

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Reação-Difusão com Difusividade Variável para Oxidação de Silício*

Luiz Ferreira Portella Filho

Dissertação realizada sob orientação do Dr. Sebastián Gonçalves e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre
Setembro - 2001

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

Aos meus pais

Luiz e Ergina, aos meus irmãos Gilda, Inês, Joana e Batista, aos meus familiares e amigos.

Agradecimentos

Agradeço ao pessoal do Instituto de Física da UFRGS em especial ao meu orientador Sebastián Gonçalves, à professora Rita de Almeida e a todos meus colegas de sala.

Resumo

Neste trabalho, propomos uma modificação do modelo de reação-difusão (R. M. C. de Almeida *et al.*, *Physics Review B*, **61**, 19 (2000)) incluindo difusividade variável com o objetivo principal de prever, ou no mínimo descrever melhor, o crescimento de óxido de *Si* no regime de filmes finos. Estudamos o modelo reação-difusão a coeficiente de difusão, D , fixo e D variável. Estudamos extensivamente o modelo reação-difusão com D fixo caracterizando seu comportamento geral, e resolvendo numericamente o modelo com D variável para um intervalo amplo de relações D_{SiO_2}/D_{Si} . Ambos casos apresentam comportamento assintótico parabólico das cinéticas. Obtivemos as equações analíticas que regem o regime assintótico de tais casos. Ambos os modelos apresentam interface não abrupta. Comparações das cinéticas com o modelo linear-parabólico e com dados experimentais foram feitas, e também para as espessuras da interface. Contudo nenhum dos dois modelos de reação-difusão, com D fixo e com D variável, podem explicar a região de filmes finos, que possui taxa de crescimento superior a taxa de crescimento da região assintótica. Porém, ao incluir taxa de reação variável dentro do modelo de reação-difusão com D variável, este aponta para uma solução do regime de filmes finos.

Abstract

In the present work, we propose a modification of the reaction-diffusion model (R. M. C. de Almeida *et al.*, *Physics Review B*, **61**, 19 (2000)) allowing a variable diffusivity aiming at predicting, or at least better describing, the growth of SiO_2 in the regime of thin films. We study the reaction-diffusion model for constant diffusivity, D , and variable D . We study extensively the reaction-diffusion model with fixed D characterizing its general behavior, and we numerically solve the variable diffusivity model for a broad range of D_{SiO_2}/D_{Si} ratios. Both, constant and variable diffusivity model present an asymptotic limit where the growth kinetics is a parabola. We analytically obtained equations for that limit. In all cases the resulting interface is smooth. We compare our results for the growth kinetics with the linear-parabolic model, and with experimental results too, including prediction for interface thickness. Nevertheless none of the two models of reaction-diffusion, with fixed D and variable D , can successfully explain the region of thin films, where the growth rate is greater than the growth rate in the asymptotic region. However, allowing for a variable reaction rate in the reaction-diffusion model with variable diffusivity, this points to a solution of the regime of thin films.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1 Modelo linear-parabólico	3
2.2 Outros modelos	12
2.3 Modelo de reação-difusão	13
3. Modelo de reação-difusão com D variável	20
3.1 Equação diferencial	21
3.2 Iteração numérica	22
4. Resultados	28
4.1 Modelo de reação-difusão com D fixo	28
4.2 Modelo de reação-difusão com D variável	35
4.3 Escalamento	47
4.4 Relação entre teoria e experimento	48
4.5 Modelo de reação-difusão com D e κ variáveis	53
5. Conclusões	54
Apêndice	58
A. Consistência	58

B. Estabilidade	61
Referências	62

1. Introdução

O óxido de silício (SiO_2) é o dielétrico de porta mais usado em dispositivos MOS, também chamados dispositivos metal-óxido-semicondutor. Por esta utilidade SiO_2 é o material chave da indústria microeletrônica. Devido à importância do óxido de silício, muitas técnicas têm sido desenvolvidas para seu crescimento [1]. O óxido de silício crescido termicamente sobre silício monocristalino em atmosfera de O_2 e gás inerte, oxidação seca, é a variante de crescimento que desenvolve os melhores filmes de SiO_2 . Na medida que os dispositivos reduzem suas dimensões abaixo de $0,25 \mu\text{m}$, os filmes de óxido de silício são obrigados a escalar a espessuras menores que 5 nm. A performance destes dielétricos ultrafinos e as propriedades eletrônicas e estruturais da interface óxido/ Si têm sido intensamente estudadas experimental, teórica e computacionalmente no ritmo do desenvolvimento da indústria de semicondutores.

Desde 1965 e por quase três décadas o processo de oxidação foi explicado pelo modelo linear-parabólico proposto por Deal e Grove [2]. O modelo linear-parabólico, que é visto com mais detalhe no capítulo 2 desta dissertação, se baseia em considerar um filme inerte, de espessura inicialmente finita sobre uma matriz de silício. A difusão de O_2 através do filme é então descrita supondo-se i) a solução estacionária para o fluxo da espécie oxidante e ii) interface $SiO_2 - Si$ abrupta. O modelo linear-parabólico não explica os estágios iniciais da oxidação que apresenta uma taxa de crescimento superior à sua. Mesmo para as espessuras as quais o modelo se aplica, este não passa de uma aproximação. Como é sabido hoje, a interface nunca é abrupta [3,4,5]. Este modelo consegue descrever satisfatoriamente as cinéticas de crescimento de óxido de Si de espessuras acima de $x_0 \approx 250 \text{ \AA}$. Para cinéticas

abaixo de x_0 o modelo não funciona e por causa disso, essa região de crescimento foi chamada de crescimento “anômalo”.

O processo básico de oxidação envolve três etapas que correspondem a três efeitos que são: 1) efeitos de superfície, 2) efeitos de transporte e 3) efeitos de interface. Pleno conhecimento destas etapas ainda não está totalmente estabelecido. Numerosas tentativas têm sido feitas para uma melhor explicação do estágio inicial [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Recentemente proposto, o modelo de reação-difusão [23] tenta explicar as cinéticas de crescimento de filmes na região abaixo de x_0 . Nesse modelo o processo é descrito por equações diferenciais para reação e difusão do O_2 e somente reação para o Si , sendo as únicas condições impostas as de contorno e iniciais.

Nossa proposta visa estudar o modelo de reação-difusão com coeficiente de difusividade variável para explicar o crescimento de SiO_2 tanto no regime parabólico quanto no chamado “anômalo”, comparando-o também com o modelo de difusividade fixa. Para a difusividade variável propomos um modelo em que a difusividade varia com a posição no filme conforme uma função linear da concentração de Si (ou SiO_2) nela, sendo a média ponderada entre a difusividade no Si puro (D_{Si}) e a difusividade no SiO_2 puro (D_{SiO_2}) e tendo como pesos a porcentagem de Si e SiO_2 respectivamente em cada posição.

No segundo capítulo, revisão bibliográfica, apresentamos uma revisão dos trabalhos relevantes, com destaque para o modelo linear-parabólico e o modelo de reação-difusão. No terceiro, consideramos o modelo de reação-difusão com D variável, e discutimos sua solução numérica. Os modelos de reação-difusão com difusividade fixa e com difusividade variável são estudados no capítulo quatro, e seus resultados são discutidos à luz dos resultados experimentais. Neste capítulo são também apresentados resultados preliminares do modelo de reação-difusão com coeficiente de difusão e de reação variáveis. As conclusões estão no capítulo cinco, assim como as propostas de continuação do estudo.

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo faremos uma revisão dos principais modelos teóricos para a descrição do processo de crescimento térmico de óxido de silício.

Antes de haver um modelo que tentasse descrever o processo de oxidação de silício foram usadas leis empíricas de potência para que, de forma aproximada, se pudesse ter as cinéticas de crescimento do filme, isto é a variação da espessura do filme (x_0) com o tempo (t). Deal e Grove [2] nos dá o exemplo de Fuller e Strieter ¹ que propuseram tal lei de potência como

$$x_0^n = mt. \quad (2.1)$$

Ajustando os dados experimentais pela lei de potência observamos que tanto sendo O_2 quanto H_2O a espécie oxidante, para espessuras de filme acima de $1 \mu\text{m}$ e temperatura por volta de 1200°C o expoente sempre está em torno de 2. Porém todos os dados experimentais não podem ser representados por uma lei tão simples [2]. De fato ao se fazer o ajuste, n e m revelam-se funções complexas da pressão, da temperatura e do próprio x_0 .

2.1 Modelo linear-parabólico

Proposto em 1965, o modelo linear-parabólico busca explicar o crescimento térmico de filmes de SiO_2 para as condições em que eles eram feitos na época, que resultava em filmes

¹ FULLER, C. R.; STRIETER, F. J. *Silicon oxidation*. Paper presented at the spring Meeting of the Electrochemical Society Abstract, n. 74, Toronto, 3-7 May 1964.

com espessuras variando de 300 a 2.000 Å. Estas condições são temperatura entre 700 e 1300 °C e pressão parcial da espécie oxidante entre 0,1 e 1 atm, tanto para oxidação seca quanto para úmida, quando a espécie oxidante é H_2O . O modelo linear-parabólico se baseia em considerar um filme inicial de SiO_2 inerte, sobre uma matriz de silício, através do qual se difunde o O_2 até a interface $SiO_2 - Si$, abrupta, onde ocorre a reação. A difusão de O_2 através do filme é então descrita supondo-se i) a solução estacionária para o fluxo da espécie oxidante e ii) interface $SiO_2 - Si$ abrupta. O processo de transporte está de acordo com verificações experimentais [5, 24, 25, 26]. O transporte da espécie oxidante ocorre em três etapas, o que caracteriza três fluxos:

1) A espécie oxidante é transportada do gás para a superfície do sólido, onde reage ou é adsorvida.

2) A espécie oxidante é transportada, sem reação, através do filme de sílica já formado até o silício.

3) A espécie oxidante reage com o silício para formar nova camada de sílica.

Os fluxos dão o número de moléculas da espécie oxidante que atravessam uma superfície por unidade de área e por unidade de tempo. Os três fluxos são calculados já assumindo uma interface abrupta e o regime estacionário. O fluxo F_1 que caracteriza a primeira etapa é dado por

$$F_1 = h(C^* - C_S) \quad (2.2)$$

onde h é o coeficiente de transporte do gás, C^* é a concentração de equilíbrio da espécie oxidante no óxido e C_S é a concentração da mesma na superfície interna do óxido. O fluxo $F_2(x)$ para um ponto x no interior do óxido, que caracteriza a segunda etapa, é tomado segundo a Lei de Fick e é dado por

$$F_2 = -D_{ef} \frac{dC}{dx} \quad (2.3)$$

onde D_{ef} é a difusão efetiva e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente da concentração da espécie oxidante. No

regime estacionário F_2 não varia em toda a extensão do óxido (ver figura 2.1) que é o mesmo que considerarmos $\frac{dF_2}{dx} = 0$. Nesta aproximação a equação 2.3 pode ser escrita como

$$F_2 = D_{ef} \frac{(C_S - C_i)}{x_0} \quad (2.4)$$

onde C_i é a concentração da espécie oxidante em x_0 (interface $SiO_2 - Si$) e x_0 é a espessura do filme. D_{ef} é o coeficiente de difusão, chamado de coeficiente efetivo de difusão por levar em consideração não só a difusividade como o transporte da espécie oxidante por efeito elétrico. O fluxo F_3 que caracteriza a terceira etapa é devido à reação, que é tomada como sendo diretamente proporcional à concentração da espécie oxidante na interface $SiO_2 - Si$, C_i . Sendo k a constante de proporcionalidade, temos

$$F_3 = kC_i. \quad (2.5)$$

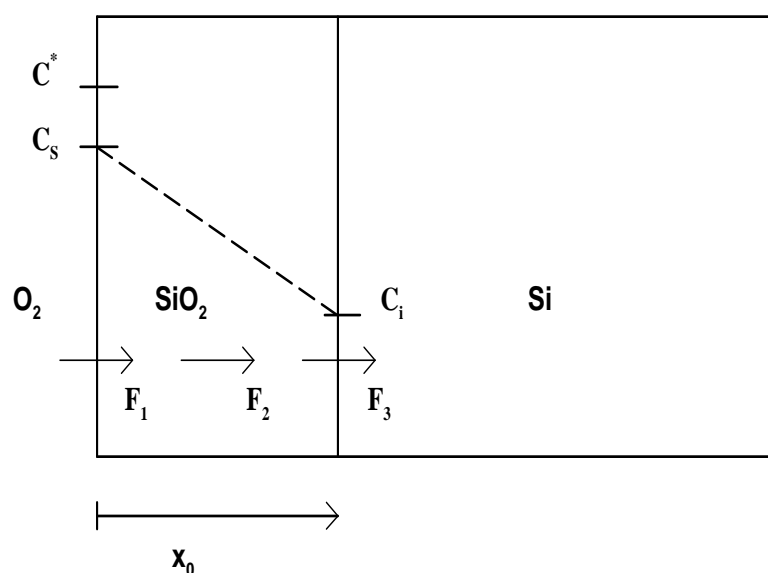


Fig. 2.1: Modelo para a oxidação do silício (adaptada da ref. [2]).

Pela conservação de massa os três fluxos são iguais.

$$F_1 = F_2 = F_3 = F. \quad (2.6)$$

Aplicando as equações 2.2, 2.4 e 2.5 na equação 2.6 encontramos

$$F = \frac{kC^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{ef}}}. \quad (2.7)$$

Sendo N_1 o número de moléculas da espécie oxidante necessárias para formar uma unidade de volume de sílica, temos que a razão de crescimento do filme é descrito pela equação

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{kC^*/N_1}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{ef}}}. \quad (2.8)$$

Esta é a equação geral que rege a cinética de crescimento do filme, segundo o modelo linear-parabólico. Ela parte da condição inicial

$$x_0 = x_i \quad \text{em } t = 0 \quad (2.9)$$

logo x_i é a espessura de filme que existe antes de se iniciar a oxidação. A solução da equação 2.8 com a condição inicial dada por 2.9 é

$$x_0^2 + Ax_0 = Bt + x_i^2 + Ax_i \quad (2.10)$$

que pode se escrita da forma

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau). \quad (2.11)$$

onde

$$A = 2D_{ef}\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h}\right) \quad (2.12)$$

$$B = \frac{2D_{ef}C^*}{N_1} \quad (2.13)$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B}. \quad (2.14)$$

Resolvendo a equação 2.11, podemos escrever também :

$$\frac{x_0}{\frac{A}{2}} = \left[1 + \frac{t + \tau}{\frac{A^2}{4B}}\right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (2.15)$$

A partir da equação 2.15, podemos notar dois limites. O primeiro quando $t \gg \frac{A^2}{4B}$ e $t \gg \tau$, que é válida para tempos longos e nos permite reescrever a equação 2.15 como

$$\frac{x_0}{\frac{A}{2}} \approx \left(\frac{t}{\frac{A^2}{4B}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

ou

$$x_0^2 \approx Bt \quad (2.17)$$

que é uma lei de potência como a de 2.1 com n igual a 2. Neste limite dizemos que estamos na região de crescimento parabólico (B é chamado coeficiente de crescimento parabólico) que é comportamento típico de um processo limitado por difusão ($x_0 \propto \sqrt{t}$). O segundo limite quando $t \ll \frac{A^2}{4B}$ que é válido para os instantes iniciais de crescimento do óxido, deixa a equação 2.15 como

$$\frac{x_0}{\frac{A}{2}} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{t + \tau}{\frac{A^2}{4B}}\right) \quad (2.18)$$

ou

$$x_0 \approx \frac{B}{A}(t + \tau). \quad (2.19)$$

O coeficiente de crescimento linear é dado por

$$\frac{B}{A} = \frac{kh}{k+h} \left(\frac{C^*}{N_1}\right). \quad (2.20)$$

O modelo linear-parabólico se aplica perfeitamente à oxidação úmida.

Ajustando com o modelo linear-parabólico os dados experimentais de espessura versus

tempo para oxidação seca e extrapolando para tempo zero, diferentemente da oxidação úmida, resulta espessura inicial não nula (ver figura 2.2). Isso demonstra que para a oxidação seca existe um regime transiente anterior ao estado estacionário e que para contorná-lo há de se considerar um pré-óxido virtual, ou seja, supor que em $t = 0$ já existe óxido, $x_i \neq 0$. Essa é a razão pela qual o modelo não pode dar conta das cinéticas secas para os tempos iniciais, quando a espessura $x_0 \approx x_i$.

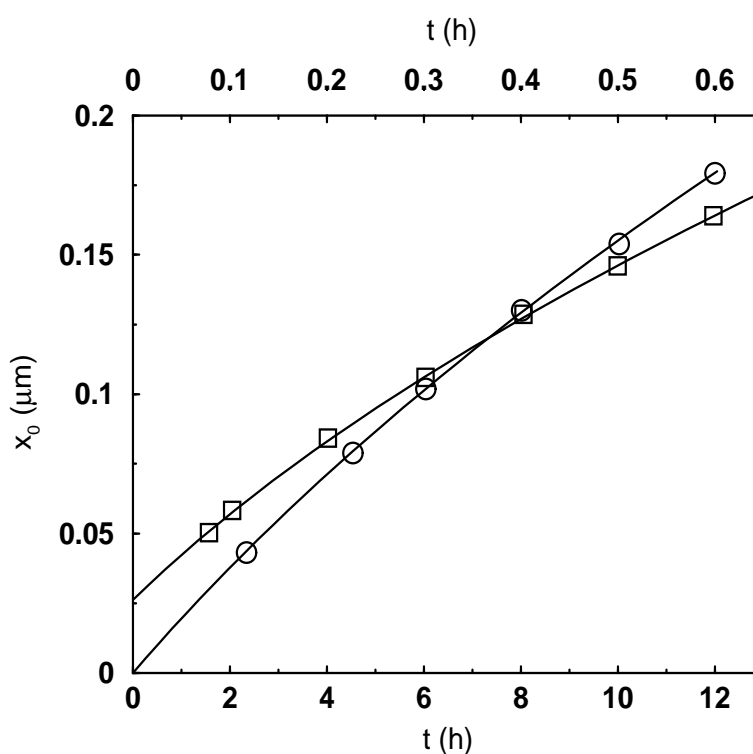


Fig. 2.2: Comparação entre oxidação úmida (95°C), representada pelos círculos, e oxidação seca, representada pelos quadrados, no estágio inicial de crescimento de óxido de silício a 920°C (adaptada da ref. [2]). O eixo horizontal superior refere-se à oxidação úmida e o inferior à seca.

Para valores de temperatura entre 700 e 1200°C o x_i resulta ser de $230 \pm 30 \text{ \AA}$ [2]. Na oxidação seca outro tipo de mecanismo de oxidação não explicado pelo modelo linear-parabólico rege o crescimento abaixo de 300 \AA . Na oxidação seca a 700°C , figura 2.3, se pode ver claramente os dois regimes, o regime regido pelo modelo linear-parabólico ($x_0 \geq 300 \text{ \AA}$) e o regime que se afasta dele ($x_0 \leq 300 \text{ \AA}$) e que fora chamado de regime “anômalo”.

