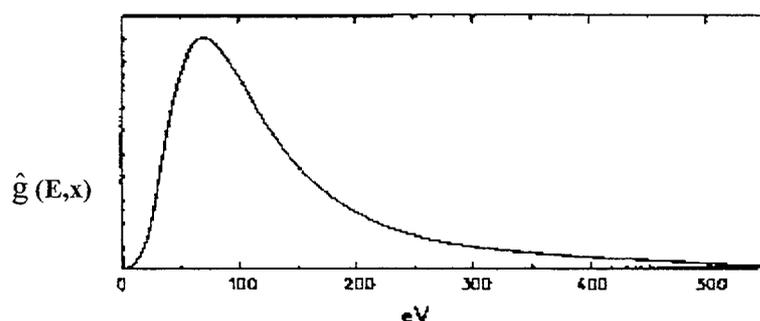


Figura 2-17 – Espectro de perda de energia de prótons $\hat{g}(E,x)$ calculado para prótons de 429 keV que emergem de uma camada de contaminação de hidrocarboneto contendo 10^{16} átomos de carbono por cm^2 . (Reproduzido da ref. 91).

2.5.4 Cálculo da curva de excitação

A simulação da curva de excitação é realizada com o programa SPACES, descrito na Seção 2.5.5. Este programa permite calcular a curva de excitação teórica e o *stragglng* para cada camada. A seguir, convoluem-se todas as componentes para cada camada e realiza-se o somatório desse resultado sobre todas as camadas em que

a amostra tenha sido arbitrariamente dividida, conforme a seguinte expressão:

$$\sum_{\substack{i \\ \text{sub-} \\ \text{camadas}}} \left(\begin{array}{c} \text{curva de} \\ \text{excitação} \\ \text{teórica} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{dispersão} \\ \text{em energia} \\ \text{do feixe} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{curva de} \\ \text{ressonância} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{stragglings} \\ \text{devido à} \\ \text{camada de} \\ \text{hidrocarboneto} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{stragglings} \\ \text{devido às} \\ \text{camadas} \\ \text{anteriores} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{efeito} \\ \text{Doppler} \end{array} \right) \quad (33)$$

A dispersão em energia do feixe e o efeito Doppler dominam na parte ascendente da curva de excitação, enquanto que o *stragglings* e a forma lorentziana da curva de ressonância dominam na parte descendente da curva de excitação.

2.5.5 A simulação das curvas de excitação – uso do programa SPACES

SPACES significa “Simulação por Produtos de Autoconvolução de Curvas de Excitação e de *Stragglings*”. É um programa que permite simular curvas de excitação obtidas experimentalmente. Foi escrito por Ian Vickridge e consiste em dois programas independentes: AUTC e RSIM. O primeiro calcula as autoconvoluções da função primária de perda de energia e o segundo é utilizado para simular as curvas de excitação correspondentes a perfis de concentração arbitrados.

O SPACES não inclui programas de visualização das curvas de excitação simuladas. Assim, paralelamente a ele é preciso utilizar um programa de tratamento de dados munido de recursos gráficos. Entre a comunidade de usuários de análise por feixes de íons, o mais utilizado por usuários de PC é o GENPLOT. Neste caso, cria-se uma macro para realizar a comparação das curvas de excitação simuladas com

aquelas obtidas experimentalmente.

Apenas algumas informações básicas em relação ao programa SPACES serão descritas aqui. Maiores detalhes podem ser encontrados nas Referências 90 e 93.

a) Utilização do SPACES/AUTC

Para simular as curvas de excitação, a primeira etapa consiste em calcular as autoconvoluções $f^{*n}(u)$ da transformada de *stragling*, conforme definida na equação (6). O papel do AUTC é justamente calcular as autoconvoluções (até 500) e estocá-las.

A utilização do AUTC é feita através de uma janela de trabalho que se divide em três partes principais: a primeira contém as informações relativas à partícula incidente, a segunda contém as características do alvo e a terceira contém os dados utilizados no cálculo das autoconvoluções, bem como os resultados deste mesmo cálculo.

O AUTC calcula as autoconvoluções $f^{*n}(u)$ com uma função perda de energia do tipo $1/u^2$, como definida na equação (17).

A primeira autoconvolução é $f^{*1}(u) = \kappa u^{-2}$ entre U_{\min} e U_{\max} , considerando-se uma partícula que perde energia unicamente por colisões com os elétrons do meio, como já foi definido na equação (17). O cálculo de $f^{*1}(u)$ é feito então sobre o intervalo $[U_r, 1]$, com $U_r = U_{\min}/U_{\max}$. A próxima autoconvolução $f^{*1} * f^{*1} = f^{*2}$ é obtida analiticamente e f^{*3} é obtida fazendo-se $f^{*1} * f^{*2}$. A seguir, apenas f^{*2} é utilizada para calcular as autoconvoluções seguintes, como por exemplo: $f^{*8} = f^{*2} * f^{*6}$.

Os dados de entrada são os seguintes:

1. Da partícula incidente:

- energia (keV) da ressonância da reação nuclear a ser utilizada;
- massa (u.m.a.) e número atômico da partícula incidente.

2. Do alvo:

- dE/dx (keV/mg/cm²), que pode ser informado diretamente ou calculado pelo próprio programa – que emprega a fórmula de Bragg – informando-se, para isso, a composição química do alvo;
- S (keV·cm·mg^{-1/2}), que é a constante de *straggling*, para a qual se pode usar os valores fornecidos pelo próprio programa ou informar valores obtidos por outro meio (experimentalmente, programa *Stopping & Range, straggling* de Bohr, ...);
- Função primária: é a função que expressa a perda de energia em uma única colisão. A função “default” é $1/u^2$, com $U_{\min} < u < U_{\max}$, mas pode ser alterada, caso necessário.

3. Os parâmetros de cálculo:

- tamanho do passo (eV): é o passo em energia com o qual o AUTC calculará as autoconvoluções. O mais conveniente parece ser fixar o passo de cálculo em $1/U_r$;
- número máximo de autoconvoluções a realizar: geralmente este número é da ordem de 100;
- armazenamento das autoconvoluções em arquivo no disco rígido.

Como ilustração da seção AUTC do programa SPACES, a Figura 2-18 mostra um conjunto de curvas de excitação teóricas calculadas para filmes de Si^{18}O_2 , com perfil de concentração retangular para o isótopo ^{18}O , correspondentes a espessuras crescentes desses filmes. As curvas mostradas nessa figura foram calculadas para um feixe de prótons incidentes com energia de 151 keV e $\Gamma = 100$ eV.

As curvas da Figura 2-18 permitem verificar como a utilização da teoria estocástica da perda de energia permite prever satisfatoriamente o efeito Lewis, que foi descrito na Seção 2.5.1.

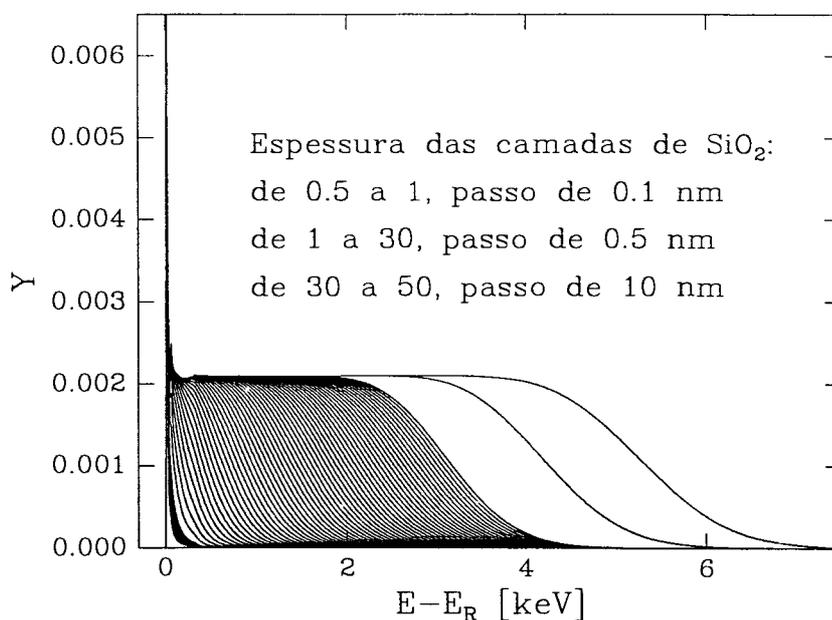


Figura 2-18 – Curvas de excitação teóricas calculadas com o programa SPACES/AUTC para camadas de Si^{18}O_2 com perfil de concentração retangular de várias espessuras. A curva mais estreita corresponde a um filme de 0,5 nm e a mais larga a um filme de 50 nm. Os passos de aumento das espessura estão indicados na própria figura.

b) Utilização do SPACES/RSIM

Após calcular as autoconvoluções, é possível simular as curvas de excitação, com o uso da seção RSIM do programa SPACES. Como o RSIM não dispõe de uma interface gráfica, para se visualizar as curvas de excitação calculadas deve-se utilizar um programa que faça gráficos com os dados.

Na janela de entrada do RSIM distinguem-se três grandes blocos:

1. Um bloco composto por dois quadros, um dos quais permite escolher o tipo de perfil de concentração (exponencial, função erro complementar, linear, efeito Lewis, *stragging*, etc) e um outro que convolui o perfil escolhido com a contribuição devida à largura da ressonância e com a estabilidade do feixe.
2. Um segundo bloco destinado aos resultados dos cálculos, que permite escolher o número de canais do espectro simulado e salvar a simulação em um arquivo em formato compatível com o programa que será utilizado para traçar os gráficos.
3. Um terceiro bloco indica os parâmetros empregados no cálculo das curvas de excitação (que são resultantes dos cálculos das autoconvoluções) e, numa janela de texto, as diferentes operações efetuadas.

Para realizar a simulação, é preciso indicar ao RSIM quais autoconvoluções serão utilizadas. Escolhe-se então, entre os arquivos gerados anteriormente pelo SPACES/AUTC, aquele que correspondente à reação nuclear de interesse e no material desejado.

A seguir, escolhe-se uma entre as seguintes possibilidades de cálculo oferecidas pelo programa:

- *stragglng*: calcula o *stragglng* através de uma camada com a espessura especificada, em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. A título de ilustração, a Figura 2-19 mostra um conjunto de curvas de *stragglng* calculadas para camadas de Si^{18}O_2 de espessuras crescentes. Observa-se que estas curvas são fortemente assimétricas para camadas ultra-finas e tendem ao formato de uma gaussiana para camadas com espessuras a partir de cerca de 50 nm de Si^{18}O_2 .
- Lewis: calcula o efeito Lewis.
- concentração finita: calcula a curva de excitação correspondente a uma camada de concentração constante, ou seja, um perfil de concentração retangular ou “box”, cuja espessura tenha sido especificada em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.
- exponencial: calcula a curva de excitação para um perfil de concentração exponencial decrescente, em uma camada cuja espessura tenha sido especificada.
- recarregar antigo: permite reutilizar um cálculo realizado anteriormente, alterando apenas alguns parâmetros. Esta função se torna particularmente importante quando da realização de um processo iterativo de simulação.

Após escolher uma das opções acima e realizar os cálculos, passa-se à etapa seguinte, que consiste em convoluir o resultado do cálculo precedente com as duas funções:

- gaussiana: que representa a dispersão em energia do feixe. A largura, em eV, é obtida experimentalmente, no acelerador utilizado.
- lorentziana: que descreve a forma e a largura da ressonância, em elétron-volts.

Feito isto, a simulação é gravada em formato compatível com o software gráfico a ser utilizado a seguir. Para o ajuste das curvas experimentais e simuladas, empregou-se o programa GENPLOT. Escreve-se uma macro para o GENPLOT, para facilitar a comparação entre os dados experimentais e a curva simulada.

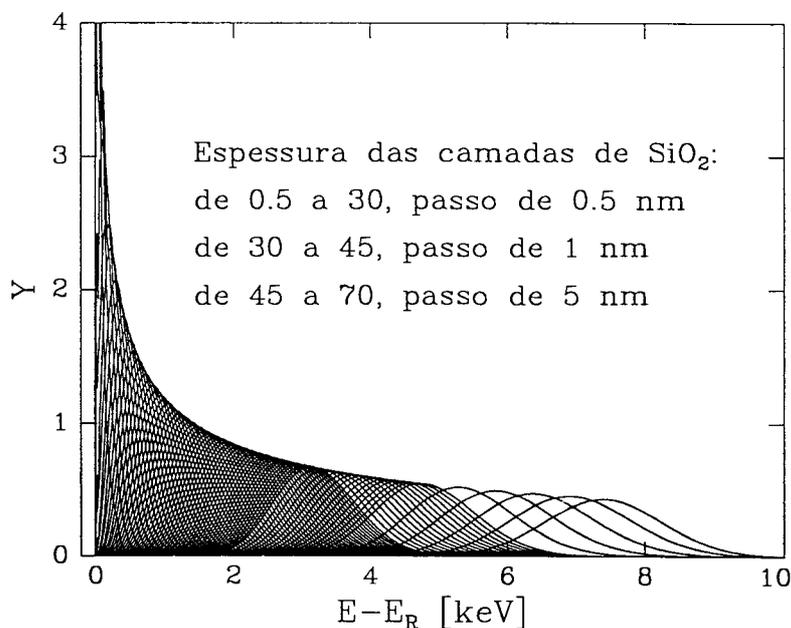


Figura 2-19 – Curvas das flutuações na perda de energia (*straggling*) calculadas com o programa SPACES para camadas de Si¹⁸O₂ de várias espessuras. A curva mais estreita corresponde a um filme de 0,5 nm e a mais larga a um filme de 70 nm. Os passos de aumento de espessura estão indicados na própria figura.

No cálculo dos espectros simulados, o RSIM não leva em conta o número de contagens registrado na aquisição do espectro, o qual é uma função da dose que incidiu sobre a amostra. Assim, a primeira etapa consiste em normalizar os dois espectros (experimental e simulado). Dois modos são possíveis:

1. Se a curva de excitação é devida a uma camada delgada, a altura do espectro pode depender da estequiometria e do caminho naquela camada. A normalização é então feita pela integração dos espectros (quantidade de matéria na camada). Este método pode ser aplicado a camadas de espessura finita, mesmo espessas, para as quais a curva de excitação reflita a quantidade de matéria presente.

2. Para o caso de camadas muito espessas, a normalização pode ser feita pela altura do espectro, porque nesse caso a altura do espectro é independente da espessura.

Uma vez feitas as normalizações, converte-se os canais em energia, tanto do espectro experimental como da curva de excitação simulada. Colocam-se então ambas em um mesmo gráfico e se comparam os formatos. Caso a curva simulada não represente um bom ajuste para os dados experimentais, alteram-se alguns parâmetros da simulação, tais como o perfil de concentração, a espessura das camadas em que se tenha subdividido o alvo para fins da simulação, ou o “peso” relativo de cada camada e realiza-se uma nova simulação.

Para perfis para os quais a curva de excitação não seja calculável analiticamente, cria-se uma macro que permita simular o perfil em profundidade como uma série de camadas com perfis de concentração analíticos em cada uma delas. O mesmo método também é usado quando dE/dx ou S variam apreciavelmente na região de interesse. A seguir, utiliza-se a expressão (33) para calcular a curva de

excitação, realizando-se o somatório com o peso apropriado para cada camada.

Recentemente foi desenvolvida uma versão do programa SPACES para trabalhar em ambiente Windows. Uma breve descrição de seu funcionamento encontra-se no Anexo A.

O método de análise de materiais pelo uso de reações nucleares com ressonâncias estreitas na curva de seção de choque é válido, rigorosamente, sob as seguintes condições:

- alvos planos e achatados, isotrópicos e aproximadamente homogêneos;
- a concentração do núcleo de interesse varia apenas com a profundidade, sendo lateralmente uniforme;
- os processos de perda de energia são independentes do perfil de concentração $C(x)$;
- as perdas de energia em cada evento são pequenas: $\Delta E \ll E_0$;
- as perdas de energia nas sucessivas camadas são independentes entre si (processo estocástico);
- o feixe incide perpendicularmente à superfície da amostra, de modo que se pode desprezar espalhamentos múltiplos;
- a eficiência de detecção é independente de E_0 .

A técnica de análise pelo emprego de reações nucleares com ressonâncias muito estreitas é uma das poucas que permitem a determinação de perfis de concentração em profundidade com alta resolução nas regiões próximas à superfície. É uma técnica não destrutiva, que pode detectar núcleos leves, é sensível a isótopos e pode ser facilmente calibrada com precisão.

2.5.6 Determinação de perfis de concentração de ^{18}O

Utilizando-se uma reação nuclear com ressonância estreita na curva de seção de choque diferencial, pode-se determinar a quantidade do núcleo de interesse numa “fatia” fina da espessura total da amostra, pois a energias um pouco maiores ou um pouco menores do que a energia da ressonância (E_R), a seção de choque decresce muito rapidamente. Assim, se o feixe incidente tiver exatamente a energia correspondente a E_R , pode-se determinar a quantidade do núcleo de interesse na camada mais externa da amostra. A espessura desta camada depende, entre outros fatores, da largura da ressonância. A seguir, se a energia do feixe incidente for aumentada ligeiramente, a região analisada passa a ser uma região um pouco mais profunda, pois ao passar pela primeira camada, o feixe perde parte da sua energia e atinge a camada imediatamente abaixo da primeira com energia igual à energia E_R . A Figura 2-20 representa esquematicamente esse processo. Desta forma, aumentando-se passo-a-passo a energia do feixe incidente, pode-se determinar a presença do núcleo de interesse em função da profundidade na amostra.

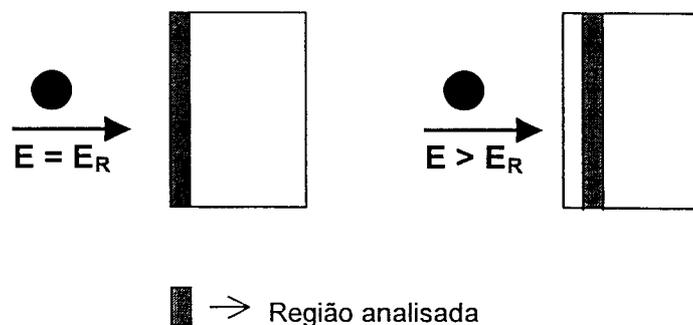


Figura 2-20 – Representação esquemática da análise de materiais por meio de reação nuclear ressonante.

As determinações das curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ foram feitas no acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Utilizou-se a ressonância a 151 keV na curva de seção de choque diferencial dessa reação [94]. Seu emprego é muito vantajoso, pois é a primeira ressonância (a de energia mais baixa) e o valor da seção de choque no seu pico ($\sim 150 \mu\text{b}/\text{sr}$) é três ordens de grandeza superior à seção de choque não ressonante nas vizinhanças, sendo por isso praticamente livre de contagens de fundo (*background*) e de interferências. Além disso, está isolada, pois a próxima ressonância (que é quase duas ordens de grandeza menos intensa) ocorre em 216 keV, permitindo análises em profundidade de filmes de SiO_2 com até 600 nm de espessura, por exemplo [95].

O valor mais provável para a largura Γ da ressonância a 151 keV, de acordo com BATTISTIG et alii [95], é de 100 eV. O efeito Doppler e a dispersão em energia do feixe também contribuem cada um com uma distribuição gaussiana de largura da ordem de 100 eV. Portanto, tem-se uma incerteza $\Delta E \approx 100 \text{ eV}$ na energia do feixe de partículas incidentes. Ao se usar prótons de 151 keV para induzir uma reação nuclear, está se trabalhando na região de máximo dE/dx eletrônico, que é da ordem de $10 \text{ eV}/\text{\AA}$ para o dióxido de silício (de fato, para algumas das amostras utilizadas no presente trabalho, foram obtidos valores de dE/dx de até $15 \text{ eV}/\text{\AA}$). Assim, uma incerteza $\Delta E \approx 100 \text{ eV}$ proporciona uma resolução em profundidade $\Delta x \approx 10 \text{ \AA}$, ou seja, da ordem de 1 nm (ou mesmo melhor do que isso) na região superficial da amostra.

Por outro lado, adotando-se a técnica de inclinar a amostra de um ângulo φ em relação à direção de incidência do feixe de íons, aumenta-se o percurso do feixe de um fator $1/\cos \varphi$ no interior do filme. Assim, quando se usa uma inclinação de 65°

da amostra em relação ao feixe, obtém-se um fator de magnificação geométrica de $(\cos 65^\circ)^{-1} = 2,4$. Desse modo, ganha-se considerável aumento na resolução em profundidade da técnica, que chega facilmente a 0,7 nm na região superficial do filme. É importante observar que o procedimento de inclinar as amostras não causa efeitos prejudiciais à análise, pois estudos realizados com filmes de SiO₂ de espessuras inferiores a 15 nm [96] mostraram que, mesmo com ângulos de inclinação de 75,5°, que correspondem a um fator de magnificação 4, os efeitos de espalhamentos múltiplos dos íons na amostra são pequenos, sendo a resolução em profundidade, para filmes muito finos, determinada pelo *stragglings*. Assim, o programa SPACES, desenvolvido para obter perfis de concentração a partir de curvas de excitação determinadas com incidência perpendicular, pode ser utilizado para análise das curvas de excitação obtidas com a geometria utilizada neste trabalho (inclinação de 65°), sem incorrer em erros. A resolução de 0,7 nm se refere às regiões superficiais de filmes de SiO₂ limpos (ou com camadas de hidrocarbonetos muito finas). Devido ao *stragglings*, que alarga a distribuição em energia das partículas incidentes (vide Seção 2.5.1), a resolução se deteriora com o aumento da profundidade, de modo que, no caso de filmes com espessuras superiores a 10 nm, a resolução da técnica, junto à interface, pode ser considerada da ordem de 1 nm.

A Figura 2-21 mostra o arranjo experimental utilizado para a determinação das curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ a 151 keV, em todas as amostras deste trabalho. Utilizou-se um detector de barreira de superfície, à frente do qual foi colocada uma folha de Mylar com 3 μm de espessura, suficiente para absorver os prótons retroespalhados pela amostra, mas insuficiente para absorver as partículas α produzidas na reação, cuja energia é 3,4 MeV. Como a distribuição

angular das partículas α produzidas por essa reação nuclear na energia da ressonância a 151 keV é isotrópica, ou seja, sua seção de choque não varia com o ângulo de detecção [94], é possível aumentar o ângulo sólido do detector, aumentando-se assim a taxa de contagem obtida [97]. Por isso, foi possível utilizar, neste trabalho, um detector cuja janela tem 300 mm².

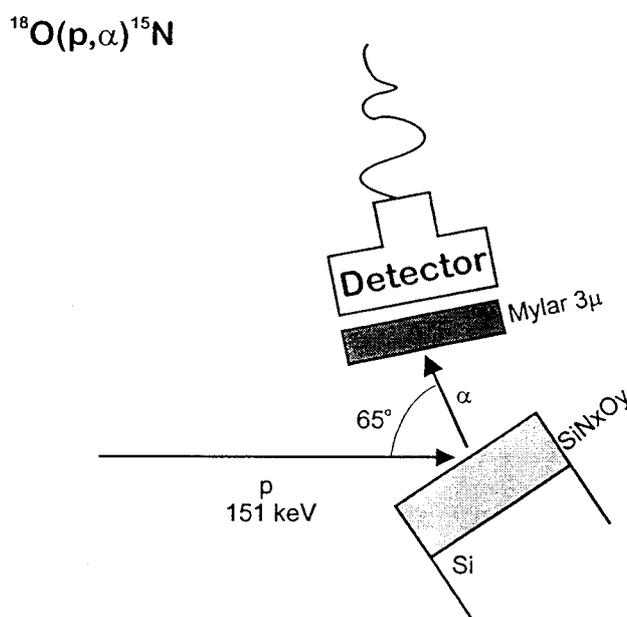


Figura 2-21 – Representação esquemática do arranjo experimental empregado para a obtenção das curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ em amostras de oxinitretos de silício.

Com a inclinação da amostra, o ponto de incidência do feixe sobre a amostra se alonga, passando de circular para elíptico. Utilizou-se então um colimador para o feixe, com diâmetro de 1 mm, de modo que, mesmo alongada, a região de incidência do feixe ficava com cerca de 8 mm na sua maior dimensão, garantindo-se assim que toda essa região ficasse sobre as amostras, que tinham, cada uma, dimensões de aproximadamente $2,0 \times 1,5$ cm.

A varredura em energia para obtenção da curva de excitação é feita da seguinte forma: ajusta-se a energia do feixe de partículas em um valor próximo mas um pouco abaixo da energia de interesse, que no caso da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ é de 151 keV, e se faz a varredura em energia com passos de cerca de 100 eV, por aproximadamente 4 keV, até que as contagens obtidas indiquem que se está novamente obtendo contagens correspondentes ao fundo. Para isso, controla-se o passo de tensão do controle externo da fonte de alta tensão do acelerador, por meio de um milivoltímetro digital de alta precisão. Para cada passo de tensão – correspondente a um passo em energia do acelerador – anota-se o número de contagens de partículas alfa obtido com a incidência de uma certa carga (30 μC , nesse caso), utilizando-se a mesma carga em cada ponto. O resultado é uma “curva de excitação”, ou seja, o número de contagens obtido em função da energia do feixe de partículas incidentes.

A partir da curva de excitação obtida experimentalmente pode-se extrair, nesse caso, o perfil de ^{18}O em um filme de Si^{18}O_2 crescido sobre Si. Para isso, arbitra-se um perfil de concentração para a amostra e simula-se a curva de excitação experimental, supondo-se que a curva de excitação seja deconvoluível em várias componentes. Para esse procedimento, utiliza-se a expressão (33) da Seção 2.5.4.

