

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE INFORMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

LOUISE PATRON ETCHEVERRY

Materiais semicondutores alternativos ao silício: passivação do germânio e síntese de dissulfeto de molibdênio

Tese de Doutorado apresentado como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre
2020

CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Etcheverry, Louise Patron

Materiais semicondutores alternativos ao silício: passivação do germânio e síntese de dissulfeto de molibdênio/ Louise Patron Etcheverry. – 2020.

81 f.:il.

Orientador: Cláudio Radtke.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Porto Alegre, BR – RS, 2020.

1. Óxido de germânio. 2. Estabilização térmica. 3. Transporte de oxigênio. Análise por feixe de íons. 4. Análise por reações nucleares. 5. Dissulfeto de molibdênio. 6. Espectroscopia Raman. 7. Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raio-X.. I. Radtke, Claudio. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Profa. Jane Fraga Tutikian

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Giannetti Loureiro Chaves

Diretor do Instituto de Informática: Profa. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenador do PGMICRO: Prof. Tiago Roberto Balen

Bibliotecária-Chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

“Amar e mudar as coisas me interessa mais.”

Belchior

AGRADECIMENTOS

Ao Cláudio, pela orientação, apoio, disponibilidade e principalmente paciência em todos os momentos durante a realização desse doutorado.

Aos meus pais Rosângela e Luis que são meus exemplos, minha base. Pelo apoio, amor e carinho incondicional e por todos os sacrifícios que fizeram durante toda a minha vida para que o dia de hoje fosse possível.

Ao meu agora noivo, Cristian, por todo amor e paciência.

Aos colegas de laboratório pelos momentos de discussão e descontração.

Aos laboratórios de Implantação Iônica, Materiais Dentários, e Conformação Nanométrica pela realização das medidas e deposição das amostras.

Ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica.

Aos órgãos de fomento CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

RESUMO

Nas últimas décadas a indústria da microeletrônica evoluiu rapidamente. Atualmente, novos materiais semicondutores têm sido pesquisados para substituir o Si em dispositivos. No presente trabalho, foram estudados o processamento de dois potenciais materiais semicondutores: o germânio (Ge) e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2). No primeiro estudo, foi investigada a dopagem do óxido de germânio (GeO_2). Estudos anteriores sugerem que a dopagem do GeO_2 com metais resulta no aumento da estabilidade térmica desses filmes. Dessa forma, filmes de GeHf_xO_y foram depositados por *sputtering* sobre germânio. Para investigar o efeito do Hf nos filmes, técnicas de feixe de íons foram utilizadas. A estabilidade térmica dos filmes foi investigada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), o transporte e incorporação de oxigênio (O) no filme foram investigados através de análises por reações nucleares. Os resultados mostram que a estabilidade térmica dos filmes de GeO_2 é aumentada significativamente pela dopagem com 5% de háfnio (Hf). Porém, do ponto de vista da incorporação de O, o Hf não impede o mesmo. Para evitar a oxidação do substrato de Ge é necessário inserir uma camada passivadora de GeO_xN_y entre a GeHf_xO_y e o substrato de Ge. Assim, o uso de ambas as estratégias nos filmes dielétricos sobre Ge, é bastante promissor para aplicações em transistores MOS.

Com relação ao MoS_2 , foi investigada a influência de um promotor de crescimento na obtenção desse material através da Deposição Química de Vapores (CVD). Além disso, foi investigado o efeito da temperatura no crescimento das camadas e o efeito da inserção desse material promotor de crescimento na homogeneidade dos filmes. Dados obtidos por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio-X (XPS) mostraram que a formação de MoS_2 ocorre a partir de 550 °C. Através da espectroscopia Raman e RBS foi possível observar a quantidade de camadas formadas e a quantidade de material depositado. Evidenciando que quanto maior a temperatura do crescimento, maior o número de camadas obtidas.

Palavras-chave: Óxido de germânio. Estabilização térmica. Transporte de oxigênio. Análise por feixe de íons. Análise por reações nucleares. Dissulfeto de molibdênio. Espectroscopia Raman. Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raio-X.

ABSTRACT

In the last decades, the evolution of microelectronics occurred quickly. Currently, new semiconductor materials have been investigated to replace Si in devices. In the present work, processing and synthesis of two potential semiconductor materials were studied: germanium (Ge) and molybdenum disulfide (MoS_2). In the first part of this work, germanium oxide (GeO_2) doping was investigated. Previous studies evidenced an increased thermal stability of GeO_2 films following metal doping. In this way, GeHf_xO_y films were deposited by sputtering on germanium. Ion beam techniques were used to analyze the properties of the prepared structures. The thermal stability of the films was investigated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), while the transport and incorporation of oxygen (O) in the film were investigated using nuclear reaction analyses. Results show that doping GeO_2 with 5% hafnium (Hf) significantly increases the thermal stability of the films. However, from the point of view of the O incorporation, Hf does not present the same efficiency. To mitigate the semiconductor substrate oxidation it is necessary to insert a GeO_xN_y passivating layer between GeHf_xO_y and Ge. The combined use of these passivation strategies is a very promising approach to fabricate oxide/semiconductor structures used in metal-oxide-semiconductor (MOS) transistors.

Regarding MoS_2 , the influence of a growth promoter in obtaining this material through chemical vapor deposition (CVD) was investigated. In addition, the effect of temperature on the growth of the layers and the effect of the insertion of this growth promoter on the homogeneity of the films were investigated. Data obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the formation of MoS_2 occurs already at 550°C . Raman spectroscopy and RBS were used to determine the number of layers formed and the amount of material deposited. Evidencing that the higher the growth temperature, the greater the number of layers obtained.

