VERÔNICA CHRISTIANO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELÉTRICA DE FILMES DIELÉTRICOS
DE Al_2O_3 E $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ PARA ESTRUTURAS *HIGH-K* MOS

São Paulo

2012

VERÔNICA CHRISTIANO

Tecnóloga em Materiais Processos e Componentes Eletrônicos, FATECSP, 2008.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELÉTRICA DE FILMES DIELÉTRICOS DE
 Al_2O_3 E $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ PARA ESTRUTURAS *HIGH-K* MOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da USP para obtenção de título de Mestre
em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

Área de concentração:

Microeletrônica

São Paulo

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de maio de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Christiano, Verônica

**Caracterização física e elétrica de filmes dielétricos de Al_2O_3 e $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ para estruturas *high-k* MOS / V. Christiano. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.
147 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Filmes dielétricos 2. Dispositivos dielétricos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

Dedico esta dissertação:

Aos meus pais.

Este trabalho foi apoiado financeiramente por:

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho pela cuidadosa orientação e longas discussões de muito proveito;
- Ao Prof. Dr. Victor Sonnenberg pela motivante discussão e proveitosas sugestões;
- Ao Laboratório de Sistemas Integrados LSI/PEE/EPUSP pelas facilidades oferecidas para execução deste trabalho;
- A Giuliano Gozzi pela fabricação dos capacitores MOS de *high-k* utilizando Al_2O_3 ;
- A Patrick Verdonck e C. Adelman do IMEC da Bélgica pela fabricação das amostras com óxido *high-k* utilizando $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$;
- Aos laboratórios: LAMFI/IFUSP pela realização das medidas RBS; LCT/EMUSP pela realização das medidas EDS, WDS e XRD; e LNLS/CNPEN pelas medidas XRR e GISAXS;
- Ao Prof. Guinther Kellermann, da Universidade Federal de Paraná, pelo auxílio nas análises GISAXS e XRR;
- Aos colegas e amigos do LSI e LME/EPUSP pelas colaborações prestadas em algum momento deste trabalho;

- Aos meus pais, familiares e amigos pela compreensão e apoio no decorrer deste trabalho;

- A todos que direta ou indiretamente tiveram colaboração neste trabalho, mesmo que por ventura não estejam mencionados.

RESUMO

Neste trabalho, foram caracterizados eletricamente capacitores MOS com alumina (Al_2O_3) e aluminato de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) como dielétricos de porta, além disso, estes filmes dielétricos foram caracterizados fisicamente. A alumina foi obtida da oxidação anódica de filmes de alumínio evaporados sobre p-Si (100) através de imersão em ácido nítrico por 4 ou 6 min, para diferentes etapas de limpeza finais do substrato: solução diluída de ácido fluorídrico (DHF) ou solução de peróxido sulfúrico (SPM). Análises de retroespalhamento de Rutherford (RBS), espectroscopia por dispersão em energia (EDS) e espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS) indicam a formação da alumina estequiométrica, sendo que a difração de raios-X (XRD), mostrou o caráter amorfo do dielétrico. Por intermédio de curvas capacitância x tensão (CV) foram obtidas a espessura equivalente ao óxido de silício ($\text{EOT} \approx 2,8\text{nm}$), a densidade de estados de interface ($D_{it} \approx 1,4 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$) e a permissividade elétrica da alumina ($\epsilon_{\text{high-}k} \approx 10,6$). A admitância associada à corrente de fuga em capacitores MOS foi modelada através de emissão por Frenkel-Poole, tunelamento por Fowler-Nordheim e/ou corrente de fuga constante. Os aluminatos de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) foram obtidos sobre p-Si (100), através de deposição atômica por camadas (ALD) para diferentes proporções molares de háfnio (25, 50 ou 75%) e para diferentes tratamentos posteriores (1000°C , 60s em N_2 ou N_2+O_2 ou laser). A espessura e a rugosidade foram obtidas com a ajuda da técnica de reflectometria de raios-X (XRR). A proporção molar de háfnio adotada no processo de obtenção dos filmes foi confirmada através de análises RBS e WDS. Por XRD, foi verificado o caráter amorfo e a separação de fases nos aluminatos e, por espalhamento de raios-X em ângulo-rasante e pequena abertura (GISAXS), foram analisadas as novas fases formadas. Por fim, da análise CV, foram obtidos $\text{EOT} \approx 9,54\text{nm}$, resistência série ($R_s \approx 68,3\Omega$) e a permissividade elétrica para o aluminato de háfnio ($\epsilon_{\text{high-}k} \approx 15,2$). Finalmente, uma modelagem da admitância associada à corrente de fuga em função da frequência foi proposta para as estruturas MOS.

Palavras-chave: alumina, aluminato de háfnio, caracterização física e elétrica, admitância à corrente de fuga.

ABSTRACT

In this work, MOS capacitors were electrically characterized using alumina (Al_2O_3) and hafnium aluminate ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) as gate dielectrics; also, the same dielectrics films were physically characterized. Anodic alumina was obtained from oxidation of evaporated aluminum films immersed in nitric acid for 4 or 6 min for different last step cleanings of the p-Si (100) substrates: diluted hydrofluoric acid (DHF) or sulfur peroxide mixture (SPM). Rutherford Backscattering (RBS), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS) have shown the formation of stoichiometric alumina and the dielectric amorphous structure was revealed by X-Ray Diffraction (XRD). From Capacitance x Voltage curves (CV), it was obtained the equivalent oxide thickness ($\text{EOT} \approx 2.8\text{nm}$), interface trap density ($D_{it} \approx 1.4 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$) and Al_2O_3 dielectric constant ($\epsilon_{high-k} \approx 10.6$). The admittance that represents the leakage process was modeled according to Frenkel-Poole emission, Fowler-Nordheim tunneling and/or constant leakage admittance. Hafnium aluminates ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) were obtained on (100) silicon wafer surfaces by Atomic Layer Deposition (ALD) for different hafnium molar ratios (25, 50 or 75%) and for different treatments (1000°C , 60s in N_2 or N_2+O_2 or laser). Thickness and roughness were extracted from X-Ray Reflectometry (XRR) spectra. The hafnium molar ratios used in ALD process were confirmed by RBS and WDS. XRD analysis was used to establish the amorphous structure and phase separation in the aluminates after thermal treatments and Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering (GISAXS) was used to analyze the new phases formed. From CV analysis, it was extracted $\text{EOT} \approx 9.54\text{nm}$, series resistance ($R_s \approx 68.3\Omega$) and dielectric constant from hafnium aluminate ($\epsilon_{high-k} \approx 15.2$). Finally, the admittance that represents the leakage was modeled in function of the frequency for the MOS structures.

Key-words: alumina, hafnium aluminate, physical and electrical characterization, leakage admittance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama esquemático de um feixe de He^{++} que incide numa dada amostra e sofre espalhamento num dado ângulo θ e em direção ao detector (SANTOS, 1996).....	22
Figura 2.2 – Representação esquemática de um espectrômetro por dispersão de energia (WITTKE, 2007).....	26
Figura 2.3 – Representação esquemática de um espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), (WITTKE, 2007).....	27
Figura 2.4 – Geometria da reflexão dos raios-X.....	29
Figura 2.5 – Desenho esquemático da geometria do experimento GISAXS.....	33
Figura 3.1 – Exemplo de curvas IV típicas de capacitores MOS para as situações de: (a) ruptura precoce, (b) ruptura em campo médio e (c) ruptura “intrínseca” (SANTOS, 1996).....	39
Figura 3.2 – Ilustração esquemática do diagrama de bandas de uma estrutura Al/SiO ₂ /Si-p mostrando o mecanismo de tunelamento por Fowler-Nordheim, onde os elétrons transpõem a barreira potencial ϕ_o do óxido de porta.....	40
Figura 3.3 – Ilustração esquemática do diagrama de bandas de uma estrutura Al/Al ₂ O ₃ /Si-p mostrando o mecanismo de emissão por Frenkel-Poole, onde os elétrons transpõem a barreira potencial ϕ_o do óxido de porta.....	42
Figura 3.4 – (a) Representação elétrica da estrutura MOS com admitância de corrente de fuga; (b) Representação da medição da capacitância e condutância paralelas.....	44
Figura 4.1 – Representação esquemática do processo de evaporação e disposição das lâminas no porta-amostras.....	47
Figura 4.2 – Esquema de organização dos dispositivos separados por região nas amostras processadas.....	48
Figura 4.3 – Espectros XRD obtidos para as amostras C1, C2, C3 e C4.....	51
Figura 4.4 – Espectro EDS para (a) lâmina C1 – sinterizada em 650°C em ambiente de Ar ultrapuro e (b) lâmina C2 – sinterizada em 650°C e ambiente de N ₂ ultrapuro.....	51

Figura 4.5 –	Espectros RBS para as amostras: (a) C1 e (b) C2.....	52
Figura 4.6 –	Curvas CV típicas: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4, sem correção do efeito de resistência série.....	54
Figura 4.7 –	(a) Representação elétrica da estrutura real do capacitor MOS; (b) Representação da capacitância comercial e condutância como medidas em um capacitômetro.....	56
Figura 4.8 –	Curvas IV típicas das amostras C1, C2, C3 e C4 com o correspondente ajuste da curva teórica expressa pela equação 4.1.2. os parâmetros de ajuste para G_L e G_C estão apresentados na tabela 4.3.....	57
Figura 4.9 –	Espectros RBS para uma amostra de referência com filme fino de óxido de silício (22,5nm) para diversas energias: (a) 3,034; (b) 3,04; (c) 3,046 e (d) 3,052 MeV.....	61
Figura 4.10 –	Espectros de ressonância de oxigênio e ajuste obtido de acordo com a equação 2.1.2: (a) Referência de SiO_2 ; (b) C1 e (c) C3.....	63
Figura 4.11 –	Espectros RBS convencional nos aluminatos de háfnio: (a) D08, (b) D10, (c) D11, (d) D12 e (e) D13.....	68
Figura 4.12 –	Ressonância de oxigênio obtidas na amostra referência: (a) 3,034, (b) 3,040 e (c) 3,046MeV.....	70
Figura 4.13 –	Espectros de ressonância de oxigênio e ajuste obtido de acordo com a equação 2.1.2: (a) Referência O_2 , (b) D08, (c) D10, (d) D11, (e) D12 e (f) D13.....	71
Figura 4.14 –	Difratogramas dos aluminatos de háfnio: D08, D10, D11, D12 e D13, respectivamente.....	75
Figura 4.15 –	Têm se respectivamente as curva de refletividade e ajuste linear nas lâminas de silício com aluminato de háfnio, D08: a-b, D10: c-d, D11: e-f, D12: g-h e D13: i-j.....	78
Figura 4.16 –	Rugosidade nos aluminatos de háfnio: (a)D08, (b)D10, (c)D11, (d)D12 e (e)D13.....	81
Figura 4.17 –	Estrutura das amostras com especificação das rugosidades σ_1 e σ_2	82
Figure 4.18 –	Perfil característico de intensidade retroespalhada em duas dimensões obtido na análise GISAXS, amostra D08.....	83
Figure 4.19 –	Perfis <i>in-plane</i> característicos as curvas $I \times q_y$ analisadas – amostra D08.....	84

Figura 4.20 – Curvas CV típicas, medidas para diversas frequências: a) 1MHz; b) 1kHz; c) 100Hz e d) 20Hz.....	86
Figura 4.21 – Curvas CV típicas, medidas com presença e ausência de luz, para diversas frequências: a) 1kHz; b) 100Hz e c) 20Hz; e d) gráfico CV com a junção de todas as curvas mensuradas com presença de luz.....	87
Figura 4.22 – Curvas CV típicas com correção do efeito de resistência série (R_s) para diversas frequências: a) 1MHz; b) 1kHz; c) 100Hz e d) 20Hz.....	88
Figura 4.23 – Curvas GV típicas obtidas nas frequências de 20 e 100 Hz.....	89
Figura A.1 – Representação esquemática do detector Si(Li), (WITTKE, 2007).....	111
Figura A.2 – Representação esquemática dos principais componentes empregados na transformação de passo-tensão em pulso-tempo (GOLDSTEIN, 2003).....	113
Figura A.3 – Arranjos geométricos conforme (a) Johann e (b) Johansson, (CHANDLER, 1977).....	114
Figura A.4 – Contador proporcional de raios-X, (WEIL, 2005).....	116
Figura A.5 – Esquema de difração de raios-X por um cristal, conforme lei de Bragg.....	118
Figura A.6 – Desenho esquemático de um difratômetro de raios-X (CULLITY, 1978).....	119
Figura B.1 – Diagrama de bandas dos componentes da estrutura MOS na condição de idealidade (MARTINO, 2003).....	121
Figura B.2 – Os quatro tipos de cargas presentes no óxido.....	122
Figura B.3 – Esquema de queda de tensão sobre capacitor MOS.....	124
Figura B.4 – Exemplo de curva CV em alta e baixa frequência (MARTINO, 2003).....	125
Figura B.5 – Diagrama de bandas da estrutura MOS na região de acumulação (ALBERTIN, 2007).....	126
Figura B.6 – Diagrama de bandas da estrutura MOS na região de depleção (ALBERTIN, 2007).....	127
Figura B.7 – Capacitância total na região de depleção.....	128
Figura B.8 – Diagrama de bandas da estrutura MOS na região de inversão (ALBERTIN, 2007).....	128
Figura B.9 – Representação gráfica da capacitância total na região de inversão ($C_{si} = C_i + C_d$).....	129
Figura B.10 – Circuito utilizado no cálculo da resistência série.....	130

Figura D.1 –	Curvas CV mensuradas, sem correção de resistência série (R_s) e normalizadas pela capacitância máxima ($C_{máx}$), correspondentes aos capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta localizados na região A das lâminas produzidas.....	135
Figura E.1 –	Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a lâmina C1: (a)3,034, (b)3,04, (c)3,046 e (d)3,052MeV.....	136
Figura E.2 –	Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a lâmina C3: (a)3,034, (b)3,04, (c)3,046 e (d)3,052MeV.....	137
Figura E.3 –	Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D08 (50% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.....	137
Figura E.4 –	Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D10 (50% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.....	138
Figura E.5 –	Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D11 (50% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.....	139
Figura E.6 –	Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D12 (25% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.....	139
Figura E.7 –	Evolução da energia de ressonância de oxigênio para a amostra D13 (75% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.....	140
Figura F.1 –	Representação esquemática do método iterativo utilizado para a obtenção da estequiometria nos filmes de alumina.....	141
Figura F.2 –	Representação da obtenção de concentrações planares nos filme de aluminato de háfnio e da porcentagem molar de háfnio.....	141
Figura G.1 –	Perfis <i>in-plane</i> característicos I x q_y obtidos para as amostras D10, D11, D12 e D13.....	142
Figura H.1 –	Curvas CV obtidas para o dispositivo 2: a) 1MHz e b) 1kHz; GV: c) 1MHz e d) 1kHz; CV com correção dos efeitos de R_s : e) 1MHz e f) 1kHz.....	143
Figura H.2 –	Curvas CV obtidas para o dispositivo 3: a) 1MHz e b) 1kHz; GV: c) 1MHz e d) 1kHz; CV com correção dos efeitos de R_s : e) 1MHz e f) 1kHz.....	144
Figura H.3 –	Curvas CV obtidas para o dispositivo 4: a) 1MHz e b) 1kHz; GV: c) 1MHz e d) 1kHz; CV com correção dos efeitos de R_s : e) 1MHz e f) 1kHz.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 –	Diferenças na etapa de processo de obtenção de capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta.....	48
Tabela 4.2 –	Concentração planar, espessura física, capacitância corrigida na região de acumulação, densidade de estados de interface, espessura equivalente ao óxido de silício e permissividade elétrica dos filmes finos de alumina.....	53
Tabela 4.3 –	Valores de resistência série, G_L , parâmetros de tunelamento e densidade de corrente para as amostras C1, C2, C3 e C4. D, B, ϕ , β , e n foram definidos no capítulo 3 e repetidos a seguir nas equações 4.1.3 a 4.1.7.....	58
Tabela 4.4 –	Parâmetros de ajuste sobre o pico de oxigênio ressonante, aluminas.....	62
Tabela 4.5 –	Área do pico ressonante das aluminas.....	63
Tabela 4.6 –	Porcentagens em peso providas das análises EDS e WDS para as lâminas C1 e C3.....	64
Tabela 4.7 –	Concentrações planares de oxigênio e alumínio e, fórmula estequiométrica de filmes de alumina anodicamente obtidos.....	65
Tabela 4.8 –	Parâmetros associados à obtenção da estrutura dos capacitores.....	65
Tabela 4.9 –	Filmes depositados por ALD, diferentes porcentagens molares de háfnio para mesmo tratamento térmico, ou diversos tratamentos térmicos para mesma concentração molar de háfnio.....	67
Tabela 4.10 –	Área do pico de háfnio e correspondente densidade planar.....	69
Tabela 4.11 –	Parâmetros de ajuste sobre o pico de oxigênio ressonante, aluminatos de háfnio.....	71
Tabela 4.12 –	Área do pico ressonante, aluminatos de háfnio.....	72
Tabela 4.13 –	Fator de freamento do oxigênio para a estequiometria inicial e concentração planar de oxigênio equivalente.....	72
Tabela 4.14 –	Proporção elementar em g/g obtida por WDS para os aluminatos de háfnio.....	73
Tabela 4.15 –	Concentração planar de alumínio.....	73
Tabela 4.16 –	Parâmetros empregados na obtenção da estequiometria dos aluminatos de háfnio.....	74
Tabela 4.17 –	Parâmetros do ajuste linear, ângulo crítico em função do ajuste linear e a espessura.....	79

Tabela 4.18 – Intensidade máxima, intensidade crítica e ângulo crítico em função da intensidade máxima média.....	80
Tabela 4.19 – Densidade eletrônica e densidade de massa.....	80
Tabela 4.20 – Rugosidade e qualidade no ajuste da refletividade.....	82
Tabela 4.21 – Raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão relativa de raio $\sigma_R/\langle R \rangle$, considerando nanopartículas esféricas em um sistema de duas fases.....	85
Tabela 4.22 – Parâmetros extraídos da correção do efeito de resistência série nas curvas CV obtidas a 1kHz: resistência série (R_s), Capacitância corrigida na região de acumulação (C_o), espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) e permissividade óxido. C_{ma} e G_{ma} são respectivamente, a capacitância e a condutância medidas na região de acumulação com a ajuda do equipamento <i>Agilent E4980A Precision LCR Meter</i>	90
Tabela 4.23 – Parâmetros G_{ma}^2 , $(\omega C_{ma})^2$, C_o obtido por 4.2.4, C_o obtido pela equação simplificada, Y_c obtido pela equação 4.2.5 e Y_c obtido pela aproximação ao G_{ma}	91
Tabela A.1 – Características dos cristais de difração empregados no WDS (GOLDSTEIN, 2003).....	115
Tabela A.2 – Características dos cristais de difração formados por microestruturas de camadas sintéticas (GOLDSTEIN, 2003).....	115
Tabela A.3 – Comparação entre as técnicas de análise elementar WDS e EDS.....	117
Tabela D.1 – Parâmetros elétricos, obtidos em função das curvas CV corrigidas por R_s e da espessura física determinada por X_{RBS} (indicada no capítulo 4).....	135

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ALD	Atomic Layer Deposition ou Deposição Atômica por Camadas
CV	curva Capacitância x Tensão
CV-AF	curva Capacitância x Tensão de Alta Frequência
CV-BF	curva Capacitância x Tensão de Baixa Frequência
DHF	Ácido Fluorídrico Diluído
DI	Água Deionizada
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy ou Espectroscopia por Dispersão de Energia
EOT	Equivalent Oxide Thickness ou Espessura Equivalente a do Óxido de Silício
FN	mecanismo de transporte de corrente por tunelamento Fowler-Nordheim
FP	mecanismo de transporte de corrente por tunelamento Frenkel-Poole
GISAXS	Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Spectroscopy ou Espalhamento de Raios-X em Ângulo-Rasante e Pequena Abertura
GV	curva Condutância x Tensão
IV	curva Corrente x Tensão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MOS	Metal-Óxido-Semicondutor
PVD	Physical Vapor Deposition ou Deposição física a vapor
RBS	Rutherford Backscattering ou Retroespalhamento de Rutherford
RCA	Radio Corporation of America – Nome da limpeza padrão desenvolvida nos laboratórios RCA
SPM	Sulfur Peroxide Mixture ou Solução de Peróxido Sulfúrico
XRD	X-Ray Diffraction ou Difração de Raios-X
XRR	X-Ray Reflectometry ou Reflectômetria por Raios-X
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy ou Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	Justificativa da utilização de materiais <i>high-k</i> como dielétrico de porta.....	19
1.2.	Objetivos e organização do trabalho.....	20
2.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	22
2.1.	Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	22
2.1.1.	RBS por ressonância de oxigênio.....	23
2.2.	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS).....	25
2.2.1.	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	25
2.2.2.	Espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS).....	26
2.3.	Espalhamento de raios-X em alta resolução utilizando radiação síncrotron.....	28
2.3.1.	Reflectometria por raios-X (XRR).....	28
2.3.2.	Espalhamento de raios-X em ângulo-rasante e pequena abertura (GISAXS).....	32
2.3.2.1.	Geometria de espalhamento.....	32
2.3.2.2.	Modelo para extração do tamanho das nanopartículas.....	34
3.	RUPTURA DA RIGIDEZ DIELÉTRICA E MECANISMO DE FUGA EM CAPACITORES MOS.....	37
3.1.	Extração do campo elétrico de ruptura (E_{bd}) através da curva IV.....	37
3.2.	Mecanismo de transporte de carga por tunelamento de Fowler-Nordheim.....	39
3.3.	Mecanismo de transporte de carga por emissão Frenkel-Poole.....	42
3.4.	Modelagem da fuga em estruturas MOS.....	43
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS, RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1.	Capacitor MOS com alumina como dielétrico de porta.....	46
4.1.1.	Processo de obtenção de Capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta.....	46
4.1.2.	Medição elétrica nos capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta.....	49
4.1.3.	Caracterização física e elétrica e, proposta de modelo para fuga de corrente nos capacitores MOS.....	50

4.1.4.	Características estequiométricas de amostras com alumina.....	60
4.2.	Aluminato de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) como dielétrico de porta.....	66
4.2.1.	Processo de obtenção de filmes de aluminatos de háfnio e dos capacitores MOS.....	66
4.2.2.	Investigação da influência das proporções molares de háfnio nos aluminatos.....	67
4.2.3.	Determinação das fases cristalinas nos aluminatos.....	74
4.2.4.	Extração dos parâmetros XRR: espessura e rugosidade.....	76
4.2.5.	Caracterização de tamanhos e dispersão de tamanho de nanopartículas imersas em dielétricos pela técnica GISAXS.....	83
4.2.6.	Caracterização elétrica com aluminato de háfnio como dielétrico de porta em capacitores MOS.....	85
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
5.1.	Capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta.....	92
5.2.	Capacitores MOS com aluminato de háfnio como dielétrico de porta.....	93
5.3.	Perspectivas futuras.....	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
	ANEXOS.....	105

1. INTRODUÇÃO

A diminuição das dimensões (escalamento) de dispositivos MOS (Metal-Óxido-Semicondutor) fabricados em escala GSI (*Giga Scale of Integration*), tem levado à situação onde a corrente de tunelamento através de alguns filmes de materiais dielétricos tem aumentado de forma significativa, de modo que problemas relacionados ao funcionamento adequado destes dispositivos podem ocorrer (ITRS Roadmap, 2011; HWUANG, 2003).

A contínua redução nas dimensões das estruturas MOS tem sido primordial para o aumento da integração de dispositivos em uma mesma pastilha de circuito integrado (*chip*). Desta forma, camadas dielétricas ultrafinas de alta qualidade são imprescindíveis para a obtenção de dispositivos com alta qualidade e *performance* satisfatória (KUO, 2004), o que amplia o interesse por materiais que possam substituir o óxido de háfnio (HfO_2) como dielétrico de porta (MALLIK, 2010).

Visto que camadas dielétricas ultrafinas podem apresentar alta corrente de fuga, óxidos metálicos com elevada constante dielétrica (*high-k*) estão sendo estudados de forma a apresentar espessura física maior e espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) substancialmente menor do que cerca de 1nm (ITRS Roadmap, 2011).

A alumina (Al_2O_3) é um dielétrico de porta *high-k* interessante por apresenta características compatíveis as do silício, porém sua constante dielétrica em torno de 10 é um fator limitante quando se deseja espessura equivalente EOT menor do que cerca de 1nm (ITRS Roadmap, 2011, REDDY, 1982). Além deste dielétrico de porta, os óxidos de zircônio (ZrO_2) e de háfnio (HfO_2) estão sendo amplamente estudados, devido às elevadas constantes dielétricas ($k_{\text{ZrO}_2} = 25$, $k_{\text{HfO}_2} = 20$) e às suas estabilidades termodinâmicas sobre superfícies de silício (QI, 2000; QIU, 2006).

No que tange à baixa estabilidade térmica do ZrO_2 e do HfO_2 , a limitação na faixa de 400 a 500°C é preocupante quando comparada às elevadas temperaturas empregadas na fabricação de dispositivos MOS. Atualmente, como citado por WILK et al (2001), depositar ZrO_2 ou HfO_2 de forma conjugada com SiO_2 ou Al_2O_3 pode contornar esta situação de instabilidade térmica. Consequentemente silicatos de zircônio e de háfnio, assim como, aluminatos destes mesmos metais apresentam melhor estabilidade (WILK, 2001).

Adicionalmente, Ho et al. (2002) afirma que filmes de HfO_2 obtidos por deposição atômica camada-a-camada (ALD) tornam-se cristalinos a temperaturas relativamente baixas (~500°C) porém, ressalta que a adição de Al_2O_3 ao filme de HfO_2 eleva a condição de

estabilidade térmica mantendo estes filmes amorfos com temperaturas de processamento entre 800 e 1000°C (QIU, 2006; HO, 2002; YU, 2002).