Uma vez calculadas as curvas de excitação teóricas e de *straggling* com o programa SPACES, realiza-se, agora com auxílio do programa GENPLOT, a convolução de todas as componentes acima mencionadas, atribuindo-se a cada uma delas pesos distintos, de acordo com a concentração de ^{18}O que se suponha existir em cada uma das sub-camadas de SiO_2 em que se divide a espessura total do óxido. O resultado da convolução é então colocado em um gráfico, juntamente com os pontos

experimentais, e se verifica o quanto a curva calculada se aproxima desses pontos. Caso não se tenha chegado a uma boa aproximação, faz-se os ajustes necessários nas espessuras das camadas e nos seus pesos (ou seja, nas concentrações), até que o resultado obtido se ajuste adequadamente aos pontos experimentais. O perfil de concentração correspondente é considerado, então, como sendo o perfil de concentração do isótopo de interesse (no caso, ^{18}O) no filme que se está analisando. Para maior clareza, este perfil é mostrado no inserto existente no canto superior direito de cada um dos gráficos que apresenta a curva de excitação experimental e a correspondente curva simulada. O que se denomina “perfil de concentração” é, na verdade, a concentração local do isótopo de interesse em função da profundidade. No caso de se estar buscando o perfil de ^{18}O , temos, então, a razão entre a quantidade de ^{18}O e a quantidade de $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ no filme:

$$^{18}\text{O} [\%] = \frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}}$$

Ou seja, a percentagem de oxigênio é relativa ao oxigênio no SiO_2 e a escala de profundidade é calculada a partir da relação: $1 \times 10^{15} \text{ } ^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2} \Leftrightarrow 0,226 \text{ nm}$ de dióxido de silício.

A Figura 2-22 mostra uma curva de excitação (pontos) obtida com a ressonância a 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ para um filme de dióxido de silício crescido, em oxigênio enriquecido a 97% em ^{18}O , sobre uma lâmina de silício inicialmente limpa. A linha cheia representa a curva de excitação simulada com o programa SPACES. Esta curva foi obtida arbitrando-se um perfil de concentração retangular para o ^{18}O , que aparece no canto superior direito da figura.

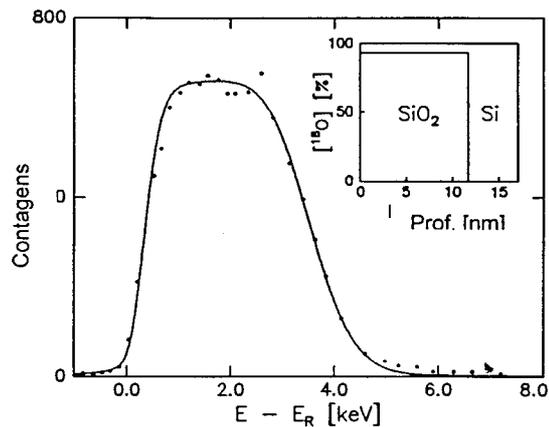


Figura 2-22 – Curva de excitação (pontos) obtida com a ressonância a 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ para um filme de Si^{18}O_2 crescido termicamente sobre silício. A linha cheia é a curva simulada e o inserto apresenta o correspondente perfil de concentração do ^{18}O . No inserto, a percentagem de oxigênio é relativa ao oxigênio no SiO_2 .

A Figura 2-23 mostra uma curva de excitação de interpretação mais complexa: sua simulação foi feita admitindo-se um perfil de concentração dado pelo somatório de diversos perfis retangulares. Para isso, subdividiu-se em várias sub-camadas o filme de dióxido de silício obtido por oxidações seqüenciais de uma lâmina de silício em $^{16}\text{O}_2$ e $^{18}\text{O}_2$. A cada sub-camada corresponde uma curva de excitação simulada. A linha cheia que passa pelos pontos experimentais é obtida pelo somatório, ponto a ponto, das curvas de excitação correspondentes a cada sub-camada, e que também são mostradas na figura, para maior clareza.

A Figura 2-23 permite verificar claramente que uma curva de excitação NÃO É um perfil de concentração. Isso fica particularmente evidente quando se observa, no perfil de concentração, que a concentração de ^{18}O no filme cai abaixo de 5 at% entre 1 e 10 nm de profundidade, o que não é possível de ser concluído pela simples observação do comportamento da curva de excitação na parte

correspondente a esta região do filme, onde o número de contagens obtido corresponde a aproximadamente 15 % do número de contagens no pico mais alto.

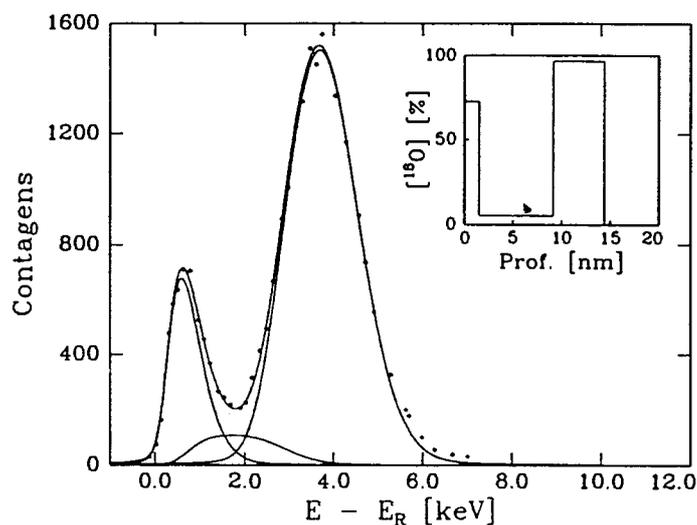


Figura 2-23 – Curva de excitação obtida com a ressonância a 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ para um filme de SiO_2 crescido termicamente sobre silício por meio de oxidações sucessivas, a 1000 °C, em $^{16}\text{O}_2$ (15 min) e $^{18}\text{O}_2$ (15 min). As linhas contínuas representam as curvas de excitação calculadas para as várias componentes, correspondentes às sub-camadas de Si^{18}O_2 , e a sua soma. No canto superior direito da figura encontra-se um esquema da composição do filme de óxido de silício, supondo uma seqüência de perfis retangulares de concentração para as sub-camadas de Si^{18}O_2 e Si^{16}O_2 .

2.5.7 Determinação de perfis de concentração de ^{15}N

Para a determinação de perfis de concentração do ^{15}N em filmes ultrafinos de oxinitreto de silício, emprega-se a ressonância a 429 keV da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, que tem $\Gamma = 120$ eV [98]. Como no caso do ^{18}O , essa ressonância é a primeira intensa, também está isolada e as seções de choque nas suas vizinhanças são pequenas.

Todas as experiências realizadas para a obtenção de curvas de excitação dessa reação nuclear, para os diferentes tipos de filmes investigados neste trabalho, foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, empregando-se o acelerador de íons de 500 kV e o arranjo experimental esquematizado na Figura 2-24. Nesse caso, foram contados os raios gama emitidos, utilizando-se um detector BGO (designação proveniente de sua composição: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), cuja elevada densidade ($7,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) o torna adequado para detecção de fótons γ de alta energia [82]. O sistema de detecção foi previamente calibrado com uma fonte de ^{207}Bi e a janela de contagem do analisador de impulsos foi ajustada para registrar os impulsos provenientes dos fótons γ de 4,43 MeV produzidos pela reação nuclear [82].

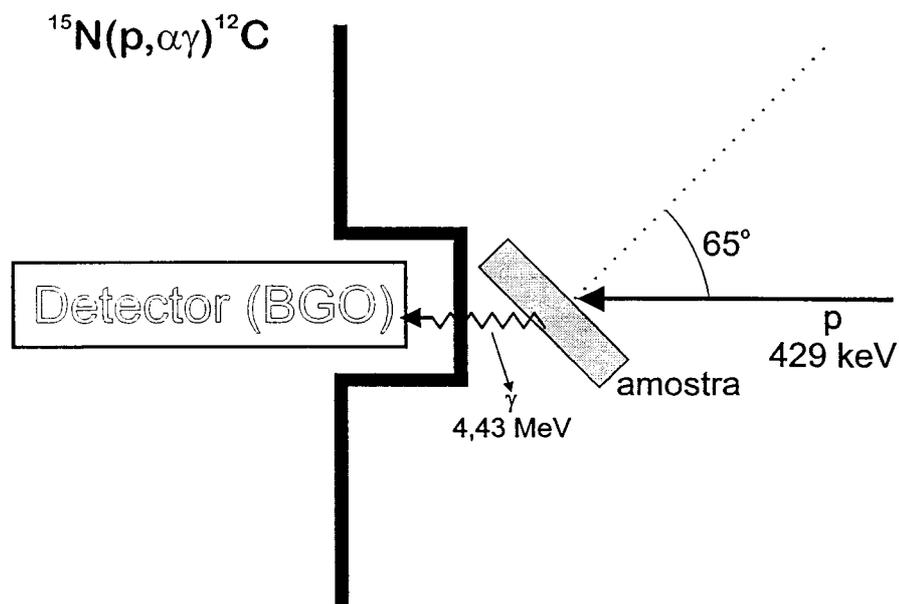


Figura 2-24 – Representação esquemática do arranjo experimental empregado para a obtenção das curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$ em amostras de oxinitretos de silício.

A Figura 2-25 mostra o espectro γ obtido quando se posiciona a janela de contagem do analisador de impulsos sobre o pico correspondente a esses fótons em um filme padrão de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$. Observam-se três picos devido ao escape da radiação de aniquilação de pares elétron/pósitron, que são formados com elevada probabilidade quando da interação de fótons de alta energia com a matéria.

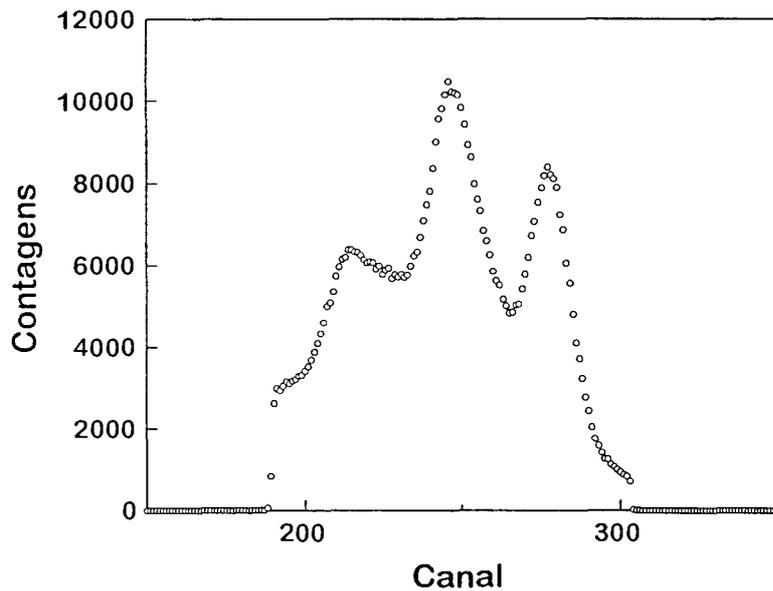


Figura 2-25 – Espectro γ obtido posicionando-se a janela de contagem do analisador de impulsos sobre o pico de 4,43 MeV, proveniente da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em um filme padrão de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$. Observam-se três picos devido ao escape da radiação de aniquilação de pares elétron/pósitron formados com grande probabilidade na interação de fótons de alta energia com a matéria.

A Figura 2-26 mostra uma curva de excitação experimental (pontos) obtida para uma amostra que contém $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$, implantados a energias muito baixas sobre a superfície de uma lâmina de Si (001). Usando-se o programa SPACES, a curva foi simulada por uma única componente, supondo-se um perfil de

concentração do tipo função erro complementar, mostrado no inserto. Nesse caso, a concentração de nitrogênio é expressa em relação ao nitrogênio presente no nitreto de silício (Si_3N_4) puro.

Nessa figura pode-se verificar claramente a qualidade do ajuste e a elevada resolução do método, mesmo quando se trabalha com uma quantidade tão pequena dos átomos de interesse. Essa quantidade de ^{15}N corresponde a aproximadamente 1/10 de monocamada e o correspondente perfil de concentração, do tipo função erro complementar, tem largura à meia-altura de 0,7 nm, como mostrado na Figura 2-26. Essa é aproximadamente a resolução da técnica na região superficial da amostra e, portanto, o mínimo valor de espessura que possui significado físico.

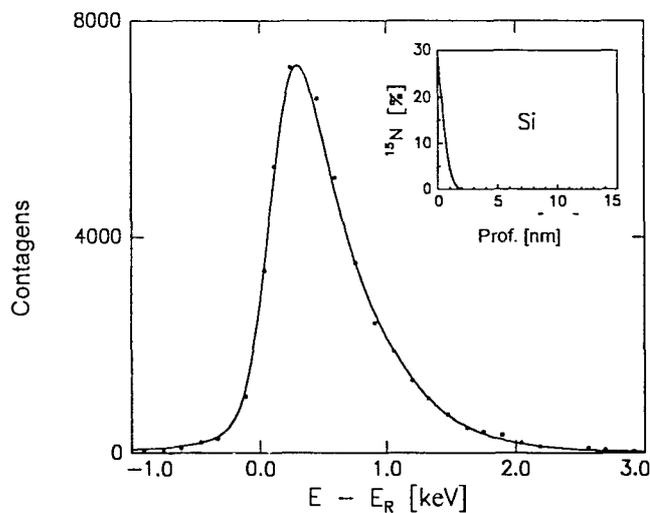


Figura 2-26 – Curva de excitação obtida com a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 429 keV para uma amostra que contém $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ sobre a superfície de uma lâmina de Si (001). O perfil de concentração do tipo função erro complementar, com largura à meia-altura de 0,7 nm, usado na simulação, está representado no canto superior direito da figura.

2.5.8 Determinação de perfis de concentração de ^{29}Si

O perfil de concentração de ^{29}Si pode ser determinado usando-se a reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ induzida por prótons de 414 keV, que apresenta uma ressonância muito estreita ($\Gamma = 30$ eV) para prótons com essa energia [63]. O procedimento de varredura em energia, passo-a-passo, é o mesmo já descrito para ^{18}O e ^{15}N . O arranjo experimental utilizado, no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, para detecção dos fótons γ de 5,9 MeV é análogo ao que está representado na Figura 2-24, porém a janela de contagem do analisador de impulsos foi ajustada para contagem nessa energia. O espectro de raios γ obtido nessas condições é mostrado na Figura 2-27.

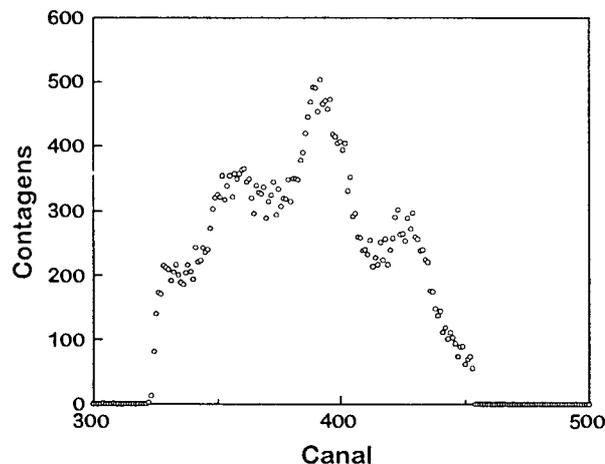


Figura 2-27 – Espectro γ obtido posicionando-se a janela de contagem do analisador de impulsos sobre o pico de 5,9 MeV, proveniente da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ em um filme de ^{29}Si depositado sobre silício natural. O sistema de detecção foi previamente calibrado com uma fonte de ^{207}Bi . Observam-se os picos devidos ao escape da radiação de aniquilação de pares elétron/pósitron formados com grande probabilidade na interação de fótons de alta energia com a matéria.

A Figura 2-28 mostra uma curva de excitação experimental (pontos) obtida para um filme de ^{29}Si depositado sobre um substrato de silício natural, produzido pelo método descrito na Seção 2.1. O perfil de concentração correspondente a esta curva de excitação é mostrado no canto superior direito da figura e a curva de excitação simulada é representada pela linha cheia. Observa-se que, nesse caso, a curva de excitação apresenta uma longa cauda com valores de contagens situados num patamar diferente de zero. Isto ocorre porque o silício natural que forma o substrato contém 4,7 % de ^{29}Si , o que não acontecia nos casos estudados anteriormente, em que ^{18}O e ^{15}N estão presentes em proporções ínfimas na composição isotópica natural dos respectivos elementos.

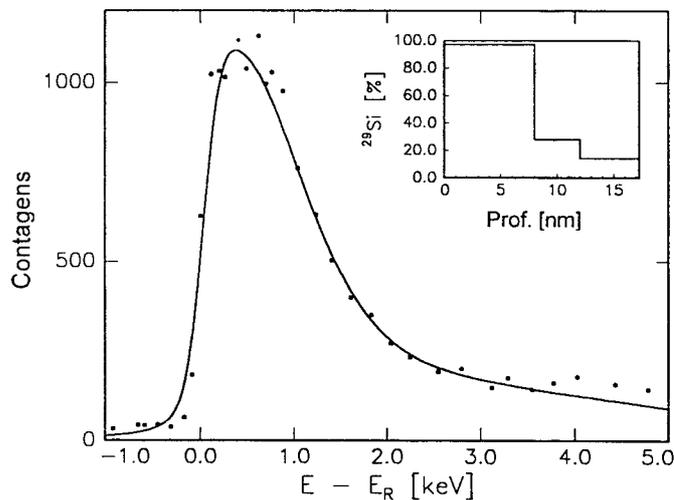


Figura 2-28 – Curva de excitação obtida com a reação nuclear $^{29}\text{Si}(p, \gamma)^{30}\text{P}$ induzida por prótons de 414 keV. A largura da ressonância é de 30 eV. A amostra contém $3,4 \times 10^{16} \text{ }^{29}\text{Si} \cdot \text{cm}^{-2}$ sobre Si (001) natural, o qual contém 4,7 % de ^{29}Si em sua composição. O perfil de concentração de ^{29}Si correspondente está representado no canto superior direito.

2.5.9 Comparação entre perfilometria com reação nuclear e outras técnicas para obtenção de perfis de concentração

Perfis de concentração de elementos ou seus isótopos podem ser obtidos utilizando-se reações nucleares, mas também podem ser utilizadas outras técnicas. Dentre essas outras técnicas, as mais conhecidas são SIMS (espectroscopia de massa de íons secundários), espectroscopia de elétrons Auger auxiliada por desbaste iônico (*sputter*-Auger) e MEIS (espalhamento de íons de média energia). A escolha do método que se vai empregar depende de vários fatores, como a composição e a espessura do filme que se quer analisar, mas depende também das facilidades de que se dispõe, tais como sistema de ultra-alto-vácuo, acelerador de partículas dotado ou não de blindagem para nêutrons (caso a reação nuclear os produza), energia máxima ou mínima que as partículas do feixe podem atingir, estabilidade em energia do feixe (no caso de reações com ressonâncias estreitas), corrente de feixe que o acelerador pode fornecer (caso a reação tenha baixa seção de choque), resolução do detector (no caso de MEIS), e assim por diante.

A espessura do filme analisado é um dos fatores que determina a resolução em profundidade que a técnica empregada para determinar o perfil de concentração deve ter. Mesmo otimizando-se todos os parâmetros, a melhor resolução que se consegue obter com SIMS é em torno de 3 nm. Em um filme com 10 nm de espessura, isso resultaria em apenas três pontos na curva do perfil de concentração. Além disso, as análises com SIMS não são quantitativas nos 5 nm mais externos de uma amostra, pois o bombardeio da amostra com íons pesados (Cs^+ , por exemplo) provoca o deslocamento de átomos de suas posições originais, alterando assim a composição dessas primeiras camadas.

Na determinação da variação da concentração em função da profundidade por *sputter*-Auger, a amostra também é bombardeada por um feixe de partículas, usualmente de um gás nobre (Ar, por exemplo), ocorrendo o mesmo efeito de mistura atômica observado no SIMS nos primeiros nanômetros da amostra, o que também pode prejudicar a resolução em profundidade do método nos primeiros nanômetros da amostra.

Uma técnica que permite diferenciar inclusive entre isótopos de um mesmo elemento e que tem resolução em profundidade até superior àquela obtida por meio das técnicas que envolvem análise por reações nucleares é MEIS. As análises são realizadas com íons a energias mais baixas do que as usadas em outras técnicas (97,2 keV, na maioria dos casos), energia esta que está próxima do máximo de dE/dx para prótons em silício, o que assegura a elevada resolução em profundidade. Embora essa técnica venha sendo empregada recentemente com sucesso para analisar filmes finos de óxido e de oxinitretos de silício [65], ela ainda não se encontra tão amplamente difundida quanto as técnicas que envolvem reações nucleares, pois suas condições de operação são críticas (trabalha-se em ultra-alto-vácuo) e o equipamento necessário é bastante caro (como por exemplo, o detector eletrostático toroidal, com resolução em energia $\Delta E/E$ de aproximadamente 0,1 %).

As técnicas de análise por meio de reações nucleares ressonantes, ou não ressonantes associadas à dissolução química passo-a-passo são, portanto, especialmente úteis para a determinação de perfis de concentração em função da profundidade, com resolução na faixa de 0,5 a 1,0 nm, em filmes dielétricos com espessuras inferiores a 10 nm. Neste trabalho, essas técnicas são aplicadas à análise de filmes ultrafinos de dióxido de silício, de oxinitretos de silício e de óxido/nitreto/óxido formados sobre silício.

3 ESTUDOS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE NITROGÊNIO A ENERGIAS MUITO BAIXAS

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados de oxidação do Si (001) após a implantação de íons $^{15}\text{N}^+$ a energias de eV, realizada pelo método descrito na Seção 2.1. Inicialmente, são apresentados os resultados da implantação propriamente dita e, mais adiante, encontram-se os resultados da investigação do efeito do nitrogênio sobre a cinética de oxidação térmica do silício, da determinação dos perfis de concentração do nitrogênio e do oxigênio nos filmes de oxinitreto de silício resultantes dessa oxidação térmica e, finalmente, as modificações provocadas pelo nitrogênio no mecanismo de crescimento dos filmes, em comparação com os mecanismos de crescimento térmico de filmes de SiO_2 , em atmosfera de O_2 , observados na ausência de nitrogênio.

3.1 Nitrogênio retido nas amostras após a implantação

Os íons $^{15}\text{N}^+$ foram implantados, com energia de 20 eV, empregando-se fluências de 1, 3, 6 e 10×10^{14} íons $\cdot\text{cm}^{-2}$. As quantidades de ^{15}N que ficaram retidas nas amostras, após a implantação, foram determinadas por análise por reação nuclear, empregando-se a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 760 keV, pelo método descrito na Seção 2.3.3. As quantidades de ^{15}N retidas em função da fluência de implantação são

apresentadas na Figura 3-1. Esses resultados se referem às amostras como implantadas, ou seja, antes de se realizar qualquer tratamento subsequente à implantação. Verifica-se que para as fluências de $1, 3$ e $6 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ a quantidade de nitrogênio retida pelo substrato de silício é inferior a uma monocamada e se situa entre 30 e 40 % da quantidade implantada. Para a maior fluência utilizada, que foi de $1 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$, a quantidade retida aumentou para 70 % da quantidade implantada, atingindo valor equivalente a uma monocamada completa de nitrogênio sobre a superfície. A partir daqui, as quantidades de nitrogênio nas amostras serão sempre referidas pelas respectivas quantidades retidas.

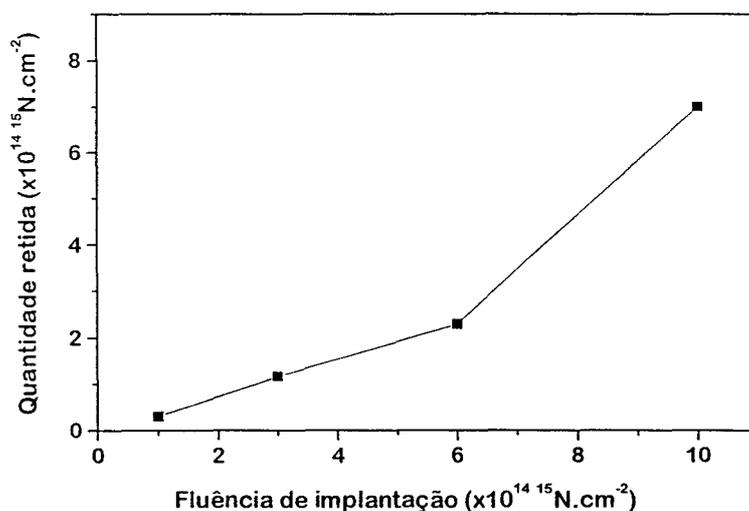


Figura 3-1 – Quantidade de nitrogênio retida pelas lâminas de Si (001) em função da fluência de $^{15}\text{N}^+$ utilizada na implantação.

A retenção de 70 % é a mesma reportada por MOLLE et alii [46], que implantaram N_2^+ a 20 keV, com fluências na faixa de 10^{16} a $10^{17} \text{ íons}\cdot\text{cm}^{-2}$, em silício previamente recoberto por um óxido de 25 nm de espessura, ou seja, a retenção obtida tende ao valor da ref. 46 para fluências mais elevadas, mas para

baixas fluências o comportamento é bem diverso. Segundo GUSEV et alii [11], quando íons a energias muito baixas aproximam-se da superfície, eles se neutralizam até uma profundidade de cerca de 1 nm a partir da superfície. A partir dessa neutralização, o processo de nitretação passa a ser governado por difusão, reação e dessorção dos átomos de nitrogênio. Devido à dessorção, ao *sputtering* e ao retroespalhamento, esse processo complexo resulta, tipicamente, em uma concentração de nitrogênio retido significativamente menor do que a fluência de implantação.

São raros, na literatura, estudos feitos com íons a energias tão baixas e fluências tão pequenas quanto as utilizadas neste trabalho. Em um trabalho de HELLMAN et alii [99], N_2^+ foi implantado diretamente sobre lâminas de silício previamente limpas, com energias entre 100 e 350 eV e fluências entre 6×10^{15} e $2 \times 10^{16} N_2^+ \cdot cm^{-2}$. Nessas energias e para fluências da ordem de $10^{15} N_2^+ \cdot cm^{-2}$, a quantidade retida apresentou valores flutuantes, variando entre 60 e 100 %.

LIFSHITZ et alii [100] reportaram um dos poucos estudos de implantação iônica a energias muito baixas: trabalharam com íons C^+ com energias entre 30 e 300 eV, implantados em Li, Si, Ni e Au, mas apresentam a quantidade de carbono retida pela superfície, em função da fluência de implantação, apenas para íons com 150 eV incidindo sobre a superfície de níquel. Porém, ao contrário dos resultados de HELLMAN, que apresentaram valores flutuantes, LIFSHITZ observou que há um aumento progressivo na quantidade de átomos retidos pela superfície, desde 5 % para fluências de $3 \times 10^{15} íons \cdot cm^{-2}$, até 50 % para fluências de $3 \times 10^{17} íons \cdot cm^{-2}$. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho com a implantação de íons N^+ em silício concordam com os resultados de LIFSHITZ, por também apresentarem valores de retenção inicialmente baixos e que crescem progressivamente com o

aumento da fluência de implantação. A diferença entre os percentuais de retenção pode ser atribuída à diferente natureza dos íons e dos substratos empregados.