Keywords: Germanium oxide. Thermal stability. Oxygen Transport. Ion beam analysis. Nuclear reaction analysis. Molybdenum Disulfide. Raman Spectroscopy. X-ray photoelectron spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da lei de Moore: número de transistores integrados versus o ano de produção desses circuitos. Ainda a evolução do número de transistores de CPUs, bem como de GPU e FPGA. . 8	
Figura 2: Ilustração esquemática de um MOSFET. Uma tensão aplicada no eletrodo porta controla a passagem de portadores de carga na região do canal (L), ou seja, a corrente elétrica entre os outros dois eletrodos..... 9	
Figura 3: Mobilidade de elétrons (símbolos cheios) e lacunas (símbolos vazios) no bulk de diversos materiais semicondutores.12	
Figura 4: Modelo proposto para a dessorção de GeO. Vacâncias de oxigênio produzidas pela reação interfacial difundem até a superfície, onde ocorre a dessorção de GeO.....13	
Figura 5: Espectro de dessorção térmica em ultra-alto vácuo, onde é inferido que a dessorção de GeO ocorre devido à reação interfacial GeO ₂ com Ge.....14	
Figura 6: Espectro Ge 3d de um filme de Ge ₃ N ₄ após ser exposto ao ar com umidade relativa de 40% durante alguns minutos (a), após 12 h de exposição ao ar com 80% de umidade (b), e após uma semana no ar com 80% de umidade (c).....17	
Figura 7: Espectro da temperatura de dessorção do GeO ₂ puro e das diferentes estruturas de GeO ₂ dopadas com Al, Hf, Sc, Y e La.18	
Figura 8: Espessura das pilhas M-GeO ₂ e GeO ₂ puro em função do tempo de imersão em água.19	
Figura 9: Temperatura de dessorção em função da espessura das pilhas com diferentes concentrações de ítrio, GeO ₂ puro e SiO ₂ /Si (esquerda). Espessura de GeO ₂ puro e Y-GeO ₂ em diferentes concentrações de Y em função do tempo de imersão em água.....20	
Figura 10: Representação esquemática do processo de deposição por <i>magnetron sputtering</i>22	
Figura 11: Representação esquemática do reator de atmosfera estática utilizado nos tratamentos térmicos.25	
Figura 12: Configuração utilizada para avaliar a dessorção de GeO.25	
Figura 13: Representação de um arranjo experimental típico para experimentos de espalhamento de íons. No desenho, são indicados os ângulos referentes aos parâmetros da geometria experimental (θ e ϕ) e do detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω26	
Figura 14: Representação simplificada de um espectro de RBS de um material formado por elementos A e B.29	
Figura 15: Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$31	
Figura 16: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras de GeHf _x O _y depositadas sobre Ge e Si, tratadas a 600 °C por 30 min em 1 atm. Pode-se observar o pico de ^{18}O devido a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$33	
Figura 17: Esquema experimental das análises NRA.33	
Figura 18: Ilustração da técnica de NRP. As setas indicam a posição e a energia do feixe, com destaque para a seta preta que indica o ponto onde a reação ocorre.35	
Figura 19: Curva CxV típica de uma estrutura MOS ideal (esquerda). Deslocamento da curva CxV ideal devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo- <i>p</i> (direita).36	
Figura 20: Espectros RBS mostrando o sinal do Ge adsorvido na superfície do Si após oxidação durante 15 min em Ar (superior) e 30min em 1 atm de $^{18}\text{O}_2$ (inferior) ambos a 550 °C.37	
Figura 21: Densidade areal de ^{18}O em função da temperatura do tratamento térmico.40	
Figura 22: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras de GeO ₂ e GeHf _x O _y depositadas sobre Si e oxidadas em 450, 500, 550, 600 °C durante 30 min em 1 atm. A caixa cinza corresponde a uma amostra referência de Ge $^{18}\text{O}_2$ depositado sobre Si. a.u. significa unidades arbitrárias.....42	
Figura 23: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras de GeO ₂ e GeHf _x O _y depositadas sobre Ge e oxidadas em 450, 500, 550, 600 °C durante 30min em 1 atm. A caixa cinza corresponde a uma amostra referência de Ge $^{18}\text{O}_2$ depositado sobre Ge. a.u. significa unidades arbitrárias.43	
Figura 24: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras GeHf _x O _y /GeO ₂ /Ge e GeO ₂ /GeHf _x O _y /Ge depositadas sobre Ge e oxidadas em 500 e 550 °C durante 30 min em 1 atm.46	
Figura 25: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras de GeO ₂ , GeHf _x O _y e GeHf _x O _y /GeN _x O _y depositadas sobre Ge e oxidadas em 550 °C durante 30 min em 1 atm.48	

Figura 26: Curvas C-V de 1 MHz das estruturas Al/GeHf _x O _y /Ge (curva em verde) e Al/GeHf _x O _y /GeO _x N _y /Ge (curva em lilás).....	49
Figura 27: Esquemático das ligações feitas pelo N e pelo Hf dentro da rede do GeO ₂	50
Figura 28: Visão da rede hexagonal ao longo do eixo c. Os vetores unitários e a célula unitária também são mostrados.	52
Figura 29: Vista superior, frontal e coordenação do átomo metálico de TMDs.	53
Figura 30: Diagrama de bandas de energia de TMDs evidenciando a progressiva população dos níveis d conforme a mudança do metal utilizado.	53
Figura 31: Dispersão de energia (energia versus vetor de onda k) em um bulk (esquerda) e uma monocamada (direita). As linhas vermelha e azul representam a banda de condução e a banda de valência respectivamente. A seta sólida indica a menor transição de energia, que é direta no caso da monocamada.	54
Figura 32: Ilustração esquemática da configuração experimental para o crescimento CVD.	55
Figura 33: Espectro Raman de filmes de MoS ₂ e MoS ₂ <i>bulk</i> (a). Diferença de energia entre os picos A1g e E2g1 do MoS ₂ transferido em função do número de camadas (b).	56
Figura 34: Espectro Raman de filmes de MoS ₂ crescidos com 250 °C e 550 °C de temperatura de substrato e 400 °C e 1000 °C na zona de quebra (esquerda). Espectro Raman de filmes de MoS ₂ com diferentes espessuras iniciais de Mo, variando entre 2 Å e 30 Å.....	57
Figura 35: a) Ilustração esquemática do sistema de crescimento CVD. b) A rampa de temperatura usada para o crescimento. Resultados típicos de crescimento obtidos com (c) e sem (d) PTAS como promotor de crescimento. Inserto em (c) imagem de microscopia óptica dos triângulos de MoS ₂ na borda da monocamada, AFM da monocamada homogênea e contínua de MoS ₂ . Os insertos em (d) são AFM das partículas de MoS ₂ depositadas na superfície e a correspondente análise da seção transversal da altura.	58
Figura 36: Ilustração esquemática de moléculas de tiol ocupando o lugar das vacâncias de enxofre. ..	59
Figura 37: Diagrama esquemático da configuração do sistema CVD utilizado para o crescimento de filmes de MoS ₂ sobre SiO ₂ /Si.	61
Figura 38: Representação do efeito fotoelétrico, uma radiação incide na amostra e possuindo energia suficiente, arranca um elétron referente ao nível mais interno do átomo. Na figura, a representação do elétron emitido referente ao nível 1s do oxigênio.	62
Figura 39: “Curva universal” do caminho livre médio inelástico (medido em Å) em função das energias cinéticas dos fotoelétrons. Cada um dos pontos representa uma medida individual.	64
Figura 40: Representação do equipamento para análise XPS do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.	65
Figura 41: Representação do funcionamento de um multiplicador de elétrons do tipo <i>channeltron</i>	65
Figura 42: Representação do Espalhamento Inelástico (anti-Stokes e Stokes) e do Espalhamento Elástico (Rayleigh).	67
Figura 43: Espectros XPS na região Mo 3d (esquerda) e S 2p (direita) das amostras de MoS ₂ crescidas sobre Si em 550, 600, 650 e 700 °C.	68
Figura 44: Espectro Raman das amostras de MoS ₂ para as diferentes temperaturas de crescimento (esquerda). Diferença entre os picos característicos do MoS ₂ em função da temperatura de crescimento (direita).	69
Figura 45: Microscopia Óptica de amostras de MoS ₂ crescidas em 550, 600, 650 e 700 °C. Imagem ampliada 50x.	70
Figura 46: Microscopia Óptica de amostras de MoS ₂ utilizando PTCDA como promotor de crescimento com temperaturas de crescimento em 550, 600, 650 e 700 °. Imagem ampliada 50x.	71
Figura 47: Espectros XPS na região Mo 3d (esquerda) e S 2p (direita) das amostras de MoS ₂ crescidas sobre PTCDA/Si em 550, 600, 650 e 700 °C.	72
Figura 48: Espectro Raman das amostras de MoS ₂ para as diferentes temperaturas de crescimento utilizando PTCDA como promotor de crescimento (esquerda). Diferença entre os picos característicos do MoS ₂ em função da temperatura de crescimento (direita).	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição para 10 nm de GeO ₂	23
Tabela 2 – Parâmetros de deposição para 10 nm de GeHf _x O _y	24
Tabela 3 - Densidade areal de Ge adsorvido no Si, após tratamentos em Ar em 550°C e ¹⁸ O ₂ em 550°C e 600°C.....	38
Tabela 4 - Densidade Areal de Mo e S das amostras crescidas a 550, 600, 650 e 700 °C. E estequiometria obtida por XPS.....	69
Tabela 5 - Densidade Areal de Mo e S das amostras crescidas com PTCDA a 550, 600, 650 e 700 °C. E estequiometria obtida por XPS.....	74