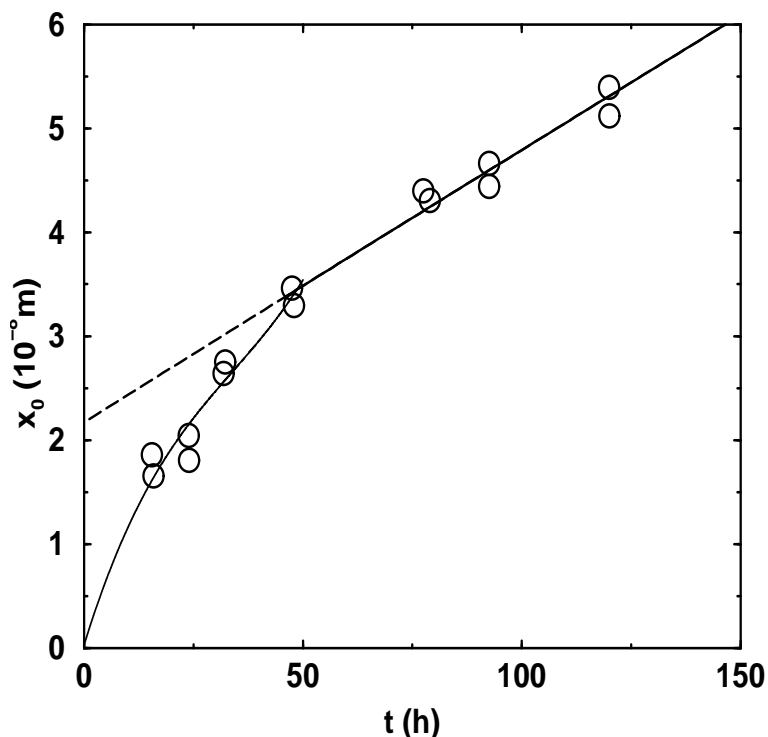


Fig. 2.3: Oxidação seca a 700 °C (adaptada da ref. [2]): Os dados experimentais estão representados por círculos e a linha tracejada representa o ajuste com o modelo linear-parabólico. A linha cheia somente ajuda a visualização.

A equação 2.10 pode ser escrita como

$$x_0 = B\left(\frac{t + \tau}{x_0}\right) - A. \quad (2.21)$$

Na figura 2.4 estão representados então os dados experimentais em gráfico de x_0 versus $\frac{(t + \tau)}{x_0}$. Para espessuras superiores a 300 Å foi obtido uma reta. A intersecção da reta com o eixo y dá o valor de $-A$ e a inclinação, o valor de B . Estes valores são apresentados na tabela 2.1, para diferentes temperaturas. A constante A não varia com a pressão e o coeficiente parabólico B varia linearmente com a pressão, de acordo com a dependência deste coeficiente com C^* , como vemos na equação 2.13. O comportamento linear foi melhor verificado entre 1000 e 1200 °C [2].

Tanto a difusão efetiva, D_{ef} , quanto a chamada taxa de reação, k , variam com a tempe-

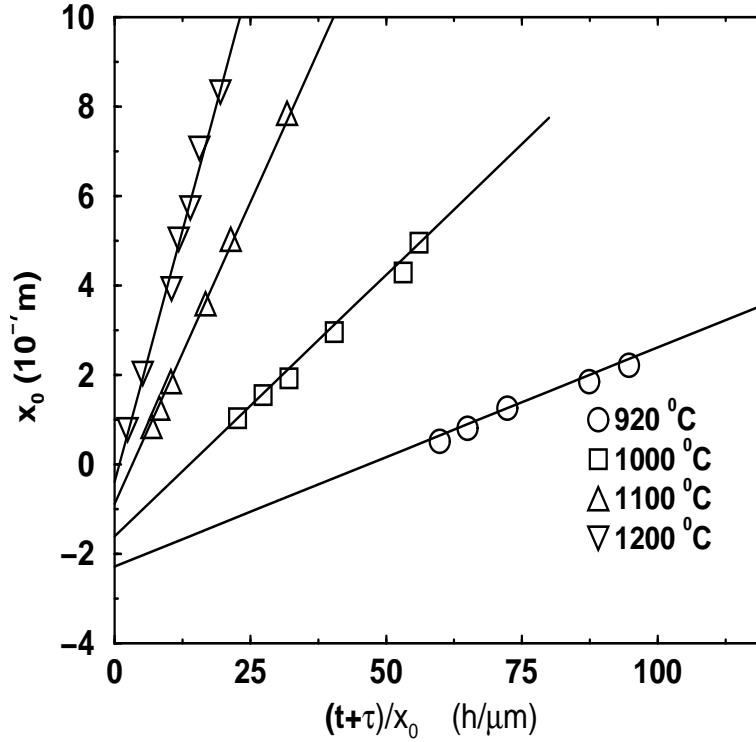


Fig. 2.4: Cálculo dos coeficientes de crescimento para a oxidação seca (adaptada da ref. [2]).

ratura de acordo com a lei de Arrhenius. Para o D_{ef} temos então $D_{ef} = D_0 e^{-E_A/k_B T}$, onde E_A é a energia de ativação do coeficiente de difusão. Na oxidação seca de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as orientações (100) e (111), Deal e Grove [2] obtiveram $1,24\text{ eV}$ como a energia de ativação para o coeficiente parabólico, o que é comparável à energia de ativação de $1,17\text{ eV}$ do coeficiente de difusão do oxigênio através da sílica fundida encontrado por Norton [27]. Massoud *et al.* [28] vinte anos depois, para oxidação seca na faixa de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, observaram que há uma quebra no comportamento da energia de ativação para o

Temperatura de oxidação	$A(\mu\text{m})$	$B(\frac{\mu\text{m}^2}{\text{h}})$	$\frac{B}{A}(\frac{\mu\text{m}}{\text{h}})$	$\tau(\text{h})$
$1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,040	0,045	1,120	0,027
$1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,090	0,027	0,300	0,076
$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,165	0,0117	0,071	0,370
$920\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,235	0,0049	0,0208	1.40

Tab. 2.1: Valores para as constantes do modelo linear-parabólico na oxidação seca de silício [2].

coeficiente parabólico entre $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abaixo desta quebra a energia encontrada foi de 2,22, 1,71 e 1,7 eV para (100), (111) e (110) respectivamente, sendo que acima da quebra a energia encontrada foi de $1,0 \pm 0,2$ eV para todas as orientações. Na oxidação seca de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as orientações (100) e (111), Deal e Grove [2] observaram 2,0 eV como a energia de ativação para o coeficiente linear. Massoud *et al.* [28], para oxidação seca na faixa de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, observaram que há uma quebra no comportamento da energia de ativação para o coeficiente linear, também entre $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abaixo da quebra os valores encontrados foram de 1,76, 1,74 e 2,1 para (100), (111) e (110) respectivamente e acima $2,75 \pm 0,22$ eV.

Segundo Deal e Grove [2] a explicação para o regime transiente é devido ao efeito da região de carga espacial pois enquanto a razão entre o comprimento da região de carga espacial e o comprimento do óxido crescido for apreciável há um considerável aumento do transporte de espécie oxidante, que acarreta a diferença. Sendo o comprimento da região de carga espacial da ordem do comprimento do óxido crescido o transporte da espécie oxidante se dará na presença de campo elétrico e será afetada caso a espécie oxidante não for eletricamente neutra. Este comprimento da região de carga espacial está ligado ao comprimento de Debye (L_D).

$$L_D = \left[\frac{k_B T}{q} \frac{K_0 \epsilon_0}{2qC^*} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

onde k_B é constante de Boltzman, T é a temperatura, q a carga, K_0 a constante dielétrica e ϵ_0 é a permeabilidade elétrica do vácuo. Deal e Grove [2] notaram que o comprimento de Debye vale 150 \AA para a oxidação seca à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que é coerente com $230 \pm 30\text{ \AA}$ a partir do qual o regime transiente cessa, e na mesma temperatura para a oxidação úmida o comprimento de óxido de Debye vale 6 \AA o que explicaria o bom funcionamento do modelo durante todo o crescimento.

A partir da dependência direta de B com a pressão conclui-se que a difusão é molecular

já que não ocorre dissociação de O_2 . Dos resultados de Jorgensen² sobre efeitos do campo elétrico na oxidação seca, que demonstrou que a espécie difusora é carregada negativamente, e da conclusão anterior Deal e Grove [2] apontam o superóxido O_2^- como a espécie difusora. Relatado por Massoud *et al.* [29], Modlin³ em estudos sobre o efeito do campo elétrico na oxidação mostra que na oxidação térmica limitada pela difusão a espécie difusora é o oxigênio molecular neutro o que foi confirmado por outros trabalhos [5, 24, 25, 26].

Ainda que a espécie oxidante fosse eletricamente carregada outro efeito que não o da região de carga seria o responsável pelo regime inicial da oxidação, pois o comprimento de Debye não varia como o comprimento do estágio inicial quando a pressão ou a temperatura variam. Por exemplo, Goodman e Breece [30] encontraram que a $600\text{ }^\circ\text{C}$ na oxidação seca, quando L_D vale 125 \AA , o regime transiente finda em 25 \AA . Por outra parte Massoud *et al.* [31] nos mostra que para pressões de 0,01, 0,1 e 1,0 atm o comprimento de óxido crescido no qual o regime transiente finda é aproximadamente constante o que desvincula o estágio transiente com o comprimento de Debye que varia com o inverso de $\sqrt{C^*}$.

2.2 Outros modelos

O modelo linear-parabólico de Deal e Grove [2] consegue explicar muito bem os resultados experimentais das cinéticas de filmes a partir de 200 ou 300 \AA , que estão bem acima das espessuras de interesse presente e futuro da indústria de microeletrônica de dispositivos baseados em *Si*.

Na tentativa de explicar o regime transiente de filme fino muitos outros modelos foram propostos. Ainda que tal regime não tenha sido totalmente esclarecido, devido à enorme discussão e ao avanço tecnológico hoje podemos ter uma visão melhor do problema visto

² JORGENSEN, P. J. Effect of an electric field on silicon oxidation. *Journal of the Chemical Physics*, New York, v. 37, n. 4, p. 874-877, Aug. 1962.

³ MODLIN, D. N. Ph.D. Thesis, Stanford: Stanford University, 1983.

que vários pontos foram esclarecidos. Entre a variedade de modelos temos: (i) perturbação do modelo linear-parabólico [6, 7]; (ii) dissociação do O_2 junto à interface para reação de formação do SiO_2 não por reação de primeira ordem [8, 9, 10, 11]; (iii) pontos de crescimento junto à interface que poderiam ser justificados por diversas razões e que levam à taxa de reação variável [12]; (iv) difusão paralela [13, 14]; (v) duas espécies oxidantes [15]; (vi) fenomenológico [16]; (vii) de ajuste por função matemática conveniente [32]; (viii) difusividade variável devido à tensão da interface $SiO_2 - Si$ [17, 18]; (ix) difusividade variável como função do comprimento do filme [19]; (x) coeficiente de reação variável [20]; (xi) ionização da molécula de O_2 ao se aproximar da interface [21]; (xii) generalização do modelo linear-parabólico [22]; (xiii) reação-difusão fora do regime estacionário [23].

Ainda que ajustando curvas experimentais, e assim fornecendo expressões analíticas úteis capazes de reproduzir todo o intervalo de comprimento, os termos extras adicionados à lei do modelo linear-parabólico não tem um significado físico bem definido, mesmo que as dependências desses termos com alguns parâmetros, como temperatura, pudessem ser exploradas [31]. Nenhum desses modelos têm demonstrado ser claramente correto e nenhum deles ganhou aceitação popular.

O modelo reação-difusão, fora do regime estacionário [23], mais recente, tem a característica de utilizar um mínimo de hipóteses aceitas a respeito da física do processo de crescimento térmico de SiO_2 e de ser resolvido exatamente de maneira numérica. Trataremos dele em particular na próxima seção.

2.3 Modelo de reação-difusão

Ao contrário do modelo linear-parabólico o modelo de reação-difusão não impõe qualquer condição quanto à forma da interface. Todo o crescimento do filme é descrito por um par de equações diferenciais parciais juntamente com condições de contorno e inicial. Tal sistema

de equações representa matematicamente a difusão do O_2 em Si imóvel e a reação dos dois para formação de sílica conforme equação química: $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$.

O fluxo de O_2 é dado pela lei de Fick $F = -D \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x}$. A reação exige o encontro de O_2 com Si , assim propõe-se que a reação seja proporcional à quantidade de cada um desses elementos, com constante de proporcionalidade igual a κ , que é chamada de taxa de reação. Supondo a conservação de cada espécie o tal processo é descrito por:

$$\frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_{O_2}}{\partial x^2} - \kappa \rho_{O_2} \rho_{Si} \quad (2.23a)$$

$$\frac{\partial \rho_{Si}}{\partial t} = -\kappa \rho_{O_2} \rho_{Si} \quad (2.23b)$$

onde

$$\rho_i = c_i / c_{Si}^0 \quad (2.24)$$

é a razão entre a concentração da espécie i ($i = Si, O_2, SiO_2$) na fase sólida, c_i , e a concentração de Si no silício monocristalino, c_{Si}^0 , pelo qual se tem que $0 \leq \rho_i \leq 1$ para todas as espécies i . Supondo que tanto a difusão de O_2 , quanto a reação entre O_2 e Si ocorrem uniformemente no plano paralelo à superfície exposta, todas as quantidades ρ_i dependem espacialmente só da coordenada perpendicular à superfície, isto é

$$\rho_i = \rho_i(x, t) \quad (2.25)$$

onde x é a coordenada perpendicular à superfície exposta, ou seja o problema é suposto com simetria no plano perpendicular ao eixo de crescimento x . O modelo não considera a expansão que sofre a rede ao ocorrer a reação.

As condições de contorno (para O_2) e inicial (para Si) são

$$\rho_{Si}(x, 0) = 1 \quad \forall x \geq 0 \quad (2.26a)$$

$$\rho_{O_2}(0, t) = c_{gas} f_v / c_{Si}^{volume} = p_0 \quad \forall t \geq 0 \quad (2.26b)$$

onde c_{gas} é a concentração de O_2 na fase gasosa ($c_{gas} = p_{O_2}/k_B T$) e f_v a fração de volume acessível ao O_2 do volume do sólido. A conservação de espécies é assegurada por

$$\rho_{SiO_2}(x, t) = 1 - \rho_{Si}(x, t). \quad (2.27)$$

Resolvendo numericamente as equações 2.23 com as condições 2.26 obtém-se $\rho_{Si}(x, t)$ e $\rho_{O_2}(x, t)$ até o tempo desejado. Com isso se pode calcular a espessura em função do tempo, $\chi(t)$ como:

$$\chi(t) = \int_0^\infty \rho_{SiO_2} dx = \int_0^\infty (1 - \rho_{Si}) dx. \quad (2.28)$$

Essa grandeza pode ser medida experimentalmente e a curva correspondente é chamada de cinética. Exemplos de cinéticas são as figuras 2.2 e 2.3.

As soluções das equações 2.23 apresentam interessante propriedade de escalamento se fazermos as seguintes transformações:

$$\tau = \kappa t \quad (2.29a)$$

$$v = \left(\frac{\kappa}{D}\right)^{\frac{1}{2}} x. \quad (2.29b)$$

Sendo que $\sigma_i(v, \tau)$ é o equivalente de $\rho(x, t)$ depois da transformação de variável, isto é $\sigma_i(v, \tau) = \rho_i(x, t)$. As equações 2.23 tornam-se:

$$\frac{\partial \sigma_{O_2}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \sigma_{O_2}}{\partial v^2} - \sigma_{O_2} \sigma_{Si} \quad (2.30a)$$

$$\frac{\partial \sigma_{Si}}{\partial \tau} = -\sigma_{O_2} \rho_{Si} \quad (2.30b)$$

com as seguintes condições de contorno e inicial

$$\sigma_{Si}(v, 0) = 1 \quad \forall x \geq 0 \quad (2.31a)$$

$$\sigma_{O_2}(0, \tau) = c_{gas} f_v / c_{Si}^{volume} = p_0 \quad \forall t \geq 0. \quad (2.31b)$$

As equações adimensionais nos mostram que as soluções para o modelo de reação-difusão de diferentes temperaturas, que significa de diferentes D e κ , podem ser obtidas a partir de uma única solução, pois as soluções se escalam, caso se tenha o mesmo p_0 . As soluções das equações 2.30 que só dependem de p_0 , segundo de Almeida *et al.* [23], possuem um escalonamento adicional que faz com que uma única solução de 2.30 seja suficiente para se obter as soluções de todas as possíveis simulações de crescimento de SiO_2 pelo modelo de reação-difusão. Para $p_0^{(1)} = \alpha p_0^{(2)}$, seus perfis seriam

$$\sigma_{O_2}^{(2)}(v, \tau) = \alpha \sigma_{O_2}^{(1)}(v, \alpha\tau), \quad (2.32)$$

$$\sigma_{Si}^{(2)}(v, \tau) = \sigma_{Si}^{(1)}(v, \alpha\tau) \quad (2.33)$$

e

$$\chi^{(2)}(\tau) = \chi^{(1)}(\alpha\tau), \quad (2.34)$$

conferido aproximadamente para cinéticas experimentais. Comentaremos o escalonamento de pressão dentro dos resultados.

O modelo reação-difusão cuja comparação com resultados experimentais será visto adiante, apresenta em suas soluções interface não abrupta como vemos na figura 2.5.

De Almeida *et al.* [23] mostraram que no limite de tempos grandes o modelo de reação-difusão se comporta como o modelo linear-parabólico ou seja o perfil de O_2 que vemos na figura 2.5 se aproxima de uma reta e como vemos na figura 2.6 pode ser escrito como:

$$\rho_{O_2} = p_0 + \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x} x, \quad \forall x \leq \chi(t) \quad (2.35)$$

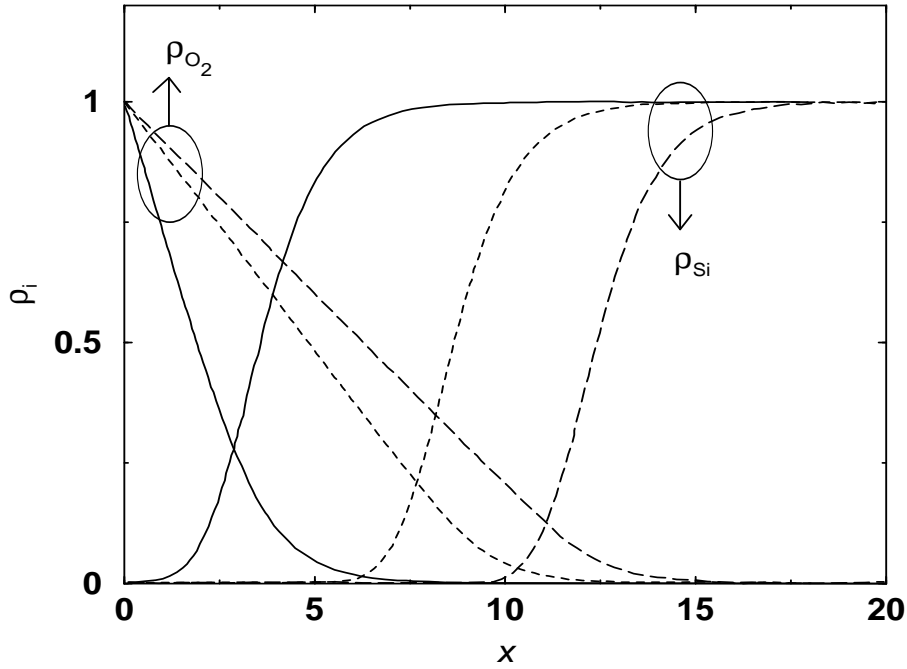


Fig. 2.5: Perfis de O_2 e Si para uma dada temperatura e pressão de O_2 , para diferentes tempos de oxidação (adaptada da ref. [23]).