Ainda no trabalho de LIFSHITZ et alii [100], encontram-se algumas importantes considerações a respeito da diferença de comportamento entre íons que incidem sobre uma superfície limpa de um outro elemento (chamada heterodeposição), e íons que incidem sobre uma superfície que já contém uma quantidade apreciável (um filme) de átomos da mesma espécie incidente (chamada homodeposição). Essa diferença na superfície do substrato seria a responsável pela diferença no percentual de retenção observado quando se aumenta a fluência de implantação: o coeficiente de retroespalhamento dos íons incidentes seria elevado para a superfície inicialmente limpa, reduzindo-se à medida que um filme da espécie incidente vai se formando sobre essa superfície. Esse fenômeno seria o responsável pelo aumento da retenção com o aumento da fluência de implantação, para uma mesma energia dos íons incidentes, e pode explicar os resultados observados para as amostras implantadas com nitrogênio, neste trabalho, pois a máxima quantidade de nitrogênio retida, no presente trabalho, foi de 1 monocamada.

Neste ponto é interessante considerar o resultado obtido com outro tipo de análise dessas mesmas amostras, como depositadas. Trata-se dos perfis de concentração obtidos por simulação, com o programa SPACES (vide Seção 2.5.7), das curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, em torno da ressonância a 429 keV, para amostras com quantidades diferentes de nitrogênio retidas após a implantação. Na Figura 3-2, tem-se as curvas de excitação e os correspondentes perfis de concentração para as amostras de Si (001) com $7,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) e $0,3 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b). Deve-se considerá-las em conjunto com a Figura 2-26, na

qual se vê a curva de excitação e o perfil de concentração para a amostra que contém $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para todas essas amostras, o perfil de concentração de ^{15}N que permitiu o melhor ajuste das curvas simuladas aos respectivos pontos experimentais foi o perfil do tipo função erro complementar e em todos os casos a largura à meia-altura do perfil é de 0,7 nm, que é a resolução em profundidade da técnica. A diferença entre as quantidades de nitrogênio fixadas em cada uma das amostras é evidenciada pela diferença nos valores máximos de concentração de ^{15}N , desde 15 % para a amostra com menos nitrogênio (Figura 3-2 b), passando por 30 % (Figura 2-26) e chegando a 50 % para a amostra com maior quantidade de nitrogênio (Figura 3-2 a). O perfil de concentração obtido para essas amostras está de acordo com as considerações feitas por GUSEV [11], de que átomos de nitrogênio isolados introduzidos na superfície do silício devem se incorporar preferencialmente na região superficial do substrato, pois a energia de átomos de nitrogênio isolados em posição intersticial é muito elevada e pode ser facilmente diminuída pela formação de uma ligação química com o silício. Esse comportamento seria, assim, o responsável pelo perfil de concentração, inicialmente elevado, na superfície, e que apresenta uma “cauda” alongada, de concentração decrescente, na direção do interior do substrato.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que, para uma mesma energia de implantação, que no caso foi muito baixa (20 eV), a quantidade de nitrogênio retida pelas amostras aumenta com o aumento da fluência de implantação e que, nessas baixas energias, a espécie implantada situa-se na região superficial do substrato, apresentando um perfil de concentração do tipo função erro complementar. Esse resultado para o tipo de perfil de concentração está de acordo com os resultados obtidos [101] e o modelo proposto por HELLMAN et alii [99], segundo o qual a

difusão assume um papel predominante no crescimento do filme depositado a baixas fluências quando a espessura do filme atinge o valor do alcance dos íons no material do substrato. Ora, o alcance dos íons de 20 eV no substrato de silício é muito pequeno. Isso fica caracterizado pelos próprios perfis de concentração mostrados na Figura 2-26 e na Figura 3-2, que mostram o nitrogênio apenas no primeiro nanometro a partir da superfície da amostra. Esses resultados estão também de acordo com cálculos realizados por LIFSHITZ [100] com o programa TRIMDYN. Nessa referência, os cálculos são confrontados com os resultados experimentais e os autores demonstram que a hipótese das colisões binárias (que é a hipótese básica do TRIM) é válida a baixas energias, até pelo menos 150 eV. Embora conscientes das possíveis limitações de suas simulações, os autores apresentam resultados de simulações com TRIM para perfis de concentração em função da profundidade de C⁺ implantado a 30 eV em níquel. Essas simulações mostram que, para fluências de 0,33, 0,67 e $1,0 \times 10^{16}$ íons·cm⁻², os átomos implantados situam-se em profundidades de até 1 nm a partir da superfície da amostra e que essa profundidade decresce com a diminuição da fluência de implantação. Assim, pode-se dizer que o alcance dos íons de 20 eV é realmente muito pequeno no substrato de silício e que, de acordo com o modelo de HELLMAN [99] e com as previsões de GUSEV [11], a difusão domina o crescimento do filme, mesmo a fluências tão baixas quanto as empregadas neste trabalho, devido à baixa energia dos íons incidentes.

Portanto, os resultados obtidos estão de acordo com previsões qualitativas feitas por diversos autores. Mas um estudo mais aprofundado a respeito da implantação de íons a energias da ordem de alguns elétron-volts e fluências abaixo de 10^{15} íons·cm⁻² serão realizados com o sistema de implantação de íons a energias

muito baixas que está em fase de construção e testes no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Esse sistema tem o mesmo princípio de funcionamento já descrito na Seção 2.1 (Figura 2-1) e está sendo desenvolvido como uma câmara que pode ser acoplada ao final da linha de implantação de íons do Acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica. Inúmeros estudos podem ser realizados, além dos que já estão em andamento – implantação de ^{15}N e ^{29}Si em substratos de silício – pois outros alvos e outros íons poderão ser utilizados.

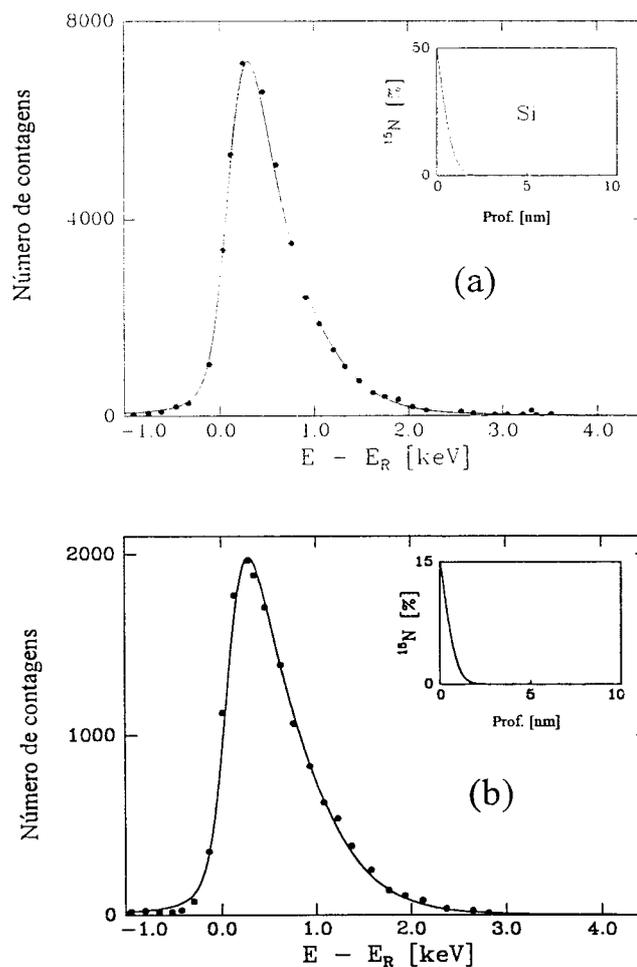


Figura 3-2 – Curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, em torno da ressonância a 429 keV, para duas amostras de Si (001), com as seguintes quantidades de nitrogênio retidas: a) $7,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ e b) $0,3 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nos insertos estão mostrados os perfis de concentração de ^{15}N utilizados para simular as curvas de excitação.

3.2 Efeito do nitrogênio sobre a cinética de oxidação térmica do silício

Os quatro tipos de amostras, contendo diferentes quantidades de nitrogênio retidas na superfície das lâminas de silício, foram submetidos a oxidação térmica, em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco a 5 kPa de pressão, na temperatura de 1000 °C, por diferentes tempos: 15, 30, 60 e 120 min. Outros três conjuntos de amostras, com as mesmas quantidades iniciais de nitrogênio retidas após a implantação, foram submetidos a oxidação térmica, em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco a 10 kPa de pressão, durante 15 minutos, nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Todas as oxidações foram realizadas no forno de tratamento térmico convencional descrito na Seção 2.2.

Após as oxidações, determinaram-se inicialmente as quantidades (densidades superficiais) de ^{15}N presentes em cada uma das amostras, por meio de análise por reação nuclear, empregando-se a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ a 760 keV, método descrito na Seção 2.3.3. Os resultados obtidos para as amostras oxidadas durante diferentes períodos de tempo, a 1000 °C, são mostrados na Figura 3-3.

Verifica-se que há perda de nitrogênio em todos os casos e que a perda de nitrogênio aumenta com o aumento do tempo de oxidação. Embora não existam na literatura valores que possam ser diretamente comparados aos obtidos neste trabalho, pois não foi encontrado estudo feito com implantação iônica de nitrogênio em silício a energias tão baixas, alguns resultados obtidos por outros autores, em condições próximas a estas, podem ser úteis para comparações, pelo menos qualitativas.

São relatadas perdas de nitrogênio durante a reoxidação de filmes de oxinitreto de silício formados por nitretação térmica de filmes de SiO_2 em amônia

gasosa [102] ou por oxinitreção de substratos de silício em N_2O [103]. Essas perdas situam-se entre 50 e 65 % do conteúdo original de nitrogênio nos filmes, para oxidações realizadas em torno de 1000 °C, durante 2 horas, que são perdas bem menos significativas do que as encontradas neste trabalho.

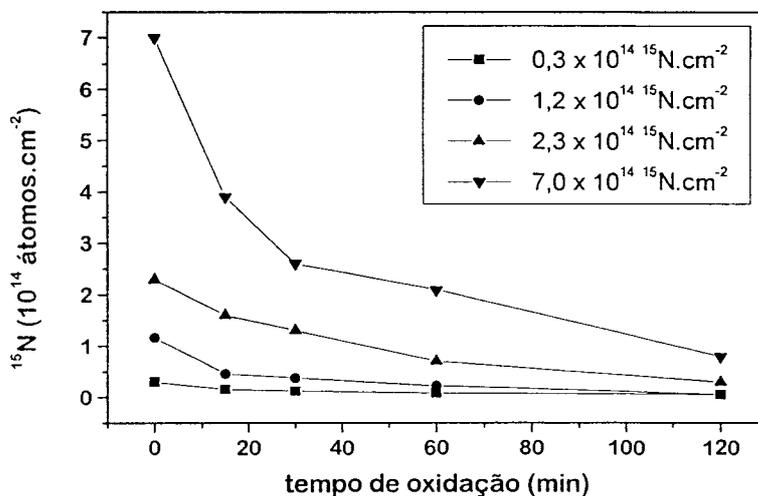


Figura 3-3 – Evolução da quantidade de ^{15}N presente nas amostras em função do tempo de oxidação, sob 5 kPa de $^{18}O_2$ seco, a 1000 °C, para amostras que continham inicialmente as densidades superficiais de ^{15}N indicadas na legenda.

O único estudo realizado com tratamento térmico de amostras obtidas por implantação de nitrogênio em silício e que quantificou a perda de nitrogênio foi o de JOSQUIN [43], que implantou $^{15}N_2^+$ a 50 keV em substratos de Si e posteriormente submeteu essas amostras a recozimento em atmosfera de N_2 gasoso, durante 2 horas, a 1000 °C. Nessas condições, para fluências inferiores a $10^{15} \text{ }^{15}N_2^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, observou uma perda de cerca de 90 % do nitrogênio implantado. Esse valor se aproxima daqueles encontrados no presente trabalho, onde se observou perdas entre 88 e 97 % do nitrogênio, quando se fez oxidações a 1000 °C, durante 2 horas. Já em um

tratamento de oxidação de amostras implantadas, realizado a 850 °C, durante 1 hora, JOSQUIN observou uma redução de aproximadamente 30 % no conteúdo de nitrogênio de suas amostras, o que é um valor bem inferior aos obtidos no presente trabalho, que variou entre 70 e 90 %, para as amostras oxidadas a 800 e 900 °C, durante 15 minutos. Entretanto, é preciso considerar uma diferença fundamental entre os dois trabalhos: a diferença de energia dos íons implantados. É esperado que implantações realizadas a energias mais elevadas depositem os íons em regiões mais profundas do substrato. Por isso, tratamentos térmicos curtos ou a baixas temperaturas não permitem que o nitrogênio implantado profundamente se movimente até a superfície e desorva da amostra, mas tratamentos térmicos mais longos permitem que isso ocorra. No caso da implantação a energias muito baixas, o nitrogênio já se encontra muito próximo da superfície e mesmo tratamentos térmicos curtos ou a temperaturas baixas propiciam a sua migração até a superfície e conseqüente desorção. Isso explica porque os resultados são tão diferentes daqueles encontrados na literatura para tratamentos curtos e temperaturas em torno de 800 a 900 °C, mas convergem quando se realizam tratamentos longos a temperaturas mais elevadas (1000 °C).

A mesma análise pode ser aplicada à perda de nitrogênio observada para os filmes de oxinitreto acima referidos [102,103], preparados em atmosfera de amônia ou de N₂O, nos quais o nitrogênio se encontra distribuído ao longo de toda a profundidade dos filmes, e não apenas junto à superfície, demandando assim uma etapa de migração do nitrogênio que se encontra nas regiões mais profundas dos filmes até a superfície, antes da desorção.

A quantidade de ¹⁸O incorporado durante a oxidação térmica, sob 5 kPa de

$^{18}\text{O}_2$, a 1000 °C, em forno de tratamento clássico, é mostrada, em função do tempo de oxidação, na Figura 3-4, e em função da temperatura de oxidação, na Figura 3-5, para amostras de Si (001) que continham, em sua superfície, antes da oxidação, as diferentes quantidades de ^{15}N constantes das respectivas legendas.

As densidades superficiais de ^{18}O nas amostras foram determinadas por análise por reação nuclear, empregando-se o platô, a 760 keV, na curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, de acordo com o método descrito na Seção 2.3.3.

Verifica-se, em ambas as figuras, que mesmo quantidades tão pequenas quanto 1/30 de monocamada de nitrogênio depositado sobre a superfície de lâminas de silício já são capazes de reduzir a espessura dos filmes obtidos, para um mesmo tempo de oxidação, em relação às espessuras observadas na ausência de nitrogênio. Esse efeito é mais significativo do que o observado por SOLEIMANI et alii [44] e por TSAMIS & TSOUKALAS [104], que observaram efeitos semelhantes apenas a partir de $5 \times 10^{14} \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Essa diferença pode ser mais uma vez atribuída à energia dos íons empregados por esses autores, que foi de 25 keV, o que os implanta muito mais profundamente no substrato (a cerca de 70 nm da superfície) do que as energias de 20 eV usadas neste trabalho. Assim, nos trabalhos de SOLEIMANI e de TSAMIS, o efeito do nitrogênio implantado somente pôde ser observado após o consumo das primeiras camadas de silício para formação do óxido, o que certamente conduz a resultados diferentes dos aqui apresentados.

Tanto na Figura 3-4 como na Figura 3-5, a espessura do óxido pode ser obtida a partir das densidades superficiais de ^{18}O , empregando-se a relação 1×10^{15} átomos de $^{18}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2} \Leftrightarrow 0,226 \text{ nm}$ de SiO_2 . Observa-se que a espessura do óxido aumenta, em

todos os casos, com o aumento do tempo e da temperatura de oxidação, como esperado, mas observa-se também que, quanto maior a quantidade de nitrogênio presente na amostra, menor é a quantidade de ^{18}O incorporado, ou seja, menor é a espessura do óxido formado.

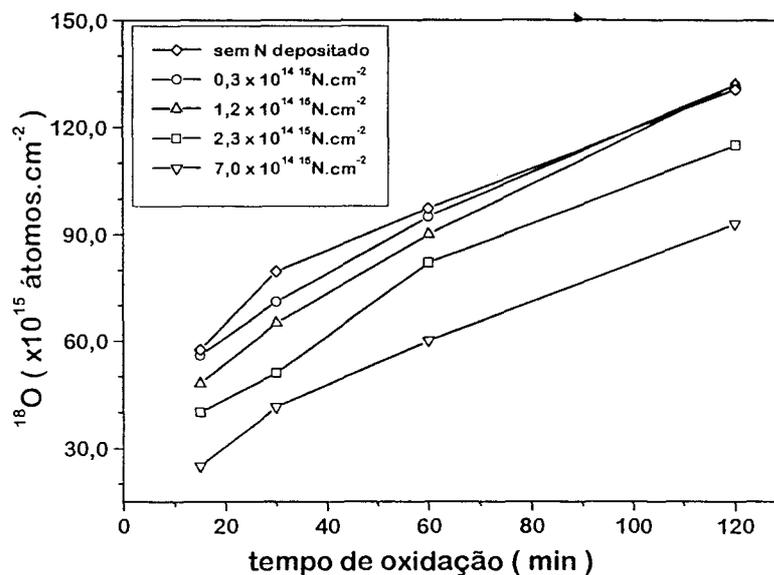


Figura 3-4 – Cinéticas de incorporação de ^{18}O durante a oxidação térmica, em forno de tratamento convencional, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ a 1000°C , de lâminas de Si (001) que continham inicialmente as quantidades de ^{15}N indicadas na legenda.

Essa correlação pode ser melhor observada quando se colocam em um mesmo gráfico as isotermas de incorporação de oxigênio e de perda de nitrogênio para os filmes (Figura 3-6), evidenciando que a adição de quantidades controladas de nitrogênio à superfície de lâminas de silício permite controlar a espessura do óxido formado durante a sua oxidação térmica subsequente.

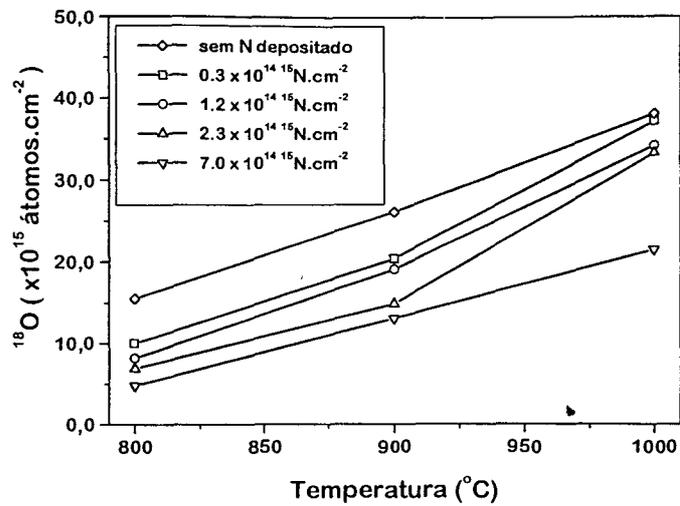


Figura 3-5 – Quantidade de ^{18}O incorporada nos filmes, em função da temperatura de oxidação, para lâminas de Si (001) que continham inicialmente as quantidades de ^{15}N indicadas na legenda, para as amostras oxidadas durante 15 minutos sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$, em forno de tratamento térmico clássico.

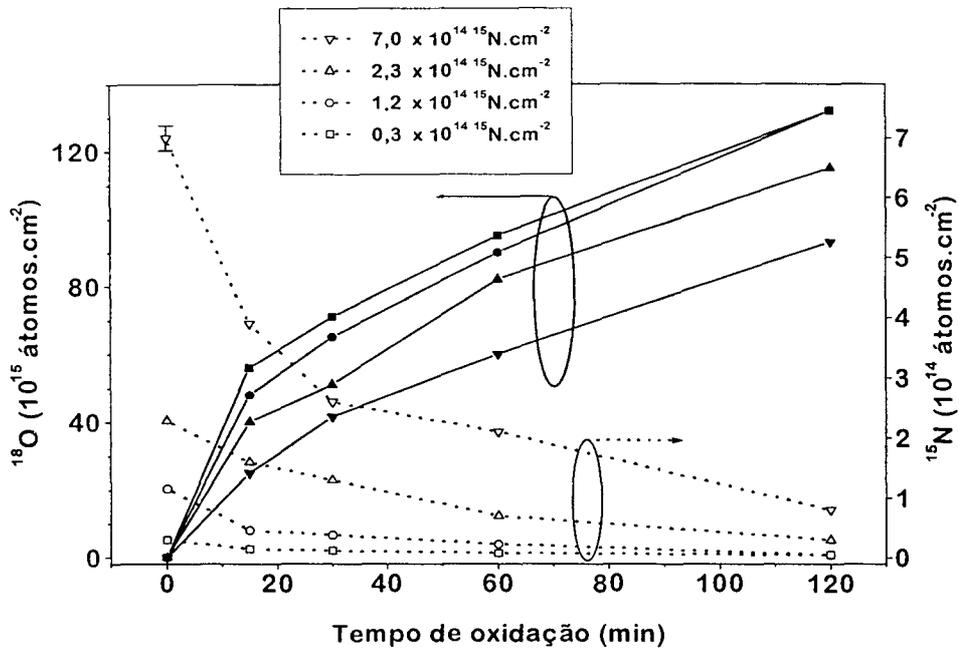


Figura 3-6 – Isotermas de incorporação de ^{18}O (escala vertical à esquerda), durante a oxidação, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ a 1000°C , de lâminas de Si (001) que continham inicialmente as quantidades de ^{15}N indicadas na legenda e as correspondentes isotermas de perda de ^{15}N (escala vertical à direita), à medida que o processo de oxidação evolui.

3.3 Distribuição de oxigênio e de nitrogênio nos filmes formados

As curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em torno da ressonância a 151 keV, para as amostras implantadas com diferentes quantidades de ^{15}N e oxidadas durante 15 minutos a 1000 °C foram determinadas pelo método descrito na Seção 2.5.6 e são mostradas na Figura 3-7 (a). Na Figura 3-7 (b), vê-se a curva de excitação experimental (pontos) para uma das amostras de (a) e a curva obtida por simulação (linha cheia) com o programa SPACES (vide Seção 2.5.5), juntamente com o perfil de concentração de ^{18}O utilizado nessa simulação. Para todas as curvas de (a) obtém-se perfis de concentração similares ao mostrado em (b), variando apenas a espessura do filme em cada caso. As larguras das curvas de excitação mostradas em (a) permitem verificar novamente que o aumento da quantidade de nitrogênio inicialmente presente nas amostras provoca uma diminuição na espessura dos filmes obtidos, pois a largura das curvas – e, conseqüentemente, a espessura da camada de óxido formada – diminui com o aumento da quantidade de nitrogênio inicialmente presente nas amostras.

As curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV foram determinadas pelo método descrito na Seção 2.5.7 para as amostras oxidadas em diversas condições e que continham inicialmente quantidades diferentes de ^{15}N sobre a superfície do silício. A Figura 3-8 mostra essas curvas de excitação obtidas para duas dessas amostras, antes e depois da oxidação, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$, a 1000°C. A partir dessas curvas é possível verificar mais uma vez que ocorre perda progressiva de nitrogênio com o aumento do tempo de oxidação, pois a área sob a curva de excitação é proporcional à quantidade de nitrogênio presente na amostra.

Verifica-se que essa área diminui, para uma mesma amostra, à medida que o tratamento térmico se torna mais longo, e que as curvas de excitação mudam de forma à medida que o tempo de tratamento aumenta, o que sugere que durante a oxidação ocorre redistribuição do nitrogênio remanescente na amostra.

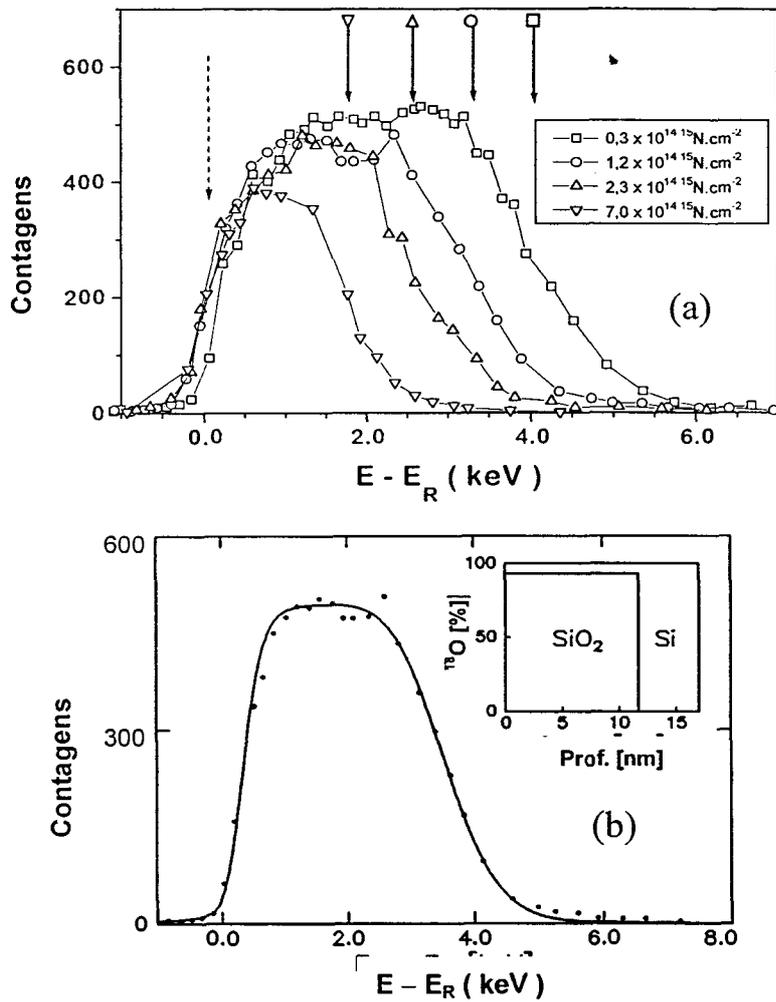


Figura 3-7 – (a) Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ em torno da ressonância a 151 keV, para lâminas de Si (001) implantadas com as quantidades de ^{15}N indicadas na legenda e oxidadas durante 15 minutos a 1000 °C sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$. As setas indicam a energia correspondente à superfície (linha pontilhada) e à interface SiO₂/Si (linhas sólidas) em cada amostra. (b) Curva de excitação obtida experimentalmente (pontos) para a amostra oxidada, que continha inicialmente $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N.cm}^{-2}$, sua simulação com o programa SPACES (linha contínua) e o correspondente perfil de concentração de ^{18}O utilizado para essa simulação (mostrado no inserto).