SUMÁRIO

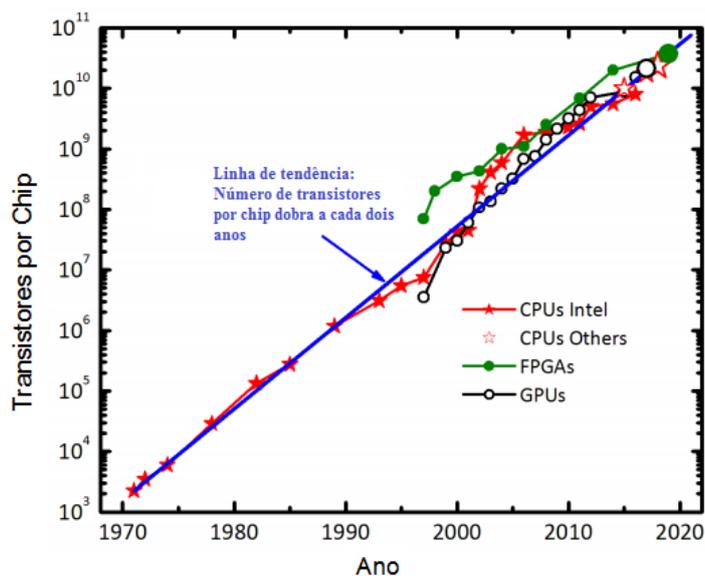
1	INTRODUÇÃO	8
2	PASSIVAÇÃO DO GE	12
2.1	Interface GeO ₂ /Ge.....	13
2.2	Alternativas para passivação da interface GeO ₂ /Ge	14
2.3	Objetivos	20
2.4	Preparação das amostras.....	21
2.4.1	Limpeza Química	21
2.4.1.1	Substratos de Ge	21
2.4.1.2	Substratos de Si.....	21
2.4.2	Deposição por <i>magnetron sputtering</i>	21
2.4.3	Tratamentos Térmicos em Atmosfera Estática.....	24
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
2.5.1	Análise por feixe de íons	26
2.5.1.1	<i>Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford</i>	27
2.5.1.2	<i>Análise por Reações Nucleares</i>	30
2.5.2	Caracterização elétrica por curvas de capacitância em função da tensão.....	35
2.6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
2.6.1	Incorporação de Hf aumenta a estabilidade térmica do GeO ₂	36
2.6.2	Hf não suprime o transporte de O em estruturas GeO ₂ /Ge.....	39
2.6.3	Oxigênio se distribui ao longo de todo o filme após oxidação das estruturas GeHf _x O _y /Ge	41
2.6.4	Incorporação de Hf na superfície de GeO ₂ aumenta a estabilidade térmica do filme.....	44
2.6.5	Hf na superfície aumenta a estabilidade térmica do filme e N impede o transporte de O no filme.....	47
3	MATERIAIS 2D	51
3.1	Introdução.....	51
3.2	Objetivos	60
3.3	Preparação das amostras.....	60
3.3.1	Deposição Química por Vapores (CVD).....	60
3.4	Técnicas de caracterização	61
3.4.1	Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raio-X (XPS)	61
3.4.2	Espectroscopia Raman	65
3.5	Resultados e discussões	67
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	75
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a indústria da microeletrônica se desenvolveu rapidamente. No início da década de 60, os dispositivos eletrônicos como computadores eram grandes, lentos, com grande consumo de energia e pouco espaço de armazenamento. Era impossível colocar mais de um transistor (unidade básica de um circuito integrado) dentro de um mesmo circuito. Em comparação, atualmente é possível colocar bilhões de transistores. Essa evolução ocorreu devido à diminuição do tamanho dessas unidades. Com a redução na distância entre os eletrodos foi possível obter melhora no funcionamento dos dispositivos. Conforme o comprimento do canal diminui, o caminho que os portadores de carga devem percorrer de um eletrodo ao outro diminui, resultando numa redução no tempo de resposta do dispositivo (Narendar, 2020).

A tendência dessa miniaturização foi apontada em 1965 por Gordon Moore (Moore, 1965), um dos fundadores da Intel, o qual fez uma previsão que daria o ritmo da revolução digital. A partir de uma extrapolação, Gordon estipulou que a computação aumentaria drasticamente em potência e diminuiria em custo relativo num ritmo exponencial. Ele aponta que a cada dois anos, o número de transistores dentro de um circuito integrado dobraria, sem que os custos de produção fossem aumentados, Figura 1 (Xiong, 2020).

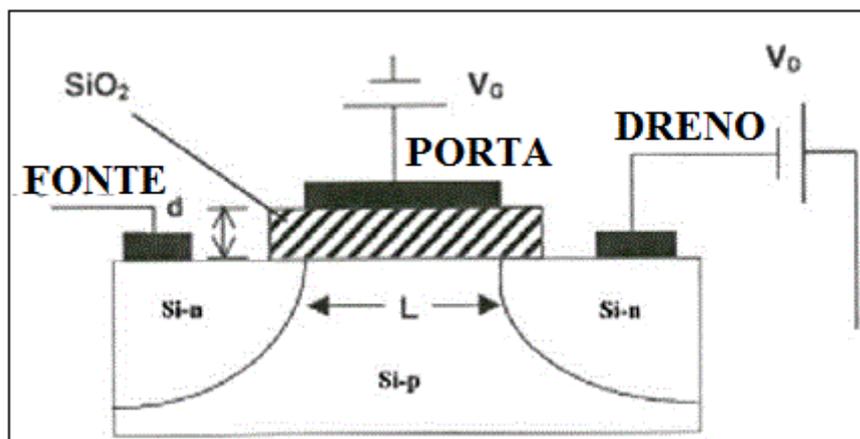
Figura 1: Ilustração da lei de Moore: número de transistores integrados versus o ano de produção desses circuitos. Ainda a evolução do número de transistores de CPUs, bem como de GPU e FPGA.



(Schwierz, 2020)

O semiconductor mais utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos é o silício (Si). Uma das grandes vantagens de se utilizar o Si, é devido ao óxido que se forma na sua superfície (SiO_2), o qual passiva quimicamente os defeitos da superfície do substrato Si e forma uma interface entre esses dois materiais praticamente livre de defeitos (Green, et al., 2001). Este óxido que se forma sobre o substrato de Si é utilizado como filme dielétrico nos dispositivos MOS (metal/óxido/semicondutor). Um transistor de efeito de campo metal – óxido – semiconductor (MOSFET) funciona da seguinte maneira: quando se aplica uma tensão em um eletrodo metálico desses transistores, denominado porta, portadores de carga começam a se acumular perto da interface SiO_2/Si , desse modo aumentando ou diminuindo a quantidade acumulada de portadores de carga. Adicionalmente é possível permitir ou impedir a passagem de corrente entre o canal formado entre os dois eletrodos metálicos (fonte e dreno). Os dois estados do transistor: passando ou não passando corrente, correspondem aos estados 1 e 0 da lógica binária.

Figura 2: Ilustração esquemática de um MOSFET. Uma tensão aplicada no eletrodo porta controla a passagem de portadores de carga na região do canal (L), ou seja, a corrente elétrica entre os outros dois eletrodos.



A previsão de Moore se concretizou durante muitas décadas, através da miniaturização dos dispositivos MOSFET. Porém, com o passar dos anos, os transistores tornaram-se tão pequenos, da ordem de tamanho de um vírus, por exemplo. Quando esse tamanho é demasiado pequeno, efeitos quânticos começam a surgir e prejudicar o funcionamento dos dispositivos. Com essa tendência de miniaturização, a tecnologia do Si chegou aos seus limites físicos. E as melhorias obtidas, através do escalonamento ao longo dos anos, tornaram-se mais difíceis (Schwierz, 2020).