Derivando 2.28 e usando 2.23b, temos

$$\frac{d\chi}{dt} = \kappa \int_0^\infty \rho_{O_2} \rho_{Si} dx \quad (2.36)$$

Segundo a figura 2.6 no limite assintótico a integral da equação 2.36 vale $\varepsilon(p_0 + \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x} \chi)$, desta forma encontramos

$$\frac{d\chi}{dt} = k(p_0 + \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x} \chi) \quad (2.37)$$

onde $k = \kappa \varepsilon$ pode ser identificado com a constante de reação do modelo linear-parabólico. Neste limite toda espécie oxidante proveniente do fluxo de O_2 reage com Si para formar o óxido de silício, temos que:

$$\frac{d\chi}{dt} = -D \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x} \quad \text{para } x \leq \chi(t) \quad (2.38)$$

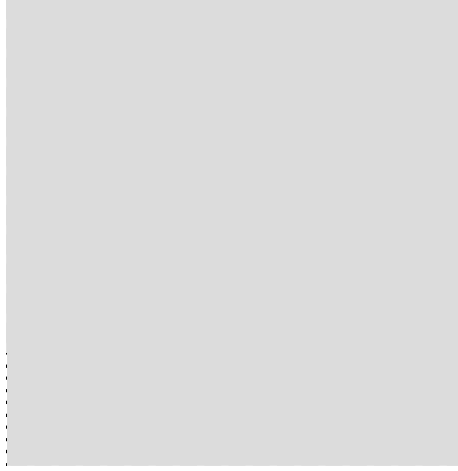


Fig. 2.6: Perfis, de SiO_2 (mostrado em branco) e óxido de silício (mostrado em cinza), para se obter o limite do modelo linear-parabólico. Há sobreposição dos perfis de O_2 e Si , na região de comprimento ε (adaptada da ref. [23]).

Usando 2.38 em 2.37, obtemos:

$$\frac{d\chi}{dt} = kp_0 - \frac{k}{D} \frac{d\chi}{dt} \chi \quad (2.39)$$

que tem como solução:

$$\frac{k}{2D} \chi^2 + \chi = kp_0(t + t_0) \quad (2.40)$$

que é equivalente a 2.11, ou seja a lei do modelo linear-parabólico.

No entanto o modelo de reação-difusão, mesmo com uma abordagem mais realística, não resolve o problema da região de filmes finos. Isto pode ser verificado na figura 2.7 que mostra o inverso da taxa de crescimento experimental a $950^\circ C$. O inverso da taxa de crescimento, $dt/d\chi$ teórico do modelo linear-parabólico pode ser obtido derivando a equação 2.11:

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (2.41)$$

para obter:

$$\frac{dt}{dx_0} = \frac{2}{B} x_0 + \frac{A}{B}, \quad (2.42)$$

ou seja, uma reta de cuja declividade se obtém o coeficiente parabólico. O modelo de reação-difusão só tem este comportamento para $dt/d\chi$ no limite assintótico (parabólico). Porém antes de entrar no limite assintótico o inverso da taxa de crescimento é maior do que seria dado pelo comportamento parabólico, o que é contrário ao comportamento experimental que exhibe na região pré-assintótica inverso da taxa de crescimento menor daquele dado pelo comportamento parabólico, como se vê na figura 2.7.

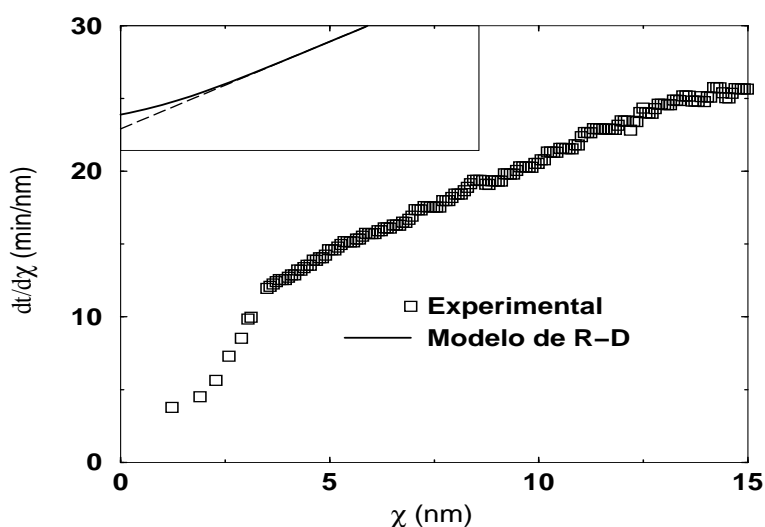


Fig. 2.7: Inverso da taxa de crescimento experimental e teórico. (adaptada da ref. [23]). O resultado teórico do modelo de reação-difusão é mostrado no canto superior, em unidades arbitrárias. Os dados experimentais são para temperatura de 950°C de [28].

Com o intuito de contornar esse problema propomos o modelo de reação-difusão com difusividade variável.

3. Modelo de reação-difusão com D variável

Devido ao fato de que a difusividade de O_2 no Si não ser a mesma que no SiO_2 , propomos um modelo de reação-difusão com difusividade, D , variável, o que torna o modelo mais realista.

O O_2 não se difunde somente em SiO_2 , mas também em regiões onde o filme deixou de ser Si puro e ainda não é totalmente SiO_2 e talvez em regiões de Si puro. Quanto maior a espessura do filme tanto mais o modelo de reação-difusão com D fixo torna-se o modelo mais adequado. Quanto maior o filme crescido tanto mais é razoável dizer que o O_2 difunde-se praticamente só em um meio, SiO_2 , sendo que o comprimento da interface tende a se manter constante [3]. Conforme o filme cresce o comprimento da interface torna-se cada vez menor comparado com o comprimento do filme crescido até que por fim acaba sendo desprezível. O modelo linear-parabólico considera a interface abrupta, ou seja de comprimento nulo, o que é uma boa aproximação para filmes espessos, maiores que 300 Å, e por isso ajusta bem as cinéticas destes filmes. É justamente no início da oxidação, quando a difusão do O_2 na interface é relevante, que se dá o regime que não é explicado pelo modelo linear-parabólico. Consideraremos o modelo de reação-difusão apresentado no capítulo anterior, sendo que a difusividade em cada camada é dada pela média ponderada entre a difusividade de O_2 no Si (D_{Si}) e a difusividade de O_2 no SiO_2 (D_{SiO_2}) tendo como pesos ρ_{Si} e ρ_{SiO_2} , ou seja

$$D = D_{Si}\rho_{Si} + D_{SiO_2}\rho_{SiO_2}, \quad (3.1)$$

com D_{SiO_2} e D_{Si} fixos. Desta forma D passa efetivamente a depender da posição pois tanto

ρ_{SiO_2} quanto ρ_{Si} dependem da posição. Usando a conservação de massa (eq. 2.27) se pode explicitar a dependência de D com uma única densidade (ρ). Assim D fica

$$D = D_{SiO_2} + (D_{Si} - D_{SiO_2})\rho_{Si}. \quad (3.2)$$

Para silício puro $\rho_{Si} = 1$ e $D = D_{Si}$, no caso oposto, sílica pura, temos $\rho_{Si} = 0$ e, conseqüentemente, $D = D_{SiO_2}$.

3.1 Equação diferencial

No caso de D variável a lei de Fick continua a mesma,

$$F = -D(x)\frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (3.3)$$

só que ao D depender de x a mudança ocorre na equação de continuidade, deixando assim o modelo de reação-difusão com D variável regido por:

$$\frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(D(x)\frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x}) - \kappa \rho_{O_2} \rho_{Si} \quad (3.4a)$$

$$\frac{\partial \rho_{Si}}{\partial t} = -\kappa \rho_{O_2} \rho_{Si} \quad (3.4b)$$

com $\rho_{SiO_2} = 1 - \rho_{Si}$ e condições de contorno (para O_2) e inicial (para Si) dadas pela equação 2.26, que são:

$$\rho_{Si}(x, 0) = 1 \quad \forall x \geq 0 \quad (3.5a)$$

$$\rho_{O_2}(0, t) = c_{gas} f_v / c_{Si}^{volume} = p_0 \quad \forall t \geq 0 \quad (3.5b)$$

Desta forma temos um par de equações diferenciais parciais não lineares que não tem solução analítica. Sendo assim buscamos sua solução numérica, que é visto a seguir.

3.2 Iteração numérica

O chamado método explícito de resolver numericamente as equações 3.4, consiste em discretizar as derivadas da seguinte forma:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{f(x, t + \Delta t) - f(x, t)}{\Delta t} \quad (3.6)$$

e

$$\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} = \frac{f(x + \Delta x, t) + f(x - \Delta x, t) - 2f(x, t)}{\Delta x^2}. \quad (3.7)$$

Definindo $x_i = i\Delta x$ e $t_j = j\Delta t$ e usando a notação $f(x_i, t_j) = f(i, j)$, as equações 3.4 ficam

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{O_2}(i, j + 1) - \rho_{O_2}(i, j)}{\Delta t} &= -\kappa \rho_{O_2}(i, j) \rho_{Si}(i, j) + \\ & \left[\frac{D(i + 1, j) + D(i, j)}{2} \right] \frac{\rho_{O_2}(i + 1, j) - \rho_{O_2}(i, j)}{(\Delta x)^2} + \\ & - \left[\frac{D(i - 1, j) + D(i, j)}{2} \right] \frac{\rho_{O_2}(i, j) - \rho_{O_2}(i - 1, j)}{(\Delta x)^2} \end{aligned} \quad (3.8a)$$

$$\frac{\rho_{Si}(i, j + 1) - \rho_{Si}(i, j)}{\Delta t} = -\kappa \rho_{O_2}(i, j) \rho_{Si}(i, j) \quad (3.8b)$$

quando discretizamos a derivada de 3.4a diretamente, com a derivada $\frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x} \right)$ centralizada em x . Outra possibilidade é derivar o produto $D(x) \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x}$ e discretizar depois, ou

seja, discretizar $\frac{\partial D(x)}{\partial x} \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x} + D(x) \frac{\partial^2 \rho_{O_2}}{\partial x^2}$ que dá

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{O_2}(i, j+1) - \rho_{O_2}(i, j)}{\Delta t} &= -\kappa \rho_{O_2}(i, j) \rho_{S_i}(i, j) + \\ & \left[\frac{D(i+i, j) - D(i-i, j)}{2\Delta x} \right] \frac{\rho_{O_2}(i+1, j) - \rho_{O_2}(i-1, j)}{2\Delta x} + \\ & + D(i, j) \frac{\rho_{O_2}(i+1, j) + \rho_{O_2}(i-1, j) - 2\rho_{O_2}(i, j)}{(\Delta x)^2} \end{aligned} \quad (3.9a)$$

$$\frac{\rho_{S_i}(i, j+1) - \rho_{S_i}(i, j)}{\Delta t} = -\kappa \rho_{O_2}(i, j) \rho_{S_i}(i, j). \quad (3.9b)$$

No terceiro termo de 3.9a reconhecemos a derivada segunda centrada em x conforme expressão 3.7. No segundo termo reconhecemos o produto $\frac{\partial D(x)}{\partial x} \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial x}$ ambas centradas em x para o qual é necessário usar um intervalo $2\Delta x$.

Desta forma obtemos dois sistemas de equações em diferenças finitas diferentes para as mesmas equações diferenciais o que nos leva a soluções diferentes dependendo do caminho escolhido para discretizar as equações. A princípio para intervalos Δx e Δt de integração suficientemente pequenos devemos obter as mesmas soluções.

Para que possamos entender melhor cada uma desses dois sistemas surgidos da dependência de D com x , voltaremos ao modelo de reação-difusão com D fixo. Discretizando a equação 2.23a obteríamos $\frac{\rho_{O_2}(i, j+1) - \rho_{O_2}(i, j)}{\Delta t} = -\kappa \rho_{O_2}(i, j) \rho_{S_i}(i, j) + D \frac{\rho_{O_2}(i+1, j) + \rho_{O_2}(i-1, j) - 2\rho_{O_2}(i, j)}{(\Delta x)^2}$, que mostra a variação de O_2 em x devido a difusão ocorrida em um intervalo de tempo Δt que pode ser interpretada como a soma de quatro parcelas. A primeira parcela representa o fluxo que vem do sítio $x + \Delta x$, que é proporcional à concentração de O_2 neste sítio, $D \frac{\rho_{O_2}(i+1, j)}{(\Delta x)^2}$. A segunda representa o que vem do sítio $x - \Delta x$, $D \frac{\rho_{O_2}(i-1, j)}{(\Delta x)^2}$. A terceira e quarta parcelas representam os fluxos que saem do sítio x para os sítios $x + \Delta x$ e $x - \Delta x$, iguais a $D \frac{-\rho_{O_2}(i, j)}{(\Delta x)^2}$. Para este caso como o D é único não há dúvida em qual D usar em cada uma dessas parcelas. O caso de D variável é diferente. Na equação 3.8 quando discretizamos direto é necessário fazer

uma escolha na hora de discretizar $D(x)\frac{\partial\rho_{O_2}(x,t)}{\partial x}$ por exemplo. A discretização do termo $\frac{\partial\rho_{O_2}(x,t)}{\partial x}$ fica $\frac{\rho_{O_2}(i+1,j) - \rho_{O_2}(i,j)}{\Delta x}$ usando derivada para frente. Mas em que posição avaliar o $D(x)$ que multiplica a derivada $\frac{\partial\rho_{O_2}(x,t)}{\partial x}$ quando ela é discretizada? Poderia ser $D(i,j)$ ou $D(i+1,j)$, no início ou no fim do intervalo. Escolhemos $\frac{D(i+1,j) + D(i,j)}{2}$ que significa fazer uma média dessas duas possibilidades com o mesmo peso, resultando então $[\frac{D(i+1,j) + D(i,j)}{2}]\frac{\rho_{O_2}(i+1,j) - \rho_{O_2}(i,j)}{\Delta x}$. Como esta é a derivada para frente do termo $D(x)\frac{\partial\rho_{O_2}(x,t)}{\partial x}$, ao derivarmos este mais uma vez fazemos a derivada para atrás, resultando o segundo e o terceiro termo de 3.8a. Isso significa que o D em cada parcela, quando temos uma parcela para cada um dos quatro fluxos, é a média entre o D do sítio de origem do fluxo e o D do sítio de destino do fluxo. Já em 3.9 temos o caso em que para o fluxo de saída em x o D é unicamente $D(i)$ e para cada um dos dois fluxos de entrada em x o D é uma combinação de $D(i)$, $D(i+1)$ e $D(i-1)$. Por isso esperamos que a solução da equação a qual discretizamos direto, 3.8, seja melhor que a solução da equação onde a discretização foi feita depois, 3.9, o que é confirmado em seguida.

Muitos outros casos poderiam ser pensados para o mesmo problema, dentre estes outros casos destacamos dois. O caso em que o D em cada parcela é o do sítio de destino do fluxo e o caso em que é o do sítio de origem do fluxo. Assintoticamente estes dois casos convergem para os dois casos anteriores.

Para a implementação numérica definimos as grandezas adimensionais

$$D_{SiO_2}^* = D_{SiO_2}\Delta t/(\Delta x)^2 \quad (3.10a)$$

$$D_{Si}^* = D_{Si}\Delta t/(\Delta x)^2 \quad (3.10b)$$

$$\kappa^* = \kappa\Delta t. \quad (3.10c)$$

Para o caso de D único, usaremos

$$D^* = D\Delta t/(\Delta x)^2 \quad (3.11a)$$

$$\kappa^* = \kappa\Delta t. \quad (3.11b)$$

Tanto no modelo com D fixo onde há um único D como no modelo com D variável onde temos um contínuo de valores entre D_{Si} e D_{SiO_2} , podemos definir um D_{ef}^* adimensional do valor assintótico do coeficiente de difusão D_{ef} .

$$D_{ef}^* = D_{ef}\Delta t/(\Delta x)^2 \quad (3.12a)$$

$$\kappa^* = \kappa\Delta t, \quad (3.12b)$$

e conseqüentemente

$$\Delta x = \sqrt{\kappa^*/D_{ef}^*} \sqrt{D_{ef}/\kappa} \quad (3.13)$$

e

$$\Delta t = \kappa^*/\kappa. \quad (3.14)$$

A solução numérica é consistente, como vemos no apêndice A, e estável segundo o relatado no apêndice B. A exatidão da solução numérica está ligada aos valores de κ^* , $D_{SiO_2}^*$ e D_{Si}^* , no modelo de reação-difusão com D variável e de κ^* e D^* , no modelo de reação-difusão com D fixo. Em ambos os casos podemos relacionar estes valores a somente dois, D_{ef}^* e κ^* , que definem 3.13 e 3.14. Para termos uma solução numérica boa o Δt e o Δx devem ser os menores possíveis. Assim Δt deve ser muito menor que o tempo característico. Para o tempo característico nos baseamos no tempo médio da reação, $t = \frac{1}{\kappa}$. Em outras palavras, que κ^* seja muito menor que 1. Da mesma forma Δx deve ser muito menor que $\sqrt{D_{ef}/\kappa}$,

ou seja, que D_{ef}^*/κ^* deve ser muito maior que 1. Porém é exigência da estabilidade, como vemos no apêndice B, que Δx seja maior que $\sqrt{2 D_{ef} \Delta t}$, colocando um limite inferior para Δx , já que D_{ef}^* deve ser menor que 0,5. No capítulo quatro, Resultados, retomaremos esta discussão quando formos apresentar a equação para o regime assintótico.

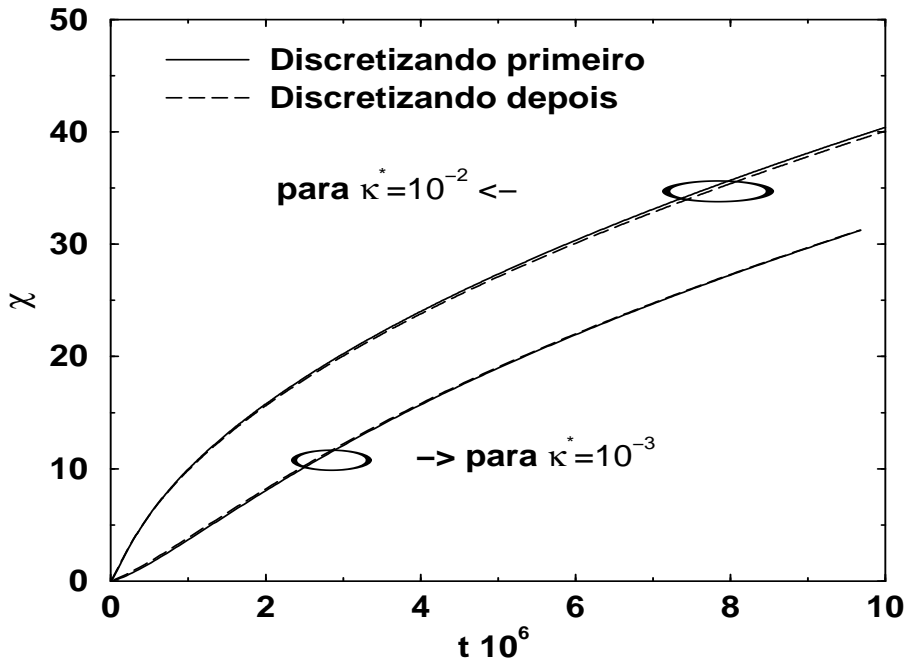


Fig. 3.1: Cinéticas para o modelo reação-difusão com D variável com $D_{Si}^* = 10^{-7}$, $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$.