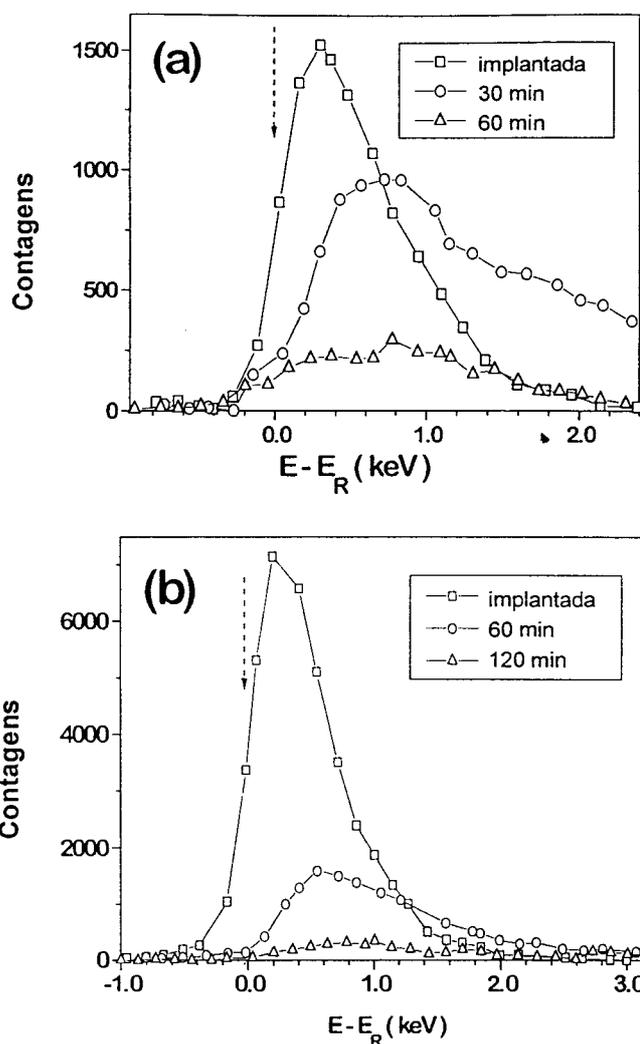


Figura 3-8 – Curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno da energia da ressonância a 429 keV para as amostras que continham inicialmente (a) $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ e (b) $7,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ e foram oxidadas sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ a 1000 °C, por 30 e 60 min e por 60 e 120 min, respectivamente. A seta indica a energia correspondente à superfície da amostra, em ambos os casos.

O efeito da temperatura de oxidação sobre a distribuição do nitrogênio presente na amostra é ilustrado na Figura 3-9, onde são mostradas as curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno da energia da ressonância a 429 keV, para a amostra que continha inicialmente $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ e foi oxidada por 15 min, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$, a 800, 900 e 1000 °C. Mais uma vez o

aumento da perda de nitrogênio com o aumento da temperatura de oxidação fica evidenciado, pela diminuição da área sob as curvas de oxidação. A comparação do formato das curvas da Figura 3-9 com a curva de excitação dessa mesma amostra, imediatamente após a deposição de nitrogênio (Figura 2-26), sugere, novamente, a redistribuição do nitrogênio remanescente na amostra como consequência do processo de oxidação, um efeito que já é conhecido para filmes de oxinitreto de silício, tanto formados a partir de implantação iônica de nitrogênio [49], quanto a partir de outros processos [105]

Para melhor verificar esse efeito, as curvas de excitação da Figura 3-9 foram simuladas com o programa SPACES (vide Seção 2.5.7), e o perfil de concentração de ^{15}N usado para simular a curva experimental correspondente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ é mostrado nessa mesma figura. O mesmo tipo de perfil é obtido na simulação das curvas de excitação correspondentes a 900 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse perfil contrasta com o perfil do tipo função erro complementar (vide Figura 2-26), com largura à meia-altura de $0,7\text{ nm}$, obtido para a mesma amostra, com o nitrogênio recém depositado sobre silício. Como se vê, o nitrogênio que estava inicialmente na superfície do silício, após a oxidação distribuiu-se ao longo do filme formado, apresentando um pico na região superficial e um outro pico na região próxima à interface com o substrato.

A comparação entre as curvas de excitação e os perfis de concentração mostrados nas Figuras 2-26 e 3-9 deve ser feita com cuidado, pois os materiais-alvo são diferentes: na Figura 2-26, tem-se nitrogênio sobre silício e, na Figura 3-9, tem-se nitrogênio em um filme de oxinitreto de silício. Por isso, valores diferentes de poder de freamento (dE/dx) e da constante de *straggling*, bem como a diferente composição dos materiais-alvo, são consideradas nas respectivas simulações,

inserindo-se os valores apropriados a cada caso no SPACES AUTC e RSIM. A concentração local de ^{15}N no perfil mostrado na Figura 3-9 é obtida empregando-se a expressão:

$$^{15}\text{N} [\%] = \frac{^{15}\text{N}}{^{15}\text{N} + ^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}}.$$

Ou seja, é a fração atômica de nitrogênio no filme de oxinitreto de silício.

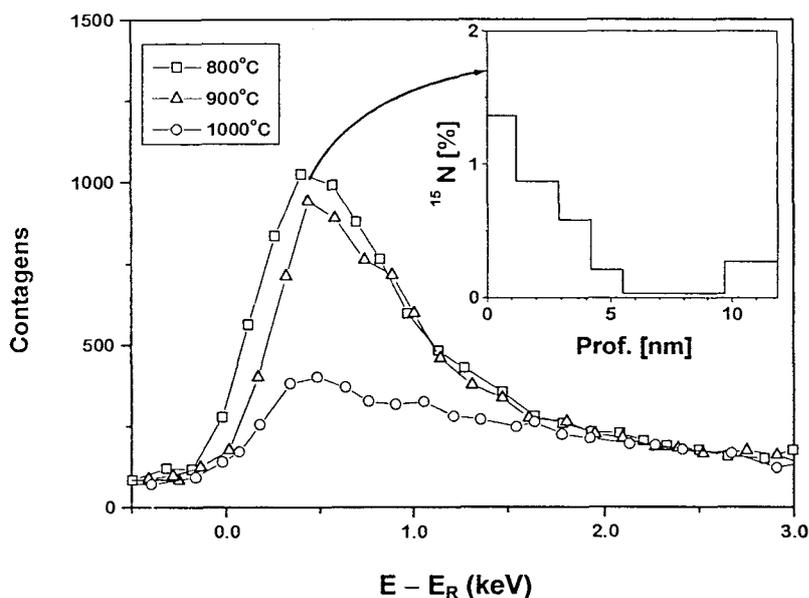


Figura 3-9 – Curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno da energia da ressonância a 429 keV, para a amostra que continha inicialmente $1,2 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ e foi oxidada por 15 min sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$, a 800, 900 e 1000 °C. O inserto mostra o perfil de concentração de ^{15}N usado para simular a curva experimental correspondente a 800 °C.

É importante salientar que a escala de profundidade, no caso dos filmes de oxinitreto de silício, foi calculada a partir da relação: $1 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2} \Leftrightarrow 0,226 \text{ nm}$ de dióxido de silício, rigorosamente válida apenas para o óxido puro. Entretanto,

como as concentrações de nitrogênio são sempre muito pequenas nesses filmes – seus máximos não ultrapassam 2 at%, essa aproximação não causa erro significativo na avaliação dos perfis de concentração, para as amostras analisadas neste trabalho. Além disso, pelo mesmo motivo, foi usado, nas simulações, um valor constante para o poder de freamento dos prótons de 429 keV em SiO₂ (334 keV·mg⁻¹·cm⁻²) e para a densidade do SiO₂ (2,21 g·cm⁻³). Essas aproximações são válidas, pois o poder de freamento calculado para os prótons de 429 keV apresenta variações insignificantes quando se inclui concentrações tão pequenas de nitrogênio na composição do material-alvo. Entretanto, como explicado no Anexo A, o programa SPACES, em sua recente versão para Windows, permite levar essas pequenas variações em consideração e melhorar a acuidade do processo de simulação. Testes realizados com algumas das amostras do presente trabalho mostraram, entretanto, que a essência dos resultados obtidos não é alterada.

Na Figura 3-10, são mostradas as curvas de excitação experimentais da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno de 429 keV, para amostras que continham diferentes quantidades iniciais de nitrogênio e foram oxidadas por 15 min, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$, a 1000 °C. O perfil de concentração de ^{15}N usado para simular a curva correspondente à amostra com $7,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ também está mostrado na figura. Observa-se nesse perfil, analogamente ao que já se havia observado no perfil mostrado na Figura 3-9, que o nitrogênio está presente na região superficial do filme e junto à sua interface com o substrato de silício, enquanto uma quantidade muito pequena (abaixo do limite de detecção da técnica) ou mesmo nenhum nitrogênio é encontrado na região intermediária do filme. Esse mesmo tipo de perfil é obtido para as outras três curvas da Figura 3-10. Portanto, para todas essas amostras, o perfil de concentração

de nitrogênio obtido corresponde àquele que é considerado como o mais adequado para filmes de oxinitreto de silício crescidos com a finalidade de serem empregados na fabricação de dispositivos MOSFET [14], como o que é mostrado na Figura 1-4 e cujas características já foram discutidas na Seção 1.3. A região que contém nitrogênio, próxima à superfície do filme, ao ser construído o dispositivo MOSFET, ficará junto ao eletrodo de silício policristalino, impedindo principalmente a difusão de boro a partir desse eletrodo para o interior do semiconductor, enquanto o nitrogênio situado na região próxima à interface proporciona ao filme a propriedade de armadilhar os elétrons quentes injetados a partir do substrato. Aperfeiçoam-se assim as características do dielétrico de porta, conferindo maior confiabilidade ao dispositivo a que esse dielétrico tenha sido incorporado.

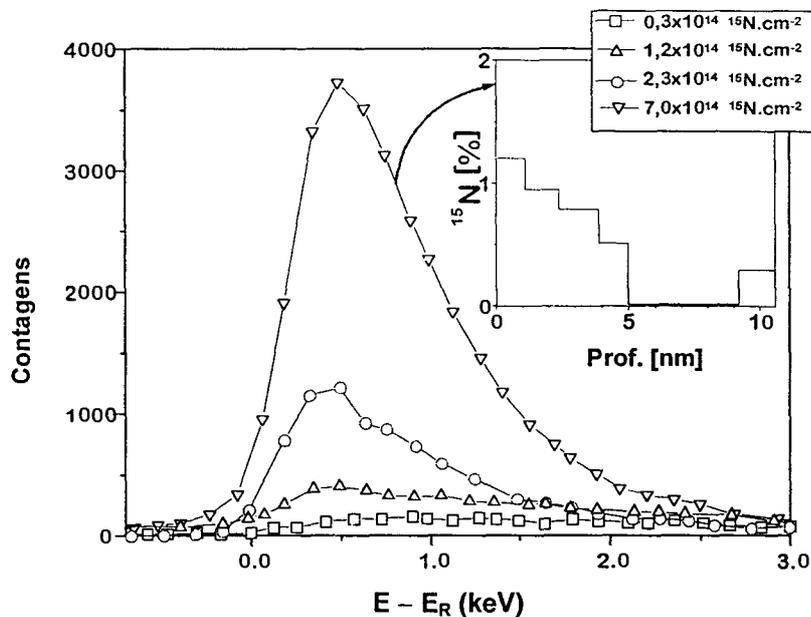


Figura 3-10 – Curvas de excitação experimental da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV, para amostras que continham as diferentes quantidades iniciais de nitrogênio indicadas na legenda e foram oxidadas por 15 min sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$, a 1000 °C. O inserto mostra o perfil de concentração de ^{15}N usado para simular a curva experimental correspondente à amostra com $7,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3.4 Traçagem isotópica de oxigênio durante a oxidação das amostras de silício implantadas com nitrogênio

Com o objetivo de investigar o mecanismo de crescimento de filmes de oxinitreto de silício, quando da oxidação térmica de substratos de silício contendo nitrogênio implantado a energias da ordem de 20 eV, foram realizadas oxidações seqüenciais desses substratos. Inicialmente, as amostras foram oxidadas em $^{16}\text{O}_2$ (oxigênio ultra-puro, com a composição isotópica natural), durante 60 minutos, a 1000 °C. A seguir, a oxidação prosseguia por mais 90 minutos, a 1000 °C, agora em $^{18}\text{O}_2$ (oxigênio enriquecido a 97 % no isótopo ^{18}O). Com esse procedimento, é possível investigar a incorporação de oxigênio nas diferentes regiões do filme formado e como essa incorporação é afetada por diferentes quantidades iniciais de nitrogênio.

A curva de excitação experimental da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{12}\text{C}$, em torno de 151 keV, para uma destas amostras, juntamente com o respectivo perfil de concentração de ^{18}O , encontra-se na Figura 3-11. Observa-se, no perfil de concentração, que a segunda etapa de oxidação resultou na incorporação de ^{18}O em maior proporção nas regiões do filme situadas junto à superfície e junto à interface, mas houve incorporação de ^{18}O também na região intermediária do filme, em menor proporção.

A percentagem de oxigênio indicada no perfil de concentração é relativa ao oxigênio no SiO_2 . Em todas as amostras submetidas a oxidação seqüencial $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$, o perfil de concentração foi determinado apenas para o isótopo ^{18}O , pois o perfil de concentração do ^{16}O é complementar a ele.

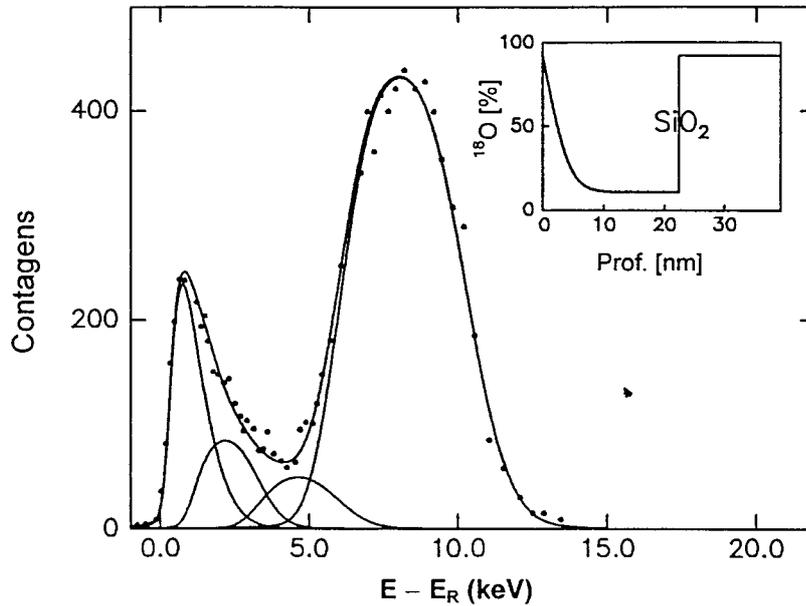


Figura 3-11 – Curva de excitação experimental (pontos) da reação nuclear $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, em torno da energia da ressonância a 151 keV, para a amostra que continha, antes da oxidação, $2,3 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ e foi submetida a oxidação seqüencial em $^{16}\text{O}_2$ (60 min), seguida por $^{18}\text{O}_2$ (90 min), ambas a 5 kPa e 1000 °C. A linha cheia que passa pelos pontos experimentais é a curva de excitação simulada, obtida pela soma das curvas de excitação (também mostradas) correspondentes a cada um dos trechos do perfil de concentração apresentado no inserto.

A curva de excitação da Figura 3-11, para uma amostra contendo nitrogênio, deve ser comparada com a curva de excitação obtida para uma amostra oxidada em condições idênticas, porém sem nitrogênio implantado, como a que se vê na Figura 3-12. Em ambas as curvas observam-se dois picos, separados por uma região intermediária, onde o número de contagens é baixo. Entretanto, na curva correspondente à amostra sem nitrogênio, o número de contagens cai praticamente a zero na região intermediária, enquanto que na curva correspondente à amostra implantada, o número de contagens nessa região, embora inferior ao número de contagens nos dois picos, não cai a zero.

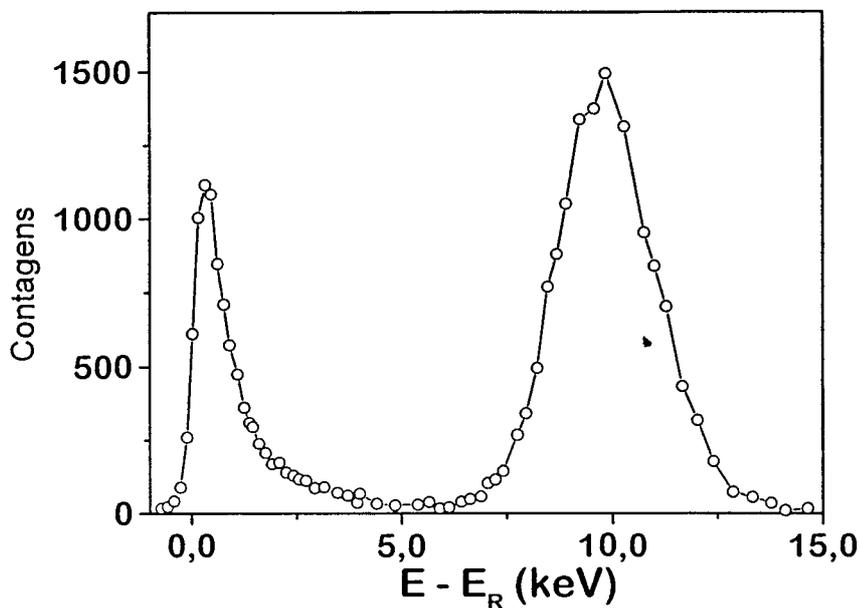


Figura 3-12 – Curva de excitação experimental da reação nuclear $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, em torno da energia da ressonância a 151 keV, para uma lâmina de Si(001), sem nitrogênio implantado, que foi submetida a oxidação seqüencial em $^{16}\text{O}_2$ (60 min), seguida por $^{18}\text{O}_2$ (90 min), ambas a 5 kPa e 1000 °C.

O perfil de concentração de ^{18}O da amostra sem nitrogênio é mostrado novamente na Figura 3-13, juntamente com o perfil obtido nas mesmas condições para uma outra amostra, que continha nitrogênio antes da oxidação. A superposição desses dois perfis revela que, para a amostra não implantada, tem-se:

1. incorporação de oxigênio-18 na região próxima à interface, de acordo com o modelo de DEAL & GROVE [60], segundo o qual o crescimento térmico de filmes de SiO_2 em O_2 seco é devido à difusão de oxigênio molecular através do óxido em crescimento, sem reagir com esse óxido, até a interface SiO_2/Si , onde reage com o substrato de silício, promovendo o crescimento;
2. incorporação de oxigênio-18 na região próxima à superfície do filme, devido

ao intercâmbio isotópico $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$, que é induzido pelos defeitos da rede cristalina do óxido junto à superfície do filme de Si^{16}O_2 crescido na primeira etapa de oxidação;

3. não-incorporação de oxigênio-18 no volume do filme de SiO_2 formado.

Já para a amostra que continha nitrogênio implantado em sua superfície antes da oxidação, observa-se que, como no caso da amostra não implantada, ocorre incorporação de ^{18}O nas regiões próximas à superfície e à interface, mas, ao contrário da amostra não implantada, encontra-se ^{18}O incorporado também na região do volume do filme.

Isso indica que um outro mecanismo de crescimento do filme está ocorrendo paralelamente: átomos de oxigênio estão sendo fixados no volume do filme em crescimento, seja por defeitos na rede do óxido, criados pela migração do nitrogênio, seja por reação com espécies nitrogenadas presentes nessa região.

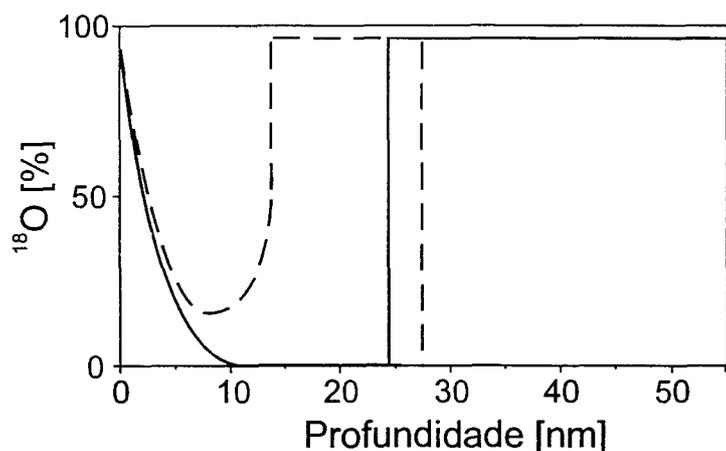


Figura 3-13 – Perfis de concentração de ^{18}O , obtidos por simulação, com o programa SPACES, das curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{12}\text{C}$, em torno de 151 keV, para amostras de Si (001) submetidas a oxidação seqüencial em $^{16}\text{O}_2$ (60 min) e $^{18}\text{O}_2$ (90 min): amostra sem nitrogênio implantado (—) e amostra com $7,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ (----).

Um panorama mais completo do efeito do nitrogênio implantado sobre a incorporação de oxigênio durante a oxidação térmica do silício pode ser obtido observando-se o conjunto completo de curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{12}\text{C}$, em torno da energia da ressonância a 151 keV, para lâminas de Si(001) implantadas, antes da oxidação seqüencial em $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$, com diferentes quantidades de nitrogênio, que é apresentado na Figura 3-14, e os correspondentes perfis de concentração de ^{18}O , obtidos por simulação com o programa SPACES, a partir dessas curvas de excitação, que se encontram na Figura 3-15.

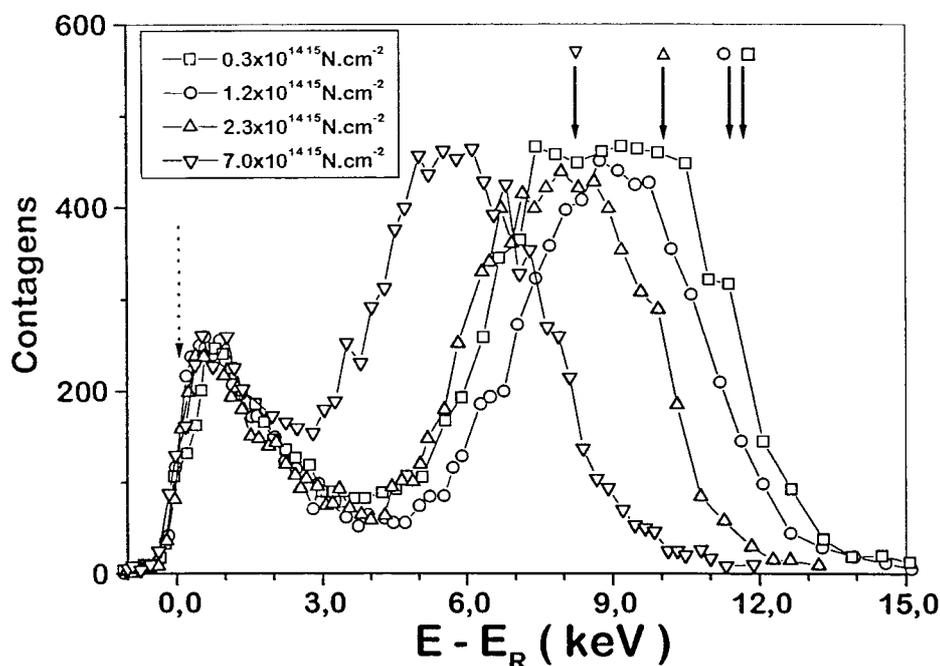


Figura 3-14 – Curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{12}\text{C}$, em torno da energia da ressonância a 151 keV, para lâminas de Si (001), implantadas com as quantidades de nitrogênio indicadas na legenda e submetidas a oxidações seqüenciais em $^{16}\text{O}_2$ (60 min)/ $^{18}\text{O}_2$ (90 min), todas a 5 kPa e 1000 °C. As setas indicam a posição em energia da superfície (pontilhada) e da interface (contínua) em cada amostra.

Observa-se que, em todas as amostras, ocorre incorporação de ^{18}O nas regiões próximas à superfície e à interface, o que corrobora resultados obtidos por outros autores [43,59]. Entretanto, observa-se a incorporação de ^{18}O , como já foi discutido em relação à Figura 3-13, também no volume do filme. Pode-se observar, adicionalmente, que a quantidade de ^{18}O incorporada nessa região intermediária é proporcional à quantidade inicial de nitrogênio presente nas amostras. E, embora o nitrogênio implantado afete a quantidade de ^{18}O incorporada na região próxima à interface, a quantidade de ^{18}O incorporada na região próxima à superfície não é afetada pela quantidade de nitrogênio inicialmente presente. Esse resultado confirma as observações iniciais de TRIMAILLE et alii [59], já comentadas anteriormente, que, no entanto, trabalharam com implantação de nitrogênio a energias muito mais altas (30 keV) e fluências mais elevadas ($4 \times 10^{15}\text{ }^{14}\text{N}^+\cdot\text{cm}^{-2}$).