Um exemplo dessas dificuldades é que neste processo a espessura do óxido de silício utilizado como dielétrico de porta foi também gradualmente reduzida, atingindo um limite onde correntes de fuga tornaram-se altas demais, impedindo o bom funcionamento do dispositivo (Roy, et al., 2003). Além disso, mesmo diminuindo o comprimento de canal dos dispositivos para tamanhos menores que 60 nm, não são observados incrementos significativos na velocidade de portadores, sendo necessárias outras alternativas para superar essa barreira tecnológica.

Dessa forma, apesar das excelentes propriedades da interface SiO₂/Si novos materiais substitutos ao óxido de silício começaram a ser utilizados na fabricação de transistores. Materiais com alta constante dielétrica, como óxido de háfnio (HfO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de ítrio (Y₂O₃) podem ser utilizados como isolantes. (Houssa) A vantagem da utilização desses materiais é que, devido à sua alta constante dielétrica, a espessura da camada isolante pode ser maior, evitando o tunelamento eletrônico e mantendo a mesma capacitância. A espessura de óxido equivalente (EOT) é uma grandeza que relaciona a espessura de uma camada de SiO₂ com o *high-k*, a qual matematicamente é:

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{high-k}} t_{high-k} \quad (1.1)$$

em que k_{SiO_2} e k_{high-k} são as constantes dielétricas do SiO₂ e do material *high-k*, respectivamente (Houssa).

O Si ainda continua sendo utilizado atualmente para fabricação de dispositivos. Porém, como o óxido de silício agora não é mais parte fundamental do transistor abriu-se a possibilidade da utilização de novos materiais semicondutores com propriedades intrínsecas superiores ao do Si (Das, et al., 2020).

Uma alternativa que pode propiciar a continuação na evolução dos dispositivos é utilizar materiais semicondutores com maior mobilidade eletrônica de portadores e consequentemente, um menor tempo de chaveamento do transistor.

O germânio (Ge) e os materiais bidimensionais (2D), como o dissulfeto de molibdênio, se apresentam como alternativas promissoras para essa substituição. O germânio, por ser um semicondutor que possui mobilidade eletrônica maior que o Si, e não serem necessárias muitas adequações na indústria. E o dissulfeto de molibdênio, que faz parte dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs), sendo uma nova classe de semicondutores, que tem atraído atenção da comunidade científica.

Esses materiais 2D na forma *bulk* (muitas camadas do material) tem suas propriedades já bem conhecidas, porém já na sua forma de monocamada eles apresentam características interessantes. No caso do MoS₂, diferentemente do grafeno, o *gap* desse material varia com a sua espessura. Na forma de *bulk*, por exemplo, ele possui *gap* indireto de 1,29 eV, enquanto que, na configuração de monocamada esse *gap* é direto e com energia de 1,8 eV (Souza, 2014).

Entretanto, mesmo um material 2D isolado, tendo propriedades únicas, a combinação de diferentes materiais 2D entre si amplia o número de funcionalidades e novas propriedades. A combinação desses materiais pode acontecer através do empilhamento dos mesmos, que apresentam propriedades distintas, obtendo-se heteroestruturas (Geim, et al., 2013). Assim essas estruturas surgem como grande potencial devido à relativa simplicidade de produção e a possibilidade, por exemplo, de formar estruturas multicamadas do tipo MOS. Dessa forma, torna-se crucial o domínio de processos como crescimento, homogeneidade e recobrimento de grandes áreas para aplicação desses materiais em dispositivos.

Mesmo com as potencialidades mencionadas anteriormente do germânio e dos TMDs, ainda são encontradas dificuldades para a aplicação dos referidos materiais na indústria da microeletrônica. Em relação ao Ge, o principal problema encontrado é a instabilidade do GeO₂ sobre Ge e, portanto, estratégias para a passivação dos defeitos presentes na interface GeO₂/Ge são necessárias. Já em relação aos TMDs os principais desafios estão relacionados ao controle do número de camadas obtidas, a qualidade e a homogeneidade das amostras formadas.

Dentro desse contexto o presente texto está organizado da seguinte maneira, no capítulo 2 são descritos os métodos de preparação das amostras de Ge, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Além disso, ainda são apresentados os resultados e discussões referentes a passivação do Ge. No capítulo 3, são apresentados o método de crescimento utilizado na preparação das amostras de MoS₂, bem como as técnicas de caracterização. Ainda, são apresentados os resultados e discussões. No capítulo 4 são colocadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

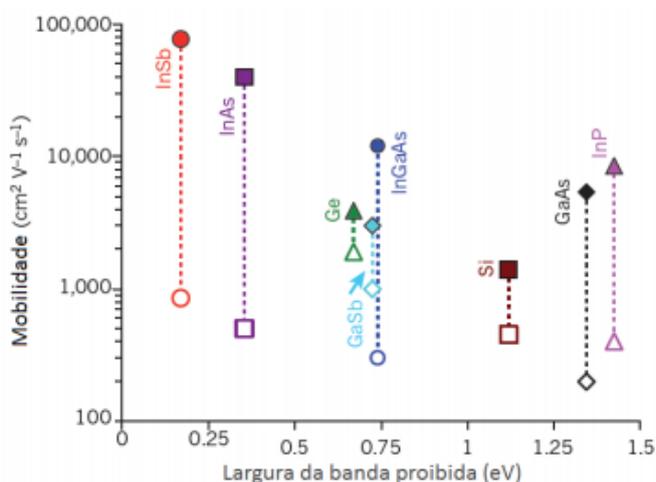
2 PASSIVAÇÃO DO GE

O germânio é um exemplo de material semicondutor que pode ser utilizado no lugar do Si. Este material possui mobilidade dos elétrons duas vezes maior que o Si e mobilidade de lacunas quatro vezes maior. Estudos teóricos indicam que a maior mobilidade do Ge, está relacionada com a massa efetiva do Ge. Para lacunas esse valor é aproximadamente metade do valor calculado para o Si. (Bom, 2015)

Na Figura 3 são mostradas mobilidades de elétrons e lacunas no Si, Ge e outros semicondutores do grupo III-IV. Outra vantagem é devido à largura da banda proibida do germânio ser menor que a do silício. Com isso, a tensão de alimentação necessária para o funcionamento do dispositivo seria menor, o que acarreta um menor consumo de energia (Pillarisetty, 2011). Além disso, para utilizar o germânio na indústria não seriam necessárias muitas adaptações para a produção dos dispositivos, o seu processamento é semelhante ao do Si, o que possibilita a utilização da infraestrutura que já existe nas fábricas. Além de que os dopantes e seus métodos de ativação são similares.

Porém, um limitante para o uso do germânio na indústria é a instabilidade do óxido de germânio em temperaturas superiores a 400 °C. Nessa faixa de temperatura são realizados processamentos para ativação de dopantes e cura de defeitos do dielétrico. Diferentemente da interface SiO₂/Si, uma reação ocorre entre o substrato e o óxido de germânio, gerando vacâncias de oxigênio que criam uma alta densidade de defeitos interfaciais, degradando o funcionamento do dispositivo (Toriumi, et al., 2018).

Figura 3: Mobilidade de elétrons (símbolos cheios) e lacunas (símbolos vazios) no bulk de diversos materiais semicondutores.