Por enquanto veremos qual a diferença entre as soluções de 3.8 e 3.9. Nas figuras 3.1 e 3.2 temos cinéticas para os dois casos, quando discretizamos primeiro, equação 3.8, e quando discretizamos depois, equação 3.9, para $\kappa^* = 0,01$ e $\kappa^* = 0,001$. A diferença entre os dois casos é menor para $\kappa^* = 0,001$, ou seja quanto menor o Δt tanto mais próximas ficam as duas soluções. Na figura 3.2 quando é feito o escalamento para $\kappa^* = 1$ todas as curvas deviam se sobrepor convergindo para o que se supõe ser a solução exata. Uma sobreposição perfeita não é observada devido aos erros numéricos da integração. Nestas figuras, 3.1 e 3.2, observamos a convergência das duas soluções conforme κ^* diminui; percebemos que a convergência é mais rápida quando discretizamos primeiro. As curvas de $\frac{dt}{d\chi}$ versus χ

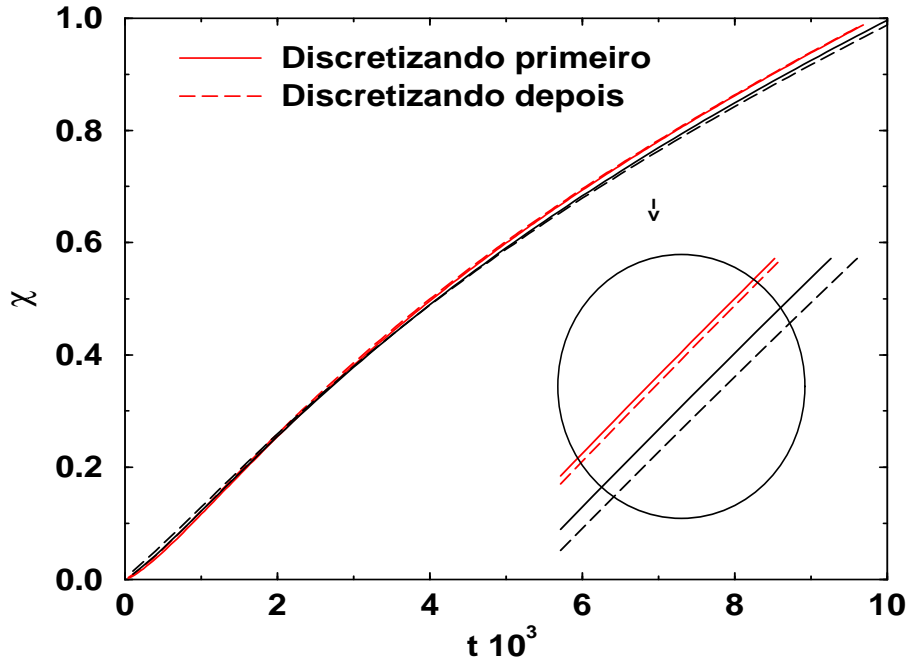


Fig. 3.2: Cinéticas para o modelo reação-difusão com D variável com $D_{S_i}^* = 10^{-7}$, $D_{S_iO_2}^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$, escaladas para $\kappa^* = 1$. No detalhe uma ampliação onde vemos o par de curvas escaladas de $\kappa^* = 0,001$ em cima e menos espaçadas entre si.

permitted também avaliar a qualidade das diferentes soluções: estas curvas apresentam ruído devido a erros numéricos e este é sempre mais intenso para a solução do sistema onde a discretização foi feita depois. Na figura 3.2 em que as quatro curvas da figura 3.1 foram escaladas para $\kappa^* = 1$, as duas curvas para $\kappa^* = 0,001$ ainda não coincidem, mas estão mais próximas entre elas do que as outras duas curvas para $\kappa^* = 0,01$. Nesta figura, das duas curvas para $\kappa^* = 0,01$, a do sistema onde discretizamos primeiro está mais próxima das curvas para $\kappa^* = 0,001$. Assim inferimos que a convergência mais rápida à solução exata é do caso quando discretizamos primeiro. Portanto todos os resultados apresentados no capítulo quatro foram obtidos pelo método da discretização direta.

4. Resultados

O crescimento de SiO_2 simulado pelo modelo de reação-difusão com D fixo, D variável ou os dados experimentais é geralmente representado pelo gráfico de espessura, χ , versus tempo, t , ou seja a cinética do crescimento. Com o objetivo de determinar quando o crescimento é ou não é parabólico (como predisse o modelo linear-parabólico, e verificado experimentalmente para filmes mais espessos que 250 Å), usamos a curva do inverso da taxa de crescimento, $dt/d\chi$, versus χ , que será uma reta caso a cinética seja parabólica. Para caracterizar a entrada no regime assintótico observamos a curva de $\frac{d}{d\chi}(\frac{d\chi}{dt})^{-1}$, daqui em diante escrito como $d^2t/d\chi^2$, versus χ que deve ser constante naquele regime. A espessura de entrada no regime parabólico é determinada e usada no ajuste linear do gráfico de $dt/d\chi$ versus χ , para que o ajuste seja feito somente na parte linear do mesmo.

Numericamente foi confirmado que o regime assintótico é sempre parabólico. Este regime sempre nos dá um D_{ef} tal qual usamos nas equações 2.4, 2.13 e 3.13.

4.1 Modelo de reação-difusão com D fixo

O modelo de reação-difusão com D fixo apresenta regime assintótico parabólico, como vemos na figura 4.1. O D_{ef} que resulta desse regime é igual a D . Notamos que tal comportamento assintótico é válido quando o filme tem espessura maior ou igual

$$X_E = 3,9\sqrt{\frac{D_{ef}^*}{\kappa^*}}. \quad (4.1)$$

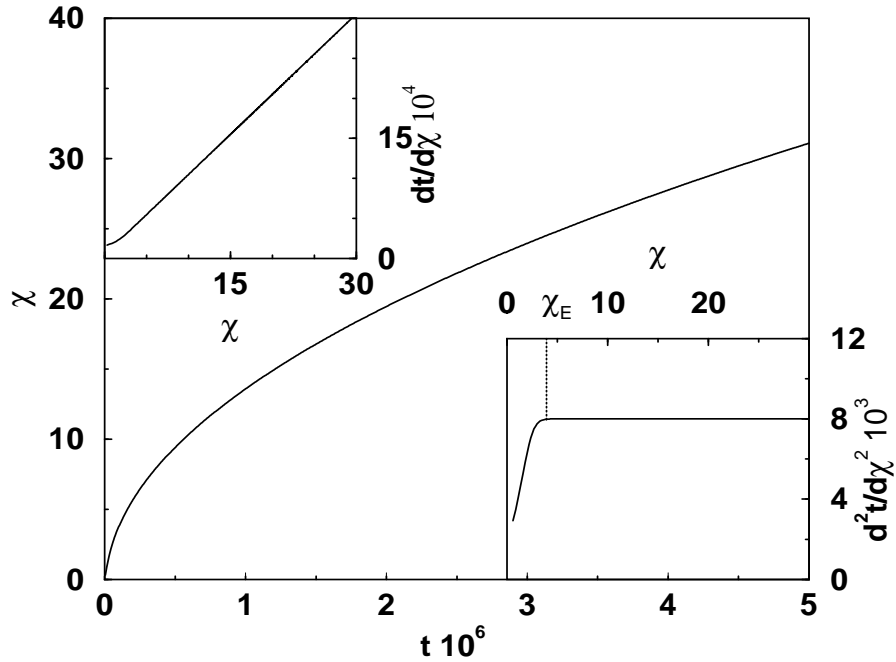


Fig. 4.1: Modelo de reação-difusão com D fixo para $D^* = 10^{-1}$, $\kappa^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$. Curva principal: cinética. Canto superior: inverso da taxa de crescimento versus χ . Canto inferior: derivada do inverso da taxa de crescimento em relação a χ versus χ .

Este resultado é obtido derivando numericamente a espessura $\chi(t)$ obtida da solução numérica das equações 3.4, e repetindo para vários D e κ (ver figuras 4.2-4.4). Não há variação de X_E com p_0 .

Na figura 4.2 temos $d^2t/d\chi^2$ versus χ para diferentes valores de D . Vemos que a entrada no regime assintótico, identificada numericamente, deve ser proporcional a \sqrt{D} . Já na figura 4.3 temos estas curvas para diferentes valores de κ . A entrada no regime assintótico deve ser proporcional a $1/\sqrt{\kappa}$. Na figura 4.4 temos alguns dos valores obtidos para X_E sobre $(\frac{D_{ef}}{\kappa})^{\frac{1}{2}}$. O fato de X_E ser proporcional a $(\frac{D_{ef}}{\kappa})^{\frac{1}{2}}$ já era esperado pelos argumentos dimensionais discutidos na secção 2.3. Porém o valor numérico só pode ser obtido com algum critério para definir o regime assintótico.

Para a determinação de X_E usamos critério de que o gráfico de $\frac{d^2t}{d\chi^2}$ versus χ deve ser uma reta de inclinação nula a partir da entrada no regime assintótico. Verificamos ponto a

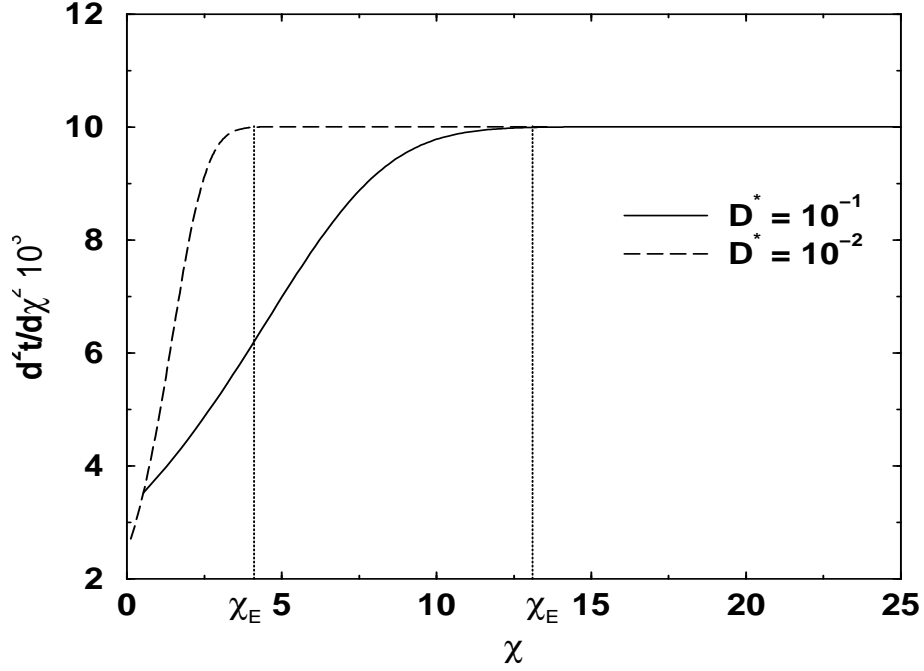


Fig. 4.2: $d^2t/d\chi^2$ versus χ para diferentes valores de D com $\kappa^* = 10^{-2}$ e $p_0 = 10^{-3}$. Para que pudéssemos comparar estas duas curvas, a de $D^* = 10^{-2}$ está com o eixo y multiplicado por 0,1.

ponto, de $\chi_{inicial}$ a χ_{final} , o valor de $R = \frac{d^2t}{d\chi^2} / \frac{d^2t}{d\chi_{final}^2}$. O ponto a partir do qual $|R - 1|$ passa a ser menor que certo valor de precisão é tomado como X_E . Os valores de precisão usados foram de 10^{-4} a no máximo 10^{-2} , dependendo do ruído existente em cada curva quando sua inclinação se aproximava de zero.

O inverso da taxa de crescimento, $\frac{dt}{d\chi}$ versus χ , no regime assintótico pode ser ajustada com uma reta e C_1 e C_0 são os coeficientes da função, $f(x) = C_1x + C_0$, usada. Constatamos que os coeficientes são:

$$C_1 = \frac{1}{D_{ef}p_0} \quad (4.2)$$

e

$$C_0 = \frac{1}{2D_{ef}p_0}. \quad (4.3)$$

Interpretamos o coeficiente C_0 como erro sistemático da solução numérica, pois o modelo a D fixo teria regime assintótico regido por: $\frac{1}{2D_{ef}}\chi^2 + \frac{1}{2D_{ef}}\chi = p_0(t + t_0)$, que não é dimensio-

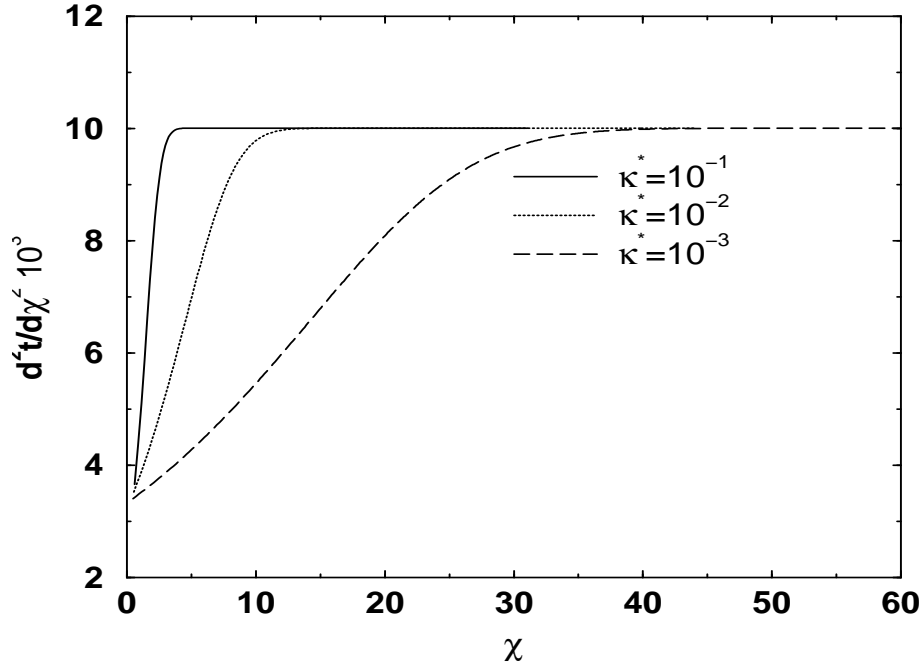


Fig. 4.3: $d^2t/d\chi^2$ versus χ para diferentes valores de κ com $D^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$.

onalmente coerente e difere do limite assintótico apresentado na secção 2.3. Retornaremos a discussão de C_0 ser erro na secção seguinte pois este caso será revisto como o caso de $D_{SiO_2} = D_{Si}$.

Dessa maneira o modelo a D fixo tem regime assintótico regido por:

$$\frac{1}{2D_{ef}}\chi^2 = p_0(t + t_0). \quad (4.4)$$

Verificamos adicionalmente que o modelo de reação-difusão com D fixo apresenta uma interface de comprimento $\langle X_I \rangle = 4,55 \sqrt{\frac{D_{ef}^*}{\kappa^*}}$, no regime assintótico, considerando interface a região composta de 5 a 95 % de óxido de silício (ver figuras 4.5 e 4.6). X_I independe de p_0 . Na figura 4.5, curva de X_I versus χ , aparecem degraus pois o valor do comprimento da interface é sempre um número inteiro, em unidades de Δx . Na figura 4.6, $\langle X_I \rangle$ versus k e D apresenta valor decimal por ser a média destes números inteiros feita no regime assintótico.

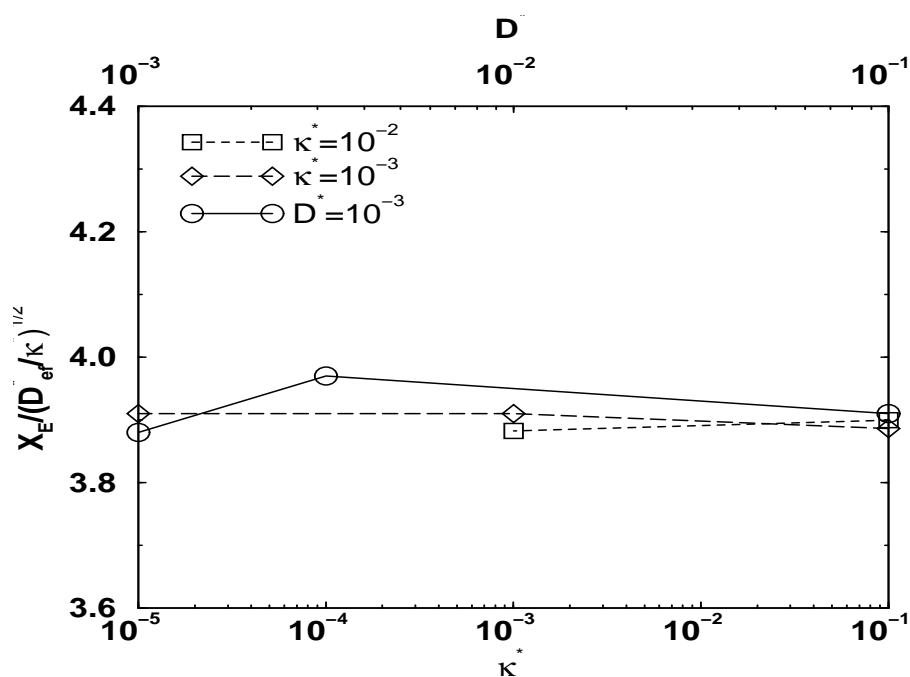


Fig. 4.4: $X_E / (D_{ef}^* / \kappa^*)^{1/2}$. Para os pontos representados por quadrados e losangos κ^* apresenta os valores de 10^{-2} e 10^{-3} respectivamente, e os valores de D^* são mostrados no eixo horizontal superior. Para os círculos D^* tem valor de 10^{-3} com valores de κ^* mostrados no eixo horizontal inferior.

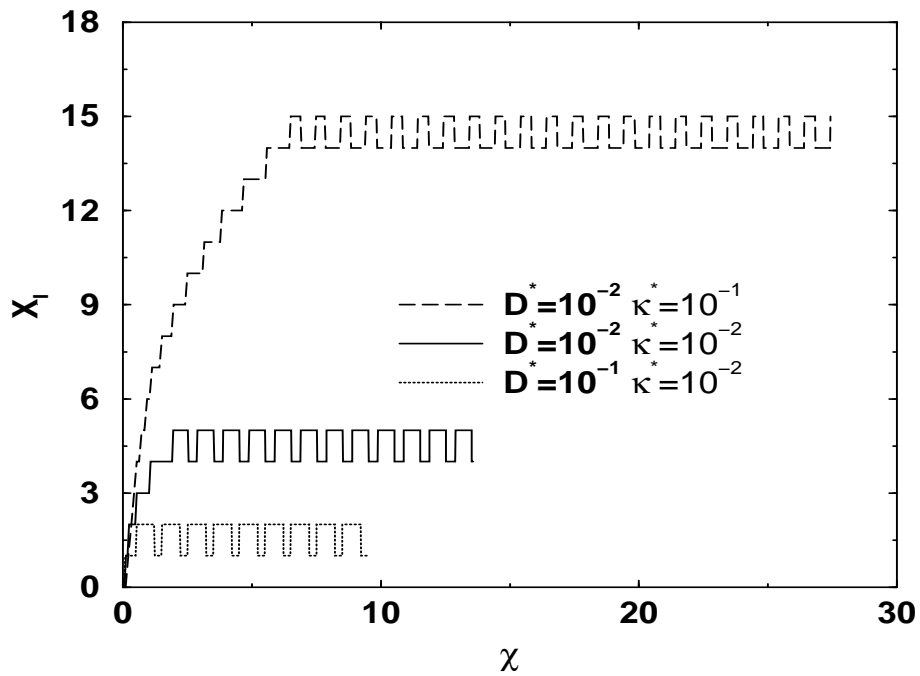


Fig. 4.5: Espessura da interface de $SiO_2 - Si$ (sendo definida interface a região onde temos de 5 a 95% de SiO_2) versus χ para diferentes valores de D e κ com $p_0 = 10^{-3}$.