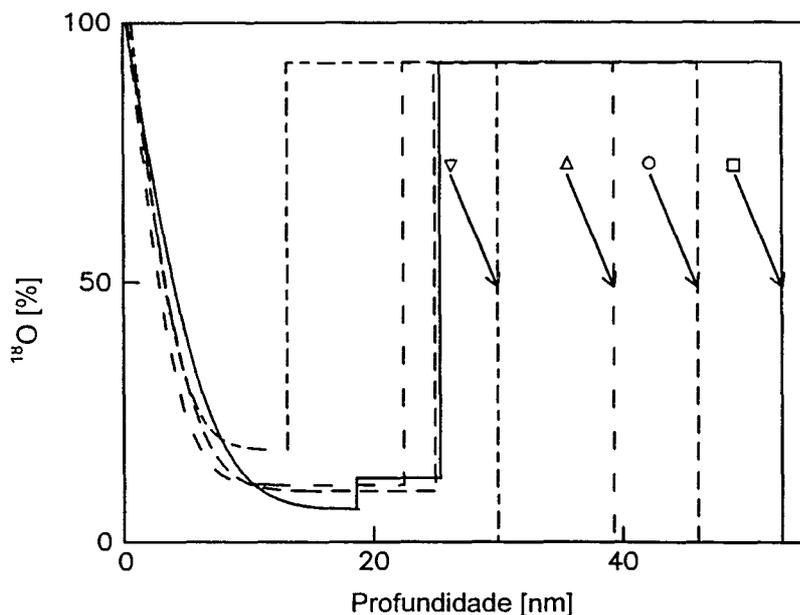


Figura 3-15 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos por simulação com o programa SPACES, a partir das curvas de excitação mostradas na Figura 3-14, mantida a mesma legenda. As setas indicam a posição da interface para cada amostra.

É interessante acrescentar, ainda, que LU et alii [106], em estudo realizado sobre o efeito do nitrogênio presente junto à interface sobre a oxidação de silício, estudo esse realizado, entretanto, com oxinitreção de silício em N_2O e em O_2/NO , observaram o mesmo tipo de influência do nitrogênio, ou seja, que o nitrogênio presente junto à interface tem pouco (ou nenhum) efeito sobre a reação de intercâmbio isotópico $^{16}O/^{18}O$ que ocorre junto à superfície, embora sua presença retarde significativamente a reação de crescimento do filme junto à interface. Essa convergência de resultados é interessante, pois ocorre justamente quando se empregam técnicas de análise dotadas de elevado poder de resolução: no caso do presente trabalho, a perfilometria por meio de reações nucleares com ressonâncias estreitas na curva de seção de choque diferencial, e, no caso do trabalho de LU et alii, MEIS (espalhamento de íons de média energia). Ambas as técnicas têm resolução sub-nanométrica e são especialmente adequadas à análise de filmes crescidos sobre silício com espessura da ordem de, ou inferior a, 10 nm.

A ausência de efeito do nitrogênio interfacial sobre a reação de intercâmbio que ocorre na região superficial indica que são os defeitos situados na região da superfície, aliados às reações químicas que ocorrem entre a superfície e a fase gasosa em temperaturas elevadas, os responsáveis pelo intercâmbio isotópico observado, e que esse intercâmbio não está relacionado com os defeitos situados na interface entre o filme e o substrato de silício. Ou seja, durante o crescimento térmico de filmes de oxinitreto de silício, há mais de um mecanismo atuando em paralelo.

3.5 Traçagem isotópica de silício durante sua oxidação térmica

Para realizar os estudos de traçagem isotópica do silício durante o crescimento térmico de filmes de oxinitreto, ^{29}Si foi depositado epitaxialmente sobre uma lâmina de Si (001) com a composição isotópica natural, empregando-se o método descrito na Seção 2.1. A seguir, $^{15}\text{N}^+$ foi implantado nessa amostra, com energia de 20 eV, de modo que a amostra resultante continha $2,0 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Essas amostras foram a seguir submetidas a oxidação, em forno clássico, sob pressão estática de 5 kPa de O_2 seco, com a composição isotópica natural, a 1000 °C, durante 60 minutos. A Figura 3-16 mostra as curvas de excitação experimentais obtidas quando se varia a energia dos prótons entre 410 e 435 keV, de modo a se obter, em uma única varredura, as curvas de excitação correspondentes a ambas as reações nucleares: $^{29}\text{Si}(p, \gamma)^{30}\text{P}$ a 414 keV e $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 429 keV. No mesmo gráfico estão representadas as curvas obtidas em duas situações: antes da oxidação e após a oxidação da amostra. Essas curvas serão melhor compreendidas se forem comparadas com a curva de excitação da mesma reação nuclear para uma amostra que contém $3,4 \times 10^{16} \text{ }^{29}\text{Si}\cdot\text{cm}^{-2}$ depositados epitaxialmente sobre Si (001), que é mostrada na Figura 2-28 (Seção 2.5.8), na qual se vê apenas a componente devida ao ^{29}Si . Essa última curva foi simulada com o programa SPACES, tendo-se obtido um perfil de concentração para o ^{29}Si (mostrado na mesma figura) formado por três componentes: uma primeira camada homogênea de ^{29}Si praticamente puro, com 8 nm de espessura, uma segunda camada, contendo 30 % de ^{29}Si e com 4 nm de espessura, e, finalmente, uma terceira componente, com 4,7 % de ^{29}Si , devida ao

substrato, que tem a composição isotópica natural.

A comparação entre as curvas de excitação da Figura 3-16 e da Figura 2-28 deve ser feita sempre levando-se em consideração que na Figura 2-28 e na curva correspondente à amostra antes da oxidação, na Figura 3-16, tem-se dados obtidos com prótons que penetram em silício cristalino, enquanto que na curva correspondente à amostra após a oxidação, na Figura 3-16, tem-se dados obtidos com prótons que penetram em um filme de dióxido de silício, o qual contém, ainda, quantidades pequenas, porém variáveis, de nitrogênio a ele incorporadas. Assim, o poder de freamento dos materiais para os prótons incidentes é diferente, o que pode resultar em pequenas variações nas curvas de excitação obtidas.

Os picos que aparecem na região de energia mais baixa da Figura 3-16 são devidos à reação $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$. Observa-se que as partes ascendentes das curvas para a amostra antes e depois da oxidação são coincidentes em energia e apresentam a mesma largura a meia-altura (2 keV) e a mesma área. Isso revela que não ocorreu perda nem redistribuição de ^{29}Si , ou seja, que o perfil de concentração do ^{29}Si em função da profundidade não se alterou com a oxidação. Portanto, o ^{29}Si permaneceu na superfície do filme formado e manteve a interface praticamente abrupta com a região de composição isotópica natural. Isto indica que o silício permanece imóvel durante o crescimento térmico do filme, ou seja, silício não difunde através do óxido em crescimento para reagir com o O_2 na superfície da amostra exposta ao gás. Pois, de acordo com os princípios da traçagem isotópica definidos por RIGO [57] e aplicados especificamente à traçagem isotópica de silício, mais recentemente [63,107], se o silício fosse uma espécie móvel, ele deveria aparecer na região próxima à interface entre filme e substrato ou distribuído ao longo do filme.

Os picos que aparecem na região de mais alta energia da Figura 3-16 são devidos à reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Observa-se que as curvas para a amostra antes e depois da oxidação são coincidentes em energia. A diminuição da área sob as curvas é coerente com a esperada perda de nitrogênio devida ao processo de oxidação. O alargamento da curva após a oxidação (aumento de sua largura à meia-altura) também é coerente com os resultados anteriormente discutidos, que revelam a redistribuição do nitrogênio durante a reoxidação. Assim, os resultados obtidos para o nitrogênio nas amostras contendo ^{29}Si epitaxialmente depositado corroboram as observações já descritas para todas as amostras implantadas com nitrogênio e estudadas anteriormente.

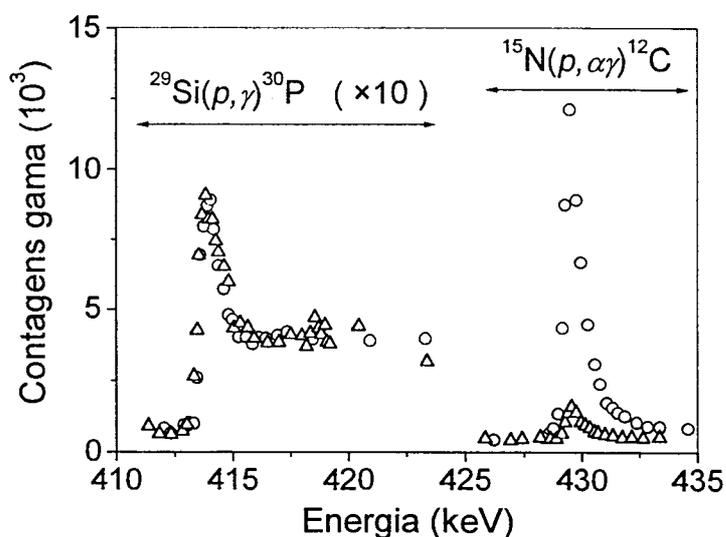


Figura 3-16 – Curvas de excitação obtidas antes (círculos) e depois (triângulos) da oxidação térmica a 1000 °C, durante 60 minutos. A energia dos prótons incidentes foi variada passo-a-passo, entre 410 e 435 keV, de modo a acessar as ressonâncias nas reações nucleares $^{29}\text{Si}(p, \gamma)^{30}\text{P}$ a 414 keV e $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 429 keV.

3.6 Conclusões

Os resultados dos estudos realizados com a implantação de nitrogênio a 20 eV sobre silício e relatados no presente trabalho deram origem a quatro artigos científicos, já publicados em periódicos internacionais [108,109,110,111].

A partir destes resultados, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- a) Apenas uma fração do nitrogênio implantado é retida pela superfície do silício e, para uma mesma energia de implantação, a quantidade retida aumenta com o aumento da fluência de implantação, quando se trabalha com fluências inferiores a 1×10^{15} íons·cm⁻².
- b) A taxa de crescimento dos filmes diminui com o aumento da densidade superficial de nitrogênio depositado e mesmo quantidades de nitrogênio tão pequenas quanto 1/30 de monocamada já provocam uma pequena redução (< 10 %) da taxa de oxidação do silício.
- c) O nitrogênio inicialmente depositado na superfície das lâminas de silício é perdido durante o processo de oxidação e o nitrogênio remanescente se redistribui, resultando em um perfil de concentração do nitrogênio que tem as características desejáveis para a aplicação deste tipo de filme em dispositivos MOSFET de ultra-alta escala de integração.
- d) A traçagem isotópica de oxigênio, realizada por meio de oxidações seqüenciais em oxigênio natural (¹⁶O₂) e em oxigênio altamente enriquecido no isótopo raro ¹⁸O, revelou que o ¹⁸O introduzido na segunda etapa da oxidação ocupa: a região da interface, como previsto pelo modelo de DEAL & GROVE [60], segundo o qual o oxigênio difunde através do óxido, para reagir apenas na interface com o silício; a região da superfície, de acordo com

as observações de TRIMAILLE & RIGO [58], que atribuíram sua origem ao intercâmbio isotópico, facilitado pela existência de defeitos na rede sólida, nessa região; e, contrariamente ao que se observa no crescimento de filmes de SiO₂ puros, observou-se ainda a presença de ¹⁸O no volume do filme de oxinitreto formado, em quantidades que aumentam com o aumento da quantidade de nitrogênio presente nas amostras, antes da oxidação. Este fato revela que um novo mecanismo está atuando no crescimento dos filmes, o qual pode ser atribuído a duas causas, ambas relacionadas com a presença de nitrogênio. A redução da concentração de sítios de reação na interface SiO₂/Si, devida à presença de nitrogênio, causa rejeição de parte do ¹⁸O, que migra desde a superfície do filme, forçando as moléculas de ¹⁸O₂ a migrarem de volta para a superfície, mas, em seu caminho podem ser fixadas no volume ou ser trocadas por átomos de nitrogênio, os quais, por sua vez, podem migrar até a superfície e desorver. Esse mecanismo pode explicar a perda de nitrogênio observada em todas as amostras, durante a oxidação. Outra possível causa para a fixação de ¹⁸O no volume do filme seria que o nitrogênio fixado nessa região altera a natureza e a concentração dos defeitos, formando inúmeros possíveis sítios para a fixação do ¹⁸O, que não existem na ausência de nitrogênio. Essa hipótese é suportada pelo desvio do perfil de concentração em relação a seu formato do tipo função erro complementar, observado próximo à superfície do filme, o qual é atribuído à difusão contra um gradiente de defeitos característico da superfície do óxido.

- e) Finalmente, a traçagem isotópica de silício revelou que o silício não é uma espécie móvel durante o crescimento térmico do filme de oxinitreto, da

mesma forma que no crescimento de óxido na ausência de nitrogênio.

Portanto, embora o mecanismo de oxidação térmica do silício seja afetado pelo nitrogênio no que se refere ao oxigênio, não parecem ocorrer alterações em relação ao comportamento do silício, que continua sendo uma espécie imóvel.

4 ESTUDOS DE TRAÇAGEM ISOTÓPICA APLICADA ÀS ESTRUTURAS ULTRAFINAS ÓXIDO/NITRETO/ÓXIDO SOBRE SILÍCIO

Neste Capítulo, são apresentados e discutidos resultados obtidos pela aplicação da técnica de traçagem isotópica ao estudo dos efeitos da última etapa de fabricação de estruturas ultrafinas óxido/nitreto/óxido (ONO) em silício sobre a distribuição das espécies constituintes. Mais especificamente, este trabalho se concentrou no estudo dos efeitos da oxidação térmica realizada em uma estrutura bi-camada nitreto de silício/dióxido de silício sobre silício cristalino. Investigou-se o efeito da temperatura e do tempo de oxidação sobre a distribuição de oxigênio e de nitrogênio em filmes ultrafinos com esta estrutura. Além do oxigênio com a composição isotópica natural, usado na formação do óxido inferior (junto ao substrato de silício), foram empregados os isótopos raros ^{18}O e ^{15}N na produção das estruturas aqui investigadas. A determinação de perfis de concentração por meio de reações nucleares com ressonância estreita na curva de seção de choque diferencial foi usada para obter, com resolução sub-nanométrica em profundidade, informações sobre a variação da composição das estruturas formadas. Este estudo é inédito, pois, além de não terem sido encontrados na literatura relatos de análise desse tipo de estrutura por meio de técnica cuja resolução em profundidade seja tão elevada quanto esta, também não foram encontrados registros de estudos de traçagem isotópica aplicada à investigação de estruturas óxido/nitreto/óxido sobre silício.

4.1 Preparação das amostras

Os filmes ultrafinos com estrutura óxido/nitreto/óxido (ONO) investigados no presente trabalho foram preparados sobre lâminas de Si (001), na *Université Paris XI*, em Orsay – França.

Com o objetivo de minimizar a presença de óxido nativo, as lâminas de silício eram mergulhadas por 30 s em uma solução de HF diluído a 4 % em volume em etanol e em seguida enxaguadas por 30 s em etanol, imediatamente antes de serem introduzidas na câmara de implantação, de acordo com o procedimento proposto por GANEM et alii [80] e já descrito na Seção 2.1.

O primeiro passo do processamento foi uma oxidação térmica em $^{16}\text{O}_2$ seco, a 1000 °C, em forno de processamento térmico rápido (RTP). Em seguida, uma camada de nitreto ($\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$) foi depositada por deposição química a vapor assistida por plasma remoto (RPECVD – *Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), com uma mistura de $^{15}\text{N}_2$ e silano (SiH_4). Obteve-se desta forma um filme ultrafino, com estrutura de dupla camada $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$, com interfaces abruptas, como representado na Figura 4-1.

Esta estrutura de partida sofreu uma segunda oxidação térmica, em um forno aquecido por efeito Joule, cuja representação esquemática encontra-se na Figura 2-2, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco (enriquecido a 97 % no isótopo ^{18}O). Este último passo foi executado a três diferentes temperaturas (900, 950 e 1000 °C) e por três diferentes tempos (30, 60 e 120 minutos), de modo que nove amostras distintas foram preparadas.

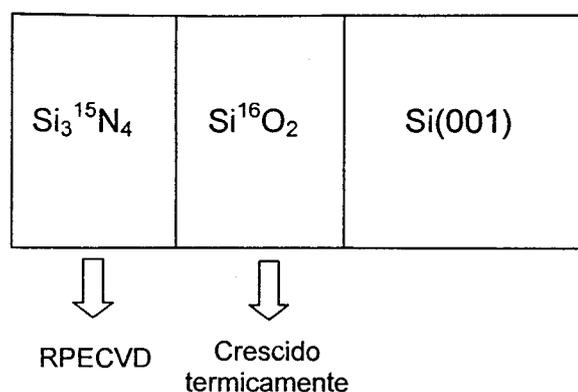


Figura 4-1 – Esquema da estrutura óxido/nitreto sobre silício usada como material de partida para a produção de filmes ONO ultrafinos.

4.2 Análise das amostras

As densidades superficiais de ^{16}O , ^{18}O e ^{15}N em cada amostra foram determinadas por análise por reação nuclear, usando o método descrito na Seção 2.3 e as seguintes reações nucleares: $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ a 810 keV e $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ a 760 keV. Nessas energias, as três reações apresentam platôs nas curvas de seção de choque. O rendimento (número de partículas detectadas) da partícula característica de cada reação de interesse (α ou p) é proporcional à densidade superficial do isótopo em questão.

A determinação da distribuição do ^{16}O em função da profundidade foi realizada segundo o método descrito na Seção 2.4. As amostras foram cortadas em “fatias”, as quais sofreram, exceto uma, imersões em uma solução de HF por tempos crescentes, e a seguir as densidades superficiais de ^{15}N , ^{16}O e ^{18}O (quando presentes) foram determinadas no filme remanescente, empregando-se análise por reação nuclear, conforme descrito acima. Como foi visto na Seção 2.4, em um gráfico das

densidades superficiais de ^{16}O em função da espessura do filme (representada pela soma das densidades superficiais de todos os isótopos) a inclinação da curva ($[^{16}\text{O}]/[^{16}\text{O} + ^{15}\text{N} + ^{18}\text{O}]$) representa o perfil do isótopo. Neste gráfico, as escalas de profundidade podem ser obtidas a partir das densidades no volume de SiO_2 ($1 \times 10^{15} \text{ O}\cdot\text{cm}^{-2} = 0,226 \text{ nm de SiO}_2$) e de Si_3N_4 ($1 \times 10^{15} \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2} = 0,188 \text{ nm de Si}_3\text{N}_4$).

Os perfis de ^{18}O e ^{15}N em função da profundidade foram determinados utilizando-se ressonâncias estreitas, intensas e isoladas nas curvas de seção de choque diferencial das reações nucleares $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ a 151 keV e $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ a 429 keV, pelo método descrito nas Seções 2.5.6 e 2.5.7, respectivamente.

4.3 A estrutura de partida

A estrutura de partida foi caracterizada, de modo a se verificar como era o perfil de concentração dos diversos isótopos, antes da oxidação destinada a formar o óxido superior.

Inicialmente determinou-se, por dissolução química passo-a-passo associada à determinação da densidade superficial por meio de análise por reação nuclear, empregando-se o método descrito na seção 2.4, o perfil de concentração de ^{16}O na estrutura de partida. O resultado dessa determinação já foi apresentado, como ilustração do método, na Seção 2.4. O gráfico que apresenta os pontos experimentais correspondentes à quantidade de ^{16}O presente após cada etapa de dissolução, em função da quantidade de $^{16}\text{O} + ^{15}\text{N}$, juntamente com o perfil de concentração de ^{16}O ,

encontra-se na Figura 2-6. Nessa figura, verifica-se claramente que a estrutura de partida é um filme que tem duas camadas superpostas, com uma interface abrupta entre elas: uma camada de Si^{16}O_2 , com 5 nm de espessura, sobre o substrato de silício, e uma camada de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$, com 5 nm de espessura, sobre a camada de óxido. Os mesmos pontos experimentais aparecem novamente na Figura 4-6 (a), que será comentada adiante.

A estrutura do filme de partida foi confirmada pela determinação do perfil de concentração de ^{15}N a partir da curva de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno da energia da ressonância a 429 keV, que é mostrada na Figura 4-2, juntamente com o perfil de concentração obtido por simulação dessa curva com o programa SPACES, como descrito na Seção 2.5.7. Novamente observa-se que a amostra apresenta uma camada de óxido com 5 nm de espessura e, sobre ela, uma camada de nitreto, também com 5 nm de espessura.

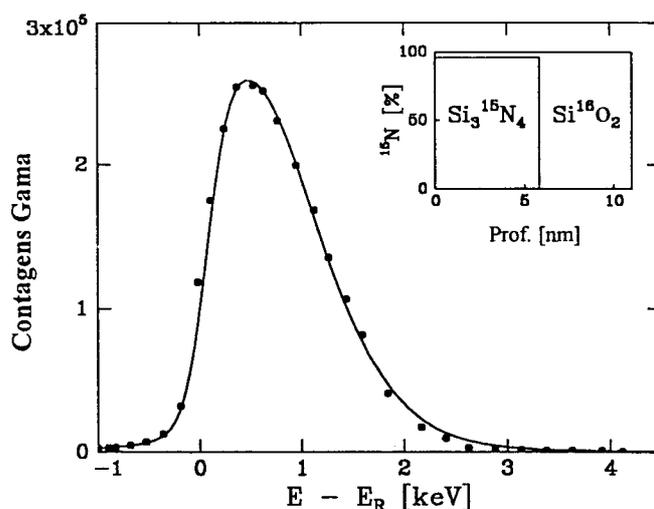


Figura 4-2 – Curva de excitação experimental (pontos) da reação $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$ em torno de 429 keV, curva simulada (linha contínua) e o correspondente perfil de concentração de ^{15}N (no inserto) para a estrutura inicial dos filmes, revelando uma camada de nitreto superposta a uma camada de óxido, com interface abrupta entre elas.

4.4 Efeito do tratamento térmico sobre as quantidades de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras

Inicialmente, na Figura 4-3 é mostrado como variam as quantidades de oxigênio-16, oxigênio-18 e nitrogênio-15 com o aumento da temperatura de oxidação, para amostras oxidadas durante 60 minutos sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, nas temperaturas indicadas no gráfico. Observa-se que a quantidade de ^{18}O aumenta à medida que a quantidade de ^{15}N diminui, enquanto a quantidade de ^{16}O permanece constante, nos limites do erro experimental, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta. Essa constância da densidade superficial de ^{16}O foi observada para todas as outras amostras, em qualquer das condições usadas para o tratamento térmico.

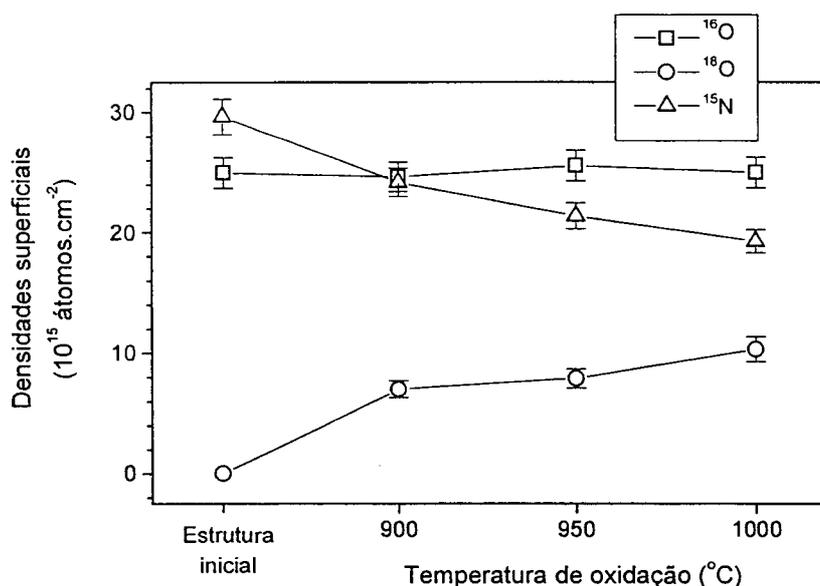


Figura 4-3 – Evolução das densidades superficiais de ^{15}N , ^{18}O e ^{16}O , determinadas por análise por reação nuclear, em função da temperatura de oxidação da estrutura inicial, durante 60 minutos, sob 5 kPa de O_2 seco, enriquecido a 97 % em ^{18}O .

As densidades superficiais de ^{15}N e ^{18}O presentes nas amostras em função dos tempos de oxidação para as três temperaturas de tratamento são mostradas na Figura 4-4.

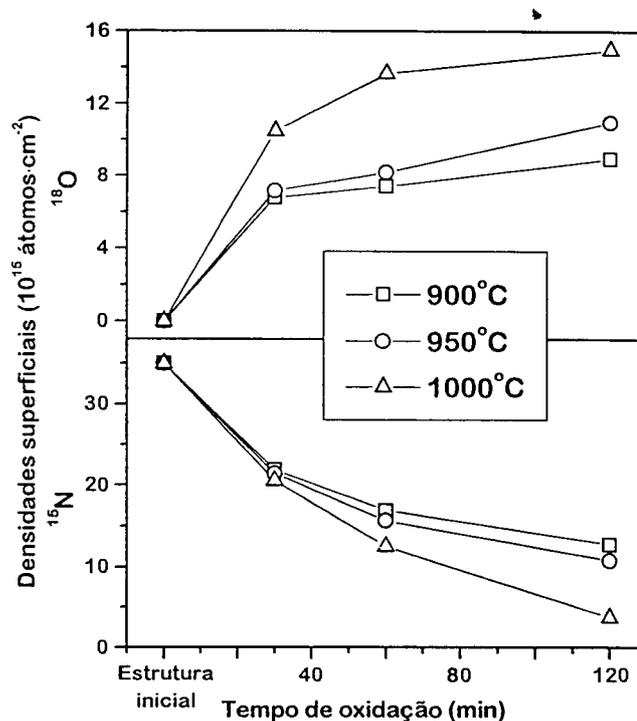


Figura 4-4 – Densidades superficiais de ^{15}N e ^{18}O em função do tempo de oxidação, para a estrutura de partida e para as amostras, após a segunda etapa de oxidação, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, a 900, 950 e 1000 °C.

Verifica-se que a quantidade de oxigênio-18 presente nas amostras aumenta com o aumento do tempo de oxidação, para todas as temperaturas, como era esperado. O aumento inicial é rápido, mas à medida que o tempo de oxidação aumenta a taxa de oxidação diminui, mostrando uma tendência à estabilização da quantidade de ^{18}O incorporada nos filmes, para os tempos mais longos de tratamento.

À medida que a densidade superficial de ^{18}O cresce nas amostras, observa-se, na Figura 4-4, que a densidade superficial de ^{15}N decresce com o tempo de tratamento. Assim, o processo de oxidação é acompanhado por perda de nitrogênio pelas amostras.