Adaptado de (Pillarisetty, 2011)

2.1 Interface GeO₂/Ge

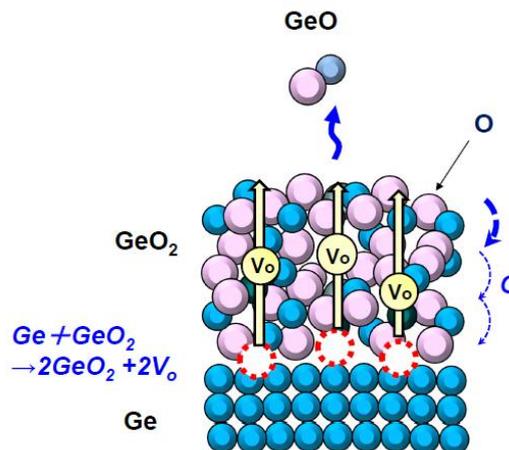
Como mencionado anteriormente, um dos principais problemas para aplicação na indústria do germânio é a instabilidade térmica do dióxido de germânio (GeO₂) sobre o substrato de Ge, desencadeando a seguinte reação:



como resultado dessa reação, observa-se o consumo do substrato e a produção de monóxido de germânio (GeO). Esse produto final GeO é volatilizado na superfície, o que acarreta na deterioração das propriedades elétricas da estrutura GeO₂/Ge, gerando uma grande quantidade de estados de interface e defeitos no *bulk* do GeO₂ (Wang, et al., 2010).

Vacâncias de oxigênio são formadas na região da interface e essas vacâncias se difundem da interface até a superfície. Desse modo, átomos de oxigênio se movem em direção ao substrato para ocupá-las, como ilustrada na Figura 4. A introdução de vacâncias de oxigênio no *bulk* do GeO₂ fornece uma nova rota para que os átomos de oxigênio se reorganizem dentro do filme de GeO₂, formando assim uma nova estrutura ordenada com menor energia. Desse modo, a superfície do filme se torna rica em germânio e pobre em oxigênio, formando moléculas de GeO que são desorvidas facilmente em temperaturas próximas à 400 °C (Wang, et al., 2011). A desorção ainda é maior quando são utilizadas altas temperaturas de oxidação e baixas pressões (da Silva, et al., 2012).

Figura 4: Modelo proposto para a desorção de GeO. Vacâncias de oxigênio produzidas pela reação interfacial difundem até a superfície, onde ocorre a desorção de GeO.

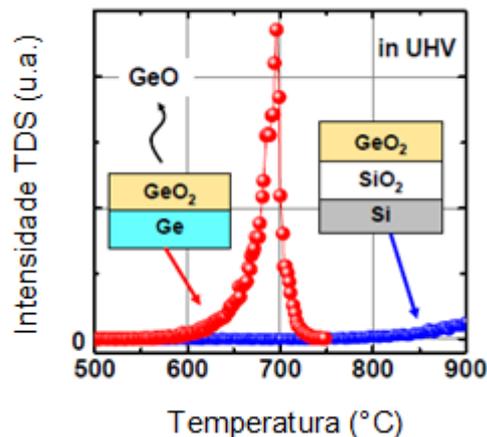


(Toriumi, et al., 2018)

Comparando a dessorção de GeO_2 depositado sobre Ge e sobre Si através da espectrometria de dessorção térmica, verifica-se que a dessorção da estrutura GeO_2/Ge ocorre a uma temperatura relativamente baixa, enquanto que na estrutura lamelar $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ não há dessorção, como ilustrado na Figura 5. Constatando-se assim, que há uma dependência do substrato e evidenciando que a reação interfacial tem papel fundamental nesse processo (Toriumi, et al., 2018).

A temperatura de dessorção está também associada com a espessura do óxido. O que sugere que a dessorção de GeO é limitada pela difusão de espécies através da rede do GeO_2 . A superfície dos filmes se torna mais rugosa como efeito da dessorção de GeO. Nas regiões onde o óxido é mais fino, a dessorção tende a ser maior. Conforme passa o tempo do tratamento, devido a essa diferença na taxa de dessorção, sulcos com profundidade de alguns nanômetros podem ser formados. Estes sulcos contribuem com a dessorção, através do crescimento lateral dos mesmos (Wang, et al., 2010).

Figura 5: Espectro de dessorção térmica em ultra-alto vácuo, onde é inferido que a dessorção de GeO ocorre devido à reação interfacial GeO_2 com Ge.



(Toriumi, et al., 2018)

2.2 Alternativas para passivação da interface GeO_2/Ge

Utilizando-se altas pressões de oxidação do Ge, foram obtidas altas mobilidades e boas características elétricas em transistores de Ge (Lee, et al., 2009). Porém, estes resultados foram observados para camadas relativamente grossas, em torno de 110 nm, que não estão de acordo com as regras de valores projetados para a nova geração de dispositivos.

A deposição de *high-k* diretamente sobre substratos de Ge pode ser uma solução para a fabricação de dispositivos de Ge. Porém esse material deve possuir propriedades similares ao do SiO₂: estabilidade termodinâmica, boa qualidade da interface e compatibilidade com o processo de produção. Filmes de HfO₂ e Y₂O₃ foram depositados sobre Ge, e essas estruturas foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas em atmosfera de N₂. Foram analisadas as curvas CxV desses dispositivos. Nenhuma camada interfacial foi observada na estrutura Y₂O₃/Ge e esse dispositivo apresentou boas características, mesmo depois de submetido a uma temperatura de 600°C. Enquanto HfO₂/Ge mostrou que sofre deterioração pelos tratamentos térmicos e apresentou características ruins. O que comprova que a escolha do material *high-k* é crucial para obter-se uma boa interface *high-k*/Ge. Durante tratamentos térmicos realizados em oxigênio, devido à volatilização do GeO, átomos de Ge podem difundir para dentro do *high-k*. O que pode ser uma das razões para a deterioração das propriedades dos dispositivos (Kita, et al., 2008).

Foi observado que se depositando Y₂O₃ sobre GeO₂, o óxido de ítrio durante o aquecimento funciona como uma capa que permite a supressão da dessorção. Obtendo-se melhorias na qualidade da interface óxido/semicondutor. Esse material impede que as vacâncias de oxigênio sejam removidas do GeO₂ através da volatilização do GeO. Como as vacâncias permanecem no óxido, a energia do sistema é aumentada, e a tendência é que ocorra uma reação inversa aniquilando as vacâncias.



O ítrio reage com o GeO₂ formando uma camada amorfa de YGeO_x na interface que pode ser responsável pela redução da volatilização do GeO bloqueando a difusão de GeO (Wang, et al., 2012).

Sabendo-se que os materiais *high-k* podem reagir com o substrato de Ge formando ligações com o Ge, estratégias para passivar a superfície são necessárias. Uma alternativa é a inserção de uma camada interfacial utilizando nitreto de germânio (Ge₃N₄). A deposição de nitreto de germânio é geralmente feita através da nitretação a plasma. Nesses casos, o processo de limpeza do substrato de Ge é feito *in-situ*, para evitar contaminantes (oxigênio) e, assim produzir uma camada pura de nitreto.

Uma camada pura Ge₃N₄ foi depositada sobre Ge através de um sistema de nitretação por plasma em ultra alto vácuo. A estabilidade térmica dessas estruturas de Ge₃N₄/Ge foram

verificadas. As mudanças na amostra devido ao aquecimento *in-situ* até 680 °C foram monitoradas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). É possível observar uma maior estabilidade térmica dessas estruturas, porém do ponto de vista de características elétricas, o valor da densidade de estados eletrônicos (D_{it}) é cerca de uma ordem de grandeza maior que estruturas GeO_2/Ge com óxido crescido termicamente (Watanabe, et al., 2012).