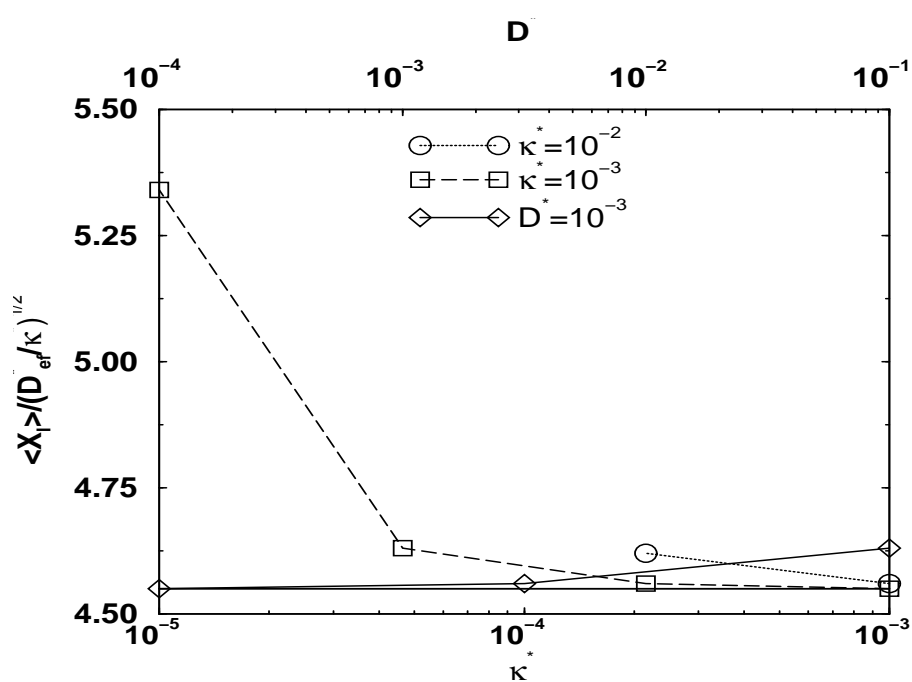


Fig. 4.6: $\langle X_I \rangle / (D_{ef}^* / \kappa^*)^{1/2}$ (sendo definida interface a região onde temos de 5 a 95% de SiO_2) com $p_0 = 10^{-3}$. Para os círculos e quadrados κ^* apresenta os valores de 10^{-2} e 10^{-3} respectivamente, e os valores de D^* são mostrados no eixo horizontal superior. Para os losangos D^* tem valor de 10^{-3} com valores de κ^* mostrados no eixo horizontal inferior. Os valores tendem a 4,55.

4.2 Modelo de reação-difusão com D variável

Para o modelo de reação-difusão com D variável temos um parâmetro a mais que o modelo de reação-difusão com D fixo. Chamaremos de λ a razão entre D_{SiO_2} e D_{Si} .

$$\lambda = \frac{D_{SiO_2}}{D_{Si}} \quad (4.5)$$

Para valores de D_{SiO_2} iguais a D_{Si} recuperamos os resultados do modelo de reação-difusão com D fixo. Para este caso o D_{ef} é igual a D_{Si} e D_{SiO_2} . Para valores de D_{SiO_2} diferentes de D_{Si} também foi verificado comportamento assintótico parabólico com D_{ef} , com valor próximo a D_{SiO_2} .

Do ajuste de $\frac{dt}{d\chi}$ versus χ por uma função linear obtemos os coeficientes C_1 e C_0 . Analisamos em seguida os casos em que $\lambda > 1$ e $\lambda < 1$ separadamente.

A) λ menor que 1

Na figura 4.7 vemos o inverso da taxa de crescimento contra χ , para este caso. Este caso é muito interessante a julgar pelo ajuste com uma função linear da taxa inversa de crescimento ($\frac{dt}{d\chi}$) para o regime assintótico. Deste ajuste C_0 resulta ser negativo e em conseqüência se tentarmos fazer uso da descrição do modelo linear-parabólico para este caso, teremos um κ também negativo. Como este κ representa a taxa de reação no modelo linear-parabólico esta interpretação não é aceitável. Em conclusão o modelo linear-parabólico não pode ser aplicado a um sistema com $D_{Si} > D_{SiO_2}$.

Mesmo que as evidências experimentais apontem a uma relação inversa para a difusividade ($D_{SiO_2} > D_{Si}$) e que esta relação, $\lambda < 1$, deixa de fora o modelo linear-parabólico, usado por mais de três décadas para explicar o crescimento de SiO_2 , levantaremos um ponto que justifica um estudo mais aprofundado deste caso. A questão não é puramente acadêmica

se pensarmos em estender este tipo de formalismo a outros sistemas que apresentem reação-difusão onde a difusividade nos meios pré e pós oxidação possa corresponder ao caso $\lambda < 1$. Mesmo para o crescimento de SiO_2 temos que como os coeficientes de difusão dependem da temperatura de acordo com a lei de Arrhenius, $D_i = D_0^i e^{-E_0^i/k_B T}$ ($i = Si$ ou SiO_2), pode ocorrer para uma temperatura (T_c), inversão dos valores de difusividade passando de $\lambda > 1$ para $\lambda < 1$.

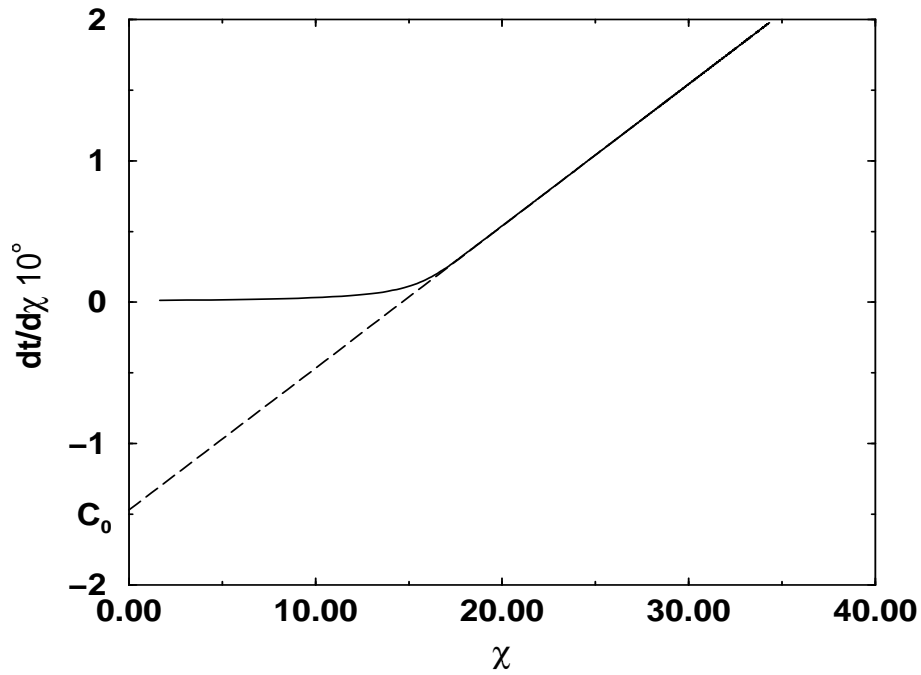


Fig. 4.7: Inverso da taxa de crescimento $dt/d\chi$ versus χ para o caso de $\lambda < 1$ com $D_{SiO_2}^* = 10^{-4}$, $\lambda = 10^{-2}$, $\kappa^* = 10^{-4}$ e $p_0 = 10^{-3}$. Pela linha tracejada encontramos o valor de C_0 .

B) λ maior que 1

Para o caso D_{SiO_2} maior que D_{Si} ($\lambda > 1$) o D_{ef} obtido no regime assintótico parabólico está sempre entre o valor de D_{SiO_2} e D_{Si} e é aproximadamente igual ao valor do D_{SiO_2} . Notamos que tal comportamento parabólico é sempre válido quando o filme tem espessura

maior ou igual a $X_E = 2,3\sqrt{\frac{D_{ef}^*}{\kappa^*}}$. O valor de X_E foi achado numericamente variando κ e D_{SiO_2} (ver figura 4.8) e mostrou ser independente de p_0 e λ .

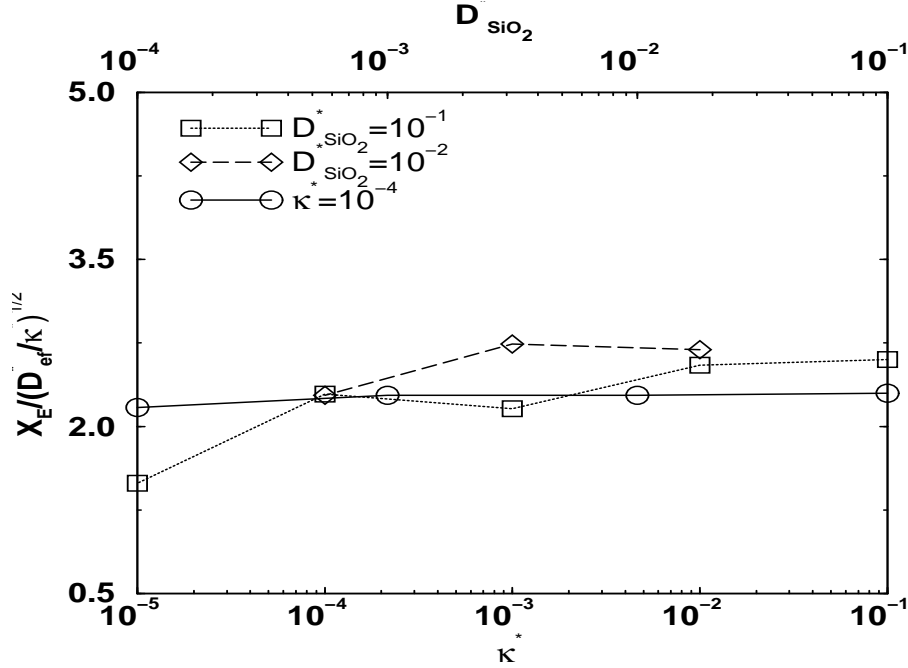


Fig. 4.8: $X_E / (D_{ef}^* / \kappa^*)^{1/2}$. Para os pontos representados por quadrados e losangos $D_{SiO_2}^*$ tem valores de 10^{-1} e 10^{-2} respectivamente, e os valores de κ^* são mostrados no eixo horizontal inferior. Para os círculos κ^* tem valor de 10^{-4} com valores de $D_{SiO_2}^*$ indicados no eixo horizontal superior. Aqui $\lambda = 10^6$ e $p_0 = 10^{-3}$.

Na figura 4.9 vemos uma típica curva de inverso da taxa de crescimento contra χ , para $\lambda > 1$. Para este caso sempre temos C_0 positivo. Sendo assim podemos obter a lei para tal comportamento recuperando os resultados do modelo linear-parabólico para o regime assintótico.

Na figura 4.10 temos três cinéticas para os casos, $\lambda > 1$ e < 1 assim como para $\lambda = 1$. Percebemos que ao diminuir D_{Si} a cinética não difere significativamente da cinética a D constante. Porém considerar $D_{Si} \gg D_{SiO_2}$ ($\lambda \ll 1$) traz importantes mudanças. Mesmo tendo igual crescimento assintótico nos três casos (determinados pelo valor da inclinação da curva de $dt/d\chi$ versus χ), devido a todas terem o mesmo valor de D_{SiO_2} , a entrada nesse regime é muito diferente quando $\lambda \ll 1$.

A partir das soluções para os perfis (ρ_{O_2} , ρ_{Si} e ρ_{SiO_2}) deste caso verificamos que a interface de $SiO_2 - Si$ tem espessura $\langle X_I \rangle = 2,13 \sqrt{\frac{D_{ef}^*}{\kappa^*}}$, considerando interface a região composta de 5 a 95 % de óxido de silício (ver figura 4.11). X_I independe de p_0 ou λ .

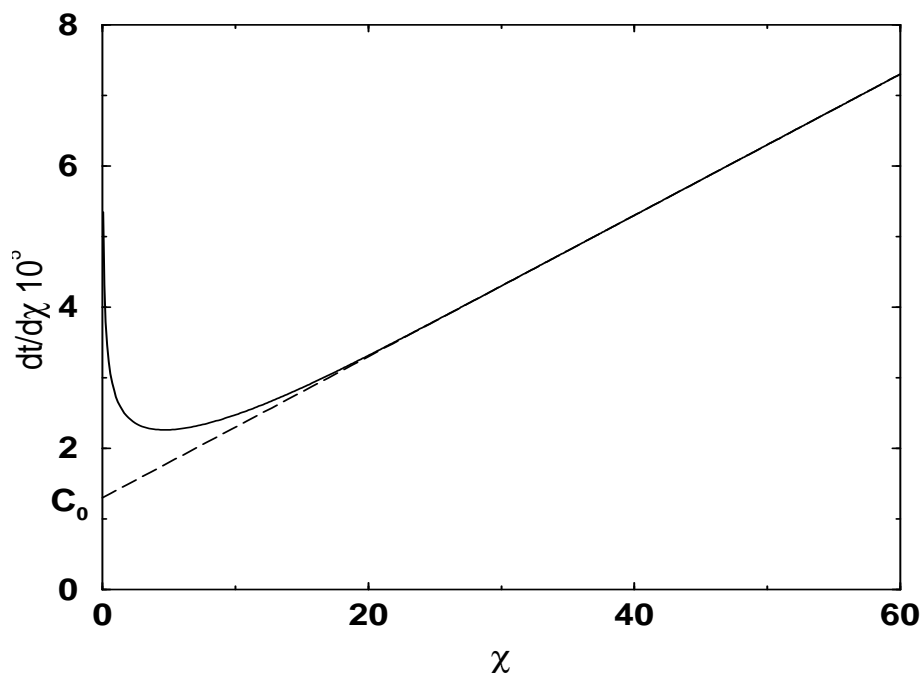


Fig. 4.9: Inverso da taxa de crescimento versus χ para $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$, $\lambda = 10^6$, $\kappa^* = 10^{-3}$ e $p_0 = 10^{-3}$. A assíntota está indicada com uma linha tracejada de onde vem que C_0 é positivo.

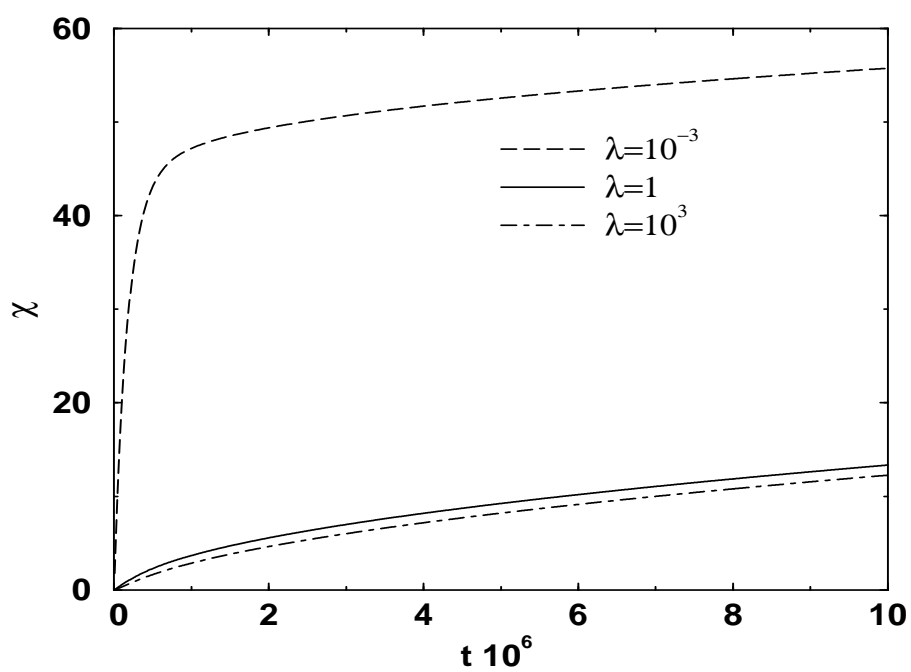


Fig. 4.10: Cinéticas para $D_{SiO_2}^* = 10^{-4}$, $\kappa^* = 10^{-4}$ e $p_0 = 10^{-3}$.

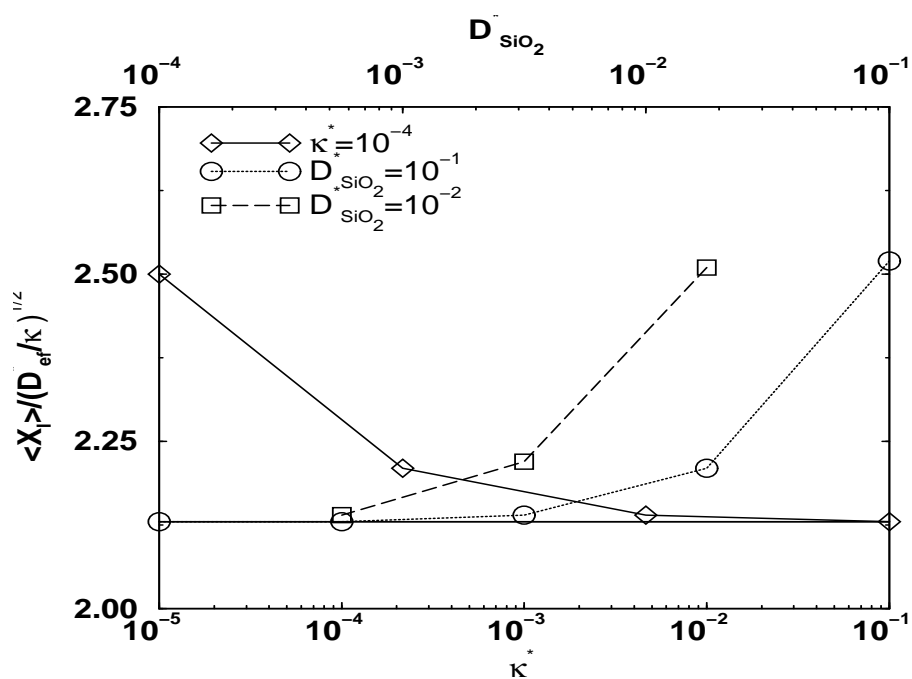


Fig. 4.11: $\langle X_I \rangle / (D_{ef}^* / \kappa^*)^{1/2}$ (sendo definida interface a região onde temos de 5 a 95 % de SiO_2) com $p_0 = 10^{-3}$. Para os pontos representados por losango κ^* apresenta o valor de 10^{-4} e os valores de $D_{SiO_2}^*$ são mostrados no eixo horizontal superior. Para os círculos e quadrados $D_{SiO_2}^*$ apresenta valores de 10^{-1} e 10^{-2} respectivamente, e os valores de κ^* são mostrados no eixo horizontal inferior.