A perda de ^{15}N tem um comportamento que parece estar correlacionado com o aumento da quantidade de ^{18}O , sugerindo que o oxigênio substitui o nitrogênio nos filmes, como já foi apontado por outros autores [22,112]. Este resultado é consistente com as eletronegatividades relativas dos átomos de oxigênio e de nitrogênio, de tal forma que a substituição de átomos de nitrogênio (menos eletronegativo) por oxigênio no substrato de Si_3N_4 é termodinamicamente favorecida [54,73]. Segundo WEIDNER & KRÜGER [22], a energia da ligação Si-O é de 4,8 eV e a da ligação Si-N é de 4,6 eV. A maior energia de ligação seria a responsável pela preferência do silício pelo oxigênio em detrimento do nitrogênio, durante a segunda etapa de oxidação. Desse modo, o nitrogênio é liberado no interior do filme, difundindo até a superfície, onde dessorve.

Na Figura 4-5 são apresentados os resultados da determinação, por análise por reação nuclear, das densidades superficiais de ^{18}O e ^{15}N em função da temperatura de oxidação, para o conjunto completo das amostras estudadas neste trabalho. Nesta figura pode-se observar novamente que as densidades superficiais de ^{18}O aumentam com o aumento das temperaturas de oxidação e que há uma correspondente redução nas densidades superficiais de ^{15}N , resultado que também apóia a hipótese de substituição de nitrogênio por oxigênio, já discutida em relação à Figura 4-4.

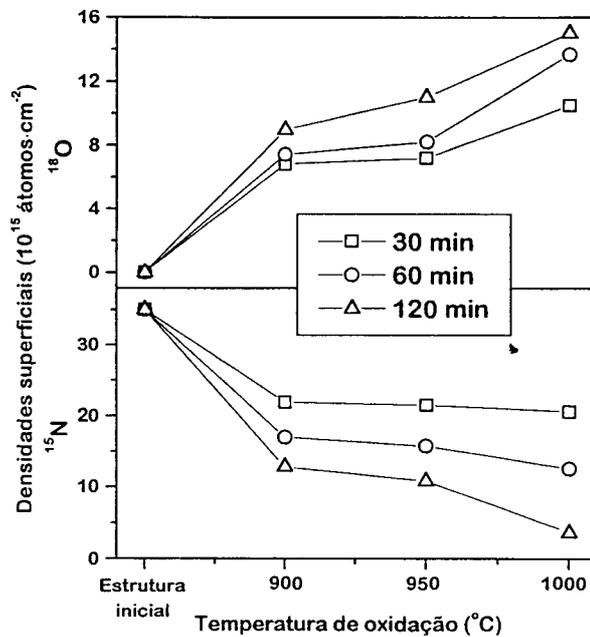


Figura 4-5 – Densidades superficiais de ^{15}N e ^{18}O em função da temperatura de oxidação, para a estrutura de partida e para as amostras reoxidadas sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, durante 30, 60 e 120 minutos.

4.5 Efeito da oxidação térmica em $^{18}\text{O}_2$ sobre a distribuição de ^{16}O na estrutura formada

A Figura 4-6 mostra a densidade superficial de ^{16}O em função das densidades superficiais de $(^{16}\text{O} + ^{15}\text{N})$ e de $(^{16}\text{O} + ^{15}\text{N} + ^{18}\text{O})$, após sucessivas etapas de ataque químico em solução de HF, para uma mesma amostra, antes da reoxidação (a), e após a reoxidação sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, durante 60 minutos, a 950 °C (b). Comparando-se os pontos experimentais da amostra reoxidada com os pontos de sua correspondente amostra de partida, observa-se que, após a oxidação em $^{18}\text{O}_2$, ocorre uma diminuição na quantidade de ^{16}O , no lado do Si^{16}O_2 , ao redor da interface (inicialmente abrupta) $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$, e o aparecimento de ^{16}O no lado do $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$.

Isso indica que o ^{16}O migrou para dentro do filme de nitreto, embora tenha alcançado apenas uma distância moderada a partir da interface inicial $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$.

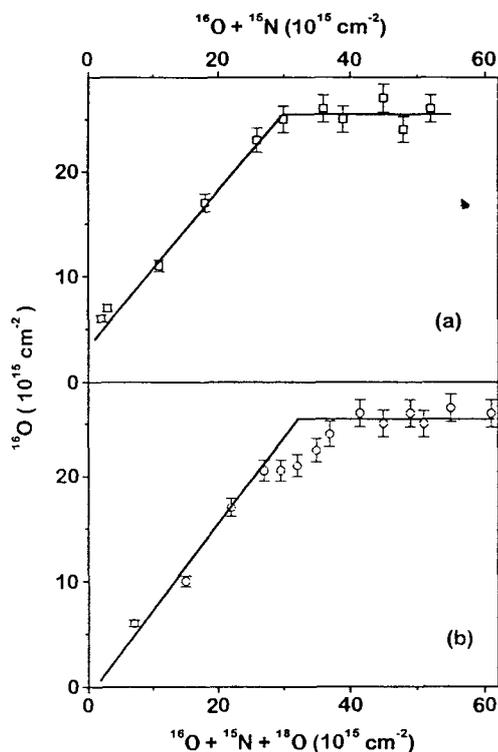


Figura 4-6 – Densidade superficial de ^{16}O , após sucessivos passos de ataque químico, em função das densidades superficiais de (a) $(^{16}\text{O} + ^{15}\text{N})$ para a amostra antes da reoxidação, e (b) $(^{16}\text{O} + ^{15}\text{N} + ^{18}\text{O})$ para a mesma amostra, após reoxidação sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, a 950°C .

4.6 A influência da segunda etapa de oxidação sobre o perfil de concentração de ^{18}O

O efeito da segunda etapa de oxidação, realizada sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, sobre a estrutura inicial, formada por camadas superpostas de óxido e de nitreto sobre um substrato de silício, foi investigada determinando-se as curvas de excitação

da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em torno da ressonância a 151 keV, para amostras correspondentes a todos os tempos e todas as temperaturas de processamento. Essas curvas de excitação encontram-se na Figura 4-7. Observa-se que tanto o aumento no tempo quanto o aumento na temperatura de reoxidação em $^{18}\text{O}_2$ aumentam as áreas sob as curvas de excitação, as quais são proporcionais ao conteúdo de ^{18}O nas amostras. Esse resultado é consistente com os resultados obtidos a partir das densidades superficiais de ^{18}O (Figura 4-4 e Figura 4-5) e, em alguns casos, corresponde também a um aumento na espessura da região de distribuição do ^{18}O , revelado pelo aumento da largura à meia-altura das curvas de excitação.

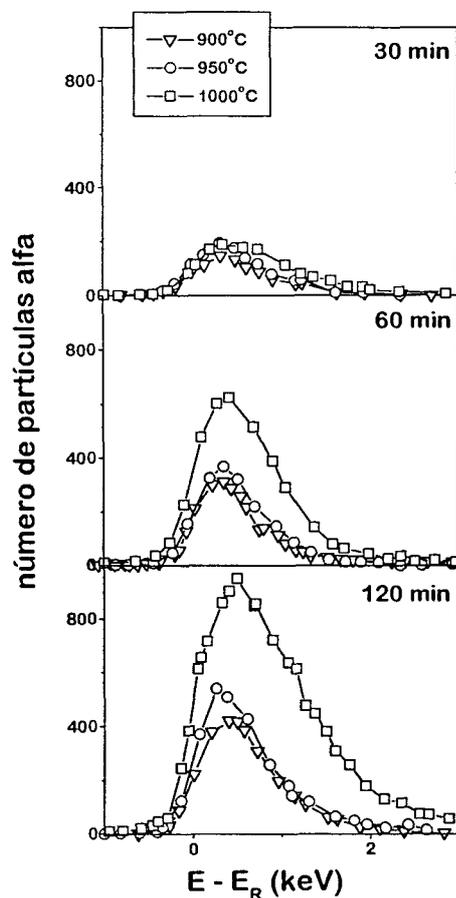


Figura 4-7 – Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em torno da ressonância a 151 keV para as amostras reoxidadas sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, a 900, 950 e 1000 °C, durante 30, 60 e 120 minutos.

Também se pode observar, na Figura 4-7, que, para as reoxidações realizadas durante 30 minutos, as curvas de excitação obtidas são muito semelhantes, para todas as temperaturas de processamento, enquanto que, para as oxidações de 60 e 120 minutos, aparecem diferenças significativas entre elas.

As curvas de excitação da Figura 4-7 foram simuladas, usando-se o programa SPACES, pelo método descrito na Seção 2.5.6. Arbitrou-se, em cada caso, uma seqüência de perfis retangulares de concentração para o ^{18}O . Embora os perfis reais de concentração nas amostras provavelmente variem mais suavemente do que os mostrados na Figura 4-8, esse fato não muda a essência da argumentação aqui apresentada.

O conjunto completo de perfis de concentração do ^{18}O , para as amostras oxidadas nas três temperaturas e durante os três diferentes tempos de tratamento, é mostrado na Figura 4-8.

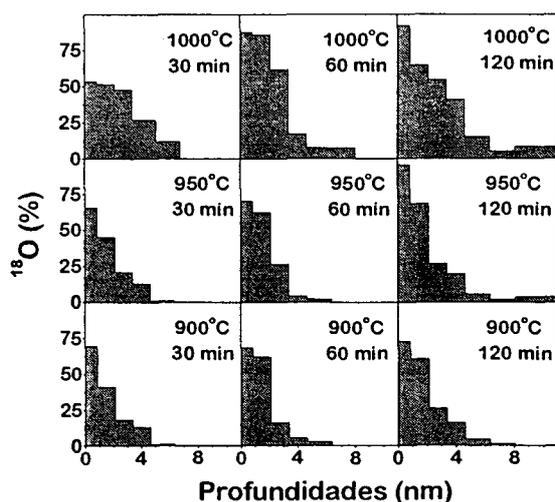


Figura 4-8 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos, a partir das curvas de excitação mostradas na Figura 4-7, por simulação com o programa SPACES, arbitrando-se uma seqüência de perfis retangulares para cada amostra. O percentual de ^{18}O é relativo à quantidade de oxigênio no SiO_2 .

A análise da Figura 4-8 revela que, à medida que a temperatura e/ou o tempo de reoxidação aumentam, o óxido superior torna-se cada vez mais rico em ^{18}O , embora nenhuma das condições estudadas tenha sido capaz de produzir um óxido superior estequiométrico (SiO_2 – que corresponderia a uma concentração igual ao enriquecimento em ^{18}O do gás utilizado, ou seja, 97 %), nem mesmo a temperatura mais elevada ou o tempo de tratamento mais longo. Conseqüentemente, o filme é, na realidade, um oxinitreto de silício, SiO_xN_y , mesmo na região mais próxima à superfície. Esse resultado está de acordo com alguns trabalhos já publicados [69,70], que apontaram para a formação de um oxinitreto de silício na região mais superficial do filme, em lugar de uma camada de óxido puro. Entretanto, em ambos os casos, a técnica de análise de superfície empregada (XPS), que é muito poderosa para análises a pequenas profundidades, foi associada a desbaste iônico (*sputtering*), o que dificultou a localização mais precisa da profundidade de origem dos sinais detectados, pois a incidência de íons pesados provoca uma mistura entre os componentes das sucessivas camadas do filme, especialmente na sua região superficial, prejudicando a resolução em profundidade da análise.

Verifica-se ainda, na Figura 4-8, que, com o aumento do tempo e da temperatura de reoxidação, o ^{18}O penetra cada vez mais profundamente no filme de oxinitreto. Nos perfis de concentração correspondentes a 120 minutos de tratamento a 950 °C e a 1000 °C, pode-se observar ainda que o ^{18}O penetrou através da camada intermediária, incorporando-se também no óxido inferior, um efeito não observado para as outras condições de reoxidação. Assim, sob as condições de reoxidação mais drásticas, a região rica em nitrogênio do filme não mais impede eficientemente a difusão de oxigênio, e a oxidação passa a ocorrer também na interface SiO_2/Si .

Fenômeno semelhante já havia sido observado para reoxidações em vapor d'água nas mesmas faixas de temperatura e para espessuras da camada de nitreto inferiores a 5 nm [72]. Este comportamento foi explicado considerando que a camada de nitreto neste intervalo de espessura pode ter uma morfologia completamente diferente de um Si_3N_4 maciço, principalmente por causa das elevadas tensões internas, devidas aos diferentes coeficientes de expansão térmica do Si, do SiO_2 e do Si_3N_4 . Encontram-se ainda, na literatura, alguns outros relatos de situações em que a camada de nitreto de silício perde suas propriedades de resistência à oxidação e de barreira antidifusão, para espessuras da ordem de, ou inferiores a, 5 nm [76,79,113,114], embora estas constatações nem sempre venham acompanhadas de discussões a respeito do(s) possível(is) mecanismo(s) pelo(s) qual(is) isso possa ocorrer. Esta discussão será retomada na próxima seção.

4.7 A influência da segunda etapa de oxidação sobre o perfil de concentração de ^{15}N

Uma visão mais completa do que ocorre, em termos de transporte atômico, durante a segunda etapa de oxidação no processo de obtenção de estruturas ONO, pode ser obtida quando se analisam também os efeitos dessa oxidação em $^{18}\text{O}_2$ sobre o nitrogênio existente nas amostras.

Para que os perfis de concentração do nitrogênio em função da profundidade pudessem ser obtidos com uma resolução compatível com a espessura dos filmes e com as informações que se pretende obter, trabalhou-se com nitreto de silício marcado isotopicamente com o isótopo raro ^{15}N ($\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$), depositado por RPECVD,

como descrito anteriormente. As curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, em torno da ressonância a 429 keV, para as amostras correspondentes a todas as condições de trabalho, são mostradas na Figura 4-9.

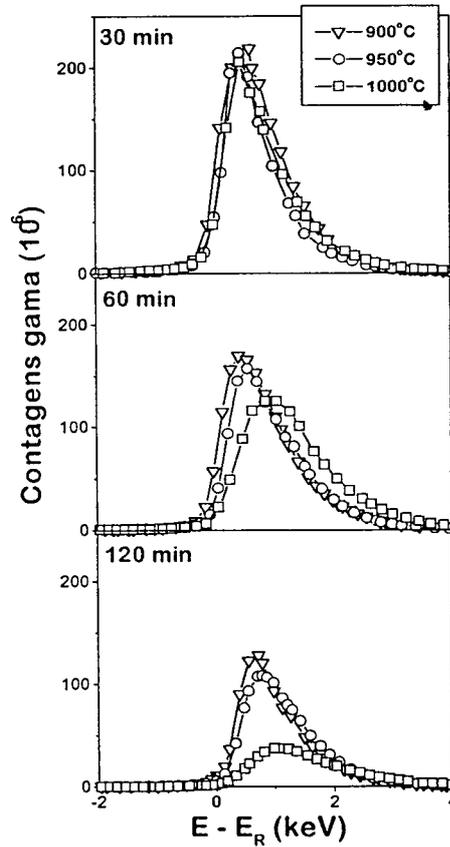
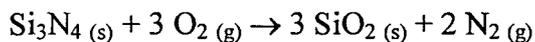


Figura 4-9 – Curvas de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, em torno da ressonância a 429 keV, para as amostras reoxidadas sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco, durante 30, 60 e 120 minutos, a 900, 950 e 1000 °C.

Como as áreas sob as curvas de excitação são proporcionais ao conteúdo de ^{15}N nas amostras, pode-se imediatamente verificar, a partir da Figura 4-9, que nitrogênio é perdido pelas amostras durante a reoxidação, em concordância com os resultados mostrados na Figura 4-4 e na Figura 4-5. O efeito menos significativo é

observado para reoxidações a 900 °C, um efeito moderado ocorre para reoxidações a 950 °C e o efeito mais notável corresponde à condição de tratamento mais drástica, a 1000 °C.

As curvas de excitação da Figura 4-9 também foram simuladas por meio do programa SPACES, pelo método descrito na Seção 2.5.7. A partir dessas curvas de excitação, inicialmente serão considerados e os perfis de concentração de ^{15}N correspondentes às três curvas de excitação obtidas para as amostras reoxidadas durante 60 minutos, nas três temperaturas de trabalho. Esses perfis de concentração em função da profundidade são mostrados na Figura 4-10. Comparando-se com o perfil de concentração do ^{15}N para a estrutura de partida, mostrado na Figura 4-2, verifica-se que a segunda etapa de oxidação promoveu uma acentuada redistribuição do nitrogênio, em todas as temperaturas. O ^{15}N migrou rumo ao óxido inferior, nele penetrando, e, ao mesmo tempo, houve uma acentuada diminuição de sua concentração na região superficial do filme. Além disso, os perfis de concentração obtidos confirmam a observação anterior, de que ocorre perda de nitrogênio e de que essa perda aumenta com o aumento da temperatura de processamento, para um mesmo tempo de oxidação. A perda de nitrogênio pode ser atribuída [114] à ocorrência da seguinte reação química durante a oxidação seca do nitreto de silício:



Como essa reação ocorre com diminuição do número de mols gasosos, um aumento da temperatura favorece a sua ocorrência no sentido da formação do $\text{N}_2 (g)$, que é facilmente liberado da superfície do filme por dessorção.

Outra observação importante a respeito da Figura 4-10 é que, em nenhuma das três temperaturas empregadas no tratamento de 60 minutos, formou-se uma

camada de óxido superior ou de nitreto com a composição estequiométrica, ou seja, nenhuma dessas camadas pode ser considerada um óxido ou um nitreto de silício puro. Essa observação complementa aquela feita anteriormente em relação aos perfis de ^{18}O , que também revelaram que não houve formação de óxido superior estequiométrico.

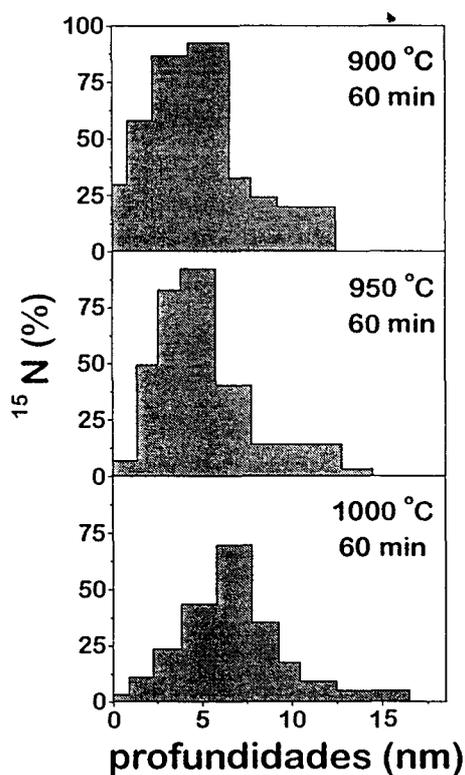


Figura 4-10 – Perfis de concentração do ^{15}N em função da profundidade, obtidos a partir das curvas de excitação mostradas na Figura 4-9 por simulação com o programa SPACES, arbitrando-se uma seqüência de perfis retangulares, para a amostra reoxidada durante 60 minutos, a 900, 950 e 1000 °C, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco. O percentual de ^{15}N é relativo à quantidade de nitrogênio no Si_3N_4 .

Os perfis de concentração de ^{15}N correspondentes aos três tempos de reoxidação a 1000 °C – condição em que os efeitos da segunda etapa de oxidação tornam-se mais significativos – são mostrados na Figura 4-11. Uma vez mais fica

evidente que não há formação de óxido ou de camada de nitreto estequiométrico. O filme, como já foi dito, é, na verdade, um oxinitreto de silício, de composição variável ao longo de sua profundidade.

À medida que a amostra perde nitrogênio por dessorção, o nitrogênio remanescente adquire um perfil mais alargado. Com o aumento dos tempos de reoxidação, o nitrogênio penetra cada vez mais profundamente no óxido inferior, até alcançar a interface SiO_2/Si , um efeito que pode degradar as suas propriedades elétricas [73,74].

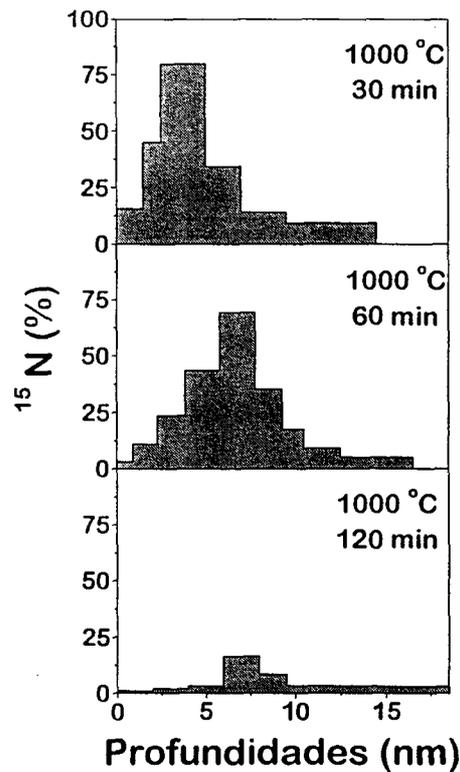


Figura 4-11 – Perfis de concentração do ^{15}N em função da profundidade, obtidos a partir das curvas de excitação mostradas na Figura 4-9 por simulação com o programa SPACES, arbitrando-se uma seqüência de perfis retangulares, para a amostra reoxidada a 1000 °C, durante 30, 60 e 120 minutos, sob 5 kPa de $^{18}\text{O}_2$ seco. O percentual de ^{15}N é relativo à quantidade de nitrogênio no Si_3N_4 .

Alguns estudos anteriores já apontaram para a possibilidade de que as interfaces da estrutura ONO tornem-se menos abruptas ao se realizar a segunda etapa de oxidação [72,115,116]. Entretanto, nesses e noutros estudos, já citados no Capítulo 1, as técnicas de análise não tinham uma resolução em profundidade adequada à análise de filmes tão finos. E ainda, os resultados obtidos com essas técnicas, embora às vezes apontassem na direção da ocorrência de redistribuição das espécies ou da formação de um filme sem camadas bem definidas, eram geralmente interpretados como consequência de defeitos estruturais ou da própria resolução (inadequada) da técnica.

Os resultados apresentados na Figura 4-10 e na Figura 4-11 mostram, portanto, de forma inédita, que, em condições drásticas de reoxidação, a camada intermediária de oxinitreto – rica em nitrogênio – é perdida, o que é um efeito indesejado, já que a redução da densidade de corrente e o aumento da tensão de ruptura observados para dispositivos formados a partir das estruturas ONO, em comparação com aqueles formados a partir de filmes de SiO_2 puros, são características atribuídas justamente à presença da camada de nitreto [77,117]. Se a composição do oxinitreto se torna muito pobre em nitrogênio, a região intermediária da estrutura não apresentará justamente aquelas propriedades que a distinguem de um dielétrico de SiO_2 puro e que são responsáveis pelas suas aplicações tecnológicas específicas.

4.8 Conclusões

Os resultados dos estudos realizados a respeito da última etapa de oxidação do processo de produção de estruturas ONO, relatados no presente trabalho, deram origem a três artigos científicos, já publicados em periódicos internacionais [118,119,120].

O tratamento de reoxidação, realizado com o objetivo de construir estruturas ONO em substratos de Si, realmente produz uma estrutura com três camadas, porém nenhuma delas consiste em óxido (SiO_2) ou nitreto (Si_3N_4) estequiométricos. A determinação de perfis de concentração empregando-se reações nucleares com ressonâncias estreitas na curva de seção de choque, com resolução em profundidade de 0,7 nm junto à superfície, revelou que as estruturas resultantes não são “empilhadas”, mas, sim, filmes ultrafinos de oxinitreto de silício, de composição variável (SiO_xN_y), apresentando concentrações moderadas de nitrogênio nas regiões próximas à superfície e à interface com o silício, e concentrações mais elevadas no volume do filme. Longos tratamentos de reoxidação a altas temperaturas produzem uma acentuada perda de nitrogênio, a qual leva a estrutura a perder as suas desejadas características, principalmente a camada intermediária rica em nitrogênio. Estas condições de oxidação induzem transporte atômico através das interfaces inicialmente abruptas e migração de nitrogênio em direção à interface entre o filme e o substrato, o que pode degradar as qualidades elétricas do dispositivo ao qual a estrutura venha a ser incorporada. Conseqüentemente, estas drásticas condições de reoxidação não devem ser utilizadas quando se pretende obter um dispositivo que apresente baixa densidade de corrente e elevada tensão de ruptura, como aqueles necessários, por exemplo, para operação em células-DRAM de alta confiabilidade.

5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho aplicou-se o método de substituição isotópica aliada às técnicas de análise por reação nuclear e de determinação de perfis de concentração por meio de reações nucleares ressonantes para analisar filmes ultrafinos de oxinitretos de silício sobre silício. Tanto nos estudos realizados com implantação de nitrogênio a energias muito baixas quanto nos estudos das chamadas estruturas óxido/nitreto/óxido em silício, ficou evidenciada a utilidade deste método para a caracterização dos filmes ultrafinos obtidos. De fato, na região superficial, obtêm-se perfis de concentração com uma resolução em profundidade da ordem de 0,7 nm. Essa elevada resolução, aliada à substituição dos isótopos de oxigênio, nitrogênio e silício naturalmente mais abundantes por seus respectivos isótopos raros, permitiu estudar os fenômenos de transporte atômico envolvidos no crescimento térmico dos filmes, contribuindo assim para a compreensão dos mecanismos pelos quais esses filmes se formam, em cada situação.

Nos estudos de implantação iônica de nitrogênio a energias muito baixas, verificou-se que a implantação de quantidades controladas de nitrogênio (de 1/30 até 1 monocamada) a energias da ordem de 20 eV permite controlar a espessura do filme de oxinitreto de silício formado por oxidação térmica dessas amostras. A distribuição do nitrogênio em função da profundidade, nos filmes assim obtidos, tem as características desejáveis para aplicação em dispositivos MOSFET de ultra-alta escala de integração, ou seja, concentração de nitrogênio muito baixa no volume do

filme e um pouco mais elevada (da ordem de no máximo 5 at%) junto à superfície e junto à interface com o silício cristalino. Além disso, a traçagem isotópica do oxigênio, empregando-se o isótopo ^{18}O , permitiu verificar que a presença do nitrogênio causou uma mudança no mecanismo de crescimento térmico do filme, em relação ao mecanismo de crescimento térmico de filmes de dióxido de silício puro sobre silício. Observou-se incorporação de oxigênio não apenas nas regiões próximas à superfície e à interface, como ocorre na ausência de nitrogênio, mas também no volume do filme. Já a traçagem isotópica do silício, empregando-se o isótopo ^{29}Si , revelou que, embora ocorra mudança no mecanismo de crescimento em relação ao oxigênio, o mecanismo em relação ao silício não é afetado pela presença do nitrogênio, pois verificou-se que, da mesma forma que no crescimento de filmes de dióxido de silício puro, o silício não é uma espécie móvel.