Durante o tratamento térmico em elevadas temperaturas, aluminatos de háfnio e zircônio podem exibir separação de fases, o que determina nano e microestruturas capazes de alterar suas propriedades elétricas e dielétricas em função de variações locais proveniente das diferentes estequiometrias presentes em um único filme (QIU, 2006; YANG, 2004; STEMMER, 2003). Adicionalmente, alguns autores reportam uma camada interfacial de silicato de háfnio/zircônio ou de alumínio entre as camadas de silício e de aluminato, sendo que esta funciona como barreira para a difusão de oxigênio (YU, 2002; STEMMER, 2003).

Através de diagramas de separação de fase, Stemmer et al. (2003) previram que a temperatura de processo e a concentração de háfnio ou zircônio são os fatores limitantes à formação das nano e microestruturas nestes aluminatos. Além disso, citam que reduzidas concentrações de Al_2O_3 melhoram a estabilidade térmica e auxiliam no controle da separação de fases (STEMMER, 2003). O estudo do mecanismo de separação de fases auxilia na determinação das nano e microestruturas presentes no filme e está diretamente associado as mudanças nas propriedades dielétricas do filme o que é relevante à aplicação destes dielétricos em dispositivos da tecnologia MOS.

1.1. Justificativa da utilização de materiais *high-k* como dielétrico de porta.

A utilização dos dielétricos *high-k* estudados neste trabalho foi justificada previamente na introdução. Primordialmente, caracterizações da alumina (Al_2O_3) foram realizadas, considerando que esta apresenta algumas propriedades compatíveis e maior permissividade elétrica comparada ao óxido de silício (SiO_2).

O segundo material dielétrico abordado neste trabalho é o aluminato de háfnio, sendo este, um dielétrico ternário pouco abordado na literatura onde se acredita em um comportamento semelhante àquele descrito para aluminatos de háfnio e zircônio (STEMMER, 2003). Além disso, consideramos que a experiência anterior com dielétricos que tem alumínio em sua composição seja interessante para traçar um paralelo entre parâmetros obtidos das análises dos dois materiais propostos.

1.2. Objetivos e organização do trabalho

O presente trabalho é parte de um objetivo maior, sendo que o grupo estuda a caracterização de superfícies de silício e a sua influência no desempenho de dielétricos de porta em estrutura MOS. A contribuição deste trabalho consiste na investigação de óxido *high-k* binário (Al_2O_3) e ternário ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$), considerando-os como filmes isolados e constituintes da estrutura MOS.

O objetivo inicial é a modelagem do transporte de corrente em capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta, assim como, o estudo da estequiometria destes dielétricos obtidos por anodização de filmes de alumínio. Nos aluminatos de háfnio, o objetivo parte da caracterização física do filme (estequiometria, espessura, rugosidade e estados eletrônicos proveniente da separação de fases). A seguir realizou-se a caracterização elétrica destes considerando-os como dielétrico de porta em capacitores MOS.

No capítulo 1 justificou-se a utilização de óxidos *high-k* (Al_2O_3 e $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) nos capacitores MOS fabricados nos laboratórios durante o desenvolvimento da pesquisa, além de descrevermos os objetivos gerais. Nos capítulos (2, 3, 4 e 5) é feita uma revisão bibliográfica que inclui a descrição das técnicas de caracterização física e elétrica, e a obtenção dos parâmetros a serem analisados no capítulo de resultados.

No capítulo 2 são apresentadas as técnicas de caracterização física utilizadas na análise dos filmes e dispositivos fabricados neste trabalho. As técnicas abordadas são retroespalhamento de Rutherford (RBS), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e por dispersão de comprimento de onda (WDS), reflectometria de raios-X (XRR) e espalhamento de raios-X em ângulo-rasante e pequena abertura (GISAXS). Na descrição do RBS, é abordada a obtenção de concentração planar elementar, considerando-se RBS convencional e por ressonância de oxigênio. As técnicas EDS e WDS são descritas e comparadas a fim de destacar a sensibilidade a cada uma delas: (a) detecção de elementos presentes na amostra ou (b) obtenção de parâmetros (concentração planar elementar em função de RBS). Para a análise XRR, descreve-se sua geometria, obtenção de espessura e rugosidade em filmes. E, por fim, temos a descrição da geometria na análise GISAXS e a descrição do modelo adotado para caracterização das nanopartículas presentes nos aluminatos de háfnio.

No capítulo 3, os mecanismos de transporte de corrente por tunelamento Fowler-Nordheim (FN) e por emissão por Frenkel-Poole (FP) são descritos para posterior consideração na modelagem de transporte de carga nas estruturas MOS fabricadas.

No capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais para a obtenção de capacitores MOS com alumina e com aluminato de háfnio como dielétricos de porta. Na caracterização dos dielétricos são descritos aspectos físicos como espessura, concentração planar elementar, estequiometria dos filmes, formação de fase cristalina, rugosidade, dentre outros. A análise elétrica dos capacitores MOS engloba parâmetros que caracterizam esta tecnologia e previamente foram descritos no capítulo 3. Além disso, é estabelecido um modelo para o transporte de carga através de capacitores MOS tendo a alumina como dielétrico de porta, e um outro modelo para a admitância de fuga da estrutura MOS utilizando curvas CV obtidas em diferentes frequências, aplicado aos capacitores MOS com aluminato de háfnio.

No capítulo 5 são abordadas as principais conclusões referentes à obtenção de parâmetros físicos e elétricos que caracterizam os capacitores MOS obtidos com alumina e aluminato de háfnio como dielétricos de porta. Também, serão apresentadas algumas perspectivas futuras para os dielétricos *high-k* analisados.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As técnicas de análise física são amplamente utilizadas para a caracterização de dielétricos na tecnologia MOS (Metal-Óxido-Semicondutor), possibilitando a extração de parâmetros como espessura, rugosidade, índice de refração, determinação dos elementos químicos que compõem o dielétrico e estimação de suas proporções, entre diversos outros parâmetros.

2.1. Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de análise física RBS têm diversas aplicações, sendo as principais: identificação de impurezas na superfície, determinação da estequiometria de um composto, distribuição de dopantes e medida de espessura.

A análise RBS foi utilizada para a obtenção das concentrações planares elementares nos filmes analisados como descrito no Anexo A (CHU, 1978). A figura 2.1 ilustra o arranjo angular da análise RBS contendo o feixe incidente, a amostra, o feixe espalhado e o detector juntamente com espectro típico que é função do fator cinemático “ K_m ” (veja Anexo A).

Figura 2.1 – Diagrama esquemático de um feixe de He^{++} que incide numa dada amostra e sofre espalhamento num dado ângulo θ_e em direção ao detector (SANTOS, 1996).

Na extração de espectros RBS, um feixe de He^{++} incide na amostra e interage com os átomos presentes na forma de colisões elásticas, gerando um feixe retroespalhado que é detectado no detector na forma de tensão (proporcional à energia de retroespalhamento). A tensão obtida é amplificada e convertida para um espectro em contagem de energia por intervalo e por número de canal, ou seja, a contagem de partículas detectadas pelo detector é feita em intervalos fixos no entorno de energias, também fixas, chamadas de canais (CHU, 1978).

No espectro RBS convencional (energia do feixe incidente na ordem de 2 MeV), a área sob um determinado pico (A_{Elemento}) é proporcional ao número total de átomos por centímetro quadrado (N^P) ao longo de toda a profundidade da amostra definida como concentração planar que corresponde ao produto da densidade volumétrica pela espessura do filme ($N^P = N^V \times t$), sendo a área sob o pico elementar obtida segundo a equação 2.1.1 (CHU, 1978).

$$A_{\text{Elemento}} = \sigma_{\text{Elemento}} \cdot \Omega \cdot Q_{\text{RBS}} \cdot N^P \quad (2.1.1)$$

onde:

Ω é o ângulo sólido,

Q_{RBS} é a carga integrada de íons He^{++} do feixe retroespalhado e

σ_{Elemento} é a seção diferencial de choque do elemento analisado.

2.1.1. RBS por ressonância de oxigênio

A ressonância de oxigênio tem como única variável a energia do feixe incidente, que deve ser aproximadamente 3,05 MeV na superfície da amostra. Desta forma, o arranjo esquemático ilustrado na figura 2.1 é mantido e a seção de choque é incrementada por um fator que multiplica a área do pico de oxigênio (A_o) em até 100 vezes, possibilitando a detecção de oxigênio em níveis muito residuais (MEZEY, 1976; TESMER, 1994).

No que se refere à obtenção da concentração planar de oxigênio, determinam-se os parâmetros presentes na equação de Breit-Weigner (equação 2.1.2), para posterior associação a região da área sob o pico de oxigênio ressonante (MEZEY, 1976).

A equação de Breit-Weigner equivale à seção de choque diferencial em função da energia a qual utiliza à estimação da largura do pico ressonante de oxigênio na meia-altura (Γ). A equação de Breit-Weigner é dada por (MEZEY, 1976):

$$\sigma(E) = \sigma_R \cdot \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_R)^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.1.2)$$

onde:

σ_R é a seção de choque na energia E_R ,

Γ corresponde à largura do pico ressonante a meia-altura e

E_R é a energia na qual está centrado o pico.

A área do pico ressonante (A_O) no espectro RBS pode ser calculada através da equação 2.1.3, com base em uma densidade planar de referência – tendo em vista que, é utilizada uma amostra com estequiometria conhecida como referência para a determinação da densidade planar de oxigênio nas amostras analisadas – assim como, nos valores da largura a meia-altura (Γ) da equação de Breit-Weigner e do fator de freamento ($[\varepsilon_0]^o_{\text{Elemento}}$), (MEZEY, 1976; LEAVIATT, 1989).

$$A_O = \Omega \cdot Q_{RBS} \cdot \frac{\sigma_R \cdot \Gamma}{[\varepsilon_0]_{O}^{Filme}} \cdot \arctg\left(\frac{N_O^{PR} \cdot [\varepsilon_0]_{O}^{Filme}}{\Gamma}\right) \quad (2.1.3)$$

A densidade planar de referência para uma amostra de SiO_2 estequiométrico com espessura de 22,4nm é $2,77 \times 10^{16} \text{atm/cm}^2$ (veja Anexo A).

Por fim, para filmes finos, com largura do sinal de oxigênio (Γ) na amostra menor ou igual a 60KeV, a densidade planar no pico ressonante de oxigênio pode ser obtida através da equação 2.1.4, que foi obtida a partir da relação entre as áreas dos picos ressonantes de oxigênio das amostras de referência e a da amostra que desejamos obter a concentração planar do oxigênio conforme segue (MEZEY, 1976; LEAVIATT, 1989):

$$N_o^{P.Amostra} = \left[tg \left(\frac{\frac{A_o^{Amostra}}{A_o^{Ref.O2}} \cdot \Omega Q_{RBS} \frac{\sigma_R \Gamma}{[\varepsilon_0]^{Ref.O2}} \cdot arctg \left(\frac{N^{P.Re fO2} [\varepsilon_0]^{Ref.O2}}{\Gamma} \right)}{\Omega Q_{RBS} \frac{\sigma_R \Gamma}{[\varepsilon_0]_o^{Amostra}}} \right) \right] \cdot \frac{\Gamma}{[\varepsilon_0]_o^{Amostra}} \quad (2.1.4)$$

onde:

a área dos picos ($A_o^{Amostra}$ e $A_o^{Ref.O2}$) são extraídas com a ajuda do programa SIMNRA (SANTOS, 1996), pela integração dos pontos correspondentes aos números de canal que iniciam e finalizam os picos ressonante de oxigênio.

2.2. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS)

Técnicas de análise adequadas às análises químicas elementares permitem a obtenção da distribuição em energia em comprimento de onda dos sinais de raios-X gerados como resultado da interação de um feixe eletrônico focado sobre uma dada amostra em análise. A seguir apresentamos as técnicas de espectroscopia por dispersão de energia e por dispersão de comprimento de onda.

2.2.1. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

O equipamento de análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) funciona acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo que a qualidade do cristal detector de raios-X é fundamental para que a taxa de detecção seja elevada (GOLDSTEIN, 2003). Atualmente, detectores de estado sólido como o *lithium-drifted silicon* Si(Li) intrínseco e Ge de alta pureza são os mais utilizados, podendo detectar raios-X de energia média na faixa de 0,2 a 12keV (GOLDSTEIN, 2003).

Figura 2.2 – Representação esquemática de um espectrômetro por dispersão de energia (WITTKE, 2007).

O desenho esquemático mostrado na figura 2.2 ilustra um sistema EDS, onde um feixe eletrônico incide verticalmente sobre a amostra gerando raios-X que são detectados no detector Si(Li). O detector é composto por uma junção p-i-n (material tipo p – silício intrínseco – material tipo n) reversamente polarizada, onde o fóton de raios-X posteriormente absorvido pelo detector interage com o silício liberando fotoelétrons cuja energia gera pares elétron-lacuna, que são ejetados em forma de pulsos de carga, devido ao campo elétrico. Na sequência, um pré-amplificador converte os pulsos de carga em sinal de pulso-tensão, que por sua vez, é direcionado a um amplificador que os transforma em um sinal de tensão em função do tempo. Por fim, um sistema computacional analisa os raios-X obtidos, contabilizando a tensão em função do tempo e dispondo-a na forma de um histograma, com picos de intensidade de tensão (GOLDSTEIN, 2003).

Ao estudarmos a técnica EDS é interessante ressaltarmos que cada pulso de tensão gerado é proporcional à energia dos fótons de raios-X absorvido pelo detector Si(Li), possibilitando a identificação de diversos elementos, desde que estes não se encontrem em concentrações ou áreas reduzidas. Para detalhes sobre o processo de aquisição de dados por EDS veja Anexo A.

2.2.2. Espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS)

Após 1968, o espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS) passou a ser acoplado ao MEV possibilitando maior precisão na análise química elementar, pois

apresenta maior resolução e maior taxa de contagem associada a esta, porém, sua operação é complexa, implicando em maior tempo de análise e maior custo, se comparado ao EDS (GOLDSTEIN, 2003).

Na figura 2.3, temos a ilustração esquemática do WDS. Inicialmente, um feixe de elétrons interage verticalmente com a amostra gerando raios-X, os quais atingem o cristal analisador (com átomos regularmente arranjados segundo a lei de Bragg), no qual são difratados, e sequencialmente, detectados e contabilizados. Na sequência, o sinal proveniente do detector é amplificado e convertido em contagens por um analisador de canais (MCA) e exibido em *display* de um computador na forma de picos (semelhante ao EDS, inclusive na especificação de cada pico).

A emissão de raios-X provinda de cada elemento presente na amostra ocorre para uma ou mais linhas espectrais, para isto mais de um cristal analisador é utilizado, sendo esta análise qualitativa, pois a intensidade destes raios-X é função do ângulo cristalográfico do cristal analisador.

Para que a condição de difração ocorra na análise WDS, como especificado na lei de Bragg (veja Anexo A), as ondas refletidas estão em fase e são detectadas pelo contador proporcional, sendo que a distribuição de intensidade é mensurada em função do ângulo associado a um cristal analisador de alta qualidade. O efeito da combinação das ondas refletidas considerando-se diversos planos cristalográficos resulta em picos de intensidade finos, o que confere maior precisão a esta técnica se comparada ao EDS (GOLDSTEIN, 2003).

Figura 2.3 – Representação esquemática de um espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), (WITTKE, 2007).

Para mais detalhes quanto à aquisição de dados por WDS, assim como, para comparação sumarizada entre as técnicas EDS e WDS, veja Anexo A.

2.3. Espalhamento de raios-X em alta resolução utilizando radiação síncrotron

Com a difusão de uso da radiação síncrotron, técnicas que abordam o fenômeno da reflexão total de raios-X (ALS-NIELSEN, 2001), tem tido crescente utilização na área de semicondutores e crescimento de filmes finos. Através destas técnicas é possível estudar o crescimento estrutural de camadas, morfologia e tamanho de grãos, ilhas ou partículas enterradas. A análise por espalhamento de raios-X em ângulo-rasante e pequena abertura (GISAXS) auxiliada por análises reflectometria por raios-X (XRR), (LAZZARI, 2006) tem sido empregadas com frequência, inclusive neste trabalho e são apresentadas a seguir.

2.3.1. Reflectometria por raios-X (XRR)

A técnica de reflectometria por raios-X (XRR) é não destrutiva e permite obter a espessura em filmes finos de diversas composições, como por exemplo, os metálicos e os transparentes, tanto na forma de multicamadas como de camadas únicas, com limite de resolução entre 2 e 200nm (CHANSON, 1997; PIETSCH, 2004). Além disso, têm-se a possibilidade de estimar com precisão a rugosidade, a densidade de massa e a densidade eletrônica, tanto na superfície e entre camadas. As espessuras de camadas podem ser obtidas com bastante precisão, porém, ao que se refere à determinação de estequiometria, a técnica é limitada, logo, não pode ser utilizada isoladamente.

Neste trabalho, a análise XRR é empregada para a determinação de espessura e rugosidade nas amostras de aluminato de háfnio.

Na reflectometria por raios-X, um feixe incide sobre a amostra em ângulo rasante (α_i), como ilustrado na figura 2.4. Na sequência, a intensidade de raios-X refletida specularmente é detectada por um detector bidimensional com ângulo de abertura, $2\alpha_i$, gerando um espectro determinado pela intensidade refletida em função da posição angular ($I \times 2\alpha_i$) que apresenta máximos associados à interferência construtiva.

O espectro XRR obtido pode ser normalizado, dividindo-se a intensidade refletida pela intensidade incidente, que em geral é mapeada em função do vetor de transferência de momento ($Q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha_i$), (PARRATT, 1954; MATE, 2000). Para a obtenção do comprimento de onda, considera-se a frequência de oscilação do fóton ($f = c/\lambda$) e sua correspondente energia ($E = hf$), resultando na equação 2.3.1:

$$\lambda = \frac{h.c}{E} \quad (2.3.1)$$

onde:

h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s ou $4,14 \times 10^{-15}$ eV.s) e

“ c ” da velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s), (HALLIDAY, 2006).

Figura 2.4 – Geometria da reflexão dos raios-X.

Para a determinação da espessura física (X_{XRR}) através da análise XRR, é fundamental que o ângulo de incidência do feixe seja suficientemente pequeno, tratando-se de filmes finos formados por uma única camada. Desta forma, a espessura do filme é obtida baseada no ajuste matemático dos máximos de interferência nos gráficos de intensidade refletida em função da posição angular. A equação 2.3.2 descreve a posição angular α_{im} em função dos máximos de intensidade de ordem ‘ m ’ e α_c é o ângulo crítico da amostra (PIETSCH, 2004).

$$\alpha_{im}^2 - \alpha_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2.X_{XRR}} \right)^2 \quad (2.3.2)$$

O ângulo crítico pode ser considerado o valor no qual a intensidade máxima do primeiro pico que aparece no gráfico de intensidade refletida em função da posição angular decai pela metade. Para absorção desprezível e amostras infinitamente largas se comparada à área do feixe de elétrons, temos a relação 2.3.3 como segue:

$$I = I_{medida} \Rightarrow \frac{A_{amostra}}{A_{feixe}} \geq 1 \quad (2.3.3)$$

Com o ângulo crítico da amostra obtêm-se:

- a) o índice de refração do material (n), podendo este ser diretamente associado à largura do passo angular (δ_{ai});
- b) a densidade eletrônica (q_{el}), onde r_{el} corresponde ao raio eletrônico e;
- c) a densidade de massa do material (q_m), em função de q_{el} , que depende do número de Avogadro, da somatória do número de massa (A) e do número atômico (Z) dos elementos presentes no material.

O equacionamento para ‘n’, q_{el} , r_{el} e q_m é feito como segue (PIETSCH, 2004):

$$n = 1 - \frac{\sin^2 \alpha_c}{2} = 1 - \delta_{ai} \quad (2.3.4)$$

$$q_{el} = \frac{\pi \cdot \sin^2 \alpha_c}{\lambda^2 r_{el}} \quad (2.3.5)$$

$$r_{el} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} \approx 2,82 \times 10^{-15} m \quad (2.3.6)$$

$$q_m = \frac{q_{el} \cdot A}{N_A \cdot Z} \quad (2.3.7)$$

Quanto à rugosidade dos filmes (σ), costuma-se utilizar a aproximação cinemática expressa pela equação 2.3.8 (PIETSCH, 2004; PARRATT, 1954; NÉVOT, 1980).

$$R_{(I)_{\text{exp}}} = I_i \cdot R_{\text{flat}} \exp(-Q_z^2 \cdot \sigma^2) \quad (2.3.8)$$

onde:

$R_{(I)_{\text{exp}}}$ é a intensidade refletida,

I_i é a intensidade incidente,

R_{flat} é a refletividade da superfície sem rugosidade que é equivalente ao módulo do coeficiente cinemático da refletividade de Fresnel (equação 2.3.9) e

Q_z corresponde à componente perpendicular do vetor de transferência de momento, (LOGOTHETIDIS, 1997).

$$R_{\text{flat}} = r_{\text{kin}}^2 = \left| \frac{1 - n^2}{4 \sin^2 \alpha_i} \right|^2 \quad (2.3.9)$$

A fim de caracterizar-se a qualidade do ajuste de rugosidade, é comum considerar a equação 2.3.10, referente à variação entre os valores experimental e simulado das curvas de refletividade em função da intensidade, com expresso por Kojima na literatura (KOJIMA, 1999).

$$R(\%) = \sqrt{\frac{X^2}{\sum_{i=1}^{NT} \{\log[R(I)]\}^2}} \times 100 \quad (2.3.10)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^{NT} \{\log[R(I)_{\text{exp}}] - \log[R(I)]\}^2 \quad (2.3.11)$$

2.3.2. Espalhamento de raios-X em ângulo-rasante e pequena abertura (GISAXS)

A análise GISAXS permite obter parâmetros importantes de filmes finos tais como: rugosidade da superfície (HOLÝ, 1993), correlação lateral, tamanhos e formatos de nanopartículas (METZGER, 1998) e ilhas metálicas (RENAUD, 2003), além de, possibilitar a compreensão da morfologia e das propriedades físicas e químicas. Além disso, a variação da profundidade de análise em função dos ângulos de incidência permite ter acesso à rugosidade superficial, nanopartículas enterradas ou interfaces com elevado grau de resolução (LAZZARI, 2006).

A técnica GISAXS, como mencionado, é utilizada para caracterização de nanopartículas (podendo ser ilhas, inclusões ou vacâncias (LAZZARI, 2006)) imersas em filmes finos de materiais metálicos e semicondutores, depositados sobre substratos com superfícies livres de rugosidade. Através de escolhas apropriadas de ângulo de incidência rasante da energia do feixe primário dos fótons, esta técnica pode averiguar parcelas selecionadas da superfície externa de amostras com espessuras pequenas, de 5nm a poucas centenas de nanômetros, sendo o número de partículas analisadas na ordem de 10^5 – 10^{12} nanopartículas aproximadamente, estando estas distribuídas ao longo de área equivalente a 10 mm^2 ou maiores (KELLERMANN, 2010).

Neste tópico, é feita uma breve descrição teórica da técnica e da modelagem empregada para obtenção do tamanho das nanopartículas.

2.3.2.1. Geometria de espalhamento

A obtenção do perfil angular de intensidade analisado pelo GISAXS tem início quando um feixe monocromático de raios-X (K_i), incide com um ângulo rasante (α_i) sobre a superfície da amostra. A referência cartesiana adotada é definida através de sua origem na superfície, onde, o eixo z aponta para cima, o eixo x é perpendicular ao plano do detector e o eixo y é localizado ao longo do mesmo. Por fim, o feixe de raios-X é espalhado (K_f) na direção cartesiana ($2\theta, \alpha_f$), e considera-se que não há rugosidade ou variação de contraste eletrônico, na superfície ou logo abaixo da mesma. O feixe refletido direto é interrompido por um *beam-stopper* para garantir que não haja saturação do detector (podendo este ser: pontual,

linear ou bidimensional) de forma a separá-lo da intensidade espalhada difusa (LAZZARI, 2006).

A representação esquemática da geometria utilizada em nosso experimento GISAXS é exibida na figura 2.5, sendo que o vetor de onda retroespalhada (q) é definido em função do momento de transferência do fóton:

$$q = K_f - K_i = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos 2\theta \cos \alpha_f - \cos \alpha_i \\ \sin 2\theta \cos \alpha_f \\ \sin \alpha_i + \sin \alpha_f \end{pmatrix} \quad (2.3.12)$$

onde:

λ é o comprimento de onda dos raios-X,

K_i e K_f são os vetores de onda incidente e espalhado de fótons de raios-X,

α_i e α_f são os ângulos de incidência e espalhamento do feixe de raios-X, respectivamente, com a superfície da amostra, e

2θ é o ângulo entre os vetores K_i e K_f projetados para a superfície (RAUSCHER, 1999).

Figura 2.5 – Desenho esquemático da geometria do experimento GISAXS.

Para a obtenção de uma descrição estrutural média de uma determinada área da amostra analisada parte-se da seleção do ângulo de incidência rasante a ser utilizado, sendo que este é determinado com base no ângulo crítico (α_c), previamente estabelecido na

reflectometria por raios-X (XRR), não podendo ser superior ao mesmo. Dessa forma, costuma-se adotar o índice de refração do óxido de silício para o cálculo das funções de transmissão de Fresnel incidente e refletida, respectivamente, $|T(\alpha_i)|$ e $|T(\alpha_f)|$, que modulam a curva de intensidade retroespalhada sobre a variação de q próximo a $\alpha_f = \alpha_c$ (KELLERMANN, 2010).

2.3.2.2. Modelo para extração do tamanho das nanopartículas

A seguir é apresentado um modelo descritivo para a análise GISAXS em função da intensidade espalhada. É importante inicialmente ressaltar que a análise GISAXS da intensidade espalhada, em determinada área da amostra, pode ser realizada ao longo da direção paralela (*in-plane*) e/ou normal (*out-of-plane*) a superfície externa da amostra.