Coeficientes para λ maior que 1

Este caso, similarmente ao caso de D fixo, tem o inverso da taxa de crescimento $\frac{dt}{d\chi}$ versus χ , cuja assíntota é uma reta $f(x) = C_1x + C_0$ onde C_0 é positivo. Conforme λ aumenta, enquanto o coeficiente C_1 permanece inalterado o C_0 aumenta tendendo à um valor limite (figura 4.12) que depende de k , D_{ef} e p_0 . A maior variação de C_0 ocorre no intervalo $1 < \lambda < 10^3$.

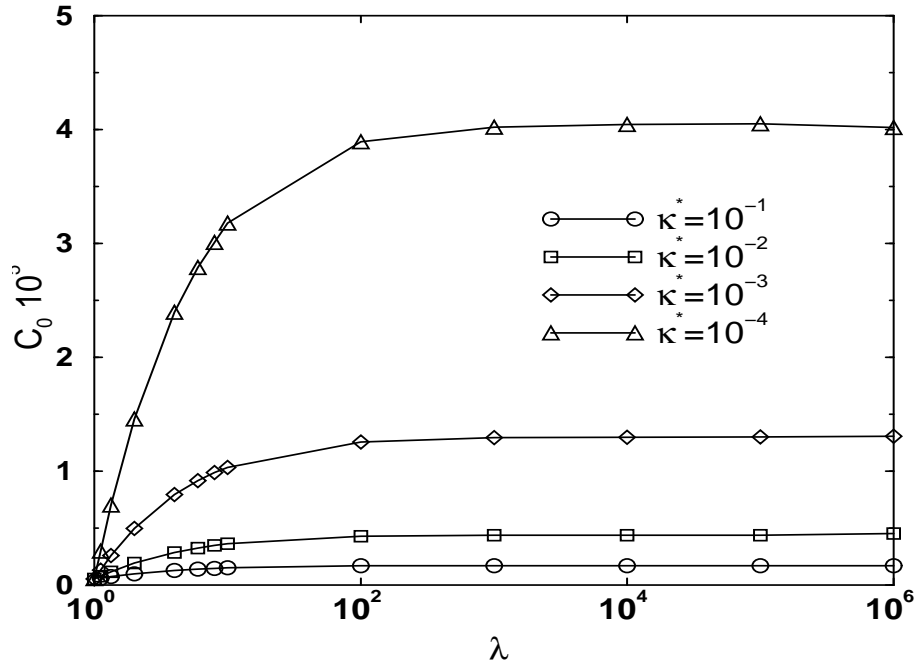


Fig. 4.12: C_0 versus λ para $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$.

Vemos nas figuras 4.13 e 4.14, $\frac{dt}{d\chi}$ versus χ para $\lambda = 1$ e 10^6 respectivamente, para três valores de κ . Nestes gráficos as curvas se tornam retas ao iniciar o regime assintótico e a intersecção destas retas no eixo vertical nos dá o valor de C_0 para cada curva. A figura 4.13 ($\lambda = 1$) apresenta intersecções iguais para diferentes curvas, ou seja o regime assintótico é invariante frente a mudanças em κ de acordo com o relatado na seção 4.1 sobre D fixo. Nesta figura o que muda com κ é a entrada no regime assintótico. Entretanto para $\lambda = 10^6$ (ver figura 4.14) vemos que as intersecções são diferentes, ou seja além de mudar a entrada

no regime assintótico este também muda. Esta mudança se reflete na intersecção com o eixo vertical, porém a declividade (que define o valor efetivo da difusividade) é constante.

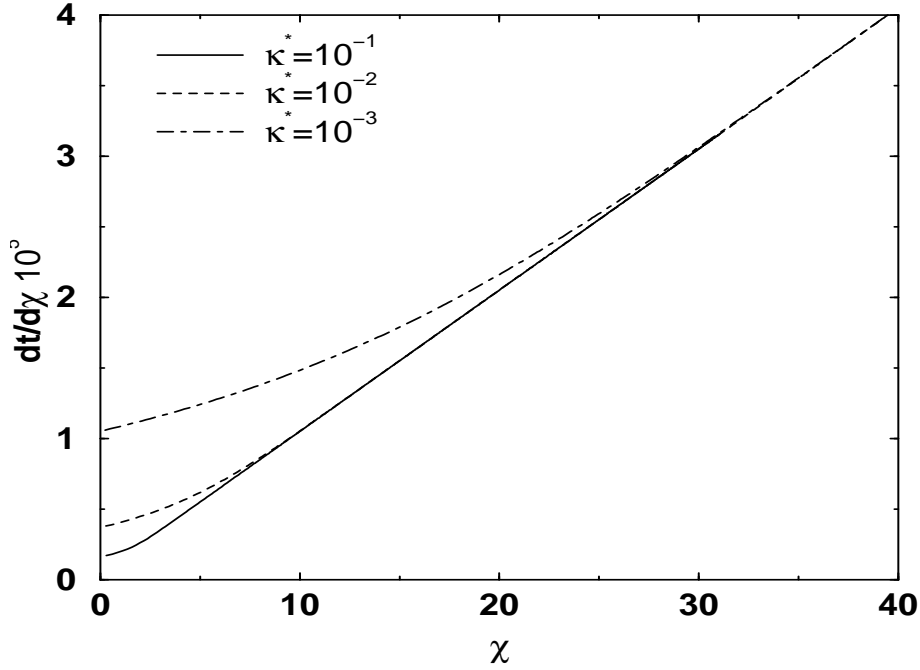


Fig. 4.13: Inverso taxa de crescimento ($dt/d\chi$) versus espessura χ para $\lambda = 1$, $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$ para diferentes valores de κ .

Em um dos extremos, para $\lambda = 1$, sabemos que C_0 não varia com κ e é inversamente proporcional a D_{ef} . Devemos saber agora qual é a dependência de C_0 com D_{ef} e κ para λ diferente de 1. Na figura 4.15 temos a variação de C_0 com $1/\kappa$ para $\lambda = 10^6$ e vemos uma relação $C_0 \propto (\kappa)^{-0,5}$ a medida que κ^* diminui. Na figura 4.16 temos a variação de C_0 com $1/D_{SiO_2}$ também para $\lambda = 10^6$ e vemos uma relação $C_0 \propto (D_{ef})^{-0,5}$ a medida que D_{ef}^* aumenta. Temos que C_0 se mantém sempre inversamente proporcional a p_0 .

Sendo assim podemos fazer um colapso para C_0 calculados a partir de vários κ^* , $D_{SiO_2}^*$ e p_0 testando a solução numérica. Na figura 4.17 vemos C_0 versus λ , com C_0 multiplicado por $p_0\sqrt{\kappa^*D_{ef}^*}$. O colapso das curvas é observado a partir de $\kappa^* < 10^{-3}$, $D_{ef}^*/\kappa^* \geq 10^2$, evidenciando que a solução numérica converge quanto mais quanto maior seja a relação D_{ef}^*/κ^* . Podemos colocar um limite inferior prático para D_{ef}^* em relação a κ^* . Da figura

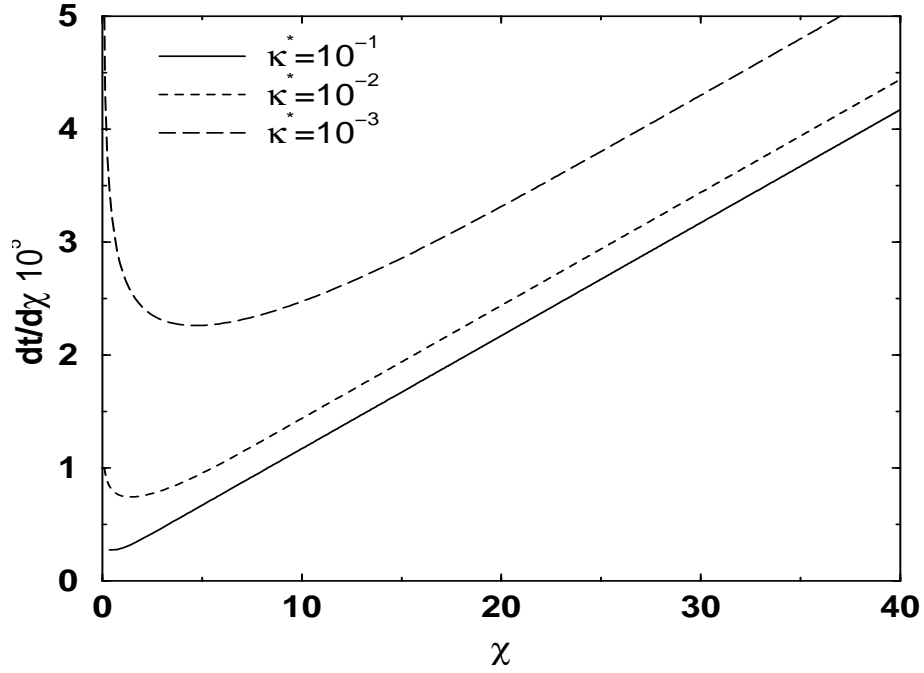


Fig. 4.14: Inverso da taxa de crescimento ($dt/d\chi$) versus espessura χ para $\lambda = 10^6$, $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$ para diferentes valores de κ .

4.11 também observamos que quanto maior a relação D_{ef}^*/κ^* , tanto mais os resultados tendem a estabilizarem. Neste caso para $\kappa^* < 10^{-3}$ temos que o Δt passa a ser muito menor que o tempo característico, já que $\Delta t < 0,001 \frac{1}{\kappa}$, sendo que κ^{-1} representa o tempo típico para o processo de reação.

O colapso, aparentemente perfeito, pode ser apreciado com mais detalhe na figura 4.18 onde é mostrada a relação entre as curvas da figura 4.17 para $\kappa^* = 10^{-3}$ e $\kappa^* = 10^{-4}$. Constatamos que o colapso, embora seja muito bom principalmente para $\lambda > 10^2$, para $\lambda < 10^2$ a diferença entre as curvas começa a aumentar sendo de 7 % para $\lambda = 2$ e chegando a cerca de 300 % para $\lambda = 1$. Certamente para $\kappa^* < 10^{-4}$ o colapso será ainda melhor. Sendo assim, a inconsistência dimensional (independência de κ) na solução numérica assintótica apresentada para o modelo de reação-difusão com D fixo, 4.4, tem origem numérica e desaparecerá na medida que D_{ef}^*/κ^* aumentar.

Considerando a curva da figura 4.17 para $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$, $p_0 = 10^{-3}$ e $\kappa^* = 10^{-4}$ o

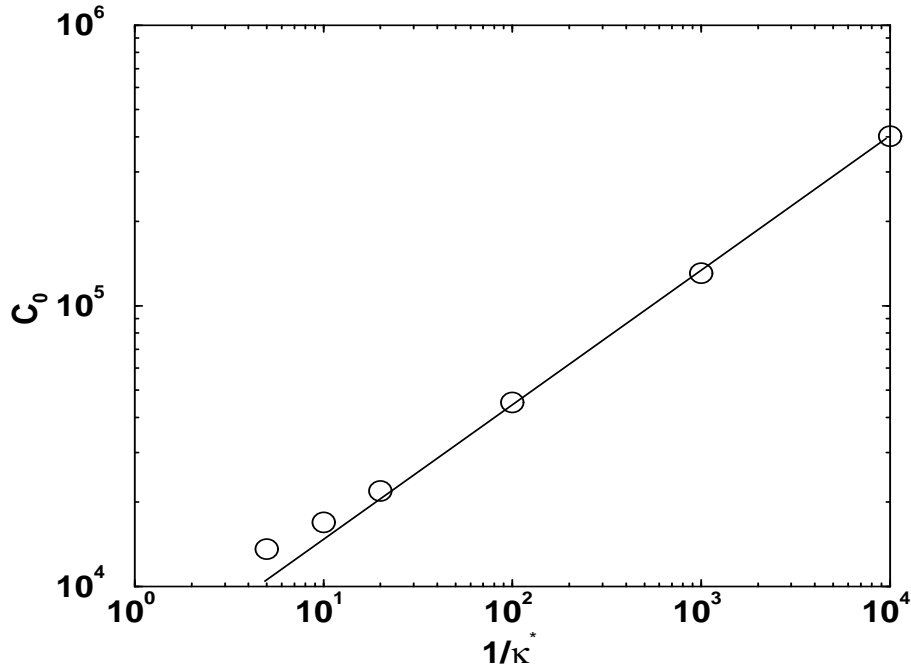


Fig. 4.15: Variação de C_0 com κ para $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$, $p_0 = 10^{-3}$ e $\lambda = 10^6$. A reta representa o ajuste linear para $\kappa^* < 10^{-2}$.

melhor ajuste para ela é:

$$C_0 = \left(1,25 - \frac{2}{1 + 0,6\lambda}\right) \frac{1}{p_0 \sqrt{D_{ef} \kappa}}, \quad (4.6)$$

sendo que para $\lambda > 10^3$, $C_0 = \frac{1,25}{p_0 \sqrt{D_{ef} \kappa}}$ com erro menor que 0,1 %. Se definirmos um

comprimento característico, $X_C = \left(1,25 - \frac{2}{1 + 0,6\lambda}\right)^{-1} \sqrt{\frac{D_{ef}}{\kappa}}$, C_0 fica

$$C_0 = \frac{1}{X_C \kappa p_0}, \quad (4.7)$$

para $\lambda > 1$ e $C_0 = 0$ para $\lambda = 1$.

O coeficiente C_1 tem a mesma forma apresentada para o modelo reação-difusão com D fixo e não se encontra, como antes, dificuldade alguma para determiná-lo. Assim o modelo

com D variável tem regime assintótico regido por:

$$\frac{1}{2D_{ef}}\chi^2 + \frac{1}{X_C(\lambda)\kappa}\chi = p_0(t + t_0), \quad (4.8)$$

para $\lambda > 1$ e $\frac{1}{2D_{ef}}\chi^2 = p_0(t + t_0)$ para $\lambda = 1$.

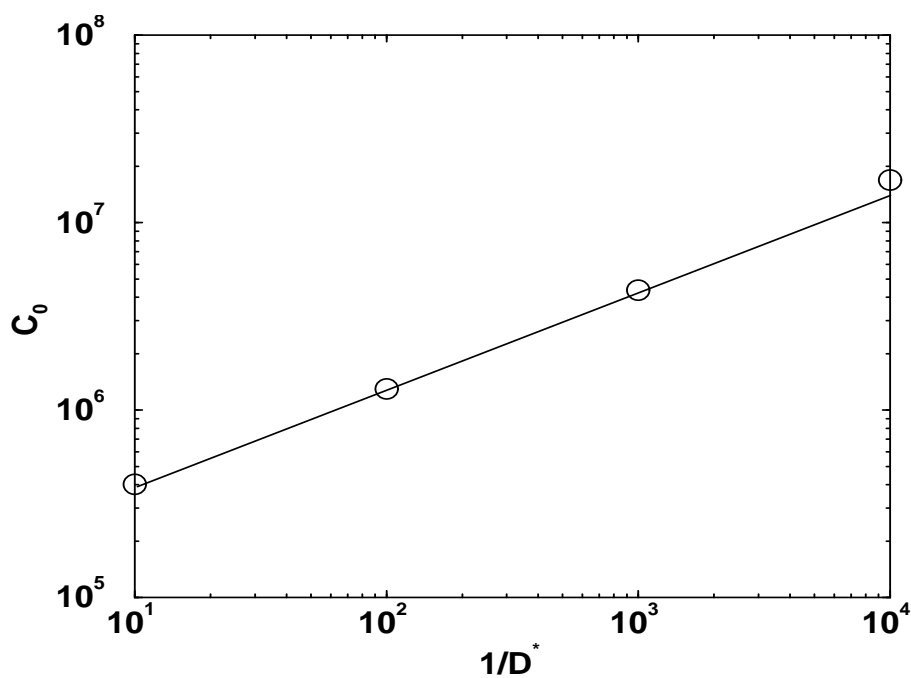


Fig. 4.16: C_0 versus D para $\kappa^* = 10^{-4}$, $p_0 = 10^{-3}$ e $\lambda = 10^6$. A reta representa o ajuste linear para $D_{SiO_2}^* > 10^{-2}$.

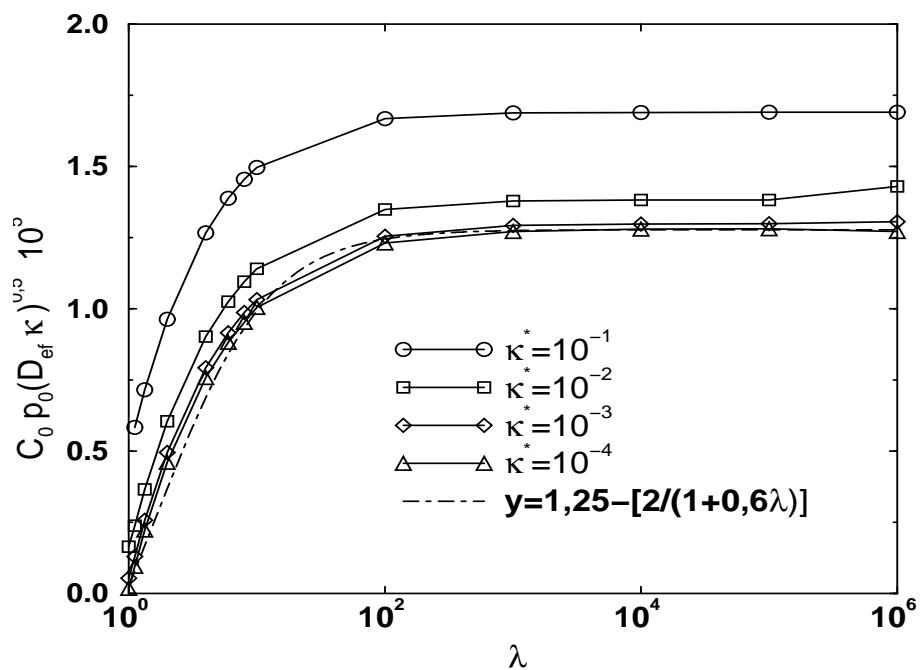


Fig. 4.17: C_0 versus λ para $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$.

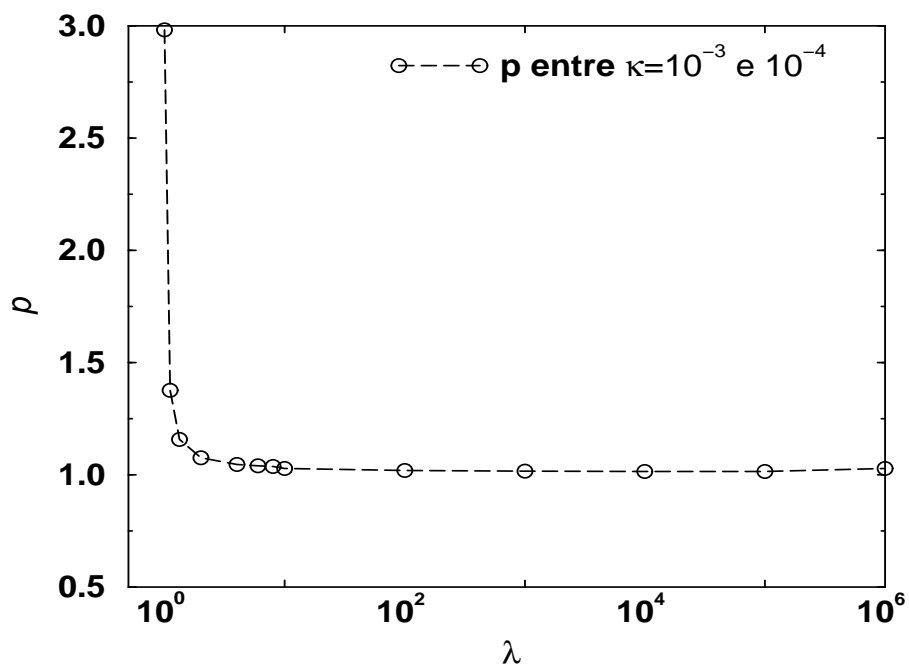


Fig. 4.18: Da figura 4.17 temos a razão, p , entre as curvas de $\kappa^* = 10^{-3}$ e de $\kappa^* = 10^{-4}$.