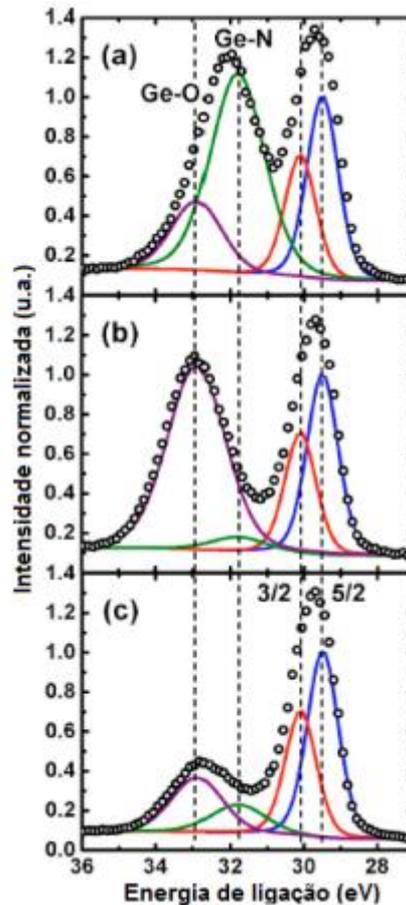
Além de ser mais estável termicamente, foi verificado através de perfis de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) que, após ser submetido a tratamentos térmicos de 400 °C e 500 °C, o $\text{Ge}_3\text{N}_4/\text{Ge}$ atua como uma boa barreira contra a difusão de oxigênio. O oxigênio é incorporado somente na superfície e não difunde através do filme. Dessa forma, o Ge_3N_4 pode ser eficaz em suprimir a formação de ligações Ge-O durante o processamento em ambientes de oxigênio (Maeda, et al., 2006).

Filmes de Ge_3N_4 foram expostos a condições de 80% de umidade durante 12 h e também por uma semana, e foram analisadas as mudanças na estrutura desses filmes. Foi verificado que após a exposição à umidade, há uma oxidação da superfície. Através do espectro XPS da Figura 6, é possível observar a conversão das ligações Ge-N, que são dominantes na superfície inicial, em ligações Ge-O. Como as camadas de Ge_3N_4 são altamente resistentes à difusão de oxigênio, essa rápida oxidação da superfície pode ser um efeito da umidade (Kutsuki, et al., 2007).

Como resultado da oxidação da superfície do filme, há a formação de ilhas de óxido, o que pode causar uma rugosidade superficial em ambientes com condições de alta umidade. Desse modo, as camadas de Ge_3N_4 são estáveis termicamente em ambientes de vácuo e nitrogênio, porém a umidade do ar tem impacto na estabilidade dessas camadas.

O oxinitreto de germânio (GeN_xO_y) também tem sido estudado como camada interfacial, formando estruturas do tipo *high-k*/GeON/Ge, tornando o óxido de germânio em um dielétrico com maior constante dielétrica e maior estabilidade térmica. Além disso, essa camada pode diminuir a densidade de estados de interface, e também servindo como barreira de difusão de espécies no filme (Bhatt, et al., 2013). Geralmente é depositado previamente uma camada de GeO_2 e logo em seguida realizada a nitretação a plasma ou um tratamento térmico em ambiente de NH_3 para realizar a incorporação de nitrogênio. No entanto, tratamentos térmicos podem resultar em uma acumulação de nitrogênio na interface $\text{GeN}_x\text{O}_y/\text{Ge}$, o que pode levar à deterioração das propriedades da interface (Kutsuki, et al., 2009).

Figura 6: Espectro Ge 3d de um filme de Ge_3N_4 após ser exposto ao ar com umidade relativa de 40% durante alguns minutos (a), após 12 h de exposição ao ar com 80% de umidade (b), e após uma semana no ar com 80% de umidade (c).



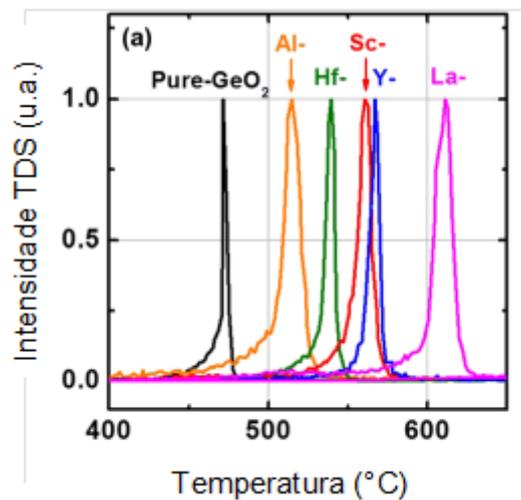
(Kutsuki, et al., 2007)

Do ponto de vista da solubilidade em água, como a superfície desses filmes de GeN_xO_y possui uma alta concentração de oxigênio, foi observado a redução na espessura dessas camadas, e que elas podem ser facilmente removidas em H_2O , sugerindo que esses filmes podem ser solúveis em água (Maeda, et al., 2006).

A dopagem do óxido de germânio com metais é outra forma possível para a passivação do óxido de germânio. Foi constatada a melhora na estabilidade térmica e na resistência à água dos óxidos quando dopados com metais (Lu, et al., 2014). Os filmes foram co-depositados por *sputtering* com alvos de GeO_2 e do óxido metálico correspondente. A porcentagem de átomos de metal foi controlada, sendo mantida em 10% em relação à quantidade de átomos de germânio ($\text{M}/\text{Ge} + \text{M}$).

A temperatura de dessorção dos filmes foi comparada quando dopados com diferentes metais através da Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS). Na Figura 7 observa-se que para todos os filmes dopados com metal, a temperatura de dessorção foi maior do que a do óxido de germânio puro, indicando uma melhora na estabilidade térmica dessas estruturas. Além disso, as propriedades elétricas também devem ser beneficiadas pela melhoria na estabilidade térmica, devido à supressão de defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio (Lu, et al., 2014).

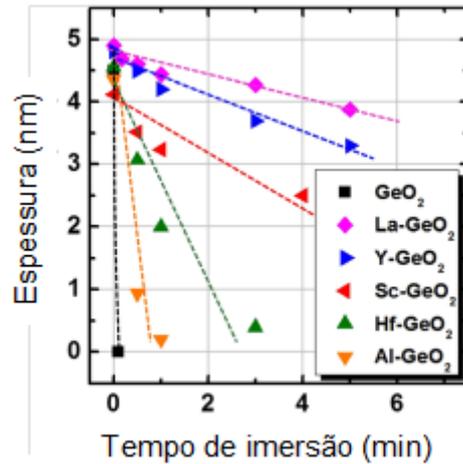
Figura 7: Espectro da temperatura de dessorção do GeO₂ puro e das diferentes estruturas de GeO₂ dopadas com Al, Hf, Sc, Y e La.



Adaptado de (Lu, et al., 2014)

Para estudar a influência da dopagem do metal sobre o GeO₂ nas propriedades higroscópicas dos filmes, estes foram imersos em água deionizada 100% pura e sua espessura, em função do tempo de imersão, foram medidas através do XPS. Na Figura 8 é evidente que o GeO₂ é imediatamente dissolvido em água, enquanto a taxa de *etching* nos filmes dopados é reduzida drasticamente. A resistência à água e a melhora da estabilidade térmica seguem a mesma tendência e os autores sugerem que os metais produzem uma mudança na rede do óxido fortalecendo-a e assim a tornando mais estável, devido ao número de ligações de metal e oxigênio. Cátions maiores são propensos a ter maior número de ligações M-O, portanto, exercem maior influência na rede de GeO₂, o que leva à maior estabilidade térmica e maior resistência à água (Lu, et al., 2014).