Se um sistema é constituído de partículas suficientemente distantes de maneira que os efeitos de interferência (correlação) interpartículas possam ser desprezados, a intensidade espalhada do sistema é a somatória das contribuições individuais de cada partícula. Porém, na maior parte dos sistemas, as partículas encontram-se aleatoriamente distribuídas. Desta forma, considerando que “n” partículas idênticas estejam aleatoriamente distribuídas em um sistema (fase) homogêneo, considera-se que a intensidade espalhada é a soma das intensidades espalhadas médias de todas as orientações possíveis da mesma associada a “n” (KELLERMANN, 2003).

A seguir, é feita uma descrição *in-plane* da análise GISAXS em função da intensidade espalhada, produzida por nanocristais esféricos (nanopartículas com fase cristalina determinada), imersos em matriz homogênea, exibindo correlação lateral espacial e tamanho estatístico de partículas, independente de seu posicionamento no filme. Assim, considerando-se a estrutura exposta, a intensidade espalhada no experimento GISAXS pode ser determinada, através de aproximação por desacoplamento, descrita por Babonneau em (BABONNEAU, 2001), e expressa na equação 2.3.13, sendo que, o desacoplamento está associado à contabilização dos efeitos provenientes a difração de raios-X.

$$I(q, \alpha_i, \alpha_f) = (\rho_p - \rho_m)^2 |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 \int_0^\infty P(q, R) N(R) dR \quad (2.3.13)$$

onde:

$(\rho_p - \rho_m)$ é a diferença entre a densidade eletrônica dos nanocristais ρ_p e a densidade eletrônica média da matriz homogênea ρ_m ,

$|T(\alpha_i)|$ e $|T(\alpha_f)|$ são os coeficientes efetivos de transmissão de Fresnel para o ângulo de incidência, α_i , e saída, α_f , respectivamente,

$P(q, R)$ é o fator de forma normalizado para um nanocristal esférico de raio R e $N(R)dR$ é uma função contínua que representa o número de nanocristais por unidade de volume com raio entre R e $R+dR$ (KELLERMANN, 2010).

O fator de forma corresponde a uma transformada de Fourier associada ao pressuposto formato das partículas a serem analisadas no material. Onde, a função $P(q, R)$ exposta (equação 2.3.13), é genérica para partículas com diferentes formatos e encontrada em diversas tabelas internacionais de cristalografia e em livros textos de SAXS (GLATTER, 1982; GUINIER, 1955), normalizada para uma esfera de raio R (KELLERMANN, 2003). Desta forma, transpondo a função $P(q, R)$ associada ao volume esférico ($4\pi R^3/3$) para a equação da intensidade espalhada, obtém-se a equação 2.3.14 (KELLERMANN, 2003).

$$P(q, R) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (2.3.14)$$

$$I(q, \alpha_i, \alpha_f) = (\rho_p - \rho_m)^2 |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \int P(q, R) R^6 N(R) dR \quad (2.3.15)$$

O modelo de ajuste para dados experimentais de perfis de intensidade espalhada GISAXS obtidos paralelamente à superfície da amostra (*in-plane*) considera a distribuição de raio através da função Gaussiana, $N(R) = 1/[\sigma_R(2\pi)^{1/2}] \exp[-(R - \langle R \rangle)^2 / (2\sigma_R^2)]$, onde $\langle R \rangle$ é o raio médio das nanopartículas e σ_R o desvio padrão de tamanhos (KELLERMANN, 2010), da qual se obtêm:

$$\langle R \rangle = \frac{\int N(R)RdR}{n} \quad (2.3.16)$$

onde:

n é o número de nanocristais.

E na equação 2.3.17, temos $\sigma_R/\langle R \rangle$ que é a dispersão relativa em tamanho das partículas caracterizadas (KELLERMANN, 2003).

$$\sigma_R / \langle R \rangle = \frac{\sqrt{\frac{\int (R - \langle R \rangle)^2 N(R) dR}{n}}}{\langle R \rangle} \quad (2.3.17)$$

3. RUPTURA DA RIGIDEZ DIELÉTRICA E MECANISMOS DE FUGA EM CAPACITORES MOS

Uma série de parâmetros pode implicar na ruptura da rigidez dielétrica em capacitores MOS, partindo das características de substrato, limpeza química, condições de interfaces entre substrato/dielétrico e dielétrico/porta, técnica de obtenção do dielétrico e presença de cargas no mesmo e, o tratamento térmico. Além disso, a polarização de capacitores MOS através de tensão aplicada à porta ou corrente injetada na porta por determinado intervalo tempo, podem “estressar” o dielétrico levando-o a sua ruptura.

Neste capítulo, é abordada a extração do campo elétrico de ruptura e a ruptura da rigidez dielétrica, e também, os mecanismos de transporte de fuga em capacitores MOS e, a modelagem da fuga nestas estruturas. Para detalhes sobre capacitores MOS, veja Anexo B.

3.1. Extração do campo elétrico de ruptura (E_{bd}) através da curva IV

A medida de tensão de porta na qual o dielétrico tem sua rigidez dielétrica rompida, é feita polarizando-se o capacitor MOS na região de acumulação através de V_g variável, a qual deve ser aumentada em módulo a partir de 0V até que se verifique um aumento abrupto na passagem de corrente elétrica pelo dispositivo, portanto, há tensão de ruptura (V_{bd}). Nesta situação foi atingida a tensão na qual óxido se rompe (MULLER, 1986; VERHAVERBEKE, 1993; SANTOS, 1996). Com essa tensão calcula-se a tensão de ruptura do óxido (V_{bdox}), conforme equação 3.1.1.

$$V_{bdox} = |V_{bd}| - R_s \cdot I_g + \phi_{ms} \quad (3.1.1)$$

onde:

V_{bd} é a tensão de porta onde ocorreu a ruptura,

R_s é a resistência em série associada a correção da curva CV,

I_g é a corrente de porta equivalente a V_{bd} e

ϕ_{ms} é a diferença de função trabalho entre o metal e o semicondutor.

Por outro lado, temos que o campo elétrico de ruptura do óxido (E_{bdox}) é a relação entre a tensão de ruptura do óxido e sua espessura, desde que, durante a obtenção da curva IV a tensão de porta seja aplicada na forma de rampa de tensão para que a acumulação seja mantida (SANTOS, 1996), equação 3.1.2.

$$E_{bd} = \frac{|V_{bdox}|}{t_{ox}} \quad (3.1.2)$$

Existem três tipos de situações típicas possíveis para a ruptura da rigidez dielétrica conforme indicado na figura 3.1 (WOLTERS, 1987; VERHAVERBEKE, 1993; SANTOS, 1996):

- (a) *ruptura precoce*: temos a ruptura do dielétrico em valores menores do que 3MV/cm, onde a corrente elétrica através do capacitor aumenta muito rapidamente, indicando que o dielétrico rompeu precocemente. Este tipo de ruptura é associado a defeitos do tipo “*pin hole*” (agulha) no óxido de porta e a presença de particulado sobre a superfície do silício antes da obtenção do dielétrico de porta.
- (b) *ruptura em campos médios*: esta ruptura é caracterizada por uma grande faixa de campos elétricos de ruptura, compreendida entre 3MV/cm até aproximadamente 12MV/cm. Esse tipo de ruptura está relacionado à presença de materiais ou precipitados dentro do óxido de silício ou na interface entre Si/SiO₂.
- (c) *ruptura intrínseca*: corresponde ao campo de ruptura máxima (em torno de 13MV/cm para SiO₂), o qual se acredita ser o campo elétrico de ruptura intrínseco do material de porta, livre da influência de defeitos e contaminações.

Figura 3.1 – Exemplo de curvas IV típicas de capacitores MOS para as situações de: (a) ruptura precoce, (b) ruptura em campo médio e (c) ruptura “intrínseca” (SANTOS, 1996).

Por fim, observa-se corrente de deslocamento para tensões baixas próximas de zero, em seguida tem-se o aumento gradual de corrente associado ao tunelamento, culminando na ruptura onde a corrente fica limitada pelo circuito de medida (SANTOS, 1996).

3.2. Mecanismo de transporte de carga por tunelamento de Fowler-Nordheim

O modelo de Fowler-Nordheim (FN) descreve o mecanismo de extração de elétrons provenientes da porta do dispositivo, na qual temos um campo elétrico muito intenso (SANTOS, 1996). Nesta situação, os elétrons podem tunelar através da barreira de potencial triangular conforme indicado na figura 3.2.

Figura 3.2 – Ilustração esquemática do diagrama de bandas de uma estrutura Al/SiO₂/Si-p mostrando o mecanismo de tunelamento por Fowler-Nordheim, onde os elétrons transpõem a barreira potencial ϕ_o do óxido de porta.

De acordo com o modelo FN, a densidade de corrente através do óxido de porta em um capacitor MOS é descrita através da equação 3.2.1 (VERHAVERBEKE, 1993; KOLODZEY, 2000; SPECHT, 2004; SZE, 1981).

$$J = D.E_{ox}^2 \cdot \exp\left(\frac{-B}{E_{ox}}\right) \text{ ou } I = A_g \cdot D \cdot \frac{V_{ox}^2}{(EOT)^2} \cdot \exp\left(\frac{-B \cdot EOT}{V_{ox}}\right) \quad (3.2.1)$$

onde:

E_{ox} é o campo elétrico através do dielétrico junto à porta,

V_{ox} é a tensão que cai sobre o dielétrico de porta,

A_g é a área da porta dos capacitores MOS e

EOT é a espessura do filme dielétrico de porta equivalente ao óxido de silício.

As constantes D e B são descritas respectivamente pelas equações 3.2.2 e 3.2.3, e são extraídas do ajuste matemático da equação 3.2.1 sobre a curva corrente x tensão (IV), (KOLODZEY, 2000).

$$D = \frac{q^2}{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \phi_0} \quad (3.2.2)$$

$$\beta = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot m_0 \cdot q}}{h / 2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{m^*}{m_0}} \cdot [\phi_0]^{\frac{3}{2}} \quad (3.2.3)$$

onde:

m_0 é a massa em repouso do elétron no espaço livre,

m^* é a massa efetiva do elétron dentro do dielétrico ($m^* = 0,41m_0$ para SiO_2),

‘h’ a constante de Planck e

ϕ_0 a altura da barreira porta/dielétrico.

V_{ox} deve ser estabelecida para que a corrente por tunelamento seja corretamente estimada, sendo, I a corrente através da estrutura porta/dielétrico/substrato (equação 3.2.4).

$$V_{ox} = V_g + \frac{\phi_{MS}}{q} - R_s \cdot I \quad (3.2.4)$$

O modelo FN aparece frequentemente em dispositivos MOS com óxido de silício como dielétrico de porta. Existe na literatura referência ao tunelamento FN também para a alumina (KUO, 2003) apesar do mecanismo por emissão Frenkel-Poole ser o mais comum. No tunelamento por FN, para o dispositivo MOS em inversão, tem-se injeção de portadores a partir do substrato, provenientes de estados de interface, armadilhas no óxido e contato elétrico no substrato. Armadilhas localizadas entre a interface óxido/substrato aumentam a

injeção de portadores através do substrato, caracterizando este mecanismo de transporte de carga (KUO, 2003).

3.3. Mecanismo de transporte de carga por emissão Frenkel-Poole

O mecanismo de transporte de carga nas aluminas usualmente é interpretado pela emissão por Frenkel-Poole (FP), ou emissão termo-iônica, a qual descreve a passagem de corrente em sítios de ionização ao longo da espessura do dielétrico, figura 3.3 (NOVIKOV, 2009). A injeção de portadores pode ocorrer através da porta do dispositivo. Neste caso, têm-se quantidade significativamente maior de portadores armadilhados na interface dielétrico/semicondutor em comparação a interface porta/dielétrico (HUANG, 2009).

Figura 3.3 – Ilustração esquemática do diagrama de bandas de uma estrutura Al/Al₂O₃/Si-p mostrando o mecanismo de emissão por Frenkel-Poole, onde os elétrons transpõem a barreira potencial ϕ_o do óxido de porta.

De acordo com o modelo FP, a densidade de corrente através do óxido de porta em um capacitor MOS é descrita através da equação 3.3.1 (DEPAS, 1995).

$$J = \nu \cdot \exp\left(\frac{-(W_t - \beta(E)^{1/2})}{kT}\right) \text{ ou } I = A_g \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-(W_t - \beta((V_{ox} + \phi)^n)^{1/2})}{kT(EOT)^{1/2}}\right) \quad (3.3.1)$$

onde:

ν equivale ao fator de frequência,

W_t a distância das armadilhas,

k é a constante de Boltzman,

T é a temperatura Kelvin,

E é o campo elétrico local,

ϕ é uma constante de ajuste,

n é um parâmetro de ajuste referente à inclinação da curva IV e

β é a constante de Frenkel-Poole.

Sendo β obtida através de ajuste linear da curva IV, com coeficiente angular positivo, equação 3.3.2 (KOLODZEY, 2000; NOVIKOV, 2009).

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \cdot \epsilon_\infty \cdot \epsilon_0}} \quad (3.3.2)$$

onde:

e é a carga elementar e

ϵ_0 é a constante elétrica.

3.4. Modelagem da fuga em estruturas MOS

A *priori* pode-se observar a passagem de corrente de fuga na estrutura MOS através da redução da capacitância na região de acumulação em curvas CV (RAJAB, 2006). Para

observar o processo de fuga ou o comportamento do dielétrico *high-k* que ocorre na região de acumulação de curvas CV, Rajab propôs um simplificado modelo elétrico (RAJAB, 2006) que descreve o processo de fuga na estrutura MOS exibido na figura 3.4(a) e (b).

Figura 3.4 – (a) Representação elétrica da estrutura MOS com admitância de corrente de fuga;
(b) Representação da medição da capacitância e condutância paralelas.

onde:

C_o é a capacitância do dielétrico *high-k*,

Y_c é a admitância que representa a passagem de corrente de fuga,

R_s é a resistência série associada ao substrato de silício e

G_{ma} e C_{ma} são a condutância e a capacitância na região de acumulação, que são medidos na curva CV.

Considerando impedâncias elétricas iguais nos circuitos exibidos nas figuras 3.4(a) e (b), a equação para a admitância à passagem de corrente de fuga (Y_c) nas estruturas MOS e a capacitância na região de acumulação do filme dielétrico (C_o) são derivadas e exibidas respectivamente nas equações 3.4.1 e 3.4.2.

$$Y_c = \sqrt{\omega C_o \left(-\omega C_o + \omega C_{ma} \left(1 + \frac{G_{ma}^2}{(\omega C_{ma})^2} \right) \right)} \quad (3.4.1)$$

$$C_o = \frac{C_{ma} \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right)}{(\omega C_{ma})^2 + \left(G_{ma} - R_s \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right) \right)^2} \quad (3.4.2)$$

onde:

$$\omega = 2\pi f \text{ e}$$

f é a frequência em Hertz.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS, RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os filmes alumina e de aluminatos de háfnio são caracterizados fisicamente com auxílio das técnicas descritas no capítulo 2, sendo que a caracterização elétrica de capacitores MOS com esses dielétricos de porta é realizada através de extração de parâmetros de curvas capacitância x tensão (CV) e corrente x tensão (IV) como mostrado no capítulo 3 e no Anexo B. Também, é apresentada uma modelagem para o mecanismo de transporte de carga para os capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta, e um estudo da influência de admitância de corrente de fuga para os capacitores MOS com aluminato de háfnio.

4.1. Capacitor MOS com alumina como dielétrico de porta

Neste tópico, é apresentado sucintamente o procedimento de medição elétrica e o processo de fabricação dos capacitores MOS com alumina (Al_2O_3) como dielétrico de porta, a análise de características CV e IV, os cálculos dos principais parâmetros elétricos e a modelagem do mecanismo de fuga através dos dielétricos estudados.

4.1.1. Processo de obtenção de Capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta

O processo de fabricação dos capacitores MOS tendo a alumina como dielétrico de porta foi desenvolvido durante o trabalho de Iniciação Científica com a ajuda do pesquisador Giuliano Gozzi (CONCEIÇÃO, 2008). O ponto de partida foram lâminas de silício tipo p (dopadas com boro), com 3 polegadas de diâmetro, orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade de 1-10 Ωcm .

Foram produzidas duas lâminas idênticas até a etapa de obtenção de alumina (a ser descrita neste item). Na sequência, uma amostra foi destinada a caracterização física, e a outra seguiu para a fabricação de capacitores MOS.

A primeira etapa no processo de fabricação dos capacitores consistiu em imersão rápida em solução diluída de ácido fluorídrico (DHF), seguido da limpeza RCA (veja detalhamento da limpeza RCA no Anexo C). Na sequência, as lâminas passaram por DHF ou por fervura (100°C) em solução de peróxido sulfúrico (SPM: $4\text{H}_2\text{SO}_4(98\%) + 1\text{H}_2\text{O}_2(38\%)$).

Entre cada etapa de limpeza as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI) por 5 minutos, a fim de eliminar resíduos da etapa anterior.

Para a obtenção de alumina anódica, depositou-se alumínio no substrato por evaporação térmica, através de uma máscara mecânica que suporta o carregamento de até 4 amostras (figura 4.1). Na sequência, uma das amostras foi sinterizada a 300°C em argônio ultrapuro por 30 minutos (C4). A formação da alumina ocorreu por anodização em banho de ácido nítrico, onde as amostras C1 e C4 permaneceram em solução por 4 min e as amostras C2 e C3 por 6 min. A reação química que ocorreu no processo de anodização para a formação da alumina foi: $2\text{Al (s)} + \text{HNO}_3 \text{ (l)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{H}^+\text{(l)} + \text{N}_3^+\text{(l)}$, (ATKINS; 2011). Nesta reação a literatura reporta que o alumínio oxida-se e o oxigênio reduz-se, formando o Al_2O_3 (ATKINS, 2011).

Figura 4.1 – Representação esquemática do processo de evaporação e disposição das lâminas no porta-amostras.

Após a obtenção da alumina, todas as amostras passaram por sinterização no forno mufla em 650°C por 30 minutos em ambiente de argônio ou nitrogênio (N_2). As diferenças na etapa de processo a partir da etapa final de limpeza química estão expressas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Diferenças na etapa de processo de obtenção de capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta.

Amostras	Etapa final da limpeza química		Sinterização a 300°C em Argônio ultra-puro por 30 min apenas para C4	Anodização (19H ₂ O + 1HNO ₃)		Sinterização (650°C por 30min)	
	DHF	SPM		4 min	6 min	Ar	N ₂
C1	X			X		X	
C2	X				X		X
C3	X				X	X	
C4		X		X		X	

Nas lâminas replicadas para o estudo de características elétricas, um novo filme de alumínio foi evaporado (200nm) sobre a alumina anodizada, seguido de litografia óptica para a definição da área dos capacitores MOS e, de outra deposição de alumínio nas costas do substrato (formação do contato elétrico do capacitor). Por fim, todas as amostras foram sinterizadas a 420°C por 30 minutos, concluindo o processo de obtenção dos capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta.

Figura 4.2 – Esquema de organização dos dispositivos separados por região nas amostras processadas.

Obteve-se lâminas com 121 sub-divisões, nas quais utilizou-se 2 capacitores MOS de mesma geometria 300 x 300 μ m. Dentre estas sub-divisões, adotou-se diversificadas nomenclaturas:

- A: dispositivos próximos ao chanfro;
- B: dispositivos na área central da lâmina;
- C: dispositivos na região oposta ao chanfro;
- D: dispositivos a direita e;
- E: dispositivos a esquerda do chanfro.

Objetivando analisar variações físicas e elétricas provenientes da diferença de gradiente de evaporação da técnica utilizada para a obtenção da alumina anódica (veja figura 4.2).

4.1.2. Medição elétrica nos capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta

O equipamento utilizado para a medição da curva CV permite obter a capacitância, e condutância paralelo a curva (condutância x tensão (GV)).

As curvas CV dos capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta, foram obtidas pelo equipamento *HP4280*, mensuradas em alta frequência, visando à extração de parâmetros tais como espessura do óxido de porta, largura máxima da região de depleção, concentração de dopantes no substrato, dentre outros (veja Anexo B). A frequência empregada foi de 1MHz (que é fixa ao equipamento).

Os equipamentos foram conectados a caixas pretas fechadas e distintas, podendo realizar os experimentos com presença ou ausência de luz. A lâmina foi fixada num porta-amostra e presa por vácuo. Com auxílio do microscópio foi realizado o posicionamento das pontas de prova que fazem o contato elétrico nos dispositivos sobre a lâmina. Este equipamento foi controlado por computador, através de um programa desenvolvido no laboratório (*LSI/PSI/EPUSP*). Foi possível definir os parâmetros de medição assim como corrigir a capacitância parasitária gerada pela fiação do equipamento.

As medições foram realizadas sempre da inversão para a acumulação, pois isto elimina o efeito de depleção profunda (KUO, 2004), sendo que neste caso, a tensão é aplicada na porta do dispositivo. A princípio havia luz incidindo sobre a amostra, sendo esta responsável pela geração de portadores no início da medição. Porém, iniciada a visualização dos pontos CV extraídos, a incidência de luz é cessada com o fechamento da “caixa preta”. Para realização das medições não se fixou a excursão de tensão nem o passo (10mV ou 50mV), pois a qualidade dos dispositivos foi distinta, logo estes parâmetros foram empregados em função da qualidade observada no dispositivo.

As curvas corrente-tensão (IV) foram levantadas apenas para os capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta com a ajuda do equipamento *HP4140*, que está associado ao mesmo aparato que permite o controle de posicionamento e luminosidade durante as medidas CV (*HP4280*). As medições ocorreram na região de acumulação, com ausência de luz, rampa de tensão de 0,1V/s aplicada no substrato da amostra, partindo de 0V e chegando a tensão em que ocorreu a ruptura do capacitor MOS, caracterizada pela ocorrência de um salto no nível de corrente ou simplesmente, quando o valor de corrente atinge 10^{-2} A (limite de detecção do equipamento).

4.1.3. Caracterizações físicas e elétricas e, proposta de modelo para fuga de corrente nos capacitores MOS

Análises de difração de raios-X comprovaram o caráter amorfo dos filmes anodicamente obtidos (figura 4.3) que é um dos pré-requisitos para material dielétrico de porta candidato a substituto do óxido de silício (HO, 2002; YU, 2002). Para as análises de XRD, utilizou-se o equipamento X'PERT com varredura simples e contínua e tubo de cobre (40 – 40 KV/mA), com passo de 0,03° e ângulo de incidência rasante de 0,5°.

Figura 4.3 – Espectros XRD obtidos para as amostras C1, C2, C3 e C4.

Objetivando analisar a evolução do processo de anodização do alumínio para os tempos de 4 e 6 min, análises EDS e RBS foram realizadas inicialmente a fim de se constatar a presença de oxigênio e alumínio nos filmes.

A figura 4.4 apresenta espectros EDS correspondente às lâminas C1 e C2 cujos filmes de Al_2O_3 foram sinterizado na temperatura de 650°C em Ar ou N_2 ultrapuro, respectivamente. Para todas as lâminas (C1, C2, C3 e C4), traços de alumínio e de oxigênio foram detectados indicando a anodização do alumínio.

Figura 4.4 – Espectro EDS para (a) lâmina C1 – sinterizada em 650°C em ambiente de Ar ultrapuro e (b) lâmina C2 – sinterizada em 650°C e ambiente de N_2 ultrapuro.

Figura 4.5 – Espectros RBS para as amostras: (a) C1 e (b) C2.

A figura 4.5 ilustra os espectros RBS convencionais obtidos para as amostras C1 e C2, respectivamente. Na sua obtenção, adotou-se energia padrão de 2,2MeV, ângulo de retroespalhamento de 170°, carga integrada de íons equivalente a 40 μ C e ângulos sólido de 2,84msr. Foi utilizado um acelerador Tandem, modelo 55 DH/NEC. Neste caso, os sinais de Al e O estão sobrepostos sobre o sinal de Si. Como as massas atômicas de Al e Si estão próximas entre si, seus sinais sobrepõem-se. O programa SIMNRA foi utilizado para a obtenção da concentração planar e da composição do filme através de ajuste experimental e simulação utilizando uma rotina para a redução de erro (ZAFAR, 2002). Na figura 4.5, a curva ajustada está sobreposta sobre a experimental com erro menor do que 5% e quantidade de Al muito menor do que a de Si.

Tabela 4.2 – Concentração planar, espessura física, capacitância corrigida na região de acumulação, densidade de estados de interface, espessura equivalente ao óxido de silício e permissividade elétrica dos filmes finos de alumina.

Lâmina	Composição	N^P (10^{16} átoms/cm ²)	X_{RBS} (nm)	Co (nF)	D_{it} (10^{11} ev ⁻¹ cm ⁻²)	EOT (nm)	$\epsilon_{Al_2O_3}$
C1	Al _{2,0} O _{3,3}	1,3	6,0	1,37	310	2,3	10,1
C2	Al _{2,0} O _{3,1}	2,4	10,8	0,79	120	3,9	10,7
C3	Al _{2,0} O _{3,2}	1,7	7,5	1,12	1,4	2,8	10,6
C4	Al _{2,0} O _{3,3}	2,6	11,5	0,72	420	4,3	10,4

A tabela 4.2 ilustra os valores de concentração planar (N^P) e de composição para as amostras C1, C2, C3 e C4. Observa-se que a composição calculada é próxima da alumina estequiométrica (Al₂O₃). A concentração planar variou de $1,3 \times 10^{16}$ a $2,6 \times 10^{16}$ átomos/cm² para as amostras C1, C2, C3 e C4 indicando variação de espessura em virtude da desuniformidade associada ao processo de evaporação térmica. Os valores da espessura física ($X_{RBS} = N^P/N^V$, onde a densidade volumétrica (N^V) equivale a $2,23 \times 10^{22}$ átomos/cm³) obtidas variou de 6,0 a 11,5nm.

A figura 4.6 mostra as curvas CV típicas das lâminas C1, C2, C3 e C4, respectivamente, sem correção do efeito de resistência série. No caso da lâmina C4, nota-se redução de capacitância na região de acumulação para tensões de porta (V_g) mais negativas devido à elevação da corrente de fuga que atravessa o dielétrico (Al₂O₃).