Nos estudos realizados com as chamadas estruturas óxido/nitreto/óxido (ONO) em silício, a aplicação do método de traçagem isotópica revelou que a última etapa de oxidação, realizada com o objetivo de formar a camada de óxido superior, na verdade induz um significativo transporte atômico através das interfaces anteriormente abruptas da estrutura original. Deste modo, a estrutura resultante não é uma superposição de camadas empilhadas e pode ser melhor descrita como um filme ultrafino de oxinitreto de silício, de composição variável, que apresenta concentrações moderadas de nitrogênio na região da superfície e na região da interface, e concentrações mais elevadas de nitrogênio na região intermediária. Quanto às condições da última etapa de oxidação, verificou-se que oxidações longas (120 minutos) em temperaturas elevadas (1000 °C) não são adequadas para a produção de filmes que constituam dispositivos confiáveis, pois nessas condições

ocorre acentuada perda de nitrogênio e migração do nitrogênio remanescente rumo à interface com o silício. Esses eventos podem degradar as propriedades elétricas do dispositivo ao qual a estrutura venha a ser incorporada.

Quanto à continuidade deste trabalho, abriram-se várias perspectivas:

- Estudos de traçagem isotópica já estão sendo realizados para investigar o mecanismo de oxidação térmica de carbeto de silício, material que tem sido investigado pela indústria de microeletrônica como um candidato a substituto do silício puro em dispositivos submetidos a condições adversas de potência e temperatura.
- Os estudos com implantação de íons a energias muito baixas prosseguem, agora com a preparação de amostras sendo realizada em Porto Alegre. Já está em operação uma câmara de deposição de íons, que pode ser acoplada ao acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, com a qual já estão sendo realizadas deposições de $^{15}\text{N}^+$ e de $^{29}\text{Si}^+$. A deposição de algumas monocamadas de ^{29}Si sobre lâminas de silício natural permitirá estudar seu comportamento durante os estágios mais iniciais da oxidação.
- Estudos análogos aos realizados com tratamentos térmicos convencionais serão realizados no reator de tratamento térmico rápido, cuja construção, no Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS foi recentemente concluída. Nesse tipo de reator, as amostras são aquecidas por lâmpadas halógenas, de modo muito rápido e muito intenso. Serão realizados tratamentos térmicos mais curtos (dezenas de segundos), de modo a se obter

informações sobre o transporte atômico durante os estágios iniciais de oxidação das amostras de silício contendo nitrogênio implantado a energias muito baixas.

- Os filmes obtidos no presente trabalho serão caracterizados por meio de medidas elétricas, junto ao Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, fazendo-se um estudo comparativo entre esses filmes e aqueles de dióxido de silício puro, do ponto de vista do desempenho dos dispositivos aos quais venham a ser incorporados.
- A caracterização dos filmes de oxinitreto de silício será ainda complementada por análise por espectrometria de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS), que permitirá investigar a estrutura química desses filmes, complementando as informações obtidas a partir dos perfis de concentração das espécies constituintes das estruturas investigadas, de modo a contribuir para a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos neles induzidos pelos tratamentos térmicos a que são submetidos.

Todos estes estudos complementam-se, contribuindo para a obtenção de um panorama mais completo dos mecanismos envolvidos na produção de dispositivos de microeletrônica contendo filmes dielétricos ultrafinos. A compreensão desses mecanismos é fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos de microeletrônica, com maior capacidade de processamento e maior velocidade, em ultra-alta escala de integração.

Anexo A – Utilização do programa SPACES, versão para WINDOWS

A.1 Utilização do programa SPACES/AUTC

Antes de simular curvas de excitação com o programa SPACES, é preciso calcular as autoconvoluções f^{*n} da transformada de *stragglng*. Essa função é desempenhada pelo programa AUTC, que calcula e armazena até 500 autoconvoluções.

O AUTC é correntemente utilizado a partir de uma interface gráfica em ambiente Windows®. A janela de trabalho divide-se em quatro partes principais (Figura A-1):

- *Incident Particle*: contém informações sobre a partícula incidente;
- *Target*: agrupa características da amostra;
- *Options*: dá acesso a opções de cálculo;
- *Calculation*: apresenta alguns resultados.

A parte relativa à partícula incidente reúne os campos *Energy* (Energia), *Mass* (Massa) e *At. Number* (Número atômico), que são digitados diretamente.

Com relação à amostra, devem ser fornecidos o poder de freamento dE/dx e a constante de *stragglng* S , além da função primária de perda de energia da partícula incidente. Poder de freamento e constante de *stragglng* podem ser digitados pelo usuário ou acessados pelo botão *Defaults* (Padrões). Nesse caso, abre-se uma caixa

de diálogo que permite expressar a composição atômica da amostra (elementos químicos constituintes e proporção relativa entre eles). O programa dispõe de parâmetros tabelados para materiais elementares e pode calculá-los para materiais compostos, aplicando a regra de Bragg (isto é, por combinação linear). A função de perda de energia $1/u^2$, $U_{min} < u < U_{max}$ é pré-selecionada; seu uso é bastante amplo, mas se pode substituí-la em caso de necessidade.

Dentre as opções de cálculo, tem-se:

- *StepSize*: é o passo em energia com que o AUTC calcula as autoconvoluções; pode ser fornecido pelo usuário ou calculado pelo programa (o que ocorre quando selecionada a opção *Auto* – vide Figura A-1). Nesse caso, *StepSize* é definido como $700 U_r$ (veja descrição a seguir).
- *Nc Max*, que cabe exclusivamente ao usuário e ajusta o número de autoconvoluções a serem calculadas, devendo ficar limitado a 500.

Por fim, podem-se selecionar:

- *Output Autos*, que determina se as autoconvoluções serão ou não armazenadas em disco, nesse caso sob o nome em *Result Name* (com extensão .out);
- *Grouping*, que determina o uso de um algoritmo de agrupamento de autoconvoluções, com o qual se ganha tempo na execução do programa (praticamente sem perda de exatidão nos resultados);
- *Log File*, que determina se será ou não armazenado um arquivo de texto sob o nome em *Result Name* (com extensão .dat) com informações sobre o cálculo (principais parâmetros e resultados);

- *Do Autos*, que faz com que as autocovoluções sejam ou não calculadas de fato. Quando *Do Autos* não é selecionado, o programa somente calcula e apresenta os itens da seção *Calculation*: U_{min} , U_{max} , U_r e M , que são, respectivamente, as energias mínima e máxima transferidas pela partícula incidente em colisões com elétrons no alvo, a razão entre elas e o número de interações da partícula incidente por unidade de comprimento no alvo;
- $N_{ch}(fI)$ é o número de canais em que está definida a função de interação primária, isto é, a função que é autoconvoluída;
- N_c *Done* indica, durante a execução do programa, o número de autoconvoluções já realizadas.

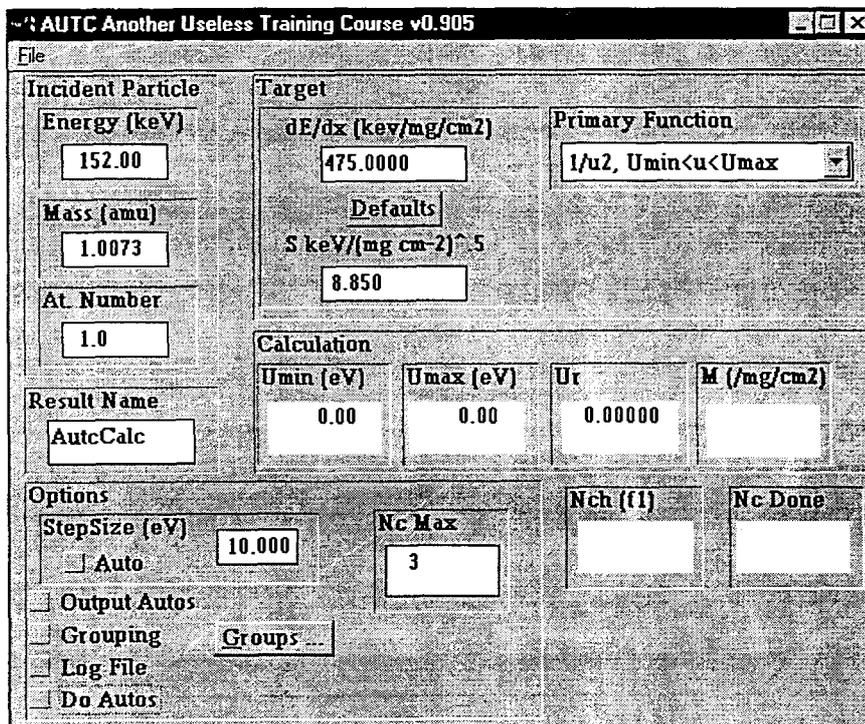


Figura A-1 – Janela de trabalho do programa SPACES/AUTC

Como procedimento padrão, fornecem-se os dados em *Incident Particle*, de acordo com a reação nuclear de interesse, utiliza-se a opção *Defaults* para a definição de parâmetros do alvo, mantém-se a função primária de perda de energia pré-selecionada, $1/u^2$, indica-se um título conveniente em *Result Name*, verificam-se todas as opções e realiza-se o cálculo com *Nc Max* igual a 100. O cálculo é iniciado selecionando-se *Calculate* no menu *File* da barra de ferramentas, que além desta opção apresenta os típicos *New*, *Open*, *Save*, *Save As* e *Exit*.

A.2 Utilização do programa SPACES/RSIM

Uma vez calculadas as autoconvoluções de uma função primária de perda de energia com o programa AUTC, é possível simular curvas de excitação com o programa RSIM. Ele permite fazer a comparação entre as curvas experimentais e as curvas simuladas, com o que se podem assinalar perfis para isótopos passíveis de análise com reações nucleares apresentando ressonância estreita na curva de seção de choque.

Assim como o AUTC, o programa RSIM é correntemente utilizado em sua versão para ambiente gráfico Windows[®]. O programa apresenta cinco janelas de trabalho, assim divididas:

- *RSIM* define o tipo de cálculo a ser realizado e o arquivo contendo as autoconvoluções pertinentes;
- *Calc Graphics* apresenta simultaneamente, para efeito de comparação, as curvas de excitação experimental e simulada;
- *Sample Structure* recebe, em forma de tabelas, perfis arbitrados pelo

usuário, os quais têm suas correspondentes curvas de excitação simuladas pelo RSIM;

- *Sample Graphics* apresenta graficamente cada perfil definido em *Sample Structure*;
- *Options* reúne opções para a exportação de arquivos de dados.

RSIM é a janela central (Figura A-2). Nela, especifica-se o cálculo a realizar, entre as opções:

- *Stragglng* (dispersão em energia do feixe após passar por uma camada de espessura finita no alvo);
- *Lewis* (componente da curva experimental, de origem estatística, resultante da interação do feixe com a superfície do alvo);
- *Finite Layer* (curva devida a perfil de concentração retangular);
- *Exponential* (curva para perfil de concentração exponencial);
- *Erfc* (curva para perfil de concentração tipo função erro complementar);
- *Half-Gaussian* (curva para perfil de concentração tipo semi-gaussiano);
- *Single Auto* (ainda não operacional);
- *Sample Structure* (descrita em detalhe a seguir); e
- *Reload Old* (recarrega resultado prévio).

A seleção do botão *Autos* abre uma caixa de diálogo em que se especifica um arquivo contendo autoconvoluções previamente geradas com o programa RSIM. Depois da especificação, o endereço do arquivo e alguns dados referentes às autoconvoluções são apresentados.

Completam a janela uma seção *Calculation Parameters* (que apresenta parâmetros da simulação gerada com o RSIM), uma janela informativa contendo

texto gerado pelo programa e uma seção que permite convoluir com o resultado do cálculo (segundo opções acima) curvas do tipo Gaussiano e/ou Lorentziano com largura à meia altura definida pelo usuário.

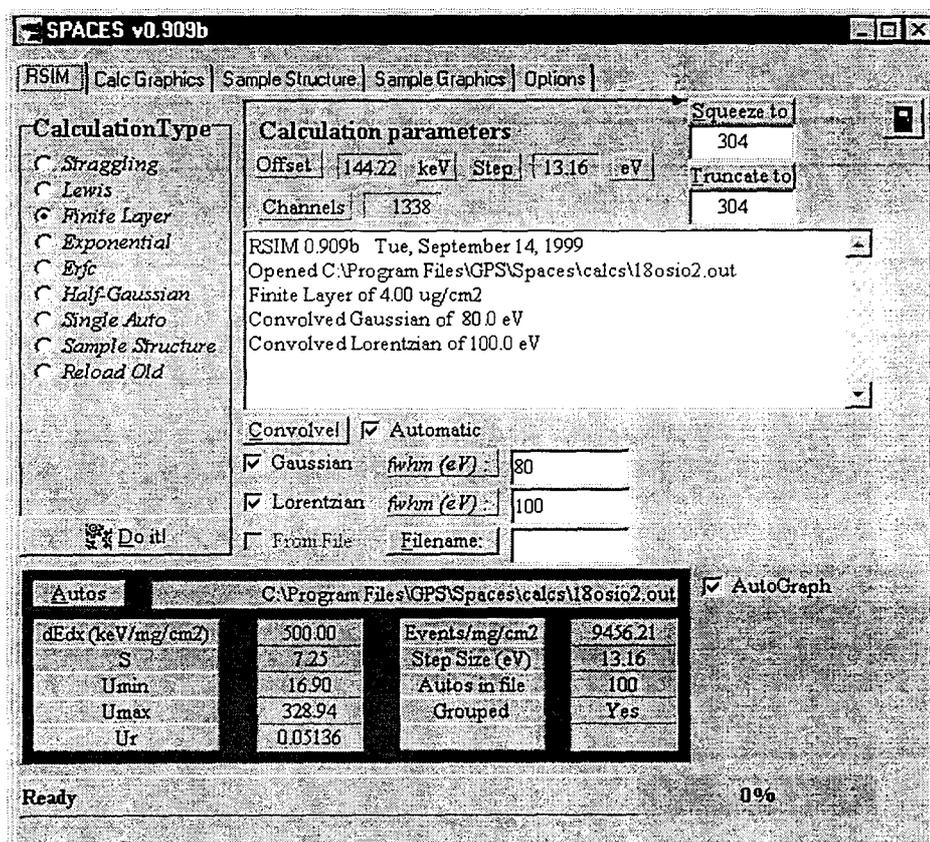


Figura A-2 – Janela de trabalho do programa SPACES/RSIM

São úteis na janela RSIM as opções *Automatic*, que torna automáticas as autoconvoluções com a Gaussiana e a Lorentziana, e *AutoGraph*, que apresenta o resultado de qualquer cálculo diretamente em forma gráfica na janela *Calc Graphics* (Figura A-3).

À exceção da opção *Sample Structure*, todos os cálculos com o RSIM são executados a partir do botão *Do it!*.

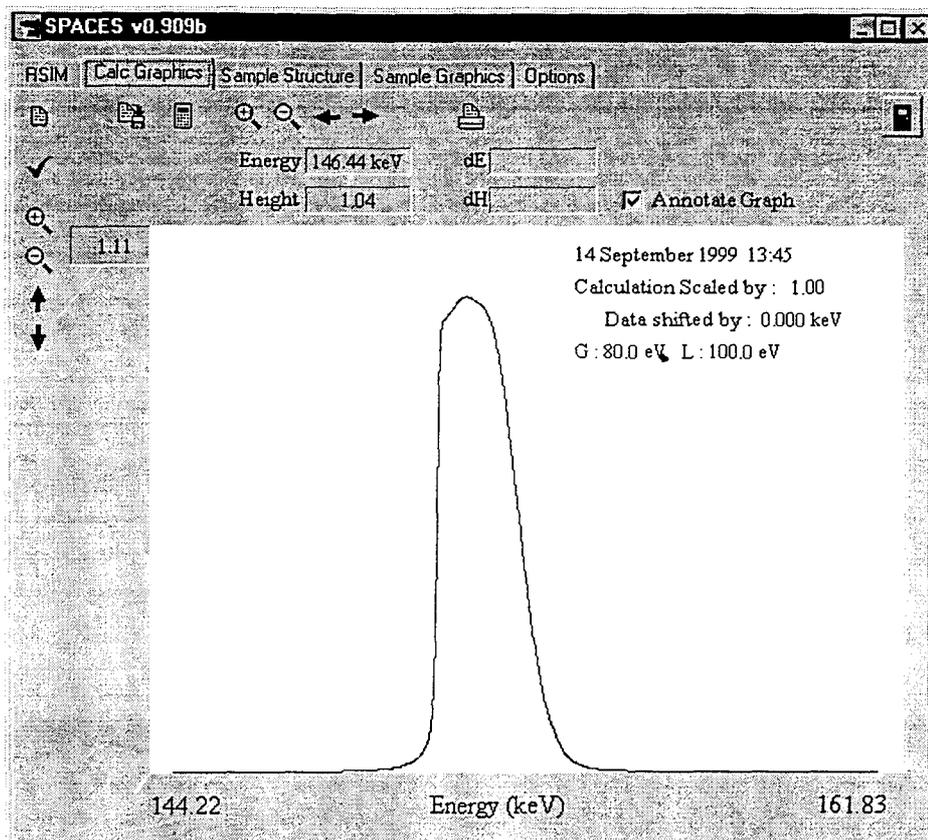


Figura A-3 – Janela *Calc Graphics*

Quando da seleção da opção *Sample Structure* na janela *RSIM*, a janela correspondente é imediatamente ativada (ver Figura A-4). Da janela original, permanecem válidas as opções de convolução com Gaussiana e/ou Lorentziana e *AutoGraph*.

Em *Sample Structure*, o usuário arbitra um perfil com até 10 componentes retangulares. Como maior alteração da versão 0.909b para as anteriores, o SPACES permite que se utilizem, além de espessuras (*Thickness*) e concentrações (*Relative Amount*), densidades e autoconvoluções distintas para cada camada. Esse recurso é especialmente importante quando se trabalha com filmes de oxinitretos de silício, nos

quais o perfil de nitrogênio varia consideravelmente. Nesse caso, podem-se supor densidades distintas para camadas com diferentes concentrações do elemento. Além disso, podem-se utilizar autoconvoluções previamente geradas pelo programa AUTC com valores pertinentes de poder de freamento dE/dx e constante de stragglng S .

O perfil arbitrado na estrutura de tabela da janela *Sample Structure* pode ser visualizado graficamente, selecionando-se a janela *Sample Graphics*. A simulação da curva de excitação correspondente a um perfil arbitrado qualquer é acionada pelo botão *Do it!* na própria janela *Sample Structure*.

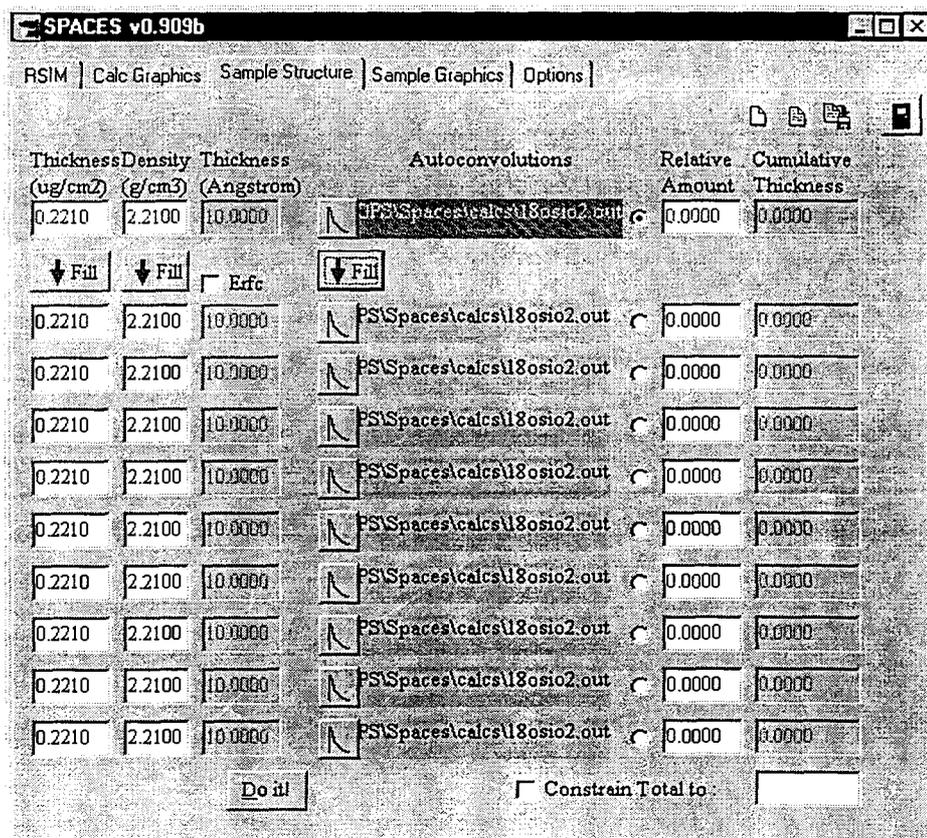


Figura A-4 – Janela *Sample Structure*

Para se fazer a comparação entre os dados experimentais e os resultados de simulações com o SPACES, a curva de excitação obtida em laboratório é lida de um arquivo tipo texto (ASCII), de duas colunas, em formato *energia da partícula incidente versus número de eventos detectados* e apresentada na tela em formato de pontos. Os comandos de leitura e salvamento de arquivos são dados diretamente na janela. Um duplo clique com o *mouse* sobre a janela gráfica abre uma caixa de diálogo que permite alteração de escalas. A curva simulada pode ser multiplicada por um fator arbitrário (que encontra justificativa no fato de não se considerar, na simulação, eficiência ou ângulo sólido de detecção, ou ainda dose de íons por ponto na curva de excitação) e deslocada de uma linha de base. A curva experimental pode ser deslocada na escala de energia da partícula incidente.

Caso a curva simulada não represente um bom ajuste para os dados experimentais, alteram-se alguns dos parâmetros utilizados na simulação, realiza-se uma nova simulação e compara-se o resultado dessa nova simulação com os dados experimentais, novamente. Repete-se esse procedimento, até que o ajuste obtido seja considerado satisfatório. O perfil de concentração utilizado nessa simulação que produziu o ajuste satisfatório passa a ser considerado como o perfil de concentração do isótopo de interesse na amostra estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SZE, S. M. *Semiconductor devices: physics and technology*. New York: John Wiley, 1985. 523 p.
- [2] MAYER, J. W., LAU, S. S. *Electronic materials science: for integrated circuits in Si and GaAs*. New York: Macmillan, 1990. 476 p.
- [3] FELDMAN, L. C., GUSEV, E. P., GARFUNKEL, E. Ultrathin dielectrics in silicon microelectronics. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 1-24.
- [4] KOBAYASHI, H., YAMASHITA, Y., KUBOTA, T., NAKATO, Y., NISHIOKA, Y. Interface states for MOS devices with an ultrathin oxide layer. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.) *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface* – 3. Pennington: Electrochemical Society, 1996. p. 497-508.
- [5] BAGLEE, D. A. Oxides for VLSI. In: EINSBRUCH, N. G. (Ed.) *VLSI handbook*. Orlando: Academic Press, 1985. 902 p.
- [6] MANCHANDA, L., WEBER, G. R., KIM, Y. O., FELDMAN, L. C., MORYIA, N., WEIR, B. E., KISTLER, R. C., GREEN, M. L., BRASEN, D. A new method to fabricate thin oxynitride/oxide gate dielectric for deep submicron devices. *Microelectron. Eng.*, Amsterdam, v. 22, n. 1/4, p. 69-72, Aug. 1993.
- [7] HATTANGADY, S. V., FOUNTAIN, G. G., ALLEY, R. G., RUDDER, R. A., MARKUNAS, R. J. Low-temperature (300 °C) stacked oxide-nitride-

- oxide gate dielectrics with remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Woodbury, v. 9, n. 3, p. 1094-1098, May/June 1991.
- [8] DINIZ, J. A., TATSCH, P. J., PUDENZI, M. A. A. Oxynitride films formed by low energy NO^+ implantation into silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 15, p. 2214-2215, Oct. 1996.
- [9] TERRY, F. L., AUCOIN, R. J., NAIMAN, M. L. Radiation effects in nitrated oxides. *IEEE Electr. Device Lett.*, New York, v. EDL-4, n. 6, p. 191-193, June 1983.
- [10] HAN, L. K., WRISTERS, D., YAN, J., BHAT, M., KWONG, D. L. Highly suppressed boron penetration in NO-nitrated SiO_2 for p^+ -polysilicon gated MOS device applications. *IEEE Electr. Device Lett.*, New York, v. 16, n. 7, p. 319-321, July 1995.
- [11] GUSEV, E. P., LU, H.-C., GARFUNKEL, E. L., GUSTAFSSON, T., GREEN, M. L. Growth and characterization of ultrathin nitrated oxide films. *IBM J. Res. Develop.*, Armonk, v. 43, n. 3, p. 265-285, May 1999.
- [12] AOYAMA, T., OHKUBO, S., TASHIRO, H., TADA, Y., SUZUKI, K., HORIUCHI, K. Boron diffusion in nitrated-oxide gate dielectrics leading to high suppression of boron penetration in p-MOSFETs. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Tokyo, v. 37, n. 3B, p. 1244-1250, Mar. 1998.
- [13] ELLIS, K. A., BUHRMAN, R. A. Boron diffusion in silicon oxides and oxynitrides. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 145, n. 6, p. 2068-2074, June 1998.
- [14] GREEN, M. L., BRASEN, D., FELDMAN, L.C., GARFUNKEL, E., GUSEV,

- E. P., GUSTAFSSON, T., LENNARD, W. N., LU, H. C., SORSCH, T.
 Thermal routes to ultrathin oxynitrides. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.)
Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices.
 Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 181-190.
- [15] SCHUEGRAF, K. F., HU, C. Reliability on thin SiO₂. *Semicond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 9, n. 5, p. 989-1004, May 1994.
- [16] HWANG, H., TING, W., KWONG, D.-L., LEE, J. Improved reliability characteristics of submicrometer nMOSFET's with oxynitride gate dielectric prepared by rapid thermal oxidation in N₂O. *IEEE Electr. Device Lett.*, New York, v. 12, n. 9, p. 495-497, Sept. 1991.
- [17] WRISTERS, D., HAN, L. K., CHEN, T., WANG, H. H., KWONG, D. L., ALLEN, M., FULFORD, J. Degradation of oxynitride gate dielectric reliability due to boron diffusion. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 5, p. 2094-2096, Apr. 1996.
- [18] KOBAYASHI, R., TRESSLER, R. E. Thermal nitridation of SiO₂ thin films on Si at 1150 °C. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 135, n. 1, p. 144-150, Jan. 1988.
- [19] FUKUDA, H., ENDOH, T., NOMURA, S. Characterization of the SiO₂/Si interface structure and the dielectric properties of N₂O-oxynitrided ultrathin films. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.) *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface* – 3. Pennington: Electrochemical Society, 1996. p. 15-27.
- [20] TANG, H. T., LENNARD, W. N., ZHANG, C. S., GRIFFITHS, K., LI, B., FELDMAN, L. C., GREEN, M. L. Initial growth studies of silicon

- oxynitrides in a N_2O environment. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 80, n. 3, p. 1816-1822, Aug. 1996.
- [21] TING, W., HWANG, H., LEE, J., KWONG, D. L. Composition and growth kinetics of ultrathin SiO_2 films formed by oxidizing Si substrates in N_2O . *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 57, n. 26, p. 2808-2810, Dec. 1990.
- [22] WEIDNER, G., KRÜGER, D. Nitrogen incorporation in SiO_2 by rapid thermal processing of silicon and SiO_2 in N_2O . *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 62, n. 3, p. 294-296, Jan. 1993.
- [23] TRIMAILLE, I., GANEM, J.-J., GOSSET, L. G., RIGO, S., BAUMVOL, I. J. R., STEDILE, F. C., ROCHET, F., DUFOUR, G., JOLLY, F. Isotopic labeling studies of oxynitridation in nitric oxide (NO) of Si and SiO_2 . In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 165-179.
- [24] KUMAR, K., CHOU, A. I., LIN, C., CHOUDHURY, P., LEE, J. C., LOWELL, J. K. Optimization of sub 3 nm gate dielectrics grown by rapid thermal oxidation in a nitric oxide ambient. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 70, n. 3, p. 384-386, Jan. 1997.
- [25] ELLIS, K. A., BUHRMAN, R. A. Furnace gas-phase chemistry of silicon oxynitridation in N_2O . *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 12, p. 1696-1698, Mar. 1996.
- [26] TOBIN, P. J., OKADA, Y., AJURIA, S. A., LAKHOTIA, V., FEIL, W. A., HEDGE, R. I. Furnace formation of silicon oxynitride thin dielectrics in nitrous oxide (N_2O): the role of nitric oxide (NO). *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 75, n. 3, p. 1811-1817, Feb. 1994.