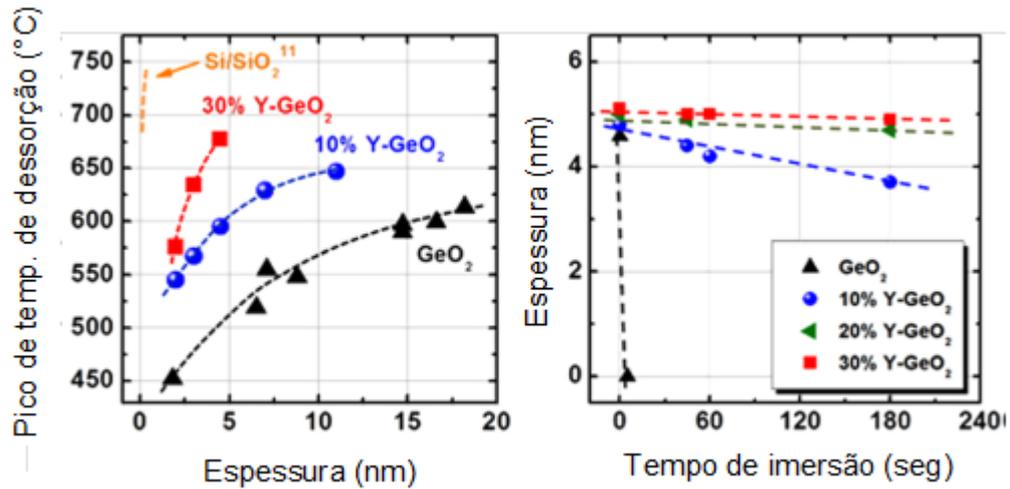
Figura 8: Espessura das pilhas M-GeO₂ e GeO₂ puro em função do tempo de imersão em água.



Adaptado de (Lu, et al., 2014)

Lu e colaboradores estudaram a influência da dopagem com ítrio em óxidos de germânio, e para isso utilizaram duas concentrações em porcentagem atômica de ítrio 10% e 30% e diferentes espessuras de filme (Lu, et al., 2014). A temperatura de dessorção em função da espessura dos filmes foi analisada através da TDS, e comparadas juntamente com o óxido puro e estruturas de SiO₂/Si, como pode ser visto na Figura 9. Para cada espessura de filmes de Y-GeO₂, altas temperaturas de dessorção são observadas, indicando alta estabilidade térmica dessas estruturas. Com alta concentração de ítrio, o comportamento da dessorção dessas estruturas lamelar esse aproximam do comportamento de estruturas de SiO₂/Si. O aumento na concentração de ítrio também reduz drasticamente a taxa de dissolução em água do óxido. Porém, analisando as propriedades elétricas dessas estruturas, verifica-se que para altas concentrações de ítrio, a corrente de fuga aumenta. Os autores indicam que pode ocorrer a formação de uma segregação de fase devido ao excesso de ítrio, o que leva a uma deterioração na uniformidade da estrutura Y-GeO₂.

Figura 9: Temperatura de desorção em função da espessura das pilhas com diferentes concentrações de ítrio, GeO_2 puro e SiO_2/Si (esquerda). Espessura de GeO_2 puro e Y-GeO_c em diferentes concentrações de Y em função do tempo de imersão em água.



(Lu, et al., 2014)

2.3 Objetivos

Nesse contexto, os estudos desenvolvidos neste trabalho tem como objetivo principal investigar as mudanças nas propriedades físicas e químicas deste material frente a combinação de métodos de passivação dos defeitos na interface do germânio. Utilizando como estratégias de passivação a combinação da dopagem com háfnio e nitrogênio. Para isso, como objetivos específicos:

- entender a influência da dopagem com o háfnio na estabilidade térmica do filme;
- investigar o efeito do háfnio no transporte de oxigênio dentro do filme;
- estudar o efeito da inserção de uma camada passivadora de oxinitreto de germânio entre o filme de GeO_2 dopado com Hf e o substrato de Ge na estabilização destes dielétricos sobre germânio.

2.4 Preparação das amostras

2.4.1 Limpeza Química

2.4.1.1 Substratos de Ge

Neste trabalho, os filmes de óxido de germânio foram depositados sobre *wafers* de Ge (100), tipo-p. Estes *wafers* são recobertos com uma camada de fotorresiste, o qual é utilizado para evitar danos na superfície do substrato. Para remoção do fotorresiste, é feito um banho de acetona durante 10 minutos no ultrassom.

Com objetivo de remover o óxido nativo dos substratos de Ge é necessário realizar um processo de limpeza. O processo consiste em duas etapas: primeiro o substrato é imerso em uma solução de H₂O: HCl(37%) (4:1) por 30 s e em seguida imerso em H₂O₂ também por 30 s, esse processo é repetido duas vezes. Como última etapa da limpeza, os substratos são mergulhados em HCl. Após a limpeza, as amostras são lavadas em água deionizada, secas com jato de nitrogênio (N₂). Imediatamente após essa limpeza, os substratos foram introduzidos na câmara de *sputtering* para a deposição, minimizando o crescimento de óxido nativo em sua superfície.

2.4.1.2 Substratos de Si

O procedimento adotado para a limpeza dos substratos de silício (Si) antes das deposições dos filmes foi uma adaptação da limpeza RCA (*Radio Corporation of America*). Foi preparada uma solução de H₂SO₄ e H₂O₂ (4:1), o qual é aquecida a 80 °C e logo em seguida as amostras são mergulhadas nessa solução por 10 min. Nessa etapa, as substâncias orgânicas são removidas. Para remoção do óxido nativo, as amostras são imersas em uma solução de H₂O e HF (9:1) por 1 min. As amostras foram secas com jato de N₂ e levadas para a deposição.

2.4.2 Deposição por *magnetron sputtering*

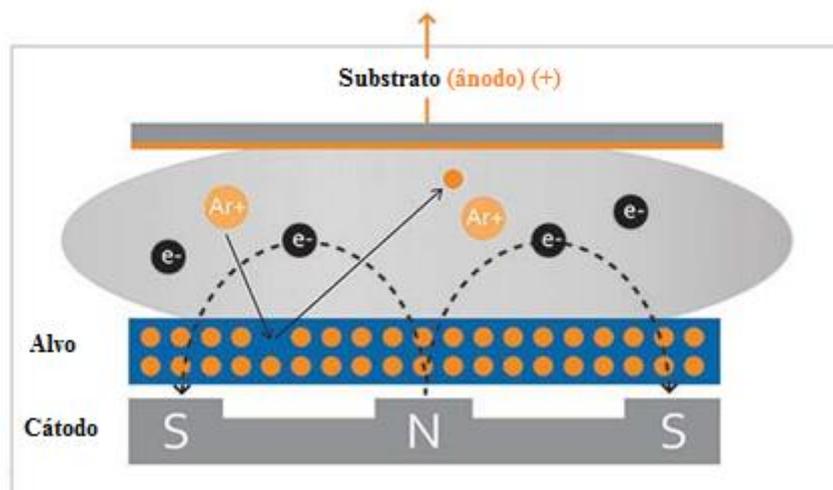
No presente trabalho, filmes de GeO₂ estequiométrico e GeHf_xO_y foram depositados sobre substratos de Ge e Si utilizando a técnica de *magnetron sputtering* reativo. Esta técnica

consiste no bombardeamento de íons na superfície de um alvo do material que se deseja depositar. A primeira etapa do procedimento é a redução da pressão da câmara onde a deposição ocorre, essa pressão fica na faixa de alto vácuo, e é necessária para minimizar possíveis contaminantes (Sombrio, 2012). Logo em seguida é introduzido o gás que será utilizado, assim íons de argônio são acelerados devido a uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e ânodo (substrato), Figura 10. Esses íons colidem com a superfície do alvo e possuem energia suficiente para quebrar ligações e remover átomos da superfície do mesmo. O substrato é colocado próximo do alvo, possibilitando a deposição do material ejetado do alvo, levando à formação de um filme (Aja International Inc, 2020).

Com o objetivo de estabilizar o plasma em baixas pressões, aumentando a taxa de deposição, utiliza-se a técnica de *magnetron sputtering*, no qual um campo magnético confina o plasma nas proximidades do alvo, aumentando a ionização e conseqüentemente a taxa de deposição (Moura, 2010).