Figura 4.6 – Curvas CV típicas: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4, sem correção do efeito de resistência série.

Na tabela 4.2 têm-se os valores de capacitância máxima corrigida na região de acumulação (C_o), a resistência série (R_s), a espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) e a densidade de estados de interface (D_{it}) obtidos através das curvas características CV, das amostras C1, C2, C3 e C4 (detalhes sobre a extração de parâmetros das curvas CV estão apresentados no Anexo D).

EOT é definida como a espessura que uma camada de óxido de silício deveria ter para equivaler ao dielétrico *high-k* o qual em consequência tem espessura maior. O cálculo do EOT foi realizado com base em C_o , A_g (área da porta) e ϵ_{SiO_2} .

Com o valor da espessura física (neste caso, obtida por RBS – X_{RBS}) obtém-se a constante dielétrica do Al_2O_3 ($\epsilon_{Al_2O_3}$), conforme indicado na tabela 4.2, variando de 10,1 a 10,7, que é uma faixa compatível com os valores relatados na literatura (KUO, 2004; WILK, 2001).

$$\frac{C_o}{A_g} = C_{ox} = \frac{\epsilon_{SiO2}}{EOT} = \frac{\epsilon_{Al2O3}}{X_{RBS}} \Rightarrow \epsilon_{Al2O3} = \frac{\epsilon_{SiO2}}{EOT} X_{RBS} \quad (4.1.1)$$

Por outro lado, a densidade de estados na interface (D_{it}), indicada na tabela 4.2, foi obtida através da comparação entre as curvas CV-AF teórica e experimental. Observa-se que D_{it} resultou muito maior para as lâminas C1, C2 e C4, na ordem de $10^{13} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Somente a lâmina C3 apresentou baixo D_{it} de $1,4 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$, que é compatível com dielétricos de porta de alta qualidade (KUO, 2004; RIBES, 2007). Neste último caso, a etapa final da limpeza química consistiu em DHF e a sinterização de alumínio ocorreu em argônio em lugar de nitrogênio. A maior umidade no nitrogênio ($>100 \text{ppm}$) pode ter sido o responsável pela pior “*performance*” da lâmina C2 comparada à C3 (sinterizada em Argônio ultrapuro e ultraseco). Porém, a lâmina C1 (4min) foi anodizada com intervalo de tempo menor do que C3 (6min), o que pode significar a não completa anodização do filme fino e a presença de *spots* de alumínio na interface alumina/silício. Por fim, na etapa final de limpeza química da lâmina C4 utilizou-se a solução SPM, o que pode ter colaborado para aumentar a rugosidade (RIBES, 2007) na interface alumina/silício. Possivelmente, pelos motivos apresentados, o melhor resultado foi obtido para a etapa final de limpeza em DHF e sinterização do dielétrico de porta em Argônio ultrapuro na temperatura de 650°C para filmes de alumínio anodizados por 6min.

Para levar em consideração o processo de fuga de corrente através da alumina, desenvolvemos o modelo descrito pelo circuito elétrico da figura 4.7a, onde G_L é a condutância que representa uma corrente de fuga constante e G_C é outra condutância associada ao mecanismo de emissão por Frenkel-Poole (FP), (DEPAS, 1995) ou ao tunelamento por Fowler-Nordheim (FN), (SZE, 1981). Na figura 4.7b tem-se o circuito equivalente do processo de medida no capacitômetro, onde C_{ma} e G_{ma} são respectivamente, a capacitância e a condutância medidas com a ajuda do equipamento *HP4280*.

A questão analisada foi se $G_L + G_C$ podia alterar a correção da resistência série nas curvas características CV. Para esta finalidade, uma equação para a corrente $i(t)$, considerando $G_L + G_C$ foi obtida considerando-se a imposição de uma rampa tensão (kt) aplicada

externamente ao circuito da figura 4.7a que representa a estrutura MOS, obtendo como resultado a equação 4.1.2.

$$i(t) = \left(\frac{k(G_L + G_C)}{1 + R_S(G_L + G_C)} \right) t + kC_o \left(1 - e^{-t/R_S C_o} \right) \quad (4.1.2)$$

A presença de uma condutância G_L constante nos filmes pode estar associada à presença de “spots” de Al na interface alumina/silício que pode promover o aumento do campo elétrico local (KUO, 2004) e por sua vez pode estar promovendo quebra de ligações e aumento da corrente de fuga através da alumina.

Figura 4.7 – (a) Representação elétrica da estrutura real do capacitor MOS; (b) Representação da capacitância comercial e condutância como medidas em um capacitômetro.

O ajuste das curvas características IV experimentais foi realizado com a ajuda do modelo representado pela equação 4.1.2, onde se ajusta G_L constante quando for o caso e, G_C através das equações que descrevem o tunelamento por Fowler-Nordheim ou a emissão por Frenkel-Poole a partir das equações 4.1.3 e 4.1.6, respectivamente (onde $G = I/V$)

Figura 4.8 – Curvas IV típicas das amostras C1, C2, C3 e C4 com o correspondente ajuste da curva teórica expressa pela equação 4.1.2. Os parâmetros de ajuste para GL e GC estão apresentados na tabela 4.3.

A figura 4.8 mostra as curvas IV típicas das amostras C1, C2, C3 e C4 obtidas na região de acumulação ($V_g > 0$). Com a ajuda da equação 4.1.2 que modela o mecanismo de transporte de corrente, foram obtidos os valores dos parâmetros da tabela 4.3, juntamente com a densidade de corrente observada para $V_g = -2V$.

Tabela 4.3 – Valores de resistência série, G_L , parâmetros de tunelamento e densidade de corrente para as amostras C1, C2, C3 e C4. D, B, ϕ , β , e n foram definidos no capítulo 3 e repetidos a seguir nas equações 4.1.3 a 4.1.7.

Amostras	Modelo	R_s (Ω)	Parâmetros da modelagem	I_A (mA/cm ²)
C1	Tunelamento por Fowler-Nordheim+ G_L Constante	116,7	$G_L = 0,03\mu S$ $D = 2,15e-13$ A/V ² $B = 4,19e9$ V ⁻¹	54,0
C2 (Ajuste 1)	Emissão por Frenkel-Poole + G_L Constante	115,0	$G_L = 0,03\mu S$ $\phi = 0,9$ V $\beta = 1,70e-5$ $n = 0,6$	1118
C2 (Ajuste 2)	Emissão por Frenkel-Poole + G_L Constante	115,0	$G_L = 0,03\mu S$ $\phi = 0,9$ V $\beta = 9,44e-5$ $n = 0,3$	1118
C3	Tunelamento por Fowler-Nordheim	98,6	$G_L = 0$ $D = 5,09e-13$ A/V ² $B = 8,11e9$ V ⁻¹	11,5
C4	G_L Constante	273,0	$G_L = 1737\mu S$ $G_C = 0$ μS	3861

A curva IV ajustada para a amostra C4 foi obtida através da equação 4.1.2 via programa ORIGIN para a condição de corrente de fuga constante (G_L constante e $G_C = 0$). No caso das amostras C1, C2 e C3 para realizar o ajuste entre as curvas experimental e teórica foram realizados os modelos de tunelamento por Fowler-Nordheim (FN) ou de emissão por Frenkel-Poole (FP) para levar em consideração G_C .

As amostras C1 e C3 apresentaram ajuste compatível com o tunelamento FN, sendo que no caso da amostra C1 foi acrescida uma parcela de G_L constante. Para a determinação dos parâmetros FN indicados na tabela 4.3, as curvas IV foram ajustadas através da equação 4.1.3 na situação de menor erro. Os parâmetros de ajuste, D e B, são constantes relacionadas à massa efetiva dos elétrons na banda de condução do dielétrico e tem seus significados representados pelas equações 4.1.4 e 4.1.5 (SZE, 1981), respectivamente.

$$\ln\left(\frac{I/V_{ox} - G_L}{V_{ox}}\right) = \ln\left(\frac{D.A_g}{EOT^2}\right) - \frac{\beta.EOT}{V_{ox}} \quad (4.1.3)$$

$$D = \frac{\exp(A^*).EOT^2}{A_g} \quad (4.1.4)$$

$$\beta = \frac{-B}{EOT} \quad (4.1.5)$$

Por fim, a curva IV da amostra C2 foi ajustada através do mecanismo de emissão por Frenkel-Poole, mais uma parcela de G_L constante (equação 4.1.6 (DEPAS, 1995)). Neste caso, o ajuste linear da curva IV foi realizado em duas etapas devido a diferentes coeficientes 'n' presentes na mesma reta de ajuste, podendo ser justificado por influência mais significativa da parcela G_L constante no modelo FP se comparado a sua influência no modelo FN. A constante de Frenkel-Poole exibida na tabela 4.3 é extraída em função do parâmetro B^* da reta de ajuste, proveniente da equação 4.1.7.

$$\ln\left(\frac{I}{V_{ox}} - G_L\right) = \ln(A) - \frac{Wt}{KT} + \frac{\beta}{KT} \sqrt{\frac{\phi^n}{EOT}} \quad (4.1.6)$$

$$\beta = B^* . KT . \sqrt{EOT} \quad (4.1.7)$$

Observa-se que a amostra C3 apresenta menor efeito da corrente de fuga se comparada com C1, C2 e C4 onde o mecanismo de transporte de corrente predominante ajustado foi o tunelamento por Fowler-Nordheim. Esta amostra, como mencionado previamente, foi submetida à imersão em DHF e sinterização em Ar ultrapuro na temperatura de 650°C sendo que a anodização do filme de Al ocorreu em 6 min, obtendo-se densidade de estados de interface compatíveis ao estado da arte (HU, 1996; KUO, 2004), (tabela 4.2). Por outro lado, a amostra C1 anodizada em menor tempo (4 min), apresentou ajuste segundo tunelamento por

Fowler-Nordheim associado a constante G_L . Porém, a amostra C2, sinterizada em ambiente de nitrogênio (maior umidade), apresentou corrente provinda de elétrons armadilhados em defeitos dentro da banda de condução do óxido, compatível com a emissão de Frenkel-Poole.

A lâmina C4 foi a que apresentou maior corrente de fuga, compatível com condutância alta e constante (G_L), sem apresentar parcela de outros mecanismos de corrente de fuga (G_C). Neste caso, R_S resultou substancialmente diferente se comparada às amostras C1, C2 e C3, sendo que a curva CV característica apresentou queda no valor da capacitância na região de acumulação compatível com aumento na corrente de fuga (que é elevada). Por outro lado, a capacitância na região de acumulação não é substancialmente alterada nas lâminas C1, C2 e C3 que apresentaram mais baixos valores de corrente de fuga. Porém, a influência G_L+G_C não altera a correção da resistência série durante extração de C_o quando a relação $R_S(G_L+G_C) \ll 1$ mantêm-se na equação 4.1.2. Essa condição é satisfeita para as lâminas C1, C2 e C3, porém, não para C4 e, como resultado disto, R_S é substancialmente diferente nesta lâmina se comparada às demais o que caracteriza um artefato associado à correção da resistência sem levar em consideração G_C e G_L .

4.1.4. Características estequiométricas de amostras com alumina

Nesta seção, a determinação das concentrações planares de oxigênio e alumínio é apresentada para que em função desta, seja estimada a fórmula estequiométrica das aluminas com maior precisão. As técnicas de RBS por ressonância de oxigênio e WDS foram utilizadas para obter as concentrações planares mencionadas. Desta forma, uma posterior comparação com a estequiometria obtida na seção anterior foi realizada (simulada no programa SIMNRA por análise RBS convencional). Por fim, será explicada de maneira convincente a presença da parcela G_C constante nas curvas IV, na modelagem do mecanismo de fuga de corrente, em função das estequiometrias obtidas.

Na análise RBS por ressonância de oxigênio, considera-se uma amostra como referência (SiO_2 , com estequiometria e espessura definidas) para o cálculo da densidade planar de oxigênio na amostra que desejamos analisar a estequiometria, conforme apresentado no capítulo 2. A amostra de referência deste trabalho consistiu de um substrato de silício, sobre o qual foi crescido um óxido de silício com espessura de 22,5nm, resultando em uma densidade planar de referência de $9,96 \times 10^{16}$ átomos/cm².

Na figura 4.9, temos representada a evolução das energias incidentes na amostra referência, a fim de determinar o pico de oxigênio de maior intensidade. Neste caso, a energia adotada inicialmente foi 3,034MeV que corresponde à energia de ressonância de oxigênio na superfície de filmes finos (FENG, 1994). A variação do incremento de energia foi feita com passo de 6KeV, onde se verifica que a maior intensidade do pico de oxigênio ocorreu para a energia de 3,046MeV.

A energia para a qual ocorreu o máximo pico nas amostras de Al_2O_3 foi a mesma da amostra referência (3,046MeV). A evolução da energia nas aluminas está apresentada no Anexo E. Na figura 4.10, tem-se a conversão do eixo x (número de canal) para energia e a simulação dos picos de máxima intensidade de oxigênio, a fim de obter a largura a meia-altura (Γ) e a seção de choque nesta situação (σ_R).

Figura 4.9 – Espectros RBS para uma amostra de referência com filme fino de óxido de silício (22,5nm) para diversas energias: (a) 3,034; (b) 3,04; (c) 3,046 e (d) 3,052 MeV.

Na tabela 4.4, temos os parâmetros de ajuste sobre o pico de oxigênio ressonante conforme a equação 2.1.2, sendo que a seção de choque diferencial característica da ressonância é a mesma em todos os casos, e ‘k’ é um parâmetro de ajuste associado à altura do pico.

Tabela 4.4 – Parâmetros de ajuste sobre o pico de oxigênio ressonante, aluminas.

	k	Γ (keV)	E_R (keV)
Ref.O ₂	2750	20,68	1096,5
C1	1750	25,69	1095,8
C3	980	27,49	1101,5

Na tabela 4.5, temos os valores de integração de área dos picos de oxigênio para cada amostra (extraídas pelo SIMNRA), descontando a área de fundo correspondente ao substrato. A relação entre a área de cada amostra a ser analisada com a área da amostra de referência foi a estratégia adotada para obter a concentração planar de oxigênio através da equação 2.1.4. Foi adotado o Al₂O₃ como estequiometria inicial para o cálculo do fator de freamento de oxigênio no filme de alumina (valores exibidos na tabela 4.7).

Figura 4.10 – Espectros de ressonância de oxigênio e ajuste obtido de acordo com a equação 2.1.2:
(a) Referência de SiO₂; (b) C1 e (c) C3.

Tabela 4.5 – Área do pico ressonante das aluminas.

	A _O (contagens)	A _O ^{Amostra} /A _O ^{Ref.O2}
Ref.O ₂	21081	-----
C1	14151	0,671
C3	8109	0,385

A determinação com precisão da estequiometria para as aluminas anódicas, se comparada à composição expressa na tabela 4.2, considera as concentrações planares de oxigênio e alumínio. A concentração planar de alumínio é determinada em função das porcentagens em peso de Al obtidas por WDS, pois se verifica na tabela 4.6, que a porcentagem em peso de Al proveniente da análise EDS contempla apenas a lâmina C1, sendo

esta próxima ao limite de detecção do equipamento (0,1 %). Logo, os gráficos EDS expressos na seção 4.1.2 são uma abordagem preliminar para a verificação dos elementos presentes no filme, pois, esta análise apresenta limitações quanto à detecção de elementos que se encontram na ordem de traços.

Tabela 4.6 – Porcentagens em peso providas das análises EDS e WDS para as lâminas C1 e C3.

Amostras	EDS (g/g)			WDS (g/g)				
	% O	% Al	% Si	% O	% Al	% Si	% O* **	% Al*
C1	1,840	0,185	96,718	4,216	1,725	94,147	70,96	29,04
C3	1,478	-----	97,435	2,198	0,654	97,155	77,07	22,93

* porcentagem elementar normalizada para os elementos presentes no filme dielétrico.

**as concentrações de oxigênio não são precisas na análise WDS em virtude da presença do mesmo fora do filme no ambiente de medida.

Na tabela 4.6 têm-se expresso as porcentagens em peso obtidas na análise WDS para cada elemento presente na estrutura Si-p/alumina, assim como, as porcentagens normalizadas apenas para os elementos presentes no filme (*):

$$\% Al^*(C3) = \frac{1}{\% Al(C1) + \% Al(C3)} x \% Al(C1) x 100 \quad (4.1.8)$$

Para a determinação das estequiometrias em função das concentrações planar, considerou-se $C1 = Al_xO_y$ e $C3 = Al_xO_y$, desta forma, podemos obter a relação entre os alumínio (x/x') e os oxigênios (y/y') de C3 com C1. A obtenção de concentração planar de alumínio para C1 ocorreu através da simulação do espectro RBS convencional expresso na figura 4.2, pois se têm o pico de Al bem definido (C3 não apresenta sinal apreciável de Al no espectro RBS convencional), logo, é possível relacionar a área deste pico à quantidade de

silício por canal e obter $N_{Al}^P(C1)$ equivalente a $2,6 \times 10^{16} \text{atm/cm}^2$. Por outro lado, a concentração planar de alumínio da amostra C3 é função da relação entre as proporções de alumínio de C3 e C1 determinadas por WDS, associadas à $N_{Al}^P(C1)$, equação 4.1.9.

$$N_{Al}^P(C3) = N_{Al}^P(C1) \frac{x}{x'} \quad (4.1.9)$$

Através das concentrações planares de Al e O, considerou-se para a alumina a estequiometria inicial AlO_x , onde o índice estequiométrico ‘x’ equivale a relação N_O^P/N_{Al}^P , obtendo as composições mostradas na tabela 4.7, que permitem determinar a estequiometria $Al_2O_3 = 2AlO_{1,5}$.

Tabela 4.7 – Concentrações planares de oxigênio e alumínio e, fórmula estequiométrica de filmes de alumina anodicamente obtidos.

Amostras	$N_O^P [10^{16} \text{atm/cm}^2]$	$N_{Al}^P [10^{16} \text{atm/cm}^2]$	Fórmula Estequiométrica
C1	6,53	2,60	Al_2O_5
C3	3,73	2,05	$Al_2O_{3,6}$

Tabela 4.8 – Parâmetros associados à obtenção da estrutura dos capacitores.

Amostras	Estrutura	Concentração Planar EXTRA (10^{16} átomos/cm ²)
C1	Si-p/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	$N_O^P(\text{extra}) = 2,6$
C3	Si-p/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	$N_O^P(\text{extra}) = 0,7$

A comparação dos índices estequiométricos obtidos indica excesso de oxigênio mais acentuado na amostra C1 quando comparada com C3 e mostrado na tabela 4.8. Acredita-se que este excesso de oxigênio formou uma camada de óxido de silício entre a interface substrato/dielétrico após a completa anodização do filme de alumínio depositado. No caso da amostra C3, a camada de SiO₂ interfacial é menor, o que segundo Kuo, justifica o mecanismo de fuga através de tunelamento por Fowler-Nordheim (KUO, 2004).

4.2. Aluminato de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) como dielétrico de porta

Nesta seção é apresentada a caracterização de filme de aluminatos de háfnio utilizando diversas técnicas para a determinação de espessura, rugosidade, presença de fase cristalina e formação de nanocristais. As proporções molares de háfnio na composição total do aluminato foram variadas assim como o tipo de tratamentos térmico subsequente. Além disso, foi feita a caracterização elétrica dos aluminatos como dielétricos de porta em capacitores MOS.

4.2.1. Processo de obtenção de filmes de aluminatos de háfnio e dos capacitores MOS

As amostras com aluminato de háfnio analisadas neste trabalho consistem de substrato de silício tipo p, orientação cristalográfica 100 e resistividade de 1 a $10\Omega\text{cm}$, limpas quimicamente conforme limpeza padrão IMEC CLEAN: (MEURIS, 1999) para detalhes veja Anexo C, nas quais se depositou aluminato de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) por deposição por camadas atômicas (ALD – *Atomic Layer Deposition*) no IMEC (Bélgica), seguido de três diferentes sinterizações para a mesma concentração de háfnio no filme, ou variadas concentrações de háfnio para um mesmo tratamento térmico. Na tabela 4.9, temos indicada a especificação das porcentagens molares empregadas na obtenção dos aluminatos e três diferentes processos térmicos em N_2 ultrapuro ou N_2 ultrapuro + 5% de O_2 ou laser.

A deposição por camadas atômicas (ALD) foi feita em equipamento *ASM Pulsar 3000* conectado à plataforma *Polygon 8300* sobre lâminas de Si tipo p. Os precursores para a deposição ALD foram HfCl_4 e $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ em combinação aos oxidantes O_3 e H_2O . Na sequência, foi realizado o tratamento térmico em equipamento *ASM Levitor 4300* na temperatura de 1000°C por 60 segundos e uma câmara *AMAT* para o tratamento a laser na temperatura de 1200°C por 1ms.

Tabela 4.9 – Filmes depositados por ALD, diferentes porcentagens molares de háfnio para mesmo tratamento térmico, ou diversos tratamentos térmicos para mesma concentração molar de háfnio.

Aluminatos de háfnio	D08	D10	D11	D12	D13
$\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ (50% Hf)	X	X	X		
$\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ (25% Hf)				X	
$\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ (75% Hf)					X
1000°C, 60s, N_2	X			X	X
1000°C, 60s, $\text{N}_2 + 5\%$ de O_2			X		
Tratamento a laser (1200°C, 1ms)		X			

Após a obtenção dos filmes de aluminato de háfnio, realizou-se a caracterização física destes, objetivando a obtenção de parâmetros como espessura, proporções molares de háfnio, presença de fases cristalinas e a caracterização das mesmas. Também foi observada a presença de nanocristais após diversos tratamentos térmicos dos dielétricos $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$. Desta forma, após a caracterização física destes filmes, escolheu-se uma proporção molar e um tratamento térmico para a fabricação de capacitores MOS e obtenção das propriedades elétricas do aluminato de háfnio.

Para a obtenção dos capacitores MOS, o aluminato escolhido teve a superfície limpa através de fervura em álcool isopropílico grau eletrônico e foi carregado em uma evaporadora para deposição de 200nm de alumínio através de uma máscara mecânica com diâmetro médio de circunferência de 1650 μm (mensurado posteriormente por perfilometria).

Por fim, os capacitores MOS com aluminato de háfnio como dielétrico de porta foram caracterizados eletricamente através da extração dos parâmetros das curvas CV. Finalmente, foi proposta uma modelagem baseada em uma admitância associada à fuga de corrente através da estrutura MOS.

4.2.2. Investigação da influência das proporções molares de háfnio nos aluminatos

Inicialmente, obtivemos a concentração molar de háfnio nos aluminatos estudados neste trabalho. O ponto de partida foi a extração das concentrações planares de cada elemento

que compõem o filme dielétrico. Desta forma, a análise RBS convencional foi utilizada para a determinação de concentração planar de háfnio. Os parâmetros adotados na análise foram energia de 2,2MeV, ângulo de retroespalhamento de 170°, carga integrada de íons equivalente a 40 μ C e ângulos sólido de 2,84msr, em um acelerador Tandem, modelo 55 DH/NEC.

Figura 4.11 – Espectros RBS convencional nos aluminatos de háfnio: (a) D08, (b) D10, (c) D11, (d) D12 e (e) D13.

A figura 4.11 mostra os espectros RBS convencionais de $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ onde se observa que a intensidade dos picos de háfnio acompanharam as proporções molares expressas na tabela 4.9 (receita original). As áreas dos picos de Hf dos espectros apresentados na figura 4.10 foram utilizadas na obtenção da densidade planar de acordo com a equação 2.1.1 ou por

simulação do espectro via programa SIMNRA (MAYER, 1997; 1999). Os valores obtidos de área e concentração planar estão indicados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Área do pico de háfnio e correspondente densidade planar.

	A_{Hf} (átomos/cm ²)	N_{Hf}^P (10 ¹⁶ átomos/cm ²)
D08 (50% Hf)	38982	2,40
D10 (50% Hf)	39548	2,40
D11 (50% Hf)	39751	2,40
D12 (25% Hf)	25455	1,38
D13 (75% Hf)	53147	2,80

A concentração planar de oxigênio foi obtida através de RBS no ponto de ressonância de oxigênio que apresenta maior sensibilidade ao oxigênio.

Nas análises de ressonância de oxigênio, utilizou-se uma amostra de referência com estequiometria e espessura conhecidas para posterior cálculo da densidade planar de oxigênio de referência. Neste caso, a amostra consistiu de um substrato de silício, sobre o qual temos um óxido de silício (SiO₂) crescido com espessura de 22,5nm, resultando em uma densidade planar de referência de $9,96 \times 10^{16}$ atm/cm², como descrito no item 4.1.4 (mesma amostra de referência).

Na figura 4.12, temos os espectros levantados em diversas energias a fim de determinar a energia na qual se observa maior intensidade do pico de oxigênio. Neste caso, a energia adotada inicialmente foi 3,034MeV que corresponde a energia de ressonância de oxigênio na superfície de filmes finos (FENG, 1994). Com a variação de energia de 6 keV em 6 keV, a partir de 3,034 MeV, verificou-se maior intensidade do pico de oxigênio para a energia de 3,040 MeV.

Figura 4.12 – Ressonância de oxigênio obtidas na amostra referência: (a) 3,034, (b) 3,040 e (c) 3,046MeV.

A energia para a qual ocorreu o máximo pico de oxigênio ressonante nas amostras de aluminato de háfnio é a mesma da amostra referência (3,04 MeV). A obtenção das energias de ressonância nos aluminatos de háfnio é apresentada no Anexo E. Na figura 4.13 são mostrados os picos de máxima intensidade de oxigênio ajustados ao modelo de ressonância (equação 2.1.2), a fim de obter a largura a meia-altura (Γ) e a seção de choque de ressonância (σ_R).

(continua na próxima página)

Figura 4.13 – Espectros de ressonância de oxigênio e ajuste obtido de acordo com a equação 2.1.2:

(a) Referência O₂, (b) D08, (c) D10, (d) D11, (e) D12 e (f) D13.

A tabela 4.11 apresenta os parâmetros de ajuste obtidos para os picos de oxigênio ressonante conforme a equação 2.1.2, sendo que a seção de choque diferencial característica para a ressonância foi considerada a mesma em todos os casos, e ‘k’ é um parâmetro de ajuste da altura do pico.