4.3 Escalamento

O modelo de reação-difusão com D variável tem escalamento por κ da mesma forma que o modelo de reação-difusão com D fixo. Apresenta também, apenas para o regime assintótico, escalamento com p_0 , como pode ser apreciado na figura 4.19; este escalamento fica explicitado na equação 4.8 que descreve o comportamento assintótico. Da mesma forma, somente considerando o regime assintótico temos o escalamento de D_{ef} já que a equação 4.8 também mostra tal escalamento.

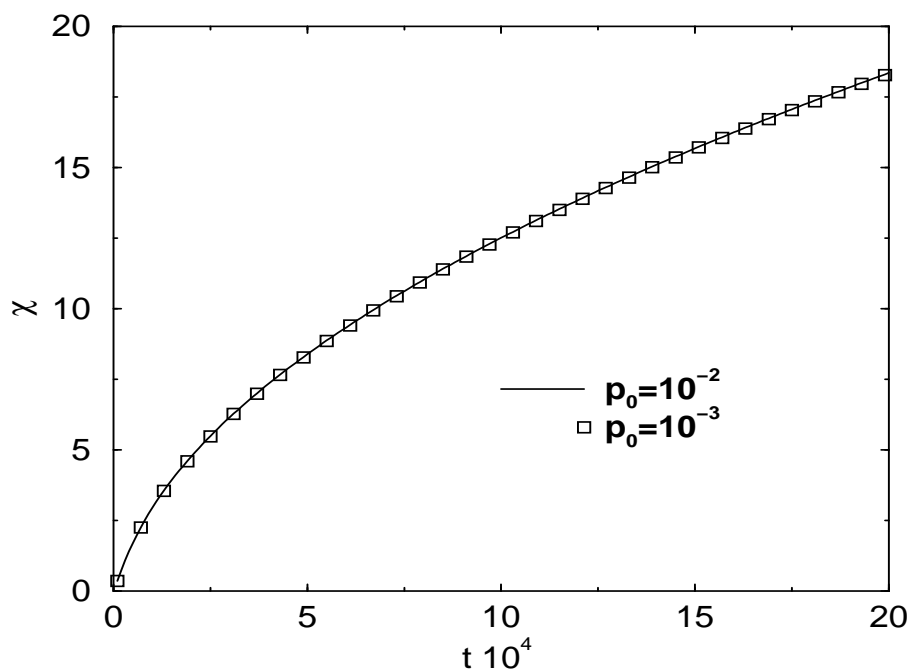


Fig. 4.19: Escalamento de p_0 para $\lambda = 10^6$, $D_{SiO_2}^* = 10^{-1}$ e $\kappa^* = 10^{-1}$.

4.4 Relação entre teoria e experimento

O modelo linear-parabólico desde 1965 tem sido o ponto de partida para modelos mais sofisticados, desenvolvidos com o intuito de explicarem o estágio inicial de oxidação. Eles em sua grande maioria apresentam regime assintótico equivalente ao modelo linear-parabólico [6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23] e apresentam no regime pré-assintótico alguma “melhora” em relação ao modelo linear-parabólico conseguida na base de uma hipótese adicional ou com a inclusão de um termo a mais.

Para ajustar a solução numérica do modelo de reação-difusão com D variável aos dados experimentais propomos o seguinte esquema: ajustar os dados experimentais na região parabólica do crescimento com a assíntota da cinética teórica. O ponto a partir do qual os dados experimentais começam a ser ajustados por uma parábola deve coincidir com o ponto de entrada na região parabólica, X_E , da curva teórica vinda do modelo de reação-difusão com D variável. A idéia é conferir, depois do ajuste na região parabólica, se a curva teórica na região pré-assintótica consegue uma melhor descrição da região anômala. Para isto escolhemos os ajustes feitos por Massoud *et al.* [28].

O primeiro passo é determinar o D_{ef} a partir do modelo linear-parabólico que ajusta os dados experimentais na região de espessuras grandes (região parabólica, $\chi \geq 250 \text{ \AA}$). O D_{ef}^* que sai do regime assintótico do modelo de reação-difusão com D variável é transformado mediante mudança de escala naquele valor de D_{ef} em unidades de comprimento ao quadrado por tempo. O passo seguinte é determinar o valor de κ que deve ser usado para ajustar a curva do modelo de reação-difusão aos dados experimentais. Isto pode ser feito de duas maneiras, ambas considerando que o regime assintótico é regido por 4.8, pois experimentalmente a temperatura é diferente de T_c . Uma maneira é igualando o C_0 ao

inverso do coeficiente linear de crescimento¹,

$$C_0 = \frac{1}{X_C \kappa p_0} = \frac{1}{k p_0}. \quad (4.9)$$

Chamaremos de κ_{C_0} o κ assim determinado. A outra maneira é igualando o ponto a partir do qual os dados experimentais começam a ser ajustados por uma parábola, que é dado pelo ajuste do modelo linear-parabólico, com

$$X_E = 2,3\sqrt{\frac{D_{ef}}{\kappa}}. \quad (4.10)$$

O κ que vem desta relação será chamado de κ_{X_E} . Do regime assintótico do modelo de reação-difusão com D variável obtemos um κ^* que após mudança de escala deverá ser igual a κ_{C_0} ou κ_{X_E} . Os ajustes usando κ_{C_0} e κ_{X_E} não são equivalentes.

Sendo κ^* transformado a κ_{C_0} e D_{ef}^* a D_{ef} a região assintótica do modelo de reação-difusão com D variável sobrepõe-se exatamente à parábola do modelo linear-parabólico. No entanto o ponto a partir do qual o regime assintótico inicia na curva teórica, X_E , e esta passa a coincidir com a parábola do modelo linear-parabólico está longe do ponto a partir do qual a curva experimental pode ser ajustada pela parábola do modelo linear-parabólico. De 4.9 tiramos que $\kappa_{C_0} = \frac{(1,277k)^2}{D_{ef}}$ o que faz com que $X_E = \frac{2,3D_{ef}}{1,277k}$. Dos dados de Massoud *et al.* [28] temos que o ajuste do modelo linear-parabólico feito para oxidação seca a 1000 °C de silício (100) e pressão de 1,0 atm foram $B = 28600 \text{ \AA}^2/min$, $B/A = 8,65 \text{ \AA}/min$ e $x_i = 112,5 \text{ \AA}$. Sendo que o modelo linear-parabólico é regido por $t = \frac{1}{B}x_0^2 + \frac{A}{B}x_0 - \tau$ com $B = \frac{2D_{ef}C^*}{N_1}$, $\frac{B}{A} = \frac{kC^*}{N_1}$ e $\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B}$, e que $\frac{C^*}{N_1} = 2,667 \cdot 10^{-6}$ para a pressão de 1 atm, encontramos $D_{ef} = 8,936 \cdot 10^7 \text{ \AA}^2/s$ e $k = 5,406 \cdot 10^4 \text{ \AA}/s$. Substituindo estes valores de D_{ef} e k em $X_E = \frac{2,3D_{ef}}{1,277k}$, encontramos $X_E = 2.977,173 \text{ \AA}$ enquanto os pontos experimentais a partir de 190 \AA são bem ajustados com a parábola do modelo

¹ O coeficiente linear de crescimento é dado pela equação 2.20 como $\frac{B}{A} = \frac{kh}{k+h}(\frac{C^*}{N_1})$. Sendo $h \gg k$ [2] temos que $\frac{B}{A} = k\frac{C^*}{N_1}$. p_0 equivale a $\frac{C^*}{N_1}$ o que faz com que $\frac{B}{A} = kp_0$

linear-parabólico. Na figura 4.20 vemos um ajuste feito com κ_{C_0} .

Por outra parte sendo κ^* transformado a κ_{X_E} e D_{ef}^* a D_{ef} o ajuste do modelo de reação-difusão com D variável também não logra sucesso. De 4.10 sabemos que $\kappa_{X_E} = \left(\frac{2,3}{X_E}\right)^2 D_{ef}$. Para os mesmos dados de Massoud *et al.* [28] usando $X_E = 190 \text{ \AA}$ na determinação de κ_{X_E} o regime assintótico do modelo de reação-difusão com D variável inicia em 190 \AA , no entanto a parábola deste regime não é a mesma parábola do modelo linear-parabólico já que $C_0 = \frac{1}{X_C \kappa_{X_E} p_0} \neq \frac{1}{k p_0}$. Na figura 4.21 vemos um ajuste feito com κ_{X_E} .

Para que o ajuste com κ_{C_0} funcionasse como esperavamos, em $X_E = N_{xe} \sqrt{\frac{D_{ef}}{\kappa}}$, N_{xe} deveria valer $1,46783547 \cdot 10^{-1}$ e não 2,3. No ajuste com κ_{X_E} , em $C_0 = \frac{N_{c0}}{\sqrt{D_{ef} \kappa p_0}}$, para $\lambda > 10^3$, N_{c0} deveria valer $2,00097358 \cdot 10^1$ e não 1,277 para que este ajuste funcionasse.

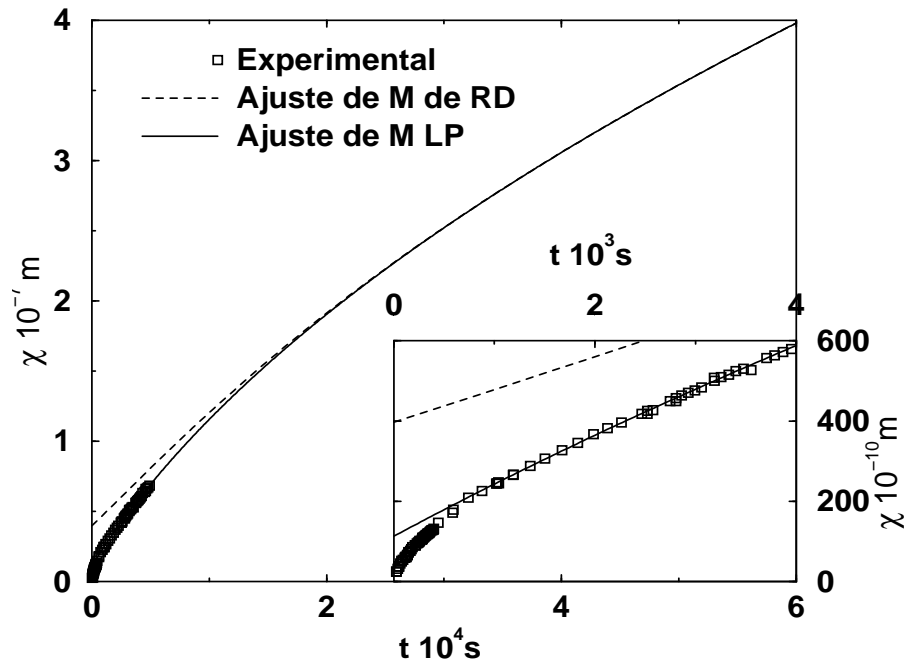


Fig. 4.20: Ajuste do modelo linear-parabólico para oxidação seca a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de silício (100) e pressão de 1,0 atm adaptada de [28]. A linha pontilhada indica o ajuste do modelo de reação-difusão com D variável, usando κ_{C_0} . No canto inferior temos o detalhe do início das curvas.

Para os ajustes das figuras 4.20 e 4.21 usamos $D_{ef}^* = 10^{-1}$ e $\kappa^* = 10^{-4}$, sendo $D_{ef}^*/\kappa^* = 10^3$, que são valores para os quais temos uma solução “boa” do ponto de vista

numérico.

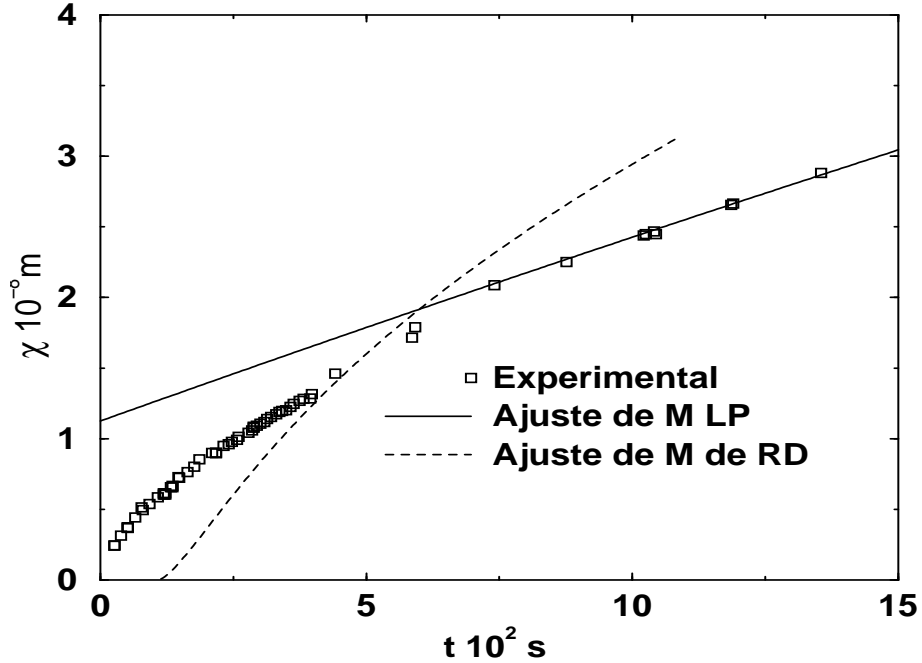


Fig. 4.21: Ajuste do modelo linear-parabólico para oxidação seca a 1000 °C de silício (100) e pressão de 1,0 atm adaptada de [28]. A linha pontilhada indica o ajuste do modelo de reação-difusão com D variável, usando κ_{X_E} .

Como podemos perceber na figura 4.22 e em outras figuras (4.1, 4.7, 4.9, 4.13 e 4.14) de $\frac{dt}{d\chi}$ versus χ que aparecem nesta dissertação, as taxas de crescimento para os modelos de reação-difusão com D fixo e D variável durante o regime pré-assintótico são menores do que a taxa de crescimento experimental e até da taxa de crescimento do modelo linear-parabólico. Isso explica o porquê da falha dos ajustes com o modelo de reação-difusão, seja com D fixo ou com D variável ($\lambda > 1, D_{SiO_2} > D_{Si}$) para reproduzir os dados experimentais da região anômala. O caminho para reproduzir esses dados deve ser na direção de conseguir uma taxa de crescimento maior que a taxa proveniente do modelo linear-parabólico, na região anômala. Na próxima seção veremos outra tentativa de obter uma taxa de crescimento maior que a taxa proveniente do modelo linear-parabólico, na região anômala.

Os valores de interface resultante dos ajustes também não apresentaram os valores esperados, que seriam valores próximos aos que vemos em trabalhos sobre interface [3, 4, 5],

que é de 2 a 20 Å, já que o valor de X_I é comparável a espessura de entrada no regime linear-parabólico, X_E .

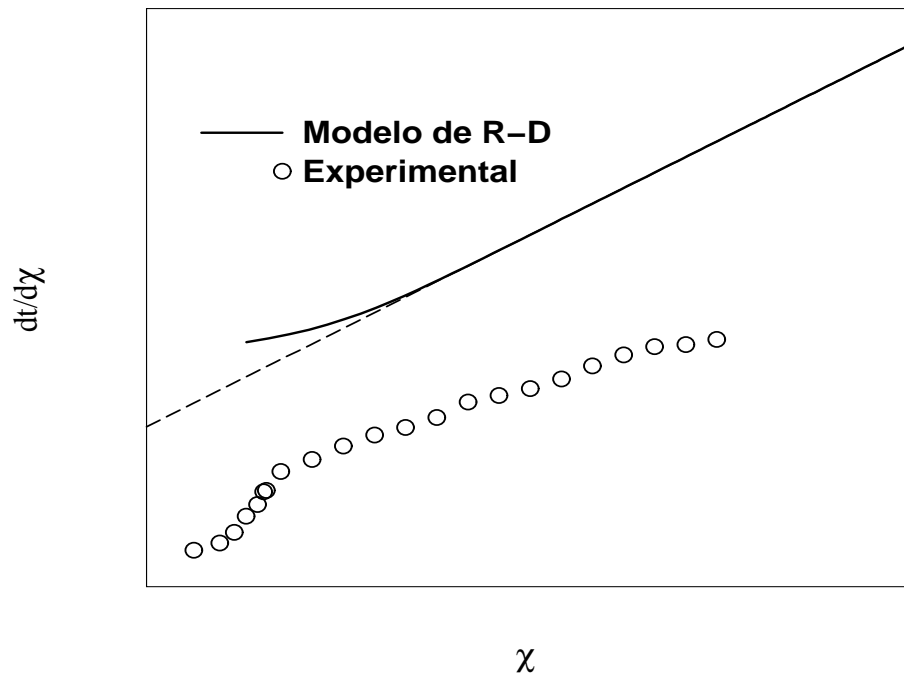


Fig. 4.22: Inverso da taxa de crescimento teórico e experimental. Os dados experimentais são para temperatura de 950 °C de [28].

4.5 Modelo de reação-difusão com D e κ variáveis

Mostraremos aqui resultados preliminares do estudo deste modelo com κ variável. Tal abordagem aponta na direção esperada. Do modelo de k variável de Schafer e Lyon [20] vemos que o modelo tal qual propomos tem suporte no comportamento experimental devido a efeitos elétricos na interface. Vemos na figura 4.23 que permitindo ao κ variar conforme

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_0 + \frac{A}{\chi_0} & \forall \chi < \chi_0 \text{ e} \\ \kappa &= \kappa_0 + \frac{A}{\chi} & \forall \chi \geq \chi_0, \end{aligned}$$

com $\chi_0 \approx 0$, o inverso da taxa de crescimento apresenta o comportamento típico de uma cinética experimental, ou seja, o inverso da taxa de crescimento na região pré-assintótica é menor que a dada por uma lei parabólica.

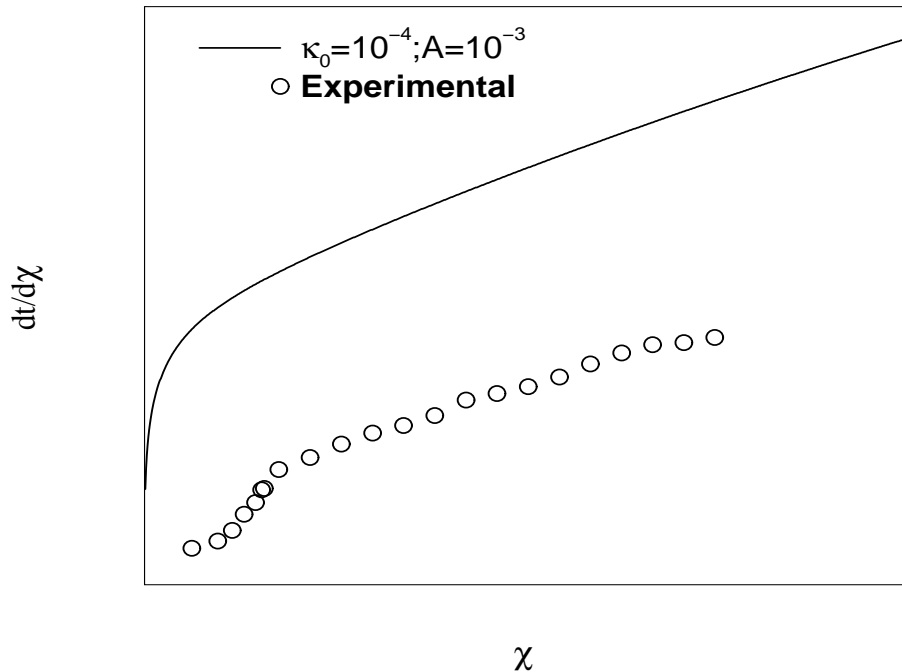


Fig. 4.23: Inverso da taxa de crescimento versus comprimento para o modelo reação-difusão com D e κ variáveis. Sendo que $\kappa = \kappa_0 + A/\chi$. $\lambda = 10^6$, $D_{SiO_2} = 10^{-1}$ e $p_0 = 10^{-3}$.