- [27] HARRISON, H. B., LI, H. -F., DIMITRIJEV, S., TANNER, P. Nitrogen in ultra thin dielectrics. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 191-215.
- [28] SUTHERLAND, D. G. J., AKATSU, H., COPEL, M., HIMPSEL, F. J., CALLCOTT, T. A., CARLISLE, J. A., EDERER, D. L., JIA, J. J., JIMENEZ, I., PERERA, R., SHUH, D. K., TERMINELLO, L. J., TONG, W. M. Stoichiometry reversal in the growth of thin oxynitride films on Si(100) surfaces. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 78, n. 11, p. 6761-6769, Dec. 1995.
- [29] LU, H. C., GUSEV, E. P., GUSTAFSSON, T., GARFUNKEL, E., GREEN, M. L., BRASEN, D., FELDMAN L. C. High resolution ion scattering study of silicon oxynitridation. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 18, p. 2713-2715, Oct. 1996.
- [30] LU, H. C., GUSEV, E. P., GUSTAFSSON, T., BRASEN, D., GREEN, M. L., GARFUNKEL, E., H. Compositional and mechanistic aspects of ultrathin oxynitride film growth on Si(100). *Microelectron. Eng.*, Amsterdam, v. 36, p. 29-32, June 1997.
- [31] POVEDA, P., GLACHANT, A. Electron beam-assisted formation of silicon oxynitride layers (3.5 nm) on silicon at moderate temperatures using NO gas: growth kinetics and mechanisms. *J. Non-Cryst. Solids*, Amsterdam, v. 245, p. 1-8, Apr. 1999.
- [32] BAUMVOL, I. J. R., STEDILE, F. C., GANEM, J.-J., TRIMAILLE, I., RIGO S. Thermal nitridation of SiO₂ films in ammonia: isotopic tracing of

- nitrogen and oxygen in the initial stages. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 143, n. 9, p. 2938-2945, Sept. 1996.
- [33] BAUMVOL, I. J. R., STEDILE, F. C., GANEM, J.-J., TRIMAILLE, I., RIGO S. Thermal nitridation of SiO₂ films in ammonia: isotopic tracing of nitrogen and oxygen in further stages and reoxidation. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 143, n. 9, p. 2946-2952, Sept. 1996.
- [34] WONG, H., YANG, B. L., CHENG, Y. C. Chemistry of silicon oxide annealed in ammonia. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 49-54, Sept. 1993.
- [35] ITO, T., NAKAMURA, T., ISHIKAWA, H. Advantages of thermal nitride and nitroxide gate films in VLSI process. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. ED-29, n. 4, p. 498-502, Apr. 1982.
- [36] HABRAKEN, F. H. P. M., KUIPER, A. E. T. Oxidation of silicon (oxy)nitride and nitridation of silicon dioxide: manifestations of the same chemical reaction system? *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 193/194, n. 1/2, p. 665-674, Dec. 1990.
- [37] HABRAKEN, F. H. P. M., KUIPER, A. E. T. Silicon nitride and oxynitride films. *Mater. Sci. Eng. Rep. R*, Amsterdam, v. 12, n. 3, p. 123-175, July 1994.
- [38] TEMPLE-BOYER, P., HAJJI, B., ALAY, J.L., MORANTE, J.R., MARTINEZ, A. Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from SiH₄/N₂O/NH₃ gaseous mixture. *Sensor. Actuat. A-Phys.*, Lausanne, v. 74, n. 1/3, p. 52-55, Apr. 1999.
- [39] LUCOVSKY, G. Spatially-selective incorporation of bonded-nitrogen into

- ultra-thin gate dielectrics by low-temperature plasma-assisted processing.
- In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 147-164.
- [40] PARKER, C. G., LUCOVSKY, G., HAUSER, J. R. Ultrathin oxide-nitride gate dielectric MOSFET's. *IEEE Electr. Dev. Lett.*, New York, v. 19, n. 4, p. 106-108, Apr. 1998.
- [41] WU, Y., LUCOVSKY, G. Ultrathin nitride/oxide (N/O) gate dielectrics for p⁺-polysilicon gated PMOSFET's prepared by a combined remote plasma enhanced CVD/thermal oxidation process. *IEEE Electr. Dev. Lett.*, New York, v. 19, n. 10, p. 367-369, Oct. 1998.
- [42] WORKHOFF, K., DRIESSEN, A., LAMBECK, P. V., HILDERINK, L. T. H., LINDERS, P. W. C., POPMA, T. J. A. Plasma enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride optimized for application in integrated optics. *Sensor. Actuat. A-Phys.*, v. 74, n. 1/3, p. 9-12, Apr. 1999.
- [43] JOSQUIN, W. J. M. J. The application of nitrogen ion implantation in silicon technology. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Amsterdam, v. 209/210, p. 581-587, May 1983. pt. 2.
- [44] SOLEIMANI, H. R., DOYLE, B. S., PHILIPPOSIAN, A. Formation of ultrathin nitrated SiO₂ oxides by direct nitrogen implantation into silicon. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 142, n. 8, p. L132-L134, Aug. 1995.
- [45] LIN C., CHOU, A. I., CHOUDHURY, P., LEE, J. C., KUMAR, K., DOYLE, B., SOLEIMANI, H. R. Reliability of gate oxide grown on nitrogen-implanted Si substrates. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 24, p. 3701-3703, Dec. 1996.

- [46] MOLLE, P., JAUSSAUD, C., BRUEL, M. Nitrogen implantation for local oxidation (NILO) of silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 55, n. 1/4, p. 860-865, Apr. 1991.
- [47] HADDAD, S., LIANG, M.-S. Improvement of thin-gate oxide integrity using through-silicon-gate nitrogen ion implantation. *IEEE Electr. Dev. Lett.*, New York, v. EDL-8, n. 2, p. 58-60, Feb. 1987.
- [48] REN, Z.-M., YING, Z.-F., XIONG, X.-X., HE, M.-Q., LI, F.-M., DU, Y.-C., CHENG, L.-Y. Study of the growth of thin nitride films under low-energy nitrogen-ion bombardment. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 58, n. 4, p. 395-399, Apr. 1994.
- [49] HEMMENT, P. L. F., PEART, R. F., YAO, M. F., STEPHENS, K. G., CHATER, R. J., KILNER, J. A., MEEKISON, D., BOOKER, G. R., ARROWSMITH, R. P. High quality silicon on insulator structures formed by the thermal redistribution of implanted nitrogen. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 46, n. 10, p. 952-954, May 1985.
- [50] ATANASSOVA, E. D., POPOVA, L. I., KOLEV, D. I. IR study of plasma-nitrided thermal SiO₂ and pure silicon. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 224, p. 7-13, Feb. 1993.
- [51] KRAFT, R., SCHNEIDER, T. P., DOSTALIK, W. W., HATTANGADY, S. Surface nitridation of silicon dioxide with a high density nitrogen plasma. *J. Vac. Sci. Technol. B*, Woodbury, v. 15, n. 4, p. 967-970, July/Aug. 1997.
- [52] BUIU, O., KENNEDY, G. P., GARTNER, M., TAYLOR, S. Structural analysis of silicon dioxide and silicon oxynitride films produced using an oxygen plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, New York, v. 26,

- n. 6, p. 1700-1712, Dec. 1998.
- [53] GREEN, M. L., SORSCH, T., FELDMAN, L. C., LENNARD, W. N., GUSEV, E. P., GARFUNKEL, E., LU, H. C., GUSTAFSSON, T. Ultrathin SiO_xN_y by rapid thermal heating of silicon in N_2 at $T = 760\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 71, n. 20, p. 2978-2980, Nov. 1997.
- [54] CARR, E. C., BUHRMAN, R. A. Role of interfacial nitrogen in improving thin silicon oxides grown in N_2O . *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 63, n. 1, p. 54-56, July 1993.
- [55] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surf. Sci. Rep.*, Amsterdam, v. 36, n. 1/8, p. 1-166, Dec. 1999.
- [56] CHOPPIN, G. R., RYDBERG, J. *Nuclear chemistry: theory and applications*. Oxford: Pergamon, 1985. 667 p.
- [57] RIGO, S. Silica films on silicon: techniques and mechanisms of growth, the theories of silicon oxidation. In: BARBOTTIN, G., VAPAILLE, A. (Eds.) *Instabilities in silicon devices: silicon passivation and related instabilities*. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 5-100.
- [58] TRIMAILLE, I., RIGO, S. Use of ^{18}O isotopic labelling to study thermal dry oxidation of silicon as a function of temperature and pressure. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 65-80, Oct. 1989.
- [59] TRIMAILLE, I., RAIDER, S. I., GANEM, J.-J., RIGO, S., PENEBRE, N. A. Use of ^{18}O labelling to study growth mechanisms in dry oxidation of silicon. In: HELMS, C. R., DEAL, B. E. (Eds.) *The physics and chemistry of SiO_2 and the Si- SiO_2 interface – 2*. New York: Plenum Press, 1993. p.

7-13.

- [60] DEAL, B. E., GROVE, A. S. General relationship of the thermal oxidation of silicon. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 36, n. 12, p. 3770-3778, Dec. 1965.
- [61] GANEM, J.-J., BAUMVOL, I. J. R. The study of thermal nitridation and reoxidation mechanisms using isotopic tracing methods. In: BARBOTTIN, G., VAPAILLE, A. (Eds.) *Instabilities in silicon devices: new insulators, devices and radiation effects*. Amsterdam: Elsevier, 1999. p. 495-520.
- [62] BAUMVOL, I. J. R., STEDILE, F. C., GANEM, J.-J., RIGO, S., TRIMAILLE, I. Mechanisms of thermal nitradation of silicon. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 142, n. 4, p. 1205-1214, Apr. 1995.
- [63] BAUMVOL, I. J. R., BORUCKI, L., CHAUMONT, J., GANEM, J.-J., KAYTASOV, O., PIEL, N., RIGO, S., SCHULTE, W. H., STEDILE, F. C., TRIMAILLE, I. Isotopic tracing of Si during thermal growth of Si₃N₄ ultrathin films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 118, n. 1/4, p. 499-504, Sept. 1996.
- [64] GOSSET, L. G., GANEM, J.-J., TRIMAILLE, I., RIGO, S., ROCHET, F., DUFOUR, G., JOLLY, F., STEDILE, F. C., BAUMVOL, I. J. R. High resolution depth profiling in silicon oxynitride films using narrow nuclear reaction resonances. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 138, p. 521-527, Mar. 1998.
- [65] GARFUNKEL, E., GUSEV, E. P., LU, H. C., GUSTAFSSON, T., GREEN, M. L. Medium energy ion scattering studies of silicon oxidation and oxynitridation. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 39-

- [66] BAUMVOL, I. J. R., STEDILE, F. C., GANEM, J.-J., TRIMAILLE, I., RIGO, S. Nitrogen transport during rapid thermal growth of silicon oxynitride films in N₂O. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 16, p. 2385-2387, Oct. 1996.
- [67] STEDILE, F. C. Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 1993. 240 p. Tese.
- [68] SERRARI, A., CHARTIER, J. L., Le BIHAN, R., RIGO, S., DUPUY, J. C. Study of atomic transport mechanism of oxygen during thermal nitridation of silicon dioxide. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 51, n. 3/4, p. 133-138, Sept. 1991.
- [69] TING, W., LIN, S. N., KWONG, D. L. Thin stacked oxide/nitride/oxide dielectrics formation by *in situ* multiple reactive rapid thermal processing. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 55, n. 22, p. 2313-2315, Nov. 1989.
- [70] CHANG, W. T., SHIH, D. K., KWONG, D. L., ZHOU, Y., LEE, S. Rapid thermal oxidation of thin nitride/oxide stacked layer. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 54, n. 5, p. 430-432, Jan. 1989.
- [71] GRITSENKO, V. A. Towards an atomic scale understanding of defects and traps in oxide/nitride/oxide and oxynitride systems. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 335-342.
- [72] HÖNLEIN, W., REISINGER, H. ONO technology. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 178-191, Oct. 1989.

- [73] MA, Y., YASUDA, T., LUCOVSKY, G. Formation of device-quality metal-insulator-semiconductor structures with oxide-nitride-oxide dielectrics by low-temperature plasma-assisted processing, combined with high-temperature rapid thermal annealing. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Woodbury, v. 11, n. 4, p. 952-958, July/Aug. 1993.
- [74] MA, Y., YASUDA, T., LUCOVSKY, G. Fixed and trapped charges at oxide-nitride-oxide heterostructure interfaces formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, Woodbury, v. 11, n. 4, p. 1533-1540, July/Aug. 1993
- [75] LEE, S. K., CHEN, J. H., KU, Y. H., KWONG, D. L., NGUYEN, B. Y., TENG, K. W. Charge trapping and detrapping phenomena in thin oxide-nitride-oxide stacked films. *Solid-State Electronics*, Oxford, v. 31, n. 10, p. 1501-1503, Oct. 1988.
- [76] REISINGER, H., SPITZER, A. Electrical breakdown induced by silicon nitride roughness in thin oxide-nitride-oxide films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 79, n. 6, p. 3028-3034, Mar. 1996.
- [77] VOLLERTSEN, R.-P., THANH, L. D., SICHART, K. v., KÜSTERS, K. H., HIRSCHLER, J., KAMOLZ, M. Reliability of 10 nm stacked insulator on polycrystalline silicon in planar and trench capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 137, n. 12, p. 3942-3947, Dec. 1990.
- [78] ZHANG, Y., OEHRLEIN, G. S., KROESEN, G. M. W., WITTMER, M., STEIN, K. High-resolution depth profiling of ultrathin silicon oxide/nitride/oxide layers. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 140, n. 5, p. 1439-1441, May 1993.

- [79] LIU, H.-W., SU, H.-P., CHENG, H.-C. High-performance superthin oxide/nitride/oxide stacked dielectrics formed by low-pressure oxidation of ultrathin nitride. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Tokyo, v. 34, n. 4A, p. 1713-1715, Apr. 1995.
- [80] GANEM, J.-J., RIGO, S., TRIMAILLE, I., LU, G.-N. NRA characterization of pretreatment operations of silicon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 64, n. 1/4, p. 784-788, Feb. 1992.
- [81] GANEM, J.-J., RIGO, S., TRIMAILLE, I., LU, G.-N., MOLLE, P. Deuteron beam analysis of rapid thermal nitridation of silicon and thin SiO₂ films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 64, n. 1/4, p. 778-783, Feb. 1992.
- [82] TESMER, J. R., NASTASI, M. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. 704 p.
- [83] AMSEL, G., SAMUEL, D. Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions. *Anal. Chem.*, Washington, v. 39, n. 14, p. 1689-1698, Dec. 1967.
- [84] BOSSEBOEUF, A., BOUCHIER, D., RIGO, S. Mechanisms of reactive ion-beam sputtering of silicon nitride in presence of ¹⁵N- or D-labeled ammonia. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 133, n. 4, p. 810-815, Apr. 1986.
- [85] ROSA, E. B. O. *Estágios iniciais de crescimento térmico de filmes de óxido de silício sobre silício*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 2000. 75 p. Diss. mest. Física.
- [86] MAUREL, B., AMSEL, G., NADAI, J. P. Depth profiling with narrow

- resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 1-13, June 1982.
- [87] AMSEL, G., NADAI, J. P., D'ARTEMARE, E., DAVID, D., GIRARD, E., MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481-498, Apr. 1971.▶
- [88] AMSEL, G., LANFORD, W. A. Nuclear reaction techniques in materials analysis. *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.*, Palo Alto, v. 34, p. 435-460, 1984.
- [89] VICKRIDGE, I. *Théorie stochastique de la perte d'énergie des ions rapides et sa mise en oeuvre pour le profilage à haute résolution en profondeur par résonances nucléaires étroites: applications à des expériences de traçage par isotopes stables en Sciences de Matériaux*. Paris: Groupe de Physique des Solides – Université Paris 7, 1990. 199 p. Thèse.
- [90] VICKRIDGE, I., AMSEL, G. SPACES: a PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow resonance depth profiling. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 45, n. 1/4, p. 6-11, Jan. 1990.
- [91] AMSEL, G., MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Amsterdam, v. 218, n. 1/3, p. 183-196. Dec. 1983.
- [92] HEALY, M. J. F. Minimising carbon contamination during ion beam analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 130-136, June 1997.
- [93] BÉJINA, F., AMSEL, G., VICKRIDGE, I. Introduction au profilage par

réactions nucléaires & notice d'utilisation de SPACES. Paris: Groupe de Physique des Solides – Université Paris 7, 1995. 100 p.

- [94] LORENZ-WIRZBA, H., SCHMALBROCK, P., TRAUTVETTER, H. P., WIESCHER, M., ROLFS, C., RODNEY, W. S. The $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies. *Nucl. Phys. A*, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 346-362, Jan. 1979.
- [95] BATTISTIG, G., AMSEL, G., d'ARTEMARE, E., VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: application to isotopic tracing. I. Resonance width measurement. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 61, n. 4, p. 369-376, Oct. 1991.
- [96] BATTISTIG, G., AMSEL, G., d'ARTEMARE, E., L'HOIR, A. Multiple scattering induced resolution limits in grazing incidence resonance depth profiling. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 85, n. 1/4, p. 572-578, Mar. 1994.
- [97] BATTISTIG, G., AMSEL, G., d'ARTEMARE, E., VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: application to isotopic tracing. II. High resolution depth profiling of ^{18}O . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 66, n. 1/2, p. 1-10, Mar. 1992.
- [98] MAUREL, B., AMSEL, G. A new measurement of the 429 keV $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ resonance. Applications of the very narrow width found to ^{15}N and ^1H depth location. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Amsterdam, v. 218, n. 1/3, p. 159-164, Dec. 1983.

- [99] HELLMAN, O. C., VANCAUWENBERGHE, O., HERBOTS, N., OLSON, J.,
CULBERTSON, R. J., CROFT, W. J. Structure and properties of silicon
nitride and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ nitride prepared by direct low energy ion beam
nitridation. *Mater. Sci. Eng. B*, Amsterdam, v. 12, n. 1/2, p. 53-59, Jan.
1992.
- [100] LIFSHITZ, Y., ROUX, C. D., BOYD, K., ECKSTEIN, W., RABALAIS, J. W.
Analysis of carbon film growth from low energy ion beams using dynamic
trajectory simulations and Auger electron spectroscopy. *Nucl. Instrum.
Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 83, n. 3, p. 351-356, Nov. 1993.
- [101] HELLMAN, O. C., HERBOTS, N., VANCAUWENBERGHE, O. Kinetics of
ion beam nitridation (IBN) of Si and of MBE-grown Ge and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$
alloys: the role of ion energy, ion dose and substrate temperature. *Nucl.
Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 67, n. 1/4, p. 301-307, Apr.
1992.
- [102] KAGA, T., HAGIWARA, T. Short- and long-term reliability of nitrided oxide
MISFET'S. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 35, n.
7, p. 929-934, July 1988.
- [103] LU, Z. H., HUSSEY, R. J., GRAHAM, M. J., CAO, R., TAY, S. P. Rapid
thermal N_2O oxynitride on Si(100). *J. Vac. Sci. Technol. B*, Woodbury, v.
14, n. 4, p. 2882-2887, July/Aug. 1996.
- [104] TSAMIS, C., TSOUKALAS, D. Point defect generation during Si oxidation
and oxynitridation. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental
aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer,
1998. p. 359-373.

- [105] GANEM, J.-J., RIGO, S., TRIMAILLE, I., BAUMVOL, I. J. R., STEDILE, F. C. Dry oxidation mechanisms of thin dielectric films formed under N₂O using isotopic tracing methods. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 17, p. 2366-2368, Apr. 1996.
- [106] LU, H. C., GUSEV, E. P., GUSTAFSSON, T., GARFUNKEL, E. Effect of near-interfacial nitrogen on the oxidation behavior of ultrathin silicon oxynitrides. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 81, n. 10, p. 6992-6995, May 1997.
- [107] BAUMVOL, I. J. R., KRUG, C., STEDILE, F. C., GORRIS, F., SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si (111) in O₂. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 3, p. 1492-1495, July 1999.
- [108] SALGADO, T. D. M., BAUMVOL, I. J. R., RADTKE, C., KRUG, C., STEDILE, F. C. Effects of the surface deposition of nitrogen on the oxidation of silicon. In: GARFUNKEL, E. et al. (Eds.) *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p.227-240.
- [109] BAUMVOL, I. J. R., SALGADO, T. D. M., STEDILE, F. C., RADTKE, C., KRUG, C. Effects of the surface deposition of nitrogen on the thermal oxidation of silicon in O₂. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 83, n. 10, p. 5579-5581, May 1998.
- [110] SALGADO, T. D. M., STEDILE, F. C., KRUG, C., BAUMVOL, I. J. R., RADTKE, C. Very low energy nitrogen implantation for ultrathin silicon oxynitride film formation. *Nucl. Instrum. Meth. B*, Amsterdam, v. 148, p.

- 252-256, Jan. 1999.
- [111] BAUMVOL, I. J. R., SALGADO, T. D. M., STEDILE, F. C., RADTKE, C., KRUG, C. Isotopic substitution of N, O, and Si in the thermal oxidation of nitrogen-deposited silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 74, n. 13, p. 1872-1874, Mar. 1999.
- [112] COPEL, M., VAREKAMP, P. R., KISKER, D. W., McFEELY, F. R., LITZ, K. E., BANASZAK HOLL, M. M. Nucleation of chemical vapor deposited silicon nitride on silicon dioxide. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 74, n. 13, p. 1830-1832, Mar. 1999.
- [113] WEINBERG, Z. A., STEIN, K. J., NGUYEN, T. N., SUN, J. Y. Ultrathin oxide-nitride-oxide films. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 57, n. 12, p. 1248-1250, Sept. 1990.
- [114] LIU, H.-W., SU, H.-P., LAI, W.-K., CHENG, H.-C. The oxidation mechanism of low-pressure dry oxidation of nitrides for memory devices. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 144, n. 9, p. 3288-3293, Sept. 1997.
- [115] WAYTENA, G. L., HREN, J., WEISS, J. K., REZ, P., FOUNTAIN, G. G., HATTANGADY, S. V. Compositional determinations of oxide-nitride-oxide stacked dielectric. In: GRABOWSKI, K. S. et al. (Eds.) *Materials modification by energetic atoms and ions*. Pittsburgh: MRS, 1992. p. 197-202. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 268).
- [116] SANTUCCI, S., LOZZI, L., PASSACANTO, M., PHANI, A. R., PALUMBO, E., BRACCHITA, G., TOMMASIS, R. de, TORSI, A., ALFONSETTI, R., MOCCIA, G. Properties of stacked dielectric films composed of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. *J. Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 245, p. 224-

231, Apr. 1999.

- [117] SPITZER, A., BAUNACH, R. The physics of ONO layer dielectrics. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 192-199, Oct. 1989.
- [118] BAUMVOL, I. J. R., SALGADO, T. D. M., RADKE, C., KRUG, C., ANDRADE, J. de. Atomic transport across the interfaces during the formation of ultrathin silicon oxide/nitride/oxide films. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 73, n. 14, p. 1970-1972, Oct. 1998.
- [119] RADTKE, C., SALGADO, T. D. M., KRUG, C., ANDRADE, J. de, BAUMVOL, I. J. R. Sub-nanometric resolution depth profiling of ultrathin ONO structures. In: HUFF, H. R. et al. (Eds.) *Ultrathin SiO₂ and high-K materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: MRS, 1999. p. 537-542. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 567).
- [120] SALGADO, T. D. M., RADTKE, C., KRUG, C., de ANDRADE, J., BAUMVOL, I. J. R. Effects of the final oxidation step on N and O distributions in silicon oxide/nitride/oxide ultrathin films. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 146, n. 10, p. 3788-3793, Oct. 1999.