Tabela 4.11 – Parâmetros de ajuste sobre o pico de oxigênio ressonante, aluminatos de háfnio.

	k	Γ (keV)	E_R (keV)
Ref.O ₂	1260	31,24	1096,5
D08 (50% Hf)	1260	30,61	1097
D10 (50% Hf)	1170	29,40	1098
D11 (50% Hf)	1230	29,74	1098
D12 (25% Hf)	1200	29,28	1097
D13 (75% Hf)	1210	28,53	1097,5

A tabela 4.12 apresenta as áreas dos picos de oxigênio em número de contagens para cada amostra (extraídas com a ajuda do programa SIMNRA), descontando a área de fundo correspondente ao substrato, juntamente com a relação de áreas entre amostra analisada e amostra de referência.

Para a obtenção da concentração planar de oxigênio (tabela 4.13), foi adotada uma estequiometria inicial baseada na concentração molar de háfnio indicada na tabela 4.9, a fim de obter o fator de freamento de oxigênio no filme de $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$, sendo este, um parâmetro necessário na utilização da equação 2.1.4.

Tabela 4.12 – Área do pico ressonante, aluminatos de háfnio.

	A_O (contagens)	$A_O^{\text{Amostra}}/A_O^{\text{Ref.O}_2}$
Ref.O ₂	10382	-----
D08 (50% Hf)	11050	1,064
D10 (50% Hf)	9447	0,910
D11 (50% Hf)	10183	0,981
D12 (25% Hf)	9874	0,951
D13 (75% Hf)	10422	1,004

Tabela 4.13 – Fator de freamento do oxigênio para a estequiometria inicial e concentração planar de oxigênio equivalente.

	$[\epsilon_0]_O^{\text{Al}_x\text{Hf}_{(1-x)}\text{O}_y} (10^{-15} \text{ eVcm}^2)$	$N_O^P (10^{16} \text{ átomos/cm}^2)$
D08 (50% Hf)	62,96	10,6
D10 (50% Hf)	62,96	9,04
D11(50% Hf)	62,96	9,76
D12 (25% Hf)	60,75	9,45
D13 (75% Hf)	75,54	10,1

Por fim, a determinação de concentração planar alumínio (tabela 4.15) foi obtida da relação entre as proporções de Al e Hf em função de suas respectivas massas molares,

associada à concentração planar de háfnio, equação 4.2.1. As concentrações em g.mol de alumínio e háfnio provêm da análise WDS, onde se consideram os valores normalizados, ou seja, descontada a influência do substrato (% Al*, % O* e % Hf* na tabela 4.14).

$$N_{Al}^P = \frac{\frac{\% Al^*}{\text{PesoMolar}(Al)}}{\frac{\% Hf^*}{\text{PesoMolar}(Hf)}} N_{Hf}^P \quad (4.2.1)$$

Tabela 4.14 – Proporção elementar em g/g obtida por WDS para os aluminatos de háfnio.

	WDS (g/g)						
	%Si	%Al	%O	%Hf	%Al*	% O* **	% Hf*
D08 (50% Hf)	91,97	1,03	4,57	5,46	9,28	41,32	49,39
D10 (50% Hf)	91,85	1,01	4,19	5,52	9,44	39,06	51,49
D11 (50% Hf)	91,54	0,99	4,62	5,63	9,03	42,15	48,82
D12 (25% Hf)	93,76	1,27	4,62	3,38	13,73	49,78	36,49
D13 (75% Hf)	87,45	0,70	4,64	7,63	5,39	35,80	58,81

*porcentagem elementar normalizada para os elementos presentes no filme dielétrico.

**as concentrações de oxigênio não são precisas na análise WDS em virtude da presença do mesmo fora do filme no ambiente de medida.

Tabela 4.15 – Concentração planar de alumínio.

	N_{Alf}^P (10^{16} átomos/cm ²)
D08 (50% Hf)	2,98
D10 (50% Hf)	2,91
D11 (50% Hf)	2,93
D12 (25% Hf)	3,44
D13 (75% Hf)	1,70

O aluminato de háfnio pode ser interpretado com a soma de 3 óxidos compostos: $x\text{HfO}_2 + (1-x)\text{AlO}_y + z\text{SiO}_2$, sendo que, a partir das concentrações planares de alumínio e háfnio obtêm-se as porcentagens molares de Hf nos filmes analisados, na tabela 4.16. Observa-se variação entre as porcentagens molares obtidas e as nominais especificadas pelo processo de obtenção dos filmes. O erro observado entre os valores nominal e medido pode ser devido à influência dos tratamentos térmicos empregados os quais podem estar interferindo na formação das fases cristalinas dentro do filme. A análise das fases cristalinas presentes será realizada no próximo item.

Tabela 4.16 – Parâmetros empregados na obtenção da estequiometria dos aluminatos de háfnio.

	$\frac{N_{Al}^P}{N_{Hf}^P} = k = \frac{1-x}{x}$	Proporção molar de Hf (%)
D08 (50% Hf)	1,242	45,2
D10 (50% Hf)	1,212	45,2
D11 (50% Hf)	1,219	45,2
D12 (25% Hf)	2,495	28,6
D13 (75% Hf)	0,607	60,7

4.2.3. Determinação das fases cristalinas nos aluminatos

Como mencionado na introdução deste trabalho, filmes *high-k* ternários ao serem tratados termicamente podem formar nanocristais. Na análise XRD, utilizou-se o equipamento *X'PERT* com varredura simples e contínua, tubo de cobre (40 – 40 KV/mA), passo de 0,03° e o ângulo de incidência rasante de 0,5°.

Figura 4.14 – Difratomogramas dos aluminatos de háfnio: D08, D10, D11, D12 e D13, respectivamente.

Os difratogramas obtidos para as amostras D08, D10, D11, D12 e D13, estão expostos na figura 4.14. Para as amostras com concentração molar de háfnio nominal de 50%, observou-se que o tratamento a laser não favoreceu a formação de fases cristalinas conferindo um caráter amorfo à amostra D11. Porém, o tratamento térmico a 1000°C em ambiente de N₂ ou N₂ + 5% O₂, favoreceram a formação de fases cristalinas, indicando a presença em maior proporção para óxido de háfnio (HfO₂), o dielétrico matriz destas amostras. A outra fase cristalina observada em menor proporção foi a alumina (Al₂O₃). Observou-se que 5% de

oxigênio associado ao ambiente de nitrogênio acentuou a cristalinidade das amostras se comparado ao ambiente onde se utiliza exclusivamente N_2 .

Variando-se as concentrações molares de háfnio e mantendo o tratamento térmico a 1000°C em ambiente de nitrogênio, foi verificado para 25% de háfnio caráter predominantemente amorfo, pois a maior concentração de alumínio que resulta em Al_2O_3 , implica em redução de incorporação de HfO_2 ao filme, comportamento este observado por M.-Y Ho para concentrações molares de háfnio menores do que 30% (HO, 2002). Para 75% de háfnio há novas fases. Como indicado na literatura, para concentrações molares de háfnio superiores a 30%, as amostras apresentam intensidade mais acentuada para as fases HfO_2 e Al_2O_3 especificamente para a concentração molar de 50% e para tratamentos em N_2 ultrapuro ou $N_2 + 5\% O_2$ (YU, 2002).

4.2.4. Extração dos parâmetros XRR: espessura e rugosidade

As análises de reflectometria por raios-X (XRR) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de raios-X XRD2, utilizando um feixe monocromático de comprimento de onda (λ) de 0,1746 nm, equivalendo à energia de 7,1 keV e ângulo de incidência rasante. Nesta análise, obtiveram-se: espessura dos filmes, índice de refração característico, densidade eletrônica e de massa, rugosidade.

O índice de refração dos filmes foi obtido em função da largura angular do passo de medição (δ_{α_i}), associado ao movimento do goniômetro do equipamento utilizado. No capítulo 2, a equação 2.3.4 foi utilizada para a determinação do índice de refração nas amostras analisadas, sendo este de 0,98 para D10 e 0,99 para as demais amostras, com largura angular de passo 0,02 e $0,01^\circ$, respectivamente. Os valores de índice de refração obtidos por XRR são peculiares a esta técnica devido à energia adotada no arranjo experimental (PIETSCH, 2004).

A espessura dos aluminatos de háfnio foi determinada através de ajuste linear dos máximos de interferência, como descrito no capítulo 2 (equação 2.3.2), para espectros de intensidade em função da posição angular, com ângulos mensurados de $2\alpha_i \leq 6^\circ$. No ajuste linear ($y = A*x + B^*$), considerou-se o ângulo para o qual se verifica a intensidade máxima na imagem de transferência e a ordem desta (m).

A figura 4.15, ilustra as imagens de interferência ($I \times 2\alpha_i$) correspondentes a cada amostra, e seus respectivos ajustes lineares ($\alpha_i^2 \times m^2$), sem normalização (PARRATT, 1954; MATE, 2000). Nas curvas de refletividade temos indicada a ordem correspondente aos picos ímpares e na curva de ajuste linear têm-se o valor de espessura determinado.

(continua na próxima página)

Figura 4.15 – Têm se respectivamente as curva de refletividade e ajuste linear nas lâminas de silício com aluminato de háfnio, D08: a-b, D10: c-d, D11: e-f, D12: g-h e D13: i-j.

Na tabela 4.17, são mostrados os parâmetros de ajuste linear (A^* e B^*) dos espectros de interferência obtidos. O ângulo crítico (α_c) adotado neste trabalho é o qual a intensidade refletida máxima decai pela metade. A espessura física (X_{XRR}) foi determinada pela equação 4.2.2, com base em B^* , resultando em aluminatos de háfnio com X_{XRR} entre 33,8 e 35,8nm.

$$B^* = \left(\frac{\lambda}{2X_{XRR}} \right)^2 \quad (4.2.2)$$

Tabela 4.17 – Parâmetros do ajuste linear, ângulo crítico em função do ajuste linear e a espessura.

	A*	$2\alpha_{cA}$ (graus)	B*	X_{XRR} (nm)
D08	1,221	1,105	0,660	34,1
D10	1,326	1,152	0,632	34,7
D11	1,343	1,159	0,668	33,8
D12	3,152	1,776	0,597	35,8
D13	1,354	1,164	0,650	34,3

O ângulo crítico, previamente citado, é um parâmetro de fundamental importância, pois deste deriva a densidade eletrônica e a densidade de massa dos filmes analisados, além de ser utilizado como parâmetro para a determinação do ângulo rasante a ser empregado no experimento GISAXS (ângulo rasante deve ser menor que $2\alpha_i$).

O método de obtenção de ângulo crítico por ajuste linear de máximos de interferência α_{cA} (veja equação 2.3.2) é válido quando a relação de áreas entre amostra e feixe é menor que 1, equação 4.2.3 (PIETSH, 2004).

$$I = I_{medida} \cdot \sin(\alpha_i) \Rightarrow \frac{A_{amostra}}{A_{feixe}} < 1 \quad (4.2.3)$$

O ângulo crítico (α_c) foi obtido através da equação 2.3.3, pois a relação de áreas entre a amostra e o feixe incidente é muito maior que 1. Na tabela 4.18, temos os valores de intensidade refletida máxima (I_{max}), intensidade crítica (I_c) e ângulo crítico.

Tabela 4.18 – Intensidade máxima, intensidade crítica e ângulo crítico em função da intensidade máxima média.

	$I_{\max}$ (contagens)	I_c (contagens)	$2\alpha_c$ (graus)
D08	792186	396093	0,882
D10	736433	368217	0,860
D11	824047	399445	0,886
D12	872432	425732	0,588
D13	1004570	493993	0,930

Na tabela 4.19, temos os valores de densidade eletrônica nos filmes e densidade de massa associado ao háfnio, calculados em função do ângulo crítico obtido na tabela 4.18. Observou-se que as concentrações molares de háfnio adotadas no processo de obtenção dos aluminatos refletem nos valores de densidade de massa associados ao Hf, indicando que após o tratamento térmico estas proporções não se alteram o que está em acordo com as concentrações molares de háfnio obtidas no item 4.2.2.

Tabela 4.19 – Densidade eletrônica e densidade de massa.

	$q_{el} (10^{23} \text{ cm}^{-3})$	$q_m \text{ para Hf (g/cm}^3\text{)}$
D08 (50% Hf)	21,45	8,83
D10 (50% Hf)	20,49	8,44
D11 (50% Hf)	21,75	8,96
D12 (25% Hf)	17,20	7,08
D13 (75% Hf)	23,96	9,87

O último parâmetro determinado por XRR foi a rugosidade (figura 4.16) obtida através da equação 2.3.8, que gerou uma curva de ajuste associada aos pontos correspondentes aos máximos de interferência.

Figura 4.16 – Rugosidade nos aluminatos de háfnio: (a)D08, (b)D10, (c)D11, (d)D12 e (e)D13.

O ajuste realizado compreende rugosidade na superfície do filme (σ_1) e na interface Si/ $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ (σ_2) como indicado na figura 4.17, com $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ (tabela 4.20). A distorção entre os pontos correspondentes aos máximos de interferência e a curva de ajuste, está associada ao fato de considerar apenas o índice de refração característico ao XRR e o ângulo crítico, desconsiderando o equacionamento correspondente a imagem de interferência proveniente da superfície do filme e da interface Si/ $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$.

Figura 4.17 – Estrutura das amostras com especificação das rugosidades σ_1 e σ_2 .

Na tabela 4.20, temos os valores de rugosidade variando de 0,9 a 1,2 nm, representando 3% da espessura do filme, porém, o erro $R_{(I)}$ tem valores elevados devido ao distanciamento entre os pontos correspondentes aos máximos de interferência e a curva de ajuste para valores de $\alpha_{im} > 4^\circ$.

Tabela 4.20 – Rugosidade e qualidade no ajuste da refletividade.

	σ (nm)	$R_{(I)}$ (%)
D08	1,1	34,44
D10	1,1	217,74
D11	1,2	226,03
D12	1,1	260,96
D13	0,9	3,66

As análises XRR indicaram que ao variar a porcentagem molar de háfnio para um mesmo tratamento térmico ou variar o tratamento térmico para a mesma porcentagem molar de Hf não gerou alterações significantes de espessura e rugosidade nestes filmes.

4.2.5. Caracterização de tamanhos e dispersão de tamanho de nanopartículas imersas em dielétricos pela técnica GISAXS

Análises de espalhamento de raios-X em ângulo-rasante e pequena abertura (GISAXS) são utilizadas para caracterizar tamanho e dispersão de tamanho de nanopartículas em filmes finos. As análises GISAXS, assim como as análises XRR, foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de raios-X XRD2, utilizando um feixe monocromático com comprimento de onda de 0,1746nm. A intensidade nos espectros obtidos é visualizada em duas dimensões, e processada como proposto por Salditt (SALDITT, 1998), onde um feixe incidente de raios-X constante aplicado à superfície da amostra, possibilita maior intensidade espalhada em duas dimensões, por intermédio de um dispositivo detector de imagem com área de 10 x 10 cm², faixa dinâmica de 10⁶ e tamanho de pixel de 0,2 x 0,2 mm².

A figura 4.18 ilustra o perfil característico de intensidade espalhada em duas dimensões obtido para a amostra D08, sendo que a tira vertical na imagem corresponde à área não irradiada devido à sombra de um *beam-stopper*, utilizado para o bloqueio do feixe de raios-X refletido specularmente e evitar a saturação do detector. A intensidade difusa de espalhamento isotrópico é atribuída à separação de fases corroborada pelo aparecimento de pelo menos duas fases na análise XRD, sendo que o tamanho atribuído às nanopartículas com fase diferente do corpo do dielétrico apresentam tamanhos na ordem de nanômetros.

Figure 4.18 – Perfil característico de intensidade retroespalhada em duas dimensões obtido na análise GISAXS, amostra D08.

A determinação de tamanho médio e dispersão de tamanho de nanopartículas associada a separação de fase nas amostras estudadas por GISAXS pode ser feito em função de curvas $I \times q_y$ ajustadas assumindo um sistema de duas fases, com matriz homogênea e nanopartículas aleatoriamente dispersas sem correção de posicionamento. Na abordagem aqui tratada, adotou-se nanopartículas com formato esférico e distribuição de raio obedecendo uma função Gaussiana, equação 2.3.15 (BABONNEAU, 2001).

Figure 4.19 – Perfis *in-plane* característicos as curvas $I \times q_y$ analisadas – amostra D08.

A figura 4.19 ilustra um conjunto de planos $I \times q_y$ fitados para o perfil de intensidades espalhadas correspondentes a vários cortes ao longo da espessura do filme (q_z) da amostra analisada (D08). As linhas sólidas representam o melhor ajuste para os dados experimentais, utilizando as equações 2.3.14 e 2.3.15, expressas no modelo de análise exposto no item 2.3.2. As imagens correspondentes às demais curvas fitadas estão mostradas no Anexo G.

Tabela 4.21 – Raio médio $\langle R \rangle$ e dispersão relativa de raio $\sigma_R/\langle R \rangle$, considerando nanopartículas esféricas em um sistema de duas fases.

	D08 (50%)	D10 (50%)	D11 (50%)	D12 (25%)	D13 (75%)
$\langle R \rangle$ (nm)	0,940	0,963	0,920	0,882	0,418
$\sigma_R/\langle R \rangle$	1,5	0,759	0,626	1,5	1,5

A tabela 4.21 apresenta o raio médio $\langle R \rangle$ e a dispersão relativa em tamanho ($\sigma_R/\langle R \rangle$) das nanopartículas, obtidos como descrito no item 2.3.2, por ajuste das curvas experimentais. Não foi observada variação significativa de raio médio para as amostras D08, D10 e D11, que têm apresentaram aproximadamente a mesma concentração molar de háfnio. Observou-se diminuição substancial no raio médio com o aumento da concentração molar de háfnio 75 mol%. Indícios de alteração microestrutural já haviam sido observados indiretamente nas concentrações molares de háfnio com a ajuda das técnicas RBS e WDS no item 4.2.2.

4.2.6. Caracterização elétrica com aluminato de háfnio como dielétrico de porta em capacitores MOS

A análise elétrica de capacitores MOS com aluminato de háfnio como dielétrico de porta, consistiu na extração de curvas CV e GV, com o equipamento *Agilent E4980A Precision LCR Meter*, as quais foram obtidas para diversas frequências. As curvas foram sistematicamente levantadas na região de inversão (com presença inicial de luz incidente que foi desligada ainda na inversão) em direção à região de acumulação, com passo de medição equivalente a 0,05V. A seguir, são apresentadas as curvas características apenas para um capacitor MOS da amostra D08, estando à totalidade das curvas analisadas para esta amostra mostradas no Anexo H.

Figura 4.20 – Curvas CV típicas, medidas para diversas frequências: a) 1MHz; b) 1kHz; c) 100Hz e d) 20Hz.

Na figura 4.20 são exibidas as curvas CV para as frequências de 1M^6 , 1k, 100 e 20 Hz, respectivamente. Para a curva CV obtida a 1MHz, observa-se o efeito de corrente de fuga, pois esta não se estabiliza na região de acumulação, exibindo decréscimo da capacitância de acumulação. A curva de 1kHz, apresenta-se bem comportada sem efeito visível de corrente de fuga. As curvas CV obtidas em frequências baixas de 100 e 20 Hz têm portadores minoritários tendendo a região de inversão (aumento de capacitância). O efeito de portadores minoritários respondendo na frequência de medida foi também observado na frequência de 1kHz apenas na situação de luz acesa sobre os dispositivos.

Figura 4.21 – Curvas CV típicas, medidas com presença e ausência de luz, para diversas frequências:

a) 1kHz; b) 100Hz e c) 20Hz; e d) gráfico CV com a junção de todas as curvas mensuradas com presença de luz.

Na figura 4.21a, b e c, têm-se a exposição simultânea de curvas CV obtidas com ausência e presença de luz durante a medida, para as frequências de 10^3 , 10^2 e 20 Hz, respectivamente. Observa-se em ambas as figuras, a proximidade das curvas na região de acumulação e depleção, porém, na inversão, a presença de luz favorece a geração de portadores minoritários, efeito este que está significativamente visível na curva CV obtida para 1 kHz. Neste caso, os portadores minoritários não respondem (comportamento equivalente à alta frequência) para ausência de luz e passam a responder com a presença da mesma.

Na curva CV medida em 20 Hz (figura 4.21c) com a presença de luz observa-se que a resposta dos portadores minoritários é favorecida, porém, não alcança o valor de capacitância igual ao da região de acumulação da curva.

A figura 4.21d corresponde a todas as curvas CV medidas com presença de luz apresentando um comportamento característico de curvas CV de baixa frequência (portadores minoritários respondem em 20 , 10^2 e 10^3 Hz).

Figura 4.22 – Curvas CV típicas com correção do efeito de resistência série (R_s) para diversas frequências: a) 1MHz; b) 1kHz; c) 100Hz e d) 20Hz.

A fim de extrair o efeito de resistência série (R_s) das curvas CV medidas, realizou-se a correção das mesmas cujo resultado está mostrado na figura 4.22. Observa-se variação acentuada de correção na capacitância de acumulação para a frequência de 1MHz. Além disso, a curva corrigida não estabiliza em valor constante na região de acumulação, mas sobe progressivamente com a diminuição da tensão de porta. Para as demais curvas (10^3 , 10^2 e 20 Hz) a capacitância na região de acumulação praticamente não varia e as curvas com e sem

correção praticamente coincidem indicando que R_s não tem qualquer influência sobre o comportamento em baixas frequências.

Comparando-se as curvas medida e corrigida quanto à “ R_s ” para as frequências de 10^3 e 10^2 Hz, observa-se aumento de resposta para portadores minoritários na região de inversão na frequência de 100 Hz. Este fato está correlacionado ao aumento da condutância na região de inversão como mostrado na figura 4.23 para as frequências de 20 e 100 Hz, isto é, os aumentos de capacitância e condutância são função direta do aumento da frequência (NICOLLIAN, 1982)

Figura 4.23 – Curvas GV típicas obtidas nas frequências de 20 e 100 Hz.

Das curvas CV, foram extraídos os valores de resistência série (R_s), capacitância corrigida na região de acumulação (C_o), espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) e permissividade do aluminato de háfnio para a frequência de 1kHz (ϵ_{High-k}), (tabela 4.22). Além disso, encontram-se também indicados a capacitância e condutância medidas na região de acumulação da curva CV (C_{ma} e G_{ma}), com a ajuda do equipamento *Agilent E4980A Precision LCR Meter*.

A resistência série média, obtida conforme a equação B.1.11, resultou em $68,3\Omega$, o que na prática terá uma influência pequena na correção da capacitância na frequência de 1kHz a reduzidas variações ($C_{ma} \cong 7,93\text{nF}$ e $C_o \cong 8,3\text{nF}$).

Para a extração da EOT utilizou-se a espessura física obtida na análise XRR e a área média correspondente à porta dos capacitores MOS ($A_g = 2,13 \times 10^{-2} \text{cm}^2$), sendo que os

diâmetros dos capacitores circulares foram medidos por perfilometria após a deposição de Al através de máscara mecânica.

A espessura média equivalente ao óxido de silício ($EOT = \epsilon_{ox}(A_g/C_o)$) nos capacitores MOS da amostra D08 resultou 9,54 nm para o aluminato de háfnio como dielétrico de porta *high-k*, portanto, cerca de 5 vezes menor do que a espessura física obtida por XRR.

O valor médio de constante dielétrica ($\epsilon_{high-k} = \epsilon_{ox}(X_{XRR}/EOT)$) obtida foi aproximadamente 15 que é compatível com os aluminatos de háfnio apresentados na literatura (WILK, 2002), correspondendo inclusive à situações de matriz amorfa contendo nanocristais (HO, 2002).

Tabela 4.22 – Parâmetros extraídos da correção do efeito de resistência série nas curvas CV obtidas a 1kHz: resistência série (R_s), Capacitância corrigida na região de acumulação (C_o), espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) e permissividade óxido. C_{ma} e G_{ma} são respectivamente, a capacitância e a condutância medidas na região de acumulação com a ajuda do equipamento *Agilent E4980A Precision LCR Meter*.

Dispositivo	A_g ($10^{-2}cm^2$)	C_{ma} (nF)	G_{ma} (μS)	R_s (Ω)	C_o (nF)	EOT (nm)	ϵ_{high-k}
A1	2,21	6,22	4,08	94,59	6,29	12,13	10,96
A2	2,36	7,63	187*	57,59	8,56	9,51	13,98
A3	2,02	9,35	9,66	62,21	9,60	7,26	18,32
A4	1,94	8,50	9,07	58,64	8,75	7,66	17,37
Média e incerteza	$2,13 \pm 0,19$	$7,93 \pm 1,34$	$52,45 \pm 89,73$	$68,31 \pm 17,67$	$8,30 \pm 1,41$	$9,54 \pm 2,22$	$15,16 \pm 3,36$

- G_{ma} do dispositivo A2 é considerado como um ponto fora da curva para o cálculo do valor médio e da incerteza.

Para avaliar a influência da corrente de fuga através do capacitor MOS na correção do efeito da resistência série (R_s), desenvolvemos o modelo no item 3.4 através da inclusão de uma admitância Y_c que considere a referida fuga. Onde, capacitância e condutância são medidas na região de acumulação (C_{ma} e G_{ma}) com o equipamento *Agilent E4980A Precision LCR Meter*.