Além do gás de trabalho, um gás reativo pode ser introduzido na câmara. Esse gás reage quimicamente com os átomos que são arrancados da superfície do alvo, formando o composto desejado. Isto é feito em geral com alvos de materiais puros reagindo para formar compostos como óxidos, nitretos, carbetos, etc. A partir desse processo é possível obter-se filmes com estequiometria controlada com altas taxas de deposição.

Figura 10: Representação esquemática do processo de deposição por *magnetron sputtering*.



Adaptado de AJA.

As deposições do presente trabalho foram realizadas no sistema Orion-8 UHV da empresa AJA, pertencente ao Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS. Nestas

deposições, os alvos utilizados foram de Ge e Hf. O gás $^{16}\text{O}_2$ foi introduzido na câmara durante as deposições para realizar a oxidação do filme. Para a preparação dos filmes de GeHf_xO_y foram realizadas co-deposições, ou seja, foram utilizados dois alvos (Ge e Hf) na mesma deposição.

Parâmetros como o fluxo de argônio e de oxigênio, potência do plasma e pressão na câmara, já haviam sido investigados previamente em outros trabalhos do grupo (Copetti, 2015). No presente trabalho foram feitas deposições com diferentes tempos para se determinar os parâmetros para se obter um filme de GeO_2 com espessura de 10 nm. Para determinação das espessuras dos filmes, depositados em diferentes tempos, foram utilizados substratos de carbono e analisados pela técnica de Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS). Após várias deposições, encontram-se os parâmetros otimizados, os mesmos estão sintetizados na Tabela 1:

Tabela 1: Parâmetros de deposição para 10 nm de GeO_2 .

Alvo	Ge
Substrato	Carbono, Si (100) e Ge (100)
Temperatura	Ambiente
Potência Fonte DC Pulsada	55 W
Pressão	6 mTorr
Fluxo de Ar	20 sccm
Fluxo de O_2	4,5 sccm
Tempo	84 s

Após a determinação do tempo de deposição para 10 nm de GeO_2 estequiométrico, foi necessária a investigação das potências para a co-deposição Ge e Hf, para dopar o óxido de germânio. Buscou-se dopar o GeO_2 com uma pequena quantidade de Hf. Também por meio da técnica de RBS, após deposições em diferentes potências, foram determinadas as quantidades de Ge e Hf desejadas. Os parâmetros otimizados encontram-se na Tabela 2, e desse modo foi obtido 5% de Hf nos filmes. Nessa configuração, o alvo de germânio é ligado a uma fonte DC pulsada e o alvo de Hf fica ligado a uma fonte RF.

Tabela 2: Parâmetros de deposição para 10 nm de GeO₂.

Alvos	Ge e Hf
Substrato	Carbono, Si (100) e Ge (100)
Temperatura	Ambiente
Potência Fonte DC Pulsada	55 W
Potência Fonte RF	80 W
Pressão	6 mTorr
Fluxo de Ar	20 sccm
Fluxo de O ₂	4,5 sccm
Tempo	84 s

2.4.3 Tratamentos Térmicos em Atmosfera Estática

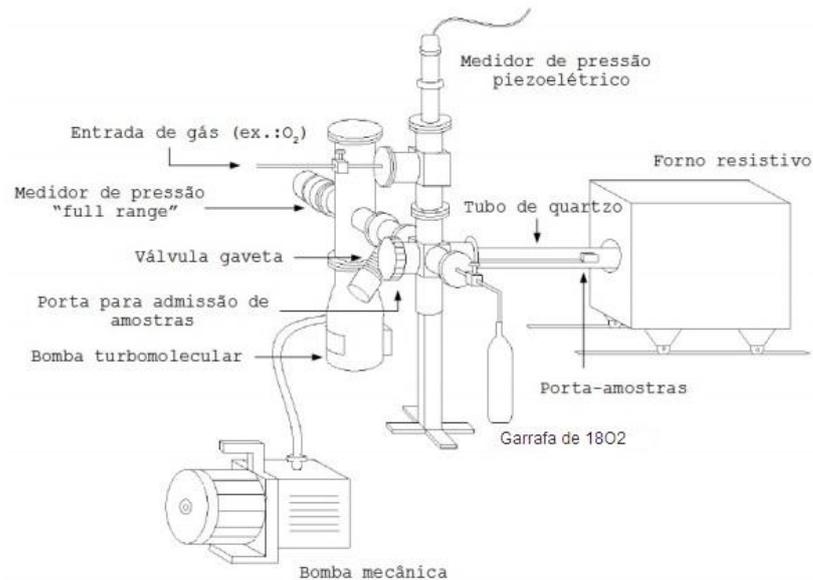
Os tratamentos térmicos em atmosfera estática nas amostras de germânio foram realizados em um reator disponível no Laboratório de Traçagem Isotópica (LTI), na UFRGS. A representação desse reator encontra-se na Figura 11. Após as deposições por *sputtering*, as amostras são colocadas em um tubo de quartzo, sobre um porta-amostras também de quartzo. A pressão deste tubo é reduzida em torno de 10^{-6} mbar por meio de uma bomba mecânica e uma bomba turbo molecular. A pressão de base utilizada para os tratamentos deste trabalho ficaram entre 5×10^{-7} mbar e 3×10^{-6} mbar. Após obter-se a pressão de base desejada, o tubo de quartzo é isolado do sistema de bombeamento através do fechamento de uma válvula gaveta. O tubo é então pressurizado com o gás de interesse e logo após aquece-se o forno até a temperatura desejada.

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes gases: Ar (argônio) e ¹⁸O₂ (oxigênio enriquecido a 97% no isótopo ¹⁸O). Por ser um gás caro e de difícil obtenção o ¹⁸O₂ é recuperado após o tratamento térmico, esse procedimento é realizado utilizando um reservatório de zeólitas que é mergulhada em N₂ líquido.

Os tratamentos realizados em Ar são feitos a 550 °C a uma pressão de 1 atm durante 15 min com o objetivo de eliminar possíveis defeitos devido à deposição por *sputtering*. Os tratamentos em ¹⁸O₂ foram realizados para monitorar a dessorção do GeO₂ e visando à investigação do efeito de diferentes tratamentos pós-deposição sobre suas propriedades físico-químicas. Foram realizados tratamentos em 450, 500, 550 e 600 °C em 1 atm por 30 min. Com objetivo de diferenciar o oxigênio já existente no filme, dos oxigênios incorporados no

dielétrico oriundos somente do tratamento térmico, foi utilizado o isótopo. Este permite quantificar a quantidade e a difusão de oxigênios por meio de reações nucleares.

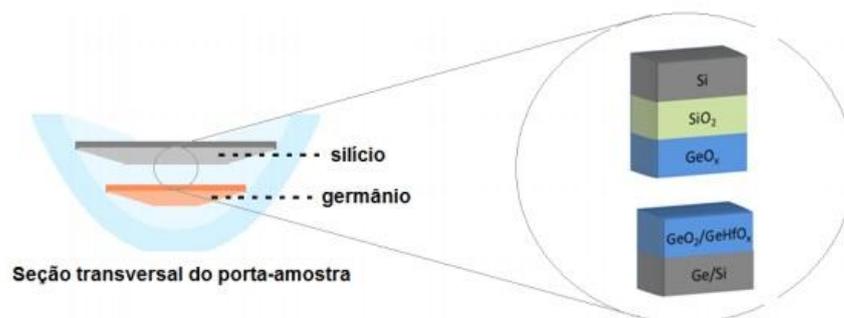
Figura 11: Representação esquemática do reator de atmosfera estática utilizado nos tratamentos térmicos.



Adaptado de (Copetti, 2015)

Para monitorar a dessorção de GeO dos filmes durante os tratamentos térmicos foi colocada uma lâmina de Si acima dos substratos de Ge, como ilustra a Figura 12. Ao dessorver, parte do GeO pode ser depositado na superfície do silício.

Figura 