5. Conclusões

Desde o começo da aplicação do óxido de silício na tecnologia de microcircuitos e microcomputação, esse segmento da indústria tem incentivado enormemente a pesquisa da cinética de crescimento de filmes de SiO_2 sobre Si e a caracterização eletrônica e estrutural da interface $SiO_2 - Si$. Contudo desde aquela época até há pouco tempo o único modelo que, não sendo um mero ajuste de parâmetros, consegue uma razoável predição das cinéticas de crescimento de filmes de sílica, é o modelo linear-parabólico introduzido por Deal e Grove em 1965 [2]. Porém, por estar baseado no regime quase estacionário, só válido assintoticamente, ele funciona para filmes com espessuras maiores que $\approx 250 \text{ \AA}$. Por outra parte ao considerar uma interface abrupta não pode fazer nenhuma predição sobre as características da interface.

Recentemente o esquema de reação-difusão foi aplicado ao problema do crescimento da sílica com o intuito de explicar e predizer o comportamento das cinéticas na chamada região anômala (espessuras menores que 250 \AA). Este esquema nada mais é que traduzir à linguagem matemática de equações diferenciais a equação química da reação $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$, levando em conta que para se dar a reação no espaço, O_2 difunde num meio fixo que é Si e/ou SiO_2 . Isto, mais as condições iniciais e de contorno óbvias é tudo o que se precisa para ter um sistema cuja solução só pode ser obtida numericamente. Este novo esquema, que coloca as hipóteses mínimas e lógicas para encarar o problema, reproduz o comportamento assintótico das cinéticas e dá predição sobre espessura e comportamento dinâmico da interface. Contudo não dá uma resposta satisfatória para filmes ultrafinos.

Na procura de uma resposta a esta “falha” e para testar possíveis modificações (que

seriam hipóteses adicionais as mínimas do modelo de reação-difusão) que pudessem explicar o fenômeno de filmes ultrafinos é que surgiu o modelo aqui apresentado. Especificamente introduzimos o ingrediente de difusividade do oxigênio variável no modelo de reação-difusão. Essa difusividade, constante no modelo original é, no estudo aqui apresentado, uma função da quantidade de Si ou SiO_2 presente em cada nível de espessura do filme. A difusividade muda dinamicamente conforme o filme cresce desde Si puro até SiO_2 puro de maneira linear com pesos de acordo a proporção de Si ou SiO_2 . O acréscimo desta hipótese tem suporte no fato de que é sabido que a difusividade do O_2 na sílica é maior que no Si puro. O modelo de reação-difusão com D variável apresenta regime assintótico parabólico com coeficiente efetivo de difusão D_{ef} . A solução numérica deste modelo com D variável mostra comportamentos diferentes conforme varia a relação D_{SiO_2}/D_{Si} sendo D_{ef} aproximadamente D_{SiO_2} para $D_{SiO_2} > D_{Si}$. O modelo apresenta interface não abrupta e suas soluções apresentam escalamento entre si para diferentes κ .

Para o caso $D_{SiO_2} < D_{Si}$ não existe uma relação satisfatória com o modelo linear-parabólico. No entanto este caso se apresenta como uma interessante possibilidade para estudar outros problemas de oxidação com essa característica experimental que tornaria o modelo linear-parabólico completamente inaplicável.

Para o caso de $D_{SiO_2} > D_{Si}$ temos uma relação satisfatória deste regime com o modelo linear-parabólico. A espessura do filme a partir do qual começa o regime assintótico é determinada por D_{ef} e por κ . O par de equações diferenciais que regem o modelo apresenta escalamento também para D_{ef} e a pressão devido ao comportamento assintótico. Mesmo descrevendo completamente seu regime assintótico não podemos fazer um ajuste dos pontos experimentais satisfatoriamente, e particularmente não foi possível reproduzir o comportamento experimental das cinéticas no estágio inicial.

Possíveis modificações ainda no esquema de reação-difusão poderiam dar a resposta esperada. Provavelmente o modelo de reação-difusão baseado só na difusão e uma taxa de reação fixa seja “ingênuo” demais para explicar um fenômeno que apresenta sinais de ser

mais complexo do que se pode pensar *a priori*. Dentre muitas possibilidades de alteração do modelo, mencionamos que só a inclusão de k variável foi capaz de dar um comportamento para filmes ultrafinos que aponta na direção esperada. Neste sentido esta dissertação pode ser tomada como um ponto de partida para o início de uma pesquisa detalhada e cuidadosa de variantes do modelo original.

Apêndice

A. Consistência

Para estudarmos a consistência do modelo, partiremos das equações 3.9:

$$\begin{aligned} \frac{n_i^{j+1} - n_i^j}{\Delta t} &= \frac{n_{i+1}^j - n_{i-1}^j}{2\Delta x} \left(D_{Si} \frac{m_{i+1}^j - m_{i-1}^j}{2\Delta x} + D_{SiO_2} \frac{m_{i-1}^j - m_{i+1}^j}{2\Delta x} \right) + \\ &+ [D_{Si} m_i^j + D_{SiO_2} (1 - m_i^j)] \frac{n_{i+1}^j + n_{i-1}^j - 2n_i^j}{(\Delta x)^2} - \kappa n_i^j m_i^j \end{aligned} \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{m_i^{j+1} - m_i^j}{\Delta t} = -\kappa n_i^j m_i^j \quad (\text{A.1b})$$

onde n e m correspondem respectivamente a ρ_{O_2} e ρ_{Si} . As condições inicial e de contorno são

$$m_i^0 = 1 \quad \forall i \geq 0 \quad (\text{A.2a})$$

$$n_0^j = c_{gas} f_v / c_{Si}^{volume} = p_0 \quad \forall j \geq 0. \quad (\text{A.2b})$$

As equações A.1 podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} n_i^{j+1} &= s[n_{i+1}^j + n_{i-1}^j] + (1 - 2s)n_i^j + (r - s)m_i^j [n_{i+1}^j + n_{i-1}^j - 2n_i^j] + \\ &(r - s) \frac{1}{4} [n_{i+1}^j - n_{i-1}^j] [m_{i+1}^j - m_{i-1}^j] - q n_i^j m_i^j \end{aligned} \quad (\text{A.3a})$$

$$m_i^{j+1} = -q n_i^j m_i^j + m_i^j \quad (\text{A.3b})$$

onde s , r e q são dados por 3.10, ou seja:

$$s = D_{SiO_2}\Delta t/(\Delta x)^2 \quad (\text{A.4a})$$

$$r = D_{Si}\Delta t/(\Delta x)^2 \quad (\text{A.4b})$$

$$q = \kappa\Delta t. \quad (\text{A.4c})$$

Sendo a solução numérica diferente da solução exata, consideraremos ϵn_i^j e ϵm_i^j como os erros entre os valores exatos e numéricos dados por:

$$n_i^j = N_i^j + \epsilon n_i^j \quad (\text{A.5a})$$

$$m_i^j = M_i^j + \epsilon m_i^j \quad (\text{A.5b})$$

Substituindo as equações A.5 nas A.3 e sabendo que quando Δx e Δt tendem a zero temos que

$$\begin{aligned} N_i^{j+1} = & s[N_{i+1}^j + N_{i-1}^j] + (1 - 2s)N_i^j + (r - s)M_i^j[N_{i+1}^j + N_{i-1}^j - 2N_i^j] + \\ & (r - s)\frac{1}{4}[N_{i+1}^j - N_{i-1}^j][M_{i+1}^j - M_{i-1}^j] - qN_i^j M_i^j \end{aligned} \quad (\text{A.6a})$$

$$M_i^{j+1} = -qN_i^j M_i^j + M_i^j \quad (\text{A.6b})$$

encontramos:

$$\epsilon n_i^{j+1} = s[\epsilon n_{i+1}^j + \epsilon n_{i-1}^j] + (1 - 2s)\epsilon n_i^j +$$

$$\begin{aligned}
& (r-s)[\epsilon n_{i+1}^j + \epsilon n_{i-1}^j - 2\epsilon n_i^j][\epsilon m_i^j + M_i^j] - q\epsilon n_i^j \epsilon m_i^j + \\
& (r-s)\epsilon n_i^j [N_{i+1}^j + N_{i-1}^j - 2N_i^j] - qN_i^j \epsilon m_i^j + \\
& \frac{r-s}{4}[\epsilon m_{i+1}^j - \epsilon m_{i-1}^j][\epsilon n_{i+1}^j - \epsilon n_{i-1}^j + N_{i+1}^j - N_{i-1}^j] + \\
& \frac{r-s}{4}[\epsilon n_{i+1}^j - \epsilon n_{i-1}^j][M_{i+1}^j - M_{i-1}^j] - q\epsilon n_i^j M_i^j
\end{aligned} \tag{A.7a}$$

$$\epsilon m_i^{j+1} = \epsilon m_i^j (1 - q\epsilon n_i^j) - q[N_i^j \epsilon m_i^j + M_i^j \epsilon n_i^j] \tag{A.7b}$$

O erro ϵg ($g = m$ ou n), em j , dependendo do valor de i , pode assumir tanto valores positivos quanto negativos. Se conderarmos Eg^j o módulo do maior ϵg_i^j entre todos os i para um mesmo j . Assim temos que as equações A.7a serão:

$$\begin{aligned}
|\epsilon n_i^{j+1}| & \leq \epsilon n^j - q\epsilon n^j \epsilon m^j - qN_i^j \epsilon m^j + \\
& -q\epsilon n^j M_i^j + (r-s)\epsilon n^j [N_{i+1}^j + N_{i-1}^j - 2N_i^j]
\end{aligned} \tag{A.8a}$$

$$|\epsilon m_i^{j+1}| \leq \epsilon m^j [1 - q\epsilon n^j] - q[N_i^j \epsilon m^j + M_i^j \epsilon n^j] \tag{A.8b}$$

Considerando que os valores iniciais estão corretos, isto é $Eg^0 = 0$, provamos que se ambos, Δx e Δt , tendem a zero então a solução numérica tende a solução exata.

B. Estabilidade

Considerando somente a difusão em A.3a e tomando o caso de $s = r$ temos:

$$n_i^{j+1} = s[n_{i+1}^j + n_{i-1}^j] + (1 - 2s)n_i^j \quad (\text{B.1})$$

que corresponde a equação diferencial de difusão a D fixo,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (\text{B.2})$$

A equação B.1 expressa em forma de matriz passa a ser

$$\mathbf{n}_{j+1} = \mathbf{A}\mathbf{n}_j + \mathbf{b}_j \quad (\text{B.3})$$

onde a matriz \mathbf{b} carrega as condições de contorno e \mathbf{A} é uma matriz que possui sua diagonal principal com todos elementos iguais a $1 - 2s$ e as duas diagonais adjacentes, uma imediatamente acima e outra imediatamente abaixo, com todos elementos iguais a s . Considerando os erros B.3 é escrita como

$$\mathbf{n}_{j+1} + \epsilon_{j+1} = \mathbf{A}(\mathbf{n}_j + \epsilon_j) + \mathbf{b}_j, \quad (\text{B.4})$$

ou seja o erro se propaga por

$$\epsilon_{j+1} = \mathbf{A}\epsilon_j. \quad (\text{B.5})$$

Assim temos que

$$\epsilon_{j+s} = \mathbf{A}^s \epsilon_j. \quad (\text{B.6})$$

Os autovalores da matriz \mathbf{A} são

$$\Lambda_i = 1 - 4s \operatorname{sen}^2\left(\frac{i\pi}{2(I+1)}\right) \quad (\text{B.7})$$

com $i = 1, \dots, I$. A solução só será estável se

$$|\Lambda| \leq 1 \quad (\text{B.8})$$

Assim a estabilidade só se dá para

$$0, 0 < s \leq 0, 5. \quad (\text{B.9})$$

Para o modelo reação-difusão com D variável não pudemos obter a condição de estabilidade, no entanto verificamos numericamente que devíamos respeitar a condição **B.9**.

Referências Bibliográficas

- [1] RIGO, S. Silica films on silicon: techniques and mechanisms of growth: the theories of silicon oxidation. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). *Instabilities in silicon devices: silicon passivation and related instabilities*. Amsterdam: North-Holland, 1986. v. 1, p. 5-100.
- [2] DEAL, B.; GROVE, A. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 36, n. 12, p. 3770-3778, Dec. 1965.
- [3] TANG, M. T.; EVANS-LUTTERODT, K. W.; GREEN, M. L.; BRASEN, D.; KRIS-

- CH, K.; MANCHANDA, L. Growth temperature dependence of the $Si(100)/SiO_2$ interface width. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 64, n. 6, p. 748-750, Feb. 1994.
- [4] STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R.; OPPENHEIM, I. F.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J. J.; RIGO, S. Thickness of the SiO_2/Si interface and composition of silicon oxide thin films: effect of wafer cleaning procedures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 118, n. 1/4, p. 493-498, Sept. 1996.
- [5] GUSEV, E. P.; LU, H. C.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Growth mechanism of thin silicon oxide films on $Si(100)$ studied by medium-energy ion scattering. *Physics Review B*, Woodbury, v. 52, n. 3, p. 1759-1775, July 1995.
- [6] PENG, K. Y.; WANG, L. C.; SLATTERY, J. C. A new theory for silicon oxidation. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Woodbury, v. 14, n. 5, p. 3316-3320, Sept./Oct. 1996.
- [7] MHETAR, V. R.; ARCHER, L. A. Perturbation solution for the interfacial oxidation of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Woodbury, v. 16, n. 4, p. 2121-2124, July/Aug. 1998.
- [8] WHIDDEN, T. K.; THANIKASALAM, P.; RACK, M. J.; FERRY, D. K. Initial oxidation of silicon (100): a unified chemical model for thin and thick oxide growth rates and interfacial structure. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Woodbury, v. 13, n. 4, p. 1618-1625, July/Aug. 1995.
- [9] BLANC, J. A revised model for the oxidation of Si by oxygen. *Applied Physics Letters*, New York, v. 33, n. 5, p. 424-426, Sept. 1978.
- [10] HU, S. M. New oxide growth law and the thermal oxidation of silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 42, n. 10, p. 872-874, May 1983.

- [11] THANIKASALAM, P.; WHIDDEN, T. K.; FERRY, D. K. Oxidation of silicon (100): experimental data versus a unified chemical model. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Woodbury, v. 14, n. 4, p. 2840-2844, July/Aug. 1996.
- [12] DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H. B. Modeling the growth of thin silicon oxide films on silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 80, n. 4, p. 2467-2470, Aug. 1996.
- [13] REVESZ, A. G.; MRSTIK, B. J.; HUGHES, H. L.; MCCARTHY, D. Structure of SiO_2 films on silicon as revealed by oxygen transport. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 133, n. 3, p. 586-592, Mar. 1986.
- [14] IRENE, E. A. Silicon oxidation studies: a revised model for thermal oxidation. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 54, n. 9, p. 5416-5420, Sept. 1983.
- [15] HAN, C. J.; HELMS, C. R. Parallel oxidation mechanism for Si oxidation in dry O_2 . *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 134, n. 5, p. 1297-1302, May 1987.
- [16] MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D. Analytical relationship for the oxidation of silicon in dry oxygen in the thin-film regime. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 62, n. 8, p. 3416-3423, Oct. 1987.
- [17] FARGEIX, A.; GHIBAUDO, G. Dry oxidation of silicon: a new model of growth including relation of stress by viscous flow. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 54, n. 12, p. 7153-7158, Dec. 1983.
- [18] MRSTIK, B. J.; MCMARR, P. J. Evidence of a long-range density gradient in SiO_2 films on Si from H_2 -permeability measurements. *Physical Review B*, Woodbury, v. 48, n. 24, p. 17972-17985, Dec. 1993.

- [19] VERDI, L.; MIOTELLO, A.; KELLY, R. Oxide growth at a *Si* surface. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 241, n. 1/2, p. 383-387, Apr. 1994.
- [20] SCHAFER, S. A.; LYON, S. A. New model of the rapid initial oxidation of silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 47, n. 2, p. 154-156, July 1985.
- [21] LU, Y. Z.; CHENG, Y. C. A new model for the growth of silicon dioxide layers. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 56, n. 6, p. 1608-1612, Sept. 1984.
- [22] CHIOU, Y. L.; SOW, C. H.; PORTS, K. Generalized linear-parabolic law: a mathematical model for thermal oxidation of silicon. *IEEE Electron Device Letters*, New York, v. 10, n. 1, p. 1-3, Jan. 1989.
- [23] ALMEIDA, R. M. C. de; GONÇALVES, S.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si. *Physical Review B*, Melville, v. 61, n. 19, p. 12992-12999, May 2000.
- [24] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of *Si* during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on *Si* (111) in O_2 . *Physical Review B*, Melville, v. 60, n. 3, p. 1492-1495, July 1999.
- [25] HAN, C. J.; HELMS, C. R. $O - 18$ tracer study of *Si* oxidation in dry O_2 using SIMS. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 135, n. 7, p. 1824-1832, July 1988.
- [26] TRIMAILLE, I.; STEDILE, F. C.; GANEM, J. J.; BAUMVOL, I. J. R.; RIGO, S. Mechanisms of thermal growth of very thin films of SiO_2 on *Si* (001) in dry O_2 . In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SiO_2 AND *Si* - SiO_2 INTERFACE, 3, 1996, Los Angeles. *The physics and chemistry of SiO_2 and the *Si* - SiO_2 interface*. Pennington: Electrochemical Society, c1996. p. 59-71.

- [27] NORTON, F. J. Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica. *Nature*, London, v. 191, n. 478, p. 701, 1961.
- [28] MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D.; IRENE, E. A. Accurate determination of the kinetic rate constants. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 132, n. 7, p. 1745-1753, July 1985.
- [29] MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D.; IRENE, E. A. Thermal oxidation of silicon in dry oxygen: growth-rate enhancement in the thin regime. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 132, n. 11, p. 2693-2700, Nov. 1985.
- [30] GOODMAN, A. M.; BREECE, J. M. Thin tunnelable layers of silicon dioxide formed by oxidation of silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 117, n. 7, p. 982, 1970.
- [31] MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D.; IRENE, E. A. Thermal oxidation of silicon in dry oxygen growth-rate enhancement in the thin regime. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 132, n. 11, p. 2685-2693, Nov. 1985.
- [32] REISMAN, A.; NICOLLIAN, E. H.; WILLIAMS, C. K.; MERZ, C. J. The modeling of silicon oxidation from 1×10^{-5} to 20 atmospheres. *Journal of Electronic Materials*, Warrendale, v. 16, n. 1, p. 45-55, Jan. 1987.