Considerando iguais as impedâncias totais na figura 3.4, determinou-se a equação para a capacitância de acumulação C_o em função de C_{ma} , G_{ma} , R_s e da frequência “ ω ” (equação 4.2.4) assim como a admitância de fuga Y_c em função de C_o , C_{ma} , G_{ma} e também da

frequência “ ω ” (equação 4.2.5). Na condição $G_{ma}^2 \gg (\omega C_{ma})^2$, as expressões para C_o e Y_c simplificam-se onde Y_c acaba ficando muito próximo de G_{ma} na acumulação, ou seja, para fuga elevada, Y_c passa a ter valor muito próximo de G_{ma} e o efeito de “ R_s ” passa a ser desprezível.

$$C_o = \frac{C_{ma} \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right)}{(\omega C_{ma})^2 + \left(G_{ma} - R_s \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right) \right)^2} \approx \frac{G_{ma}^2}{\omega^2 C_{ma}} \quad (4.2.4)$$

$$Y_c = \sqrt{\omega C_o \left(-\omega C_o + \omega C_{ma} \left(1 + \frac{G_{ma}^2}{(\omega C_{ma})^2} \right) \right)} \approx G_{ma} \quad (4.2.5)$$

Como mencionado anteriormente verificou-se a presença de corrente de fuga na curva CV a 1MHz devido à queda da capacitância na região de acumulação com a diminuição da tensão de porta (V_g) para valores mais negativos (figura 4.20(a)). A tabela 4.23 apresenta os parâmetros C_o e Y_c calculados em 1MHz através das equações 4.2.4 e 4.2.5, respectivamente, e também através das expressões simplificadas válidas para $G_{ma}^2 \gg (\omega C_{ma})^2$.

Tabela 4.23 – Parâmetros G_{ma}^2 , $(\omega C_{ma})^2$, C_o obtido por 4.2.4, C_o obtido pela equação simplificada, Y_c obtido pela equação 4.2.5 e Y_c obtido pela aproximação ao G_{ma} .

Dispositivo	G_{ma}^2	$(\omega C_{ma})^2$	C_o (nF)	C_o (nF) = $(G_{ma}^2)/(\omega^2 C_{ma})$	Y_c (mS) eq.4.2.5	$Y_c = G_{ma}$ (mS)
A1	$0,33 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	6,22	1,05	8,82	5,88
A2	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-5}$	7,80	6,10	41,2	15,0
A3	$4,88 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-5}$	9,36	11,2	44,6	22,1
A4	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	8,51	4,00	28,8	13,3
Média e incerteza	$(2,31 \pm 1,9) 10^{-4}$	$(3,98 \pm 1,1) 10^{-5}$	$7,97 \pm 1,3$	$5,59 \pm 4,3$	$30,86 \pm 16,18$	$14,07 \pm 6,7$

Observa-se na tabela 4.24 a aproximação para Y_c em D5, D6 e D7, mas não para o dispositivo D1. Isto impossibilita uma correção adequada pelo efeito da resistência série

exibido no item 3.4 (correção parcial). No entanto, para frequências mais baixas a partir de 1 kHz, o efeito da fuga é substancialmente menos pronunciado a ponto de não manifestar-se na característica CV ($Y_c \cong 0$), nem mesmo o efeito da resistência série R_s já que a curva medida é praticamente igual à curva corrigida.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo, serão apresentadas as principais conclusões sobre a análise de alumina e aluminato de háfnio como dielétricos de porta em capacitores MOS, além de expor algumas perspectivas futuras sobre a utilização desses materiais *high-k* na tecnologia MOS.

5.1. Capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta

Investigou-se a formação e a caracterização da alumina (Al_2O_3) preparada por anodização de filmes de alumínio (obtidos por evaporação térmica) em solução de ácido nítrico com temperatura constante seguido de sinterização em ambiente de N_2 ou Ar ultra-puro, sendo os substratos utilizados de silício com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ adotando-se diferentes processos de limpeza química finais do substrato: solução diluída de HF (DHF) ou mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (SPM).

Os filmes de Al_2O_3 apresentam caráter amorfo (verificado por XRD) e a espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) testada variou de 2,3 a 4,3 nm para os diferentes processos de limpeza química e sinterização empregados. A espessura física ($X_{\text{RBS}} = 6 - 11,5$ nm) e permissividade do Al_2O_3 ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10,5$) foram obtidas com ajuda da espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Os filmes finos de Al_2O_3 sinterizados em argônio ultra-puro apresentaram o melhor desempenho quanto à corrente de fuga ($11,5 \text{ mA/cm}^2$).

Quanto à alumina as concentrações planares de alumínio e oxigênio foram obtidas através das técnicas RBS por ressonância de oxigênio e WDS. Verificou-se que o tempo de 6 min de anodização do filme de alumínio ($X_{\text{RBS}} = 7,5$ nm) foi suficiente para a formação da alumina e gerou uma camada interfacial de SiO_2 , porém a qualidade da interface com o substrato resultou adequada com baixa corrente de fuga no dielétrico.

Por fim, propôs-se um modelo elétrico ao fenômeno de corrente de fuga associado ao tunelamento por Fowler-Nordheim (FN) ou emissão por Frenkel-Poole e sua influência na correção da resistência série durante a extração da capacitância de acumulação corrigida (C_0).

5.2. Capacitores MOS com aluminato de háfnio como dielétrico de porta

Os aluminatos de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$) foram obtidos através de deposição atômica por camada (ALD) sobre substratos de silício tipo p (100), com proporção molar de háfnio equivalente a 50% e com diferentes tratamentos térmicos a 1000°C em ambiente de N_2 , $\text{N}_2 + \text{O}_2$ (5%) ou laser. Também, foi variada a proporção molar de Hf (25, 50 ou 75%) para tratamento térmico a 1000°C apenas em ambiente de N_2 .

Com o auxílio das técnicas de análise física WDS e RBS foram obtidas as proporções molares de háfnio nos aluminatos, em função das concentrações planares de háfnio e alumínio nos filmes, verificando-se variação maior do que 5% (se comparados aos valores nominais, adotados na deposição ALD) apenas para 75% de Hf.

A análise XRD indicou que as amostras submetidas a tratamento térmico a 1000°C em ambiente de N_2 ou $\text{N}_2 + \text{O}_2$, apresentam separação de fases, apontando para matriz de HfO_2 e nanocristais de Al_2O_3 , porém, mantendo-se o tratamento térmico a mesma temperatura e ambiente de N_2 com proporção de molar de háfnio equivalente a 75%, a amostra apresenta caráter amorfo como indicado na literatura para proporções molares de alumínio menores do que 30% (HO, 2002), mas com proporções molares de Al e Hf idênticas e tratamento térmico a laser, observa-se caráter amorfo.

Na análise GISAXS foi possível caracterizar as variações de composição baseadas em um modelo de nanopartículas esféricas imersas em uma matriz dielétrica (Al_2O_3 imerso em HfO_2). Os experimentos indicam a presença de nanopartículas com tamanho médio variando de aproximadamente 0,4 a 0,9 nm e uma significativa variação de composição foi observada apenas para 75% mol de Hf.

Por XRR, determinou-se a espessura física dos aluminatos analisados e a rugosidade superficial e da interface aluminato/substrato, onde se verificou que variar a concentração de háfnio ou o tratamento térmico resulta em variação não apreciável de espessura ($X_{\text{XRR}} \approx 34,5$ nm), sendo que a rugosidade mantém-se aproximadamente 3% da espessura.

Os filmes de $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ foram analisados eletricamente por intermédio de curvas CV, para a amostra que tem proporção molar de háfnio equivalente a 50% e foi tratada termicamente a 1000°C em ambiente de N_2 , apresentando EOT médio de 9,54 nm e permissividade média equivalente a 15,2. Por fim, o modelo da admitância associada à corrente de fuga em função de variações de frequência aponta para uma variação apreciável da capacitância de acumulação.

5.3. Perspectivas futuras

As perspectivas futuras para o estudo dos aluminatos de háfnio citados neste trabalho, deve começar com a fabricação de capacitores MOS com as demais proporções molares (25% e 75%) sendo que é interessante extrair curvas IV e modelá-las de forma semelhante ao que foi feito para o caso da alumina.

Considerando o gradiente de concentração observado para as amostras de aluminatos, é interessante obter imagens da estrutura das amostras por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ao longo da profundidade, para que seja verificado se as características expostas mantêm-se.

Após o estudo dos aluminatos de háfnio, é interessante aplicar tais dielétricos de portas em estruturas mais complexas, como transistores ou capacitores MOS construídos em trincheiras, e caracterizar seu comportamento. O aluminato de háfnio é mais indicado ao aprofundamento de estudos, se comparado à alumina, por ter constante dielétrica mais elevada, implicando em dispositivos MOS mais adequados para a alta escala de integração (GSI). Por fim, é interessante estudar física e eletricamente outros materiais *high-k* com mais alta constante dielétrica (20-30).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTIN, K. F. **Estudo de camadas dielétricas para aplicação em capacitores MOS**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ALS-NIELSEN, J.; McMorrow, D. **Elements of modern X-ray physics**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

ATKINS, P. W.; Paula, J. de; **Físico-química: fundamentos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011

BABONNEAU, D. et. al. Morphology and size distribution of gold nanoclusters in a-C:H films studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering. **Physical Review B**, v. 63, n. 19, p. 5401-5405, 2001.

BRADY, J. E.; Humiston, G. E. **Química geral**. 2 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

CAMPBELL, S.A. et al. MOSFET transistors fabricated with high permittivity TiO dielectrics. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 44, n. 1, p. 104-109, 1997.

CHANDLER, J. A. **Practical methods in the electron microscope**. Amsterdam-New York: Elsvier/North-Holland Biomedical Press, 1977.

CHANSON, E.; Mayer TM. Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity. **Critical Reviews in Solid State and Materials Science**, n. 22, p. 1-67, 1997.

CHOWDHURY, E.A. et al. Structural, optical and electronic properties of oxidized AlN thin films at different temperatures. **Journal of Electronic Materials**, v. 27, n. 7, p. 918-922, 1998.

CHRISTIANO, V. et al. Conductance modeling of high-k Al₂O₃ gate dielectrics prepared by oxidation of aluminum thin films. **ECS Transactions**, v. 31, n. 1, p. 333-340, 2010.

CHU, W.-K. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.

CONCEIÇÃO, S. A.; Christiano, V. **Fabricação, caracterização física e elétrica de capacitores MOS com óxido de alumínio (Al_2O_3)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Materiais Processos e Componentes Eletrônicos) - Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2008.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.

DEPAS, M. et al. Determination of tunneling parameters in ultra-thin oxide layer poly Si/SiO₂/Si structures. **Solid State Electronics**, v. 38, p. 1465-1471, 1995.

FENG, Y. et al. Cross sections for 165° backscattering of 2.0-9.0 MeV ⁴He from carbon. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 86, n. 3-4, p. 225-230, 1994.

FITZGERALD, R. et al. Solid-state energy-dispersion spectrometer for electron probe X-ray analysis. **Science**, v. 159, p. 528-529, 1968.

GLATTER, O.; Kratky, O. **Small angle X-ray scattering**. London: Academic Press, 1982.

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3rd ed. USA: Springer, 2003.

GOZZI, G. et al. Characterization of high-k Al₂O₃ gate dielectrics prepared by oxidation of aluminum thin films. **ECS Transactions**, v. 23, n. 1, p. 11-17, 2009.

GRUNDNER, M.; Schulz, R. The surface state of Si(100) wafer after treatment with hydrofluoric acid. In: **AIP Conference Proceedings**, v. 167, p. 329-227, 1987. (AVS Series).

GUINIER, A.; Fournet, G. **Small-angle scattering of X-rays**. New York: Wiley, 1955.

GUHA, S. et al. High-quality aluminum oxide gate dielectrics by ultra-high-vacuum reactive atomic-beam deposition. **Journal Applied Physics**, v. 90, n. 1, p. 512-514, 2001.

HALLIDAY, D. et. al. **Fundamentos de física: óptica e física moderna**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. v. 4

HO, M.-Y. et. al. Suppressed crystallization of Hf-based gate dielectrics by controlled addition of Al_2O_3 using atomic layer deposition. **Applied Physics Letters**, v.81, n. 22, p. 4218-4220, 2002.

HOLÝ, V. et. al. X-ray reflection from rough layered systems. **Physical Review B**, v. 47, n. 23, p. 15896-15903, 1993.

HWANG, S.W.; Hwu, J. G. Electrical characterization and cost-effective high-k aluminum oxide gate dielectrics prepared by anodization followed by Furnace Annealing. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.50, n.7, p. 1658-1664, 2003.

HU, C. Gate oxide scaling limits and projection. In: **IEEE International Electron Devices Meeting, IDEM Technical Digest**. San Francisco. p. 319-322, 1996.

HUANG, C-H. et al. Charge trapping behavior of SiO_2 -Anodic Al_2O_3 - SiO_2 gate dielectrics for nonvolatile memory applications. **Solid-State Electronics**, v. 53, n. 3, p. 279-284, 2009.

INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS: Process Integration, Devices and Structures. Edição 2011. p. 41. Disponível em: <http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/2011Chapters/2011PIDS.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2012.

KELLERMANN, G. **Nanoagregados em matrizes vítreas**. Tese (Doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

KELLERMANN, G., et. al. Structure of PbTe(SiO₂)/SiO₂ multilayers deposited on Si (111). **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 3, p. 385-393, 2010.

KERN, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal of the Electrochemical Society**, v.137, n. 6, p. 1887-1891, 1990.

KOJIMA, I.; Li, B.; Fujimoto, T. XRR and XPS studies of SiO₂ thin films formed by r.f. magnetron sputtering. **Review Surface and Interface Analysis**, v. 28, n. 1, p. 267-270, 1999.

KOŁODZĘY, J. et al. Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 47, n. 1, p. 121-128, 2000.

KUO, C. S. et al. A capacitorless double gate DRAM technology for sub-100-nm embedded and stand-alone memory applications. **IEEE Transaction on Electron Devices**, v. 50, n. 12, p. 2408-2416, 2003.

KUO, C.-S. et al. High-k Al₂O₃ gate dielectrics prepared by oxidation of aluminum film in nitric acid followed by high-temperature annealing. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 51, n. 6, p. 854-858, 2004.

LAZZARI, R. IsGISAXS: a tool for analyzing Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures. **Institut des NanoSciences de Paris**, Universités Pierre et Marie Curie et Denis Diderot, Paris, France, 2006. Disponível em: <<http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>>. Acesso em: 25 jan. 2012.

LEAVIATT, J. A. et al. Cross section for 170.5° backscattering of ⁴He from carbon for ⁴He energies between 1.6 and 5.0 MeV. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 40-41, n.2, p. 776-779, 1989.

LEE, J.H. et al. Effect of polysilicon gate on the flatband voltage shift and mobility degradation for ALD-Al₂O₃ gate dielectric. In: **IEEE International Electron Devices Meeting, IDEM Technical Digest**. São Francisco. p. 645-648, 2000.

LIU, J. Surface-directed spinodal decomposition in hafnium silicate thin films. **Physical Review B**, v. 80, n. 4, p. 1403-1406, 2009.

LOGOTHETIDIS, S.; Stergioudis G. Studies of density and surface roughness of ultrathin amorphous carbon films with regards to thickness with x-ray reflectometry and spectroscopic ellipsometry. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 17, p. 2463-2465, 1997.

MALLIK, S, et. al. HfAlO_x high-k gate dielectric on SiGe: Interfacial reaction, energy-band alignment, and charge trapping properties. **Microelectronic Engineering**, v. 81, n. 11, p. 2234-2240, 2010

MARTINO, J. A.; Pavanello M. A.; Verdonck P. B. **Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS**. São Paulo: Pioneira Thompson Learning, 2003.

MATE, C.M. et. al. New methodologies for measuring film thickness, coverage, and topography. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, n. 1, p. 110-114, 2000.

MAYER, M. SIMNRA User's guide. **Technical Report IPP 9/113**. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/guia-simnra.pdf>>. Acesso em: 27 jan. 2012.

MAYER, M. SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA. In: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS v. 475, 1999. **Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry**. Woodbury: American Institute of Physics Conference Proceedings, 1999.

METZGER, T. H. et. al. Shape, size, strain and correlations in quantum dot systems studied by grazing incidence X-ray scattering methods. **Thin Solid Films**, v. 336, n. 1-2, p. 1-8, 1998.

MEURIS, M. et al. Implementation of the IMEV-Clean in advanced CMOS manufacturing. In: SYMPOSIUM ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING, 1999. **IEEE International Conference Proceedings**. Santa Clara, USA, 1999. p.157-160.

MEZEY, G. et al. Enhanced sensitivity of oxygen detection by the 3.05 MeV (α , α) elastic scattering in ion beam surface layer analysis. **Proceedings**. New York: Plenum Press, 1976. v. 1. p. 303-308.

MULLER, R.S.; Kamins, T. L. **Devices electronics for integrated circuits**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

NÉVOT, L.; Croce P. Caracterisation des surface par reflexion rasante de rayons X, application a l'étude du polissage de quelques verres silicates. **Review Applied Physics**, v. 15, n. 7, p. 61-79, 1980.

NICOLLIAN, E.H.; Brews, J. R. **MOS (Metal Oxide Semiconductor): physics and technology**. New York: John Wiley & sons, 1982.

NOVIKOV, Y. N.; Gritsenko, V. A.; Nasyrov, K. A. Multiphonon mechanism of the ionization of traps in experiment and numerical simulation. **Jetp Letters**. v. 89, n. 10, p. 506-509, 2009

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2000.

PARRATT, L.G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays. **Physics Review**, v. 95, n. 1, p. 359-69, 1954.

PELL, E. M. Ion drift in an n-p junction. **Journal Applied Physics**, v. 31, n. 2, p. 291-302, 1960.

PIETSCH, U. et. al. **High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures**. New York: Springer, 2004.

PIRES, R. G. **Construção e obtenção das principais características elétricas de capacitores MOS com óxido de porta de policeto de titânio**. 1987. 150 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

PROCEEDINGS of the IEEE: proceedings letters. v. 70. n. 5. May 1982.

QI W.-J. et. al. Ultrathin zirconium silicate film with good thermal stability for alternative gate dielectric application. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 11, p. 1704-1706, 2000.

QIU X. Y. et. al. Phase separation and interfacial reaction of high-k HfAlO_x films prepared by pulsed deposition in oxygen-deficient ambient. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 7, p. 072906(3), 2006.

RAGNARSSON, L. et al. Electrical characterization of Al₂O₃ n-channel MOSFETs with aluminum gates. **IEEE Electron Device Letters**, v. 22, n. 10, p. 490-492, 2001.

RAJAB, S.M. et al. Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering. **Thin solid films**, v. 515, n. 1, p. 170-175, 2006.

RAUSCHER, M. et. al. Grazing incidence small angle X-ray scattering from free-standing nanostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 12, p. 6763-6769, 1999.

REDDY, K.P.R.; Cooper, A.R. Oxygen diffusion in Sapphire. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 12, p. 634-638, 1982.

RENAUD, G. et. al. Real time monitoring of growing nanoparticles. **Science**, v. 300, n. 5624, p. 1416-1419, 2003.

REVENANT, C. et. al. Quantitative analysis of grazing incidence small angle x-ray scattering: Pd/mgo(001) growth. **Physics Review B**, v. 69, n. 3, p. 5411-5427, 2004.

RIBES, G.; Rafik, M.; Roy, D. Reliability issues for nano-scale CMOS dielectrics. **Microelectronic Engineering**, v. 84, n. 9-10, p. 1910-1916, 2007.

ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. **Journal of Vacuum Science and Technology B: microelectronics and nanometer structures**, v. 18, n. 3, p. 1785-1791, 2000.

ROBERTSON, J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. **Reports on Progress in Physics**, v. 69, n. 2, 327-396, December 2005.

SALDITT, T. et al. Interfacial roughness and related growth mechanisms in sputtered W/Si multilayers. **Physical Review B**, v. 54, n. 8, p. 5860-5872, 1996.

SOUZA, R. **Fabricação e caracterização de óxidos de porta MOS ultrafinos crescidos sobre superfícies planas com degraus empregando processos: convencional e pirogênico.** 2006. 122 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SANTOS, S. G. dos F. **Oxidação térmica rápida do silício: influência dos procedimentos de limpeza e dos perfis temporais de temperatura na qualidade dos óxidos de porta MOS.** 1996. 224 p. + Anexos. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

SANTOS, S. G. dos F. et. al. Effects of thermal annealing on the semi-insulating properties of radio frequency magnetron sputtering-produced germanate thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2695-2700, 2011.

SPECHT, M. et al. Transport mechanisms in atomic-layer-deposited Al₂O₃ dielectrics. **Applied Physics. Letters**, v. 84, n. 16, p. 3076-3078, 2004.

STEMMER, S. et. al. Grazing-incidence small angle x-ray scattering studies of phase separation in hafnium silicate films. **Applied Physics. Letters**, v. 83, n. 15, p. 3141-3143, 2003.

SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**. 2nd ed. New York: Wiley, 1981.

TESMER, J. R. et al. **Handbook of modern ion beam: materials analysis**. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.

TOLAN, M. **X-ray Scattering from soft. matter thin films: material science and basic research**. Berlin: Springer, 1999. p. 197.

TOQUETTI, L. Z. **Estudo experimental da obtenção de oxinitretos de silício ultrafinos para porta MOS**. 2005. 143 p. + Apêndices. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

VERHAVERBEKE, S. **Dielectric breakdown in thermally grown oxide layers: analysis, effects of contamination and cleaning strategy for defect reduction**. 1993. 220 p. Ph. D. Thesis (Ph. D.) – Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 1993.

WEIL, D. et. al. Electron beam micro analysis: Theory and application. **Lecture Notes Geol.619**, University of Oregon, 2005. Disponível em: <<http://epmalab.uoregon.edu/pdfs>>. Acesso em: 26 jan. 2012.

WILK, G.D.; Wallace, R. M.; Anthony, J. M. High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n.10, p. 5243-5272, 2001.

WILK, G.D. et. al. Improved film growth and flatband voltage control of ALD HfO₂ and Hf-Al-O with n poly-Si gates using chemical oxides and optimized post-annealing In: SYMPOSIUM ON VLSI TECHNOLOGY, 2002. **Digest of Technical Papers**, 2002. p. 88-89,

WITTKE, J. H., Electron Microprobe Techniques, **GLG 510 Class Notes**, Northern Arizona University, 2007. Disponível em:

<<http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/NewOverview.html>>. Acesso em: 26 jan. 2012

WOLTERS, D. R.; Zegers-Van Duijnhoven, A. T. A. On dielectric breakdown in oxidized silicon. **Journal of Vacuum Science and Technology A: vacuum, surface, and films**, v. 5, n. 4, p. 1563-1568, 1987.

WONG, H.-S. P. Beyond the conventional transistor. **IBM Journal Research and Development**, v. 46, n. 2-3, p. 133-168, 2002.

WU, W. et. al. Properties of nanoporous silica thin films determined by high-resolution x-ray reflectivity and small-angle neutron scattering. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 1193-1200, 2000.

YANG, Y. et. al. High-temperature phase stability of hafnium aluminate films for alternative gate dielectrics. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3772-3777, 2004.

YU, H. Y. et. al. Thermal stability of $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ on Si. **Applied Physics Letters**, v.81, n. 19, p. 3618-3620, 2002.

ZAFAR, S. et al. Impact of moisture on charge trapping and flatband voltage in Al_2O_3 gate dielectric films. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14. p. 2608-2910, 2002.

Anexo A – Técnicas de caracterização física

A.1 – RBS convencional e por ressonância de oxigênio

Descrição dos parâmetros utilizados para a obtenção das concentrações planares elementares através da análise RBS:

1) Fator cinemático (CHU, 1978): refere-se à quantidade de energia que o íon incidente pode transferir em uma colisão elástica ao átomo com o qual se choca. Logo, está associada à massa dos átomos e fortemente ao ângulo de incidência deste. A equação A.1.1, corresponde ao fator cinemático, onde se observa a relação de massas entre a partícula do feixe incidente (m) e a partícula retroespalhada da amostra (M) considerando-se o ângulo do feixe incidente (θ_e).

$$Km = \left(\frac{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta_e) + m \cos \theta_e}{M + m} \right)^2 \quad (\text{A.1.1})$$

2) Seção de choque diferencial (CHU, 1978): trata da probabilidade de detectarem-se partículas espalhadas por átomos do alvo, contidos no ângulo sólido (Ω) que é a área geometricamente detectada. Sendo descrita pela equação de Rutherford (equação A.1.2), desde que, a massa do elemento do alvo seja muito maior que a do elemento do feixe incidente, por se tratar essencialmente de interações coulombianas.

$$\sigma_z = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \left(\sin^4 \left(\frac{\theta_e}{2} \right) \right)^{-1} \quad (\text{A.1.2})$$

Onde, Z_1 e Z_2 são, respectivamente, os números atômicos dos elementos do feixe incidente e da amostra, E_0 é a energia do feixe incidente, θ_e o ângulo de incidência do feixe e e^2 ($1,44 \times 10^{13} \text{ MeV}$) é um parâmetro referente à conversão da carga elementar do sistema CGS para o SI.

Descreveu-se os parâmetros físicos associados ao choque entre os átomos do feixe e da amostra, porém, após a incidência do feixe de He^{++} , os íons que não colidiram com a

superfície da amostra, interagem com os átomos perdendo energia. A esta perda temos a associação dos conceitos de seção de choque e fator de freamento.

3) Seção de choque de freamento (CHU, 1978): ocorre com íons que não se chocam com a superfície da amostra, interagindo com a espessura do filme, onde há perda de energia. Podendo ser calculada pelo diferencial de energia ou pela aproximação por superfície do filme.

1º Diferencial de energia: na figura 1, temos que a largura do espectro é equivalente ao diferencial de energia (equação A.1.3) contabilizando a energia perdida entre a entrada e saída. As equações A.1.4 e A.1.5, são utilizadas para se estimar os valores de energia de entrada e saída, respectivamente.

$$\Delta E = km.E_0 - E_1 \quad (\text{A.1.3})$$

$$\bar{E}_{in} = E_0 - \frac{1}{4}\Delta E \quad (\text{A.1.4})$$

$$\bar{E}_{out} = kmE_0 - \frac{3}{4}\Delta E \quad (\text{A.1.5})$$

O diferencial de energia (equação A.1.6) pode ser estimado considerando-se a densidade volumétrica dos elementos que compõem o filme, a espessura deste e, por fim, um fator de freamento elementar ($[E]^{\text{Elemento}}$) associado a energia do feixe incidente (valores tabelados).

$$\Delta E^{\text{Elemento}} = N_{\text{Elemento}}^V \cdot t_{\text{Filme}} \cdot [E]^{\text{Elemento}} \quad (\text{A.1.6})$$

Este procedimento pode ser realizado para filmes espessos, pois aos finos não há precisão na estimativa de ΔE , logo, deve-se utilizar a aproximação por superfície.

2º Aproximação por superfície: para filmes finos é a melhor alternativa, pois a perda de energia para pequenas espessuras é irrelevante, logo, pode-se considerar que a energia na entrada é a própria energia do feixe incidente de He^{++} (E_0) e, para a energia de saída devemos considerar a quantidade de energia que o íon incidente pode transferir ao chocar-se com os átomos da amostra ($k_m E_0$).

A seção de choque de freamento de um filme deve considerar os elementos presentes e sua estequiometria, conforme a lei de Bragg (item 4.3) nos indica nas equações A.1.7 e A.1.8 para valores de entrada e saída, respectivamente.

$$\varepsilon_{in}^{Filme} = m\varepsilon_{in}^{Elemento}(E_0) + n\varepsilon_{in}^O(E_0) \quad (A.1.7)$$

$$\varepsilon_{out}^{Filme} = m\varepsilon_{out}^{Filme}(E_0.k_{Elemento}) + n\varepsilon_{out}^O(E_0.k_0) \quad (A.1.8)$$

Onde, m e n são referentes à proporção de cada elemento a fim de compor a relação estequiométrica do filme, $m+n = 1$.

4) Fator de freamento (CHU, 1978): trata de fenômenos físicos que ocorrem após a incidência do feixe de He^{++} até a detecção dos elementos retroespalhados. Onde se consideram a perda de energia sofrida pelo elemento com o qual os íons do feixe interagiram para determinado ângulo de entrada (θ_1 , com relação a normal do filme) e a seção de freamento do filme na entrada e, referente à detecção do elemento retroespalhado, considera-se o ângulo de saída da partícula (θ_2) e seção de freamento do filme na saída, equação A.1.9.

$$[\varepsilon_0]_{Elemento}^{Filme} = \frac{K_{Elemento}}{\cos \theta_1} \cdot \varepsilon_{in}^{Filme} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out}^{Filme} \quad (A.1.9)$$

A altura do patamar sob o qual se encontra o pico de oxigênio ressoante corresponde ao substrato de silício. Esta altura é calculada com base nos parâmetros físicos especificados, associados à espessura do filme sobreposto e aos parâmetros experimentais, tais como, o ângulo sólido de detecção (Ω), a carga integrada de íons He^{++} (Q_{RBS}) e o ganho da análise (ξ).

5) Altura correspondente ao substrato das amostras (CHU, 1978): pode ser representada por um valor absoluto expresso em contagens por canal, equação A.1.10.

$$H_{Elemento}^{Filme} = \sigma_{Elemento} \cdot \Omega \cdot Q_{RBS} \cdot \frac{\xi}{[\varepsilon_0]_{Elemento}^{Filme}} \quad (A.1.10)$$

6) Conversão das abscissas (número de canal) para energia: este é o primeiro passo a ser realizado no tratamento de espectros RBS por ressonância de oxigênio (equação A.1.11), onde A equivale à calibração offset, B ao ganho da análise (ξ) e C é o termo quadrático de correção, parâmetros experimentais de análise (MAYER, 1997).

$$E(KeV) = A + B.canal + C.canal^2 \quad (A.1.11)$$

7) Densidade volumétrica (BRADY, 1981): refere-se a concentração elementar no volume da célula unitária. Relaciona aos valores de densidade teórica (óxido de silício $2,2\text{g/cm}^3$ e silício $2,33\text{g/cm}^3$), de massa molar (MM) e de número de Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{22} \text{atm/mol}$), equação A.1.12.

$$N^V = \left(\frac{D^{Teórica}}{MM} \right) \cdot N_A \quad (\text{A.1.12})$$

O foco é estimar a densidade planar de referência para o oxigênio, para isto, relaciona-se a densidade volumétrica do óxido de silício e do silício, objetivando, através da proporção de silício no óxido, obter a densidade volumétrica de oxigênio no filme SiO_2 .

8) Densidade planar de referência (BRADY, 1981): obtido para cálculo de concentração planar de oxigênio em função de uma amostra referência com estequiometria definida, equação A.1.13.

$$N_{\text{Elemento}}^{P.Referência} = N_0^V \cdot t^{amostra} = N_O^{PR} \quad (\text{A.1.13})$$

Onde, N_O^V é a densidade volumétrica do oxigênio obtida da relação de densidades e t é a espessura média equivalente ao óxido de silício medida por elipsometria em uma amostra conhecida ($t_{\text{REF.O}_2} = 22,4\text{nm}$), resultando em uma densidade planar de referência equivalente a $2,77 \times 10^{16} \text{atm/cm}^2$.

Após a especificação e obtenção de cada parâmetro utilizado, calcula-se da densidade planar do oxigênio em cada amostra, com base em todos os parâmetros detalhados neste Anexo e no item 2.1 deste trabalho.

A.2 – Descrição dos principais acessórios utilizados na análise EDS

Neste tópico, são descritos os equipamentos citados no princípio de funcionamento da análise EDS, apresentado no item 2.3.

A.2.1. Detector: O cristal Si(Li)

Fitzgerald foi o primeiro a descrever o uso do cristal Si(Li), sendo fundamental relembrarmos o conceito de diagrama de energia para semicondutores, afim de melhor entendermos seu funcionamento (FITZGERALD, 1968).

- Material intrínseco: em seu diagrama de energia, a banda de valência está completa e a de condução está vazia, ou seja, os átomos do material têm sua última camada eletrônica completa, sem que haja carga livre para o transporte de corrente. O fato de não haver transporte de corrente quando submetido a um campo elétrico sem absorção de energia suficiente para que os elétrons transitem da camada de valência a de condução, torna os semicondutores intrínsecos bons detectores de radiação;
- Material extrínseco: é obtido dopando-se um material intrínseco. Se dopado com um elemento trivalente, têm-se um tipo p, ou seja, há a predominância de lacunas neste material, pois estes elementos têm três elétrons na camada de valência, aceitando elétrons da vizinhança a fim de tornar-se estável. Ao dopar-se o material intrínseco com elementos pentavalentes, há o excesso de elétrons na camada de condução, sendo este material intitulado tipo n. Este excesso de elétrons ou lacunas possibilita a passagem de corrente em um dispositivo mediante a aplicação de um campo elétrico, desde que haja absorção de radiação, o que é negativo para detectores de radiação, pois isto gera background nos espectros devido à presença de portadores de carga móveis.

O processo utilizado na obtenção de cristais Si(Li) foi estudado por Pell e primeiramente consistindo basicamente em uma junção de lítio (material tipo n) e silício (material tipo p) nos quais há difusão de portadores que gera uma pequena região de material intrínseco (junção pn). A fim de tornar esta região intrínseca significativa a ser utilizada como cristal detector, uma tensão reversa é aplicada, estando o semiconductor em elevada temperatura para que o consumo da região tipo p seja priorizado. A elevada temperatura no processo de obtenção do cristal é de suma importância, pois as cargas móveis presentes no lítio originam a corrente necessária a consumação do silício tipo p, porém, após a finalização desta etapa a temperatura deve ser mantida próxima a do nitrogênio líquido para que a recombinação seja cessada (PELL, 1960).

A.2.2. Detector: Aspectos físicos

Fisicamente, o cristal Si(Li) está conectado a um reservatório de nitrogênio líquido devido a mobilidade de íons de lítio, previamente citada, este arranjo possibilita que a baixa temperatura seja mantida por longos dias. O acoplamento entre o detector e o reservatório de nitrogênio líquido é feito por uma haste móvel, a qual é responsável pela isolamento elétrica e mobilidade do equipamento, sendo que esta interfere diretamente na taxa de contagem do detector, pois se variar a distância entre este e a amostra, o ângulo sólido é alterado.

A isolamento do cristal Si(Li) é feita por uma câmara opaca que bloqueia a radiação visível pois este é fotossensível, sendo que a entrada dos raios-X ocorre por uma janela de Belírio que permite a entrada de raios-X de baixa energia (menores que 200eV).

A.2.2.1. O processo de detecção

No processo de detecção, os fótons de raios-X provindos da amostra são detectados e contabilizados a fim de convertê-los em sinal elétrico.

Inicialmente os raios-X atravessam a janela de Belírio entrando em contato com a parte ativa do detector que consiste em um fino contato elétrico de ouro, seguido por uma fina camada de material tipo p (*dead layer*) e por fim, o silício intrínseco, que é a região na qual ocorre a contabilização da carga, figura A.1.

O fóton capturado é absorvido pelos átomos de silício com energia $h\nu$, passando a banda de condução e deixando uma lacuna, sendo desta forma, ejetado na forma de fotoelétron, com nova energia $h\nu - E_C$ (E_C é a energia crítica de excitação para átomos de silício, equivalente a 1,84keV), formando um par elétron-lacuna. Esta ejeção é inelástica, sendo função da tensão aplicada, e os pares elétron-lacuna são coletados pelos eletrodos localizados na face do cristal detector, devido à tensão reversa aplicada a este.

Após a ejeção do par elétron-lacuna, o átomo de silício permanece em estado de excitação, possibilitando a elétrons de menor energia a formação de raios-X ou de elétrons Auger, deixando um estado livre na camada de valência, ou seja, um novo par elétron lacuna é formado. Os raios-X de silício podem ser reabsorvidos mantendo este processo sucessivamente, porém, os raios-X inicialmente provindos da amostra sofrem absorção fotoelétrica, sendo eliminados.

Figura A.1 – Representação esquemática do detector Si(Li), (WITTKE, 2007).

A contagem do número de cargas geradas através da energia dos fótons detectados ($E = h\nu - E_C$) consiste da relação entre a energia de ejeção do fotoelétron e da permissividade eletrônica (ϵ) do material intrínseco do detector, o silício neste caso, equivalendo a 3,86eV para 77k, equação A.2.1(GOLDSTEIN, 2003).

$$n = \frac{E}{\epsilon} \quad (\text{A.2.1})$$

A.2.2. Pré-amplificador: conversão carga-tensão

A carga contabilizada no detector inicia a etapa de pré-amplificação através de uma janela virtual, onde é diretamente depositada em um capacitor associado a um amplificador, consistindo de um transistor de baixo efeito de campo (*low-noise field effect transistor*). Este arranjo está posicionado frente ao detector, sob constante refrigeração para evitar ruídos.

A saída do pré-amplificador consiste em um sinal passo-tensão proporcional à energia do fóton, sendo cada passo da ordem de 150ns.

Um significativo aumento na tensão reversa do detector pode saturar o amplificador, por isto é interessante descarregar o capacitor, voltando à condição inicial de operação. Porém, podem ser convertidas centenas de cargas em passo-tensão antes disto (GOLDSTEIN, 2003).

A.2.3. Amplificador: transformação passo-tensão em pulso-tempo

O amplificador é responsável pela conversão de cada passo-tensão, obtido anteriormente em pulsos de tensão, que posteriormente serão analisados e agrupados por um programa computacional. Na figura A.2, temos a representação esquemática dos componentes eletrônicos responsáveis pela conversão do passo-tensão em pulso-tempo até a saída gráfica.

A conversão ocorre em um determinado espaço de tempo, e dentre este, um novo passo-tensão pode ser agregado ao amplificador sem que a conversão do primeiro passo-tensão tenha sido finalizada, gerando sobreposição ou distorção no formato correto do pulso-tensão.

Um amplificador com maior tempo de contagem é adicionado paralelamente ao amplificador inicial a fim de verificar se o amplificador inicial está ocupado (processando a conversão) e desta forma o passo-tensão é direcionado um sistema discriminador, que por sua vez, envia-o a uma fila de espera (*pile-up inspector*). Nesta etapa, ocorre a eliminação de ruídos que geram background nos picos finais, pois raios-X de baixa energia geralmente perdem-se. Porém, se a análise em questão abordar elementos com raios-X de baixa energia este sistema não pode ser utilizado, pois ocasionaria em perda de dados (GOLDSTEIN, 2003).

Durante o tempo no qual o amplificador está ocupado, passos-tensão deixam de ser contabilizados, desta forma o controle de tempo excessivo entra em ação, o qual é representado pela porcentagem real e pelo tempo de medição dos pulsos (*live time*). A função do *dead time* consiste em comparar informações espectrais obtidas sobre idênticas condições de operação, o que inclui o *live time* e associado a fila de inspeção determinar se o passo tensão será bloqueado ou enviado ao amplificador (GOLDSTEIN, 2003).

Por fim, em análises quantitativas a taxa de contagem priorizada corresponde ao maior elemento (de maior número atômico) e não pelos menos constituintes da amostra, desta forma a etapa da fila de espera torna-se limitante.

Figura A.2 – Representação esquemática dos principais componentes empregados na transformação de passo-tensão em pulso-tempo (GOLDSTEIN, 2003).

A.2.4. Analisador computacional de raios-X

A função do sistema analisador computacional de raios-X consiste na exposição de forma clara e concisa da contabilização dos pulsos-tempo previamente descritos, sendo primordial a determinação da intensidade destes, para posterior conversão em um valor digital (GOLDSTEIN, 2003).

Primeiramente, o pulso-tensão passa pelo conversor analógico-digital sendo transmitido a um analisador multicanal, no qual este pulso-tensão é alocado em determinado número de canal, associado à determinada tensão. Os pulsos-tensão recebidos na sequência são contabilizados respeitando o número de canal associado à tensão ao qual foram gerados, pois o pulso em função da tensão está diretamente relacionado à equação 1, sendo estes valores proporcionais a energia de cada fóton de raio-X. Na sequência, têm-se a exibição dos picos no *display* do computador, sendo esta em intensidade (equivalente ao número de contagem dos pulsos-tensão) em função da energia (energia = 1000 x pulso-tensão).

Por fim, a identificação elementar correspondente a cada pico mostrado no *display* é feita via *software*, onde o operador seleciona os elementos pertinentes a cada amostra. Além disto, é possível verificar a energia e o número de contagem proporcional a cada elemento da amostra.

A.3 – Descrição dos principais equipamentos utilizados na análise WDS

Neste tópico, são descritos os equipamentos citados no princípio de funcionamento da análise WDS, apresentado no item 2.3.

A.3.1. Geometria do experimento WDS

Para que a condição de difração especificada no item 4.2 ocorra, a disposição entre a amostra, o cristal analisador e o detector pode ser realizada por dois tipos de arranjo geométrico: (a) Johann e (b) Johansson (figura A.3). Em ambas as geometrias a disposição entre amostra, cristal analisador e detector é circular, sendo que no modelo Johann a o cristal analisador não pertence completamente ao círculo, ou seja, se os raios-X providos da amostra interagirem com o detector na região fora do círculo, o ângulo incidente e de reflexão (θ) não será idêntico (como na geometria Johansson), caracterizando redução na eficiência de detecção de comprimentos de onda, gerando picos desfocados. Por estes fatos, a geometria Johansson é a usual (GOLDSTEIN, 2003).

Figura A.3 – Arranjos geométricos conforme (a) Johann e (b) Johansson, (CHANDLER, 1977).

A.3.2. Cristais de difração

Os espectrômetros acoplados ao WDS têm diversos cristais (normalmente 6), fato este, que possibilita a medição de elementos que emitem diversos comprimentos de onda, otimizando a *performance* da análise. Nas tabelas A.1 e A.2, temos os principais cristais comparados pelo espaçamento 2d, que é o fator limitante a Lei de Bragg ($\sin\theta$), equivalendo este ao maior comprimento de onda que o cristal pode analisar (GOLDSTEIN, 2003).

Tabela A.1 – Características dos cristais de difração empregados no WDS (GOLDSTEIN, 2003).

Nome	2d (nm)	Menor n° atômico difratado	Resolução	Refletividade
α -Quartz (1011)	0,6687	K α 1 ^{15}P L α 1 ^{40}Zr	Alta	Alta
KAP (1010)	2,6632	K α 1 ^8O L α 1 ^{23}V	Média	Média
LiF (200)	0,4028	K α 1 ^{19}K L α 1 ^{49}In	Alta	Alta
PbSt	10,04	K α 1 ^5B	Média	Baixa
PET	0,8742	K α 1 ^{13}Al L α 1 ^{36}Kr	Baixa	Alta
TAP (1010)	2,59	K α 1 ^8O L α 1 ^{23}V	Média	Média

Tabela A.2 – Características dos cristais de difração formados por microestruturas de camadas sintéticas (GOLDSTEIN, 2003).

Nome	2d (nm)	Menor n° atômico difratado	Resolução	Refletividade
LDE1	6,00	K α 6C	Baixa	Alta
LDEC	9,97	K α 5B	Baixa	Alta
LDEB	14,6	K α 4Be	Baixa	Alta

O cristal natural LiF (tabela A.1) é limitado para menores comprimentos de onda pois seu máximo espaçamento interplanar é pequeno (0,4028). No caso de cristais sintéticos, como por exemplo, o TAP, tem-se maior extensão de comprimentos de onda a serem analisados, porém, não suficiente para elementos de maior comprimento de onda (por exemplo, Be).

Nestes casos, adotam-se cristais de difração formados por microestruturas de camadas sintéticas, obtidas por deposição física a vapor (PVD) de camadas alternadas de elementos pesados e de alta refletividade, desta forma, obtemos valores de espaçamento interplanar maiores, com possibilidade de aperfeiçoar o material a ter raios-X retroespalhados (GOLDSTEIN, 2003).

A.3.3. Contador proporcional de raios-X

O detector exibido na figura A.4 é comumente utilizado em análises WDS, estando este associado a um contador proporcional de raios-X, devido à excelente taxa de contagem por segundo (em média de 0 a 50000 contagens), a análise em diversas faixas de energia e alta eficiência na contagem dos raios-X. A estrutura física do detector consiste basicamente, de uma janela de berílio (Be), pela a qual os fótons de raios-X interagem com o ambiente gasoso (90% Ar + 10% metano), sendo absorvidos pelos átomos do gás e ejetados na forma de fotoelétrons, que perdem energia ionizando outros átomos no ambiente gasoso. No centro do detector, há uma conexão de tungstênio (com potencial entre 1 e 3kV), para a qual os fotoelétrons são atraídos, formando os pulsos de carga (GOLDSTEIN, 2003).

Figura A.4 – Contador proporcional de raios-X, (WEIL, 2005).

A estrutura física especificada possibilita mensurar raios-X com comprimento de onda $\lambda > 3\text{\AA}$, sendo a janela de Be responsável pela absorção de raios-X de baixo λ . Quanto à eficiência na ionização gasosa, esta pode ser maximizada se a pressão deste for aumentada de 1 para 3atm, por outro lado, a eficiência na contagem dos fotoelétrons pode ser maximizada com aumento do potencial no anodo positivo conectado ao fio de tungstênio no centro do contador proporcional, que por sua vez acelera a ionização gasosa na câmara, possibilitando mensurar-se fotoelétrons provindos desta ionização secundária. Porém, aumentar o potencial no anodo positivo, em consequência, aumenta o “*dead time*” do contador, que corresponde ao

tempo necessário para que o contador proporcional finalize o processo de contabilização do pulso de carga e desta forma processe novos pulsos de carga (GOLDSTEIN, 2003).

A.3.4. Detectores Eletrônicos

A função dos detectores eletrônicos consiste em somar a carga total na forma de pulsos produzidos por cada fóton de raios-X e convertê-los em pulsos de tensão realimentando este processo, e por fim, estes pulsos de tensão são contabilizados e exibidos no *display* na forma de picos de forma individual (GOLDSTEIN, 2003).

A.4. Comparação entre as técnicas EDS e WDS

O detector de raios-X idealmente deve ser pequeno, de baixo custo, fácil operação, coletar a maior quantidade possível de raios-X emitidos da amostra, ter resolução de raios-X naturais podendo mensurar suas linhas de emissão e formar as imagens espectrais rapidamente sendo a perda de informação mínima (GOLDSTEIN, 2003). Na tabela A.3 têm-se a comparação dentre as principais características descritas nos itens A.2 e A.3, resumizando técnicas EDS e WDS.

Tabela A.3 – Comparação entre as técnicas de análise elementar WDS e EDS.

<u>WDS x EDS</u>	WDS	EDS
Elementos mensuráveis	$Z \geq 4$ (janela de Be)	$Z \geq 11$ (janela de Be) e $Z \geq 4$ (janela de polímero metalizado)
Sistema de detecção	Cristais analisadores	Semicondutor Si(Li)
Resolução	Depende do cristal (5eV)	Depende da energia (130 a 5.9eV)
Tempo da análise	Dezena de minutos	Minutos
Máxima taxa de contagem	50000 por linha de raio-X	Menor que 4000, para o espectro total
Análise simultânea de elementos	Não	Sim

A.4. Difração de raios-X (XRD)

O tipo de estrutura cristalina dos materiais pode ser determinada por métodos de difração, sendo que os principais são: a) difração de raios-X; b) difração de elétrons e; c) difração de nêutrons. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais (PADILHA, 2000). A técnica de difração mais utilizada, e aplicada neste trabalho, para determinação da estrutura cristalina é a difração de raios-X.

Os raios-X utilizados para análise de materiais devem ser monocromáticos, ou seja, apresentar único comprimento de onda (λ) e em fase. Em um tubo de raios-X, elétrons são acelerados por um campo elétrico até um alvo metálico onde sofrem colisão e emitem raios-X, com radiação representando a superposição de dois espectros:

- a) contínuo (K_β), gerado pela desaceleração de elétrons e
- b) característico (K_α), que depende da função trabalho do metal do alvo.

As radiações mais utilizadas em difração de raios-X têm comprimento de onda na faixa de 0,05 a 0,3nm, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais (PADILHA, 2000).

A condição de difração para que ocorra a interferência construtiva é descrita pela lei de Bragg (equação A.4.1), quando o feixe de raios-X incidente é refletido na estrutura de planos paralelos do material com espaçamentos d (figura A.5). No caso apontado na figura A.5, a onda que percorre caminho mais longo apresenta $ABC = 2d\sin\theta$, que deve ser um número inteiro de comprimentos de onda (n).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{A.4.1})$$

Figura A.5 – Esquema de difração de raios-X por um cristal, conforme lei de Bragg.

Na análise cristalográfica de filmes, são utilizados difratômetros de raios-X, com radiação incidente monocromática e ângulo de incidência variável, conforme ilustrado na figura A.6. No esquema de funcionamento de um difratômetro de raios-X, os feixes são gerados pela fonte (S), passando pelo colimador (A) e incidindo sobre a amostra (C) fixada em um suporte (H). A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo (O), sendo que o feixe difratado passa pelos colimadores (B e F) e incide no detector de raios-X (G), o qual está sobre o suporte (E), (PADILHA, 2000).

Os suportes (E, H) são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra, assegurando que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector mensura a intensidade do feixe difratado, podendo varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou fixo em uma posição desejada (PADILHA, 2000).

Figura A.6 – Desenho esquemático de um difratômetro de raios-X (CULLITY, 1978).

A amostra deve ter superfície plana e o ângulo do feixe incidente proporcional à espessura da mesma, pois se obtêm dados provenientes de 2 μm de profundidade em relação a superfície.

Anexo B – Caracterização elétrica de capacitores MOS

Os capacitores MOS são formados pela estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS) que tem grande utilização na microeletrônica por ser parte integrante de alguns dispositivos desta tecnologia, sendo utilizados para caracterização de processo através de análise de curvas capacitância x tensão de alta e baixa frequência (CV-AF e CV-BF) e curvas corrente x tensão (IV).

Neste Anexo temos a descrição do capacitor MOS e dos principais parâmetros elétricos provindos de análises CV-AF e IV, que posteriormente, são abordados na caracterização de capacitores MOS com alumina e aluminato de háfnio como dielétricos de porta (capítulo 4).

B.1. Capacitor MOS ideal

No caso da estrutura MOS ideal, as bandas de energia estão planas para polarização $V_g = 0$ (V_g é a tensão aplicada à porta (metal) do Capacitor MOS). Para isso, o nível de Fermi do semicondutor deve estar igual ao nível de Fermi do metal, ou seja, as funções de trabalho do metal e do semicondutor devem ser iguais e supondo que o óxido de porta seja perfeito e não contenha carga armazenada. Assim não pode ter fluxo de corrente através do dispositivo e o nível de Fermi no semicondutor é sempre constante. Na figura B.1 podemos visualizar esta situação de idealidade das bandas de energia do dispositivo MOS.

Quando aplicamos uma tensão positiva à porta de um capacitor MOS ($V_g > 0$) esta faz com que o nível de Fermi do metal (E_{FM}) desloque-se para baixo em relação ao nível de Fermi do semicondutor (E_{FS}) com mesmo valor de V_g , fazendo assim com que surja uma tensão sobre o óxido (V_{ox}) e um potencial sobre a superfície do semicondutor (ϕ_s). Na equação B.1.1 observamos V_g nesta situação.

$$V_g = V_{ox} + \phi_s \quad (B.1.1)$$

Vale ressaltar que se os potenciais do metal e do semicondutor são iguais, ao unir-se a estrutura MOS não ocorrerá à geração de potenciais sobre o óxido e/ou sobre o semicondutor sem que haja a aplicação de uma tensão.

Figura B.1 – Diagrama de bandas dos componentes da estrutura MOS na condição de idealidade (MARTINO, 2003).

A diferença entre o potencial do metal e o potencial do semicondutor ($\phi_{MS} = \phi_M - \phi_S$) é acrescida na equação de V_g , equação B.1.2.

$$V_g = V_{ox} + \phi_s + \phi_{MS} \quad (B.1.2)$$

B.1.1. Cargas no óxido

A interface óxido/semicondutor contém uma região de transição, em termos de posição dos átomos e estequiometria, entre o silício e o óxido. Uma carga na interface pode induzir uma carga oposta no silício, afetando, consequentemente, as características ideais do dispositivo MOS que considera ausência de cargas presentes no óxido. Isso resulta em problemas de rendimento e integridade.

Podemos encontrar quatro tipos de cargas na interface óxido/semicondutor ou no óxido que são cargas armadilhadas na interface (Q_{it}), cargas fixas no óxido (Q_{of}), cargas iônicas móveis (Q_{om}) e cargas armadilhadas no óxido (Q_{os}), figura B.2.

Figura B.2 – Os quatro tipos de cargas presentes no óxido.

Q_{it}) as cargas armadilhadas na interface referem-se às cargas que estão localizadas na interface óxido/semicondutor em sítios que podem variar seus estados de carga por troca de mobilidade dos portadores (elétrons ou lacunas) com o silício. Estima-se que estas cargas são resultantes de defeitos estruturais relacionadas ao processo de oxidação em alta temperatura e para reduzi-las a valores aceitáveis podemos fazer recozimentos após a metalização em baixas temperaturas ou após a oxidação em altas temperaturas.

Q_{of}) as cargas fixas no óxido (geralmente carga positiva) estão localizadas ao longo de aproximadamente $35\text{\AA}$ da interface óxido/semicondutor, sendo que o valor de Q_f pode apresentar dependência com o ambiente de oxidação (H_2O ou O_2), temperatura de oxidação, orientação do silício. O resfriamento rápido a elevadas temperaturas e o recozimento em ambiente inerte resultam em valores baixos de Q_{of} .

Q_{om}) as cargas iônicas móveis são atribuídas à presença de metais alcalinos ionizados (Na, K, Li – onde estes íons alcalinos são móveis mesmo a temperatura ambiente), íons negativos e metais pesados. A quantidade de cargas móveis incorporadas ao óxido depende das etapas de limpeza química do substrato, do processo de oxidação e da limpeza do forno de oxidação (caso utilizado). Estas cargas quando incorporadas ao óxido de estruturas MOS podem desestabilizá-los, gerando uma quantidade efetiva de cargas (Q_{ss}) que por consequência alteram a tensão de faixa plana e de limiar.

Q_{os}) as cargas armadilhadas no óxido podem ser positivas ou negativas devido a lacunas ou elétrons armadilhados no óxido. Estas cargas estão associadas a defeitos no óxido, tais como impurezas ou ligações quebradas. Podendo ser reduzidas a valores baixos por recozimento em condições similares àqueles estabelecidos para reduzir as cargas armadilhadas na interface.

Estas cargas quando incorporadas no óxido da estrutura MOS pode desestabiliza-lo, gerando uma quantidade efetiva de cargas (Q_{ss}) que por consequência alteram a tensão de faixa plana e de limiar.

A tensão de faixa plana (V_{FB}) é uma tensão que quando aplicada a porta do capacitor MOS, faz com que o potencial de superfície desta estrutura seja nulo, ou seja, todas as bandas de energia fiquem planas ($\phi_s = 0$, $Q_{si} = 0$). Considerando que na espessura do óxido não há cargas presentes, a queda de tensão sobre o óxido é nula ($V_{ox} = 0$), onde temos uma tensão de banda plana equivalente à diferença de potencial entre o metal e o semiconductor ($V_{FB} = \phi_{ms}$). Porém se tivermos cargas na espessura do óxido, passamos a observar uma diferença de potencial sobre o óxido logo, a tensão de banda plana pode neste caso ser calculada através da equação B.1.3.

$$V_{FB} = -\frac{Q_{ss}}{C_{ox}} + \phi_{ms} \quad (B.1.3)$$

A tensão de limiar (V_T) consiste em V_g que origina a máxima região de depleção ($d_{máx}$ – onde ocorre a separação de cargas, deixando o óxido ausente destas), mantendo-se constante para $V_g = V_T$, sendo o potencial de superfície equivalente a duas vezes o potencial de Fermi ($\phi_s = 2\phi_F$), e toda tensão superior à tensão de limiar ($V_g > V_T$) não aumenta a região de depleção, o que contribui para a formação da camada de inversão (onde temos grande concentração de portadores minoritários – como nosso substrato é de Si poli P os portadores são os elétrons).

Para obter-se de V_T , aplica-se $V_g = V_T$ e considera-se que não haja cargas presentes no óxido, então, pode-se calcular a tensão de limiar através da equação B.1.4. Porém, na maioria dos processos ocorre à contaminação de cargas na espessura do óxido (por mais baixa que seja a concentração) logo, estas cargas devem ser consideradas para o cálculo da tensão de limiar, que pode ser calculada através da equação B.1.5 a qual nos mostra a clara dependência entre V_T e as cargas presentes no óxido.

$$V_T = V_{ox} + \phi_{ms} + 2\phi_F \quad (B.1.4)$$

$$V_T = -\frac{Q_{si}}{C_{ox}} - \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} + \phi_{ms} + 2\phi_F \quad (B.1.5)$$

A extração de Q_{om} através da curva CV é realizada em duas etapas. Primeiro, aquecemos a estrutura MOS a 250°C por 30 minutos, aplicando-se uma tensão negativa sobre a porta do dispositivo (normalmente -5V), em seguida, extraímos a curva CV para obtermos a tensão da faixa plana (V_{FB1}). Na sequência, aquece-se a estrutura MOS a 250°C por 30 minutos, porém, aplica-se uma tensão positiva ao o dispositivo (normalmente +5V), depois extraímos a curva CV para obtermos a segunda tensão de faixa plana (V_{FB2}), equação B.1.6 (MARTINO, 2003).

$$Q_{om} = |V_{FB1} - V_{FB2}| \cdot \frac{C_{ox}}{q} \quad (B.1.6)$$

Devido aos possíveis tipos de cargas presentes na espessura do óxido (t_{ox}), há o surgimento de um potencial adicional (equação B.1.7) sobre a tensão do óxido, onde este potencial adicional está relacionado às cargas efetivas (Q_{ss}) presentes na interface óxido/semicondutor em função de sua baixa mobilidade á baixas temperaturas.

$$\Delta V_{ox} = -\frac{Q_{ss}}{t_{ox}} \quad (B.1.7)$$

Visualizando a figura B.3 podemos claramente chegar à equação B.1.8 que indica a queda de tensão que cai sobre o óxido (desconsiderando cargas existentes no óxido, pois estas serão adicionadas através do potencial adicional que surgiu no óxido).

Figura B.3 – Esquema de queda de tensão sobre capacitor MOS.

$$V_{ox} = \frac{Q_M}{C_{ox}} = -\frac{Q_{si}}{C_{ox}} \quad (B.1.8)$$

Desta forma, temos uma nova equação para V_g considerando as cargas presentes no óxido, equação B.1.9.

$$V_g = -\frac{Q_{si}}{C_{ox}} - \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} + \phi_s + \phi_{ms} \quad (\text{B.1.9})$$

Vale ressaltar que atualmente os processos de fabricação de dispositivos MOS apresentam baixa concentração de contaminantes presentes no óxido.

B.1.2. Regimes de operação do capacitor MOS na curva CV

Da curva CV podemos extrair vários parâmetros que caracterizam o processo de fabricação dos dispositivos MOS. Na Figura B.4 temos a exemplificação da curva CV em alta e baixa frequência, sendo esta separada em três regiões de operação (acumulação, depleção e inversão) que são função de V_g aplicada na porta do capacitor MOS.

Figura B.4 – Exemplo de curva CV em alta e baixa frequência (MARTINO, 2003).

Quando aplicamos uma tensão negativa à porta do capacitor MOS, sendo esta menor que a tensão de faixa plana ($V_g < V_{FB}$), ocorre à acumulação dos portadores majoritários na superfície do semiconductor, ou seja, o silício tipo P é rico em lacunas, logo, a polarização nesta condição implica na acumulação de lacunas na superfície do silício ($Q_{si} > 0$) e qualquer V_g aplicada nesta condição gerará um potencial apenas sobre o óxido do dispositivo (semelhante ao capacitor paralelo de placas metálicas) e pode-se dizer que a capacitância total da estrutura MOS é equivalente à capacitância do óxido ($C_T = C_{ox}$). Na figura B.5 temos a

representação gráfica da aplicação de $V_g < V_{FB}$ no capacitor MOS seguida da situação gerada nas bandas de energia do dispositivo que recebe esta tensão.

Figura B.5 – Diagrama de bandas da estrutura MOS na região de acumulação (ALBERTIN, 2007).

Figura B.6 – Diagrama de bandas da estrutura MOS na região de depleção (ALBERTIN, 2007).

Ao aplicarmos uma tensão à porta do capacitor MOS que esteja entre a tensão de faixa plana e a tensão de limiar ($V_{FB} < V_g < V_T$), os portadores majoritários do silício são repelidos a certa distância da interface óxido/semicondutor formando uma região livre de cargas móveis (região de depleção), representada por uma fina camada de cargas fixas (elétrons), figura B.6. Neste caso, a queda de potencial não ocorre apenas sobre o óxido, parte desta é direcionada ao silício, logo, a capacitância total (equação B.1.10) de depleção passa a depender do silício, sendo equivalente a associação em série da capacitância do óxido com a capacitância do silício (figura B.7).

$$C_T = \frac{C_{ox} \cdot C_d}{C_{ox} + C_d} = C_{AF} \quad (B.1.10)$$

Figura B.7 – Capacitância total na região de depleção.

Figura B.8 – Diagrama de bandas da estrutura MOS na região de inversão (ALBERTIN, 2007).

Aumentando-se V_g , observa-se o aumento da região de depleção. Quando esta tensão aplicada à porta do dispositivo MOS é igual à tensão de limiar atingimos a máxima região de depleção, onde temos a chamada inversão (o campo elétrico tem força para atrair os portadores minoritários na superfície do semiconductor formando uma fina camada destes e, repele os portadores majoritários). Qualquer V_g acima de V_T não aumentará a região de

depleção, aumentado apenas a quantidade de portadores minoritários, caracterizando a inversão forte de portadores, figura B.8.

No regime de operação em inversão forte ocorre à separação de cargas pela região de depleção, logo, a capacitância do silício é obtida em função das capacitâncias paralelas das cargas de inversão (C_i) e de depleção (C_d), representação esquemática das capacitâncias na figura B.9.

Figura B.9 – Representação gráfica da capacitância total na região de inversão ($C_{si} = C_i + C_d$).

Em função dessa separação de cargas, o tempo de resposta dos portadores varia com a frequência a qual são submetidos. Em alta frequência, os portadores minoritários (elétrons) não conseguem responder devido ao tempo que levam para se deslocar, logo, as cargas fixas do substrato respondem a variação de V_g , fazendo com que a capacitância total resulte da associação em série da capacitância do óxido com a capacitância de depleção. Porém, em baixa frequência, os portadores minoritários respondem a variação da tensão, e como a camada de inversão forte é fina, a capacitância do silício é alta (inversamente proporcional à espessura), sendo a capacitância total caracterizada pela capacitância do óxido em série a capacitância de inversão, desta forma, a capacitância total tende a ser a capacitância do óxido.

B.1.3. Correção da curva CV-AF pela resistência série

A resistência série (R_s) influencia na extração de curva CV em alta frequência na região de acumulação, podendo ser corrigida após a obtenção das mesmas conforme é descrito na sequência (MARTINO 2003; NICOLLIAN, 1982).

A equação utilizada no cálculo de R_s (equação B.1.11) considera a condutância (G_{ma}) e a capacitância (C_{ma}) paralelas medidas diretamente do equipamento na condição de acumulação ($\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência de extração da curva CV-AF – figura B.10).

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + (\omega C_{ma})^2} \quad (\text{B.1.11})$$

Figura B.10 – Circuito utilizado no cálculo da resistência série.

Conhecendo o valor da resistência série pode-se calcular o valor da curva CV corrigida através da equação B.1.12, onde $a = G_{ma} - R_s((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2)$.

$$C_o = \frac{C_{ma}^2 ((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2)}{(\omega C_{ma})^2 + a^2} \quad (\text{B.1.12})$$

B.1.4. Extração de densidade de estados de interface (D_{it})

A determinação da densidade de estados de interface em função da energia na faixa proibida, através de curvas CV de alta (AF) e baixa (BF) frequência, pode ser extraída por três métodos comparativos entre curvas:

- a) CV-BF teórica e experimental;
- b) CV-AF teórica e experimental e
- c) CV-AF e CV-BF experimentais.

Os métodos de extração de D_{it} citados apresentam inconveniências e limitações, sendo que a comparação entre as curvas CV-BF é o menos utilizado, devido à complexa extração de curvas CV-BF, o segundo método, apresenta a vantagem de utilizar somente a curva CV-AF, facilmente obtida e comumente utilizada, porém, o último método mostra-se mais preciso que os outros dois, uma vez que são desnecessários cálculos de curvas teóricas que fatalmente utilizam parâmetros aproximados, além de compensar erros que eventualmente estejam

presentes em ambas às curvas (PIRES, 1987). Desta forma, são abordados os dois últimos métodos de determinação de D_{it} neste trabalho.

B.1.4.1. Comparação entre as curvas CV-AF e CV-BF experimentais

Os estados de interface localizam-se especialmente na interface substrato/dielétrico e distribuem-se em energia ao longo da faixa proibida do semiconductor. Associado a estes estados temos uma carga Q_{it} cujo valor é função do potencial de superfície (NICOLLIAN, 1982). Desta forma a tensão de depleção é descrita pela equação B.1.13.

$$V_g = \phi_s - \frac{Q_s}{C_{ox}} - \frac{Q_{it}(\phi_s)}{C_{ox}} - Q_{ss} + \phi_{ms} \quad (B.1.13)$$

Onde Q_{ss} é suposto constante e corresponde ao efeito de todas as outras cargas no óxido, além das cargas de interface, com centroide localizado na interface substrato/dielétrico, sendo que Q_s é a densidade de carga depleta no silício por unidade de área.

Tendo em vista a capacitância diferencial do silício (C_d), na qual C_{FBS} equivale a ϵ_s/λ_p que é a capacitância de banda plana, a capacitância devido aos estados de interface (C_{it}) é definida conforme a equação B.1.15.

$$C_d = \frac{C_{FBS}}{\sqrt{2}} \left(\frac{\phi_s q}{KT} - 1 \right)^{-1/2} \quad (B.1.14)$$

$$C_{it}(\phi_s) = \frac{dQ_{it}(\phi_s)}{d\phi_s} \quad (B.1.15)$$

A capacitância de estados de interface depende da acomodação das cargas nos estados de interface em resposta à tensão alternada sobreposta à rampa de tensão contínua durante a medida CV (NICOLLIAN, 1982). Para que as cargas tenham tempo para se acomodar (C_{it} finito), a frequência do sinal alternado deve ser suficiente baixa (NICOLLIAN, 1982), logo, a capacitância para baixas frequências é expressa na equação B.1.16.

$$C_{BF} = \frac{C_{ox} \cdot (C_d + C_{it})}{C_{ox} + C_d + C_{it}} \quad (B.1.16)$$

Ou seja, na condição de baixa frequência com o capacitor MOS operando em regime de depleção, as capacitâncias C_d e C_{it} são representadas paralelamente, e associadas em série a C_{ox} (SANTOS, 1996). Convém ressaltar que em alta frequência, $C_{it} = 0$, pois as cargas de interface não respondem, e o modelo capacitivo passa a ser apenas a associação série de C_{ox} com C_d (NICOLLIAN, 1982), isto é, a capacitância total de alta frequência (C_T) está indicada na equação B.1.10. Desta forma, a capacitância de estados de interface é obtida em função das capacitâncias de alta e baixa frequência, equação B.1.17 (NICOLLIAN, 1982).

$$C_{it}(V_g) = \left[\frac{1}{C_{BF}(V_g)} - \frac{1}{C_{ox}} \right]^{-1} - \left[\frac{1}{C_{AF}(V_g)} - \frac{1}{C_{ox}} \right]^{-1} \quad (B.1.17)$$

Portanto, a capacitância dos estados de interface para o capacitor operando em regime de depleção pode ser obtida em função de V_g através de uma simples comparação das curvas CV-BF e CV-AF experimentais as quais são modeladas na região de depleção, respectivamente, através das equações B.1.10 e B.1.16 multiplicadas pela área do capacitor MOS (SANTOS, 1996).

Na densidade de estados de interface por unidade de área e por unidade de energia (D_{it}), assim como, em sua distribuição ao longo da faixa proibida, podem existir doadores que são neutros ou se carregam positivamente ao doarem um elétron e estados aceitadores que são neutros ou se carregam negativamente ao receberem um elétron (NICOLLIAN, 1982).

Nicollian e Brews obtiveram a relação entre a densidade de estados de interface (D_{it}) e a capacitância de estados de interface (C_{it}), chegando à equação B.1.18, após extensão demonstração em (NICOLLIAN, 1982).

$$D_{it}(E = E_i + q(\phi_F - \phi_s)) = \frac{C_{it}(\phi_s)}{q} \quad (B.1.18)$$

Onde, E_i corresponde ao nível de energia intrínseco localizado no meio da faixa proibida, ou seja, o valor da densidade de estados de interface na energia $E = E_i + q(\phi_F - \phi_s)$ é igual ao valor da capacitância de estados de interface C_{it} que corresponde ao potencial de superfície ϕ_s dividido pela carga elementar ($q = 1,602 \times 10^{-19} \text{C}$). Sob o ponto de vista de unidades, utilizando-se C_{it} em Farads por centímetro quadrado e q em Coulombs, obtém-se D_{it} em número de estados por centímetro quadrado e por elétron-volt (SANTOS, 1996).

B.1.4.2. Comparação entre as curvas CV-AF experimental e teórica

Para a obtenção de estados de interface através de comparação entre curvas CV-AF experimental e teórica, a abordagem inicial, se comparada ao item anterior B.1.4.1, seria a alteração na extração da capacitância de estados de interface, que para curvas CV-AF experimental e teórica é função de potência de superfície do semiconductor (ϕ_s), conforme indicado na equação B.1.19. Onde se observa que determinada alteração, mesmo que vagarosa e pequena na polarização de porta de um capacitor MOS (δV_g), corresponde a uma mudança no potencial de superfície ($\delta \phi_s$), equação B.1.20.

$$C_{it}(\phi_s) = \left[\frac{\delta V_g(\phi_s)}{\delta \phi_s} \right] \cdot C_{ox} - C_d(\phi_s) \quad (\text{B.1.19})$$

$$\delta \phi_s = \frac{C_{ox}}{C_d + C_{it} + C_{ox}} \delta V_g \quad (\text{B.1.20})$$

No entanto, V_g função de ϕ_s , provém da comparação entre as curva CV-AF gerada teoricamente e CV-AF obtida experimentalmente, pois a presença de armadilhas de interface não altera a capacitância em alta frequência (C_{AF}) da estrutura MOS, margeando um método de medida de $V_g \times \phi_s$ baseado na utilização das curvas $C_{AF} \times \phi_s$ teórica e $C_{AF} \times V_g$ experimental, sendo que, para determinado valor de ϕ_s , os valores de CV-AF teórica e experimental devem coincidir. Desta forma, para um determinado valor de capacitância pode-se determinar o valor experimental de V_g correspondente a um determinado ϕ_s teórico (PIRES, 1987).

Vemos, portanto, que a simples comparação das curvas CV-AF em função de ϕ_s e CV-AF em função de V_g permite a obtenção numérica de $\delta V_g / \delta \phi_s$, a serem adotados na obtenção de C_{it} (equação B.1.19) para posterior, obtenção do valor de D_{it} como indicado na equação B.1.18.

Anexo C – Limpezas: RCA modificada e IMEC CLEAN

C.1. Limpeza RCA modificada – alumina (Al_2O_3)

Efetuuou-se a seguinte receita de limpeza química:

1 – Limpeza SPM (Sulfuric-Peroxide Mixture) ou “Piranha”:

A) Imersão em solução de água/ácido fluorídrico por 60 segundos ($20 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ HF}$) permite retirar óxido nativo presente na lâmina;

B) Enxágue em água deionizada (DI) por 5 minutos: o solvente comumente utilizado nas soluções químicas para retirar impurezas e particulado grosso da lâmina, sendo que na temperatura de 20°C possui resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$. Realizada após cada etapa a ser descrita na sequência.

2 – Limpeza RCA (KERN, 1970):

A) Standard cleaning 1: Imersão em solução aquecida básica de água/peróxido de hidrogênio/amônia de amônia por 10 minutos e temperatura entre 60 e 70°C ($4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ NH}_4\text{OH}$) permite reduzir a contaminação superficial de compostos orgânicos e partículas;

B) Standard cleaning 2: Imersão em solução aquecida de água/peróxido de hidrogênio/ácido clorídrico por 10 minutos e temperatura entre 60 e 70°C ($4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ HCl}$) permite remover contaminação metálica superficial.

3 – Última etapa de limpeza pré-oxidação de lâminas de silício (VERHAVERBEKE, 1993): imersão em solução de ácido fluorídrico ou ácido sulfúrico por 60 segundos: a utilização de HF deixa a lâmina hidrofóbica removendo o óxido nativo (GRUNDNER, 1987).

C.2. IMEC Clean – aluminato de háfnio ($\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$)

A IMEC Clean foi detalhada por Meuris em (MEURIS, 1999) e formada por:

1) Imersão em solução mista de ácido sulfúrico/ozônio (SOM) a temperatura de 90°C por 5 minutos, seguido por rápida imersão em água DI quente e fria, que permite remover particulado e metais superficiais;

2) Imersão por 2 minutos em solução de diluída de HF (0,5%) acidificada com ácido clorídrico com proporção molar 0,5 e $\text{pH} = 0,5$, seguida por banho final em água DI ozonizada para a formação de um óxido nativo de 2 a 3 nm.

Anexo D – Curvas CV adicionais das aluminas

Figura D.1 – Curvas CV mensuradas, sem correção de resistência série (R_s) e normalizadas pela capacitância máxima ($C_{\text{máx}}$), correspondentes aos capacitores MOS com alumina como dielétrico de porta localizados na região A das lâminas produzidas.

Tabela D.1 – Parâmetros elétricos, obtidos em função das curvas CV corrigidas por R_s e da espessura física determinada por X_{RBS} (indicada no capítulo 4).

Amostra	X_{RBS} (nm)	C_o (nF)	EOT (nm)	R_s (Ω)	$\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
C1	6,0	$1,3 \pm 0,15$	$2,45 \pm 0,45$	$116,51 \pm 8,19$	$9,88 \pm 1,15$
C2	10,8	$0,81 \pm 0,04$	$3,83 \pm 0,17$	$112,43 \pm 2,52$	$11,04 \pm 0,55$
C3	7,5	$1,09 \pm 0,09$	$2,87 \pm 0,23$	$86,63 \pm 4,54$	$10,32 \pm 0,84$
C4	11,5	$0,68 \pm 0,03$	$4,58 \pm 0,24$	$257,69 \pm 12,5$	$9,84 \pm 0,5$

Anexo E – Evolução das energias de ressonância das aluminas e dos aluminatos

Figura E.1 – Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a lâmina C1: (a)3,034, (b)3,04, (c)3,046 e (d)3,052MeV.

(continua na próxima página)

Figura E.2 – Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a lâmina C3: (a)3,034, (b)3,04, (c)3,046 e (d)3,052MeV.

Figura E.3 – Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D08 (50% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.

Figura E.4 – Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D10 (50% Hf):
(a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.

(continua na próxima página)

Figura E.5 – Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D11 (50% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.

Figura E.6 – Evolução da energia de ressonância do oxigênio para a amostra D12 (25% Hf): (a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.

Figura E.7 –Evolução da energia de ressonância de oxigênio para a amostra D13 (75% Hf):
(a) 3,034, (b) 3,04 e (c) 3,046.

Anexo F – Representação esquemática do processo de obtenção da fórmula estequiométrica das aluminas e dos aluminatos

Figura F.1 – Representação esquemática do método iterativo utilizado para a obtenção da estequiometria nos filmes de alumina.

Figura F.2 – Representação da obtenção de concentrações planares nos filme de aluminato de háfnio e da porcentagem molar de háfnio.

Anexo G – Espectros GISAXS adicionais

Figura G.1 – Perfis *in-plane* característicos $I \times q_y$ obtidos para as amostras D10, D11, D12 e D13.

Anexo H – Curvas CV adicionais dos aluminatos

Figura H.1 – Curvas CV obtidas para o dispositivo 2: a) 1MHz e b) 1kHz; GV: c) 1MHz e d) 1kHz; CV com correção dos efeitos de R_s : e) 1MHz e f) 1kHz.

Figura H.2 – Curvas CV obtidas para o dispositivo 3: a) 1MHz e b) 1kHz; GV: c) 1MHz e d) 1kHz; CV com correção dos efeitos de R_s : e) 1MHz e f) 1kHz.

Figura H.3 – Curvas CV obtidas para o dispositivo 4: a) 1MHz e b) 1kHz; GV: c) 1MHz e d) 1kHz; CV com correção dos efeitos de R_s : e) 1MHz e f) 1kHz.

Anexo I – Lista de publicações

- [1] Gozzi G.; Christiano V.; Conceição S. A.; Sonnenberg V.; Santos Filho S. G. dos. Characterization of high-k Al_2O_3 gate dielectrics prepared by oxidation of aluminum thin films. **ECS Transactions**, v. 30, n. 1, p. 11-17, 2009.
- [2] Christiano V.; Gozzi G.; Sonnenberg V.; Santos Filho S. G. dos. Conductance modeling of high-k Al_2O_3 gate dielectrics prepared by oxidation of aluminum thin films. **ECS Transactions**, v. 31, n.1, p. 333-340, 2010.
- [3] Christiano V.; Reis, R. W.; Kellermann, G.; Verdonck, P.; C. Adelman; Santos Filho, S. G. dos. Aluminate-based high-k dielectrics: GISAXS and XRR. In: 21a Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2011, Campinas SP. **Resumo: 21a Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2011**. v. 21. p. 134, 2011.
- [4] Gozzi G.; Christiano V.; Conceição S. A.; Sonnenberg V.; Santos Filho S. G. Dos; Caracterização de filmes *high-k* Al_2O_3 como dielétricos de porta preparados por anodização de filmes finos de alumínio. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**: BT/32 Regular. v. 32, 2011.
- [5] Christiano V.; Adelman C.; Kellerman G.; Verdonck P.; Santos Filho S. G. dos. Physical characterization of high-k HfAl_xO_y gate dielectrics prepared by ALD. **ECS Transactions**, v. 32, n. 1, p. 393-400, 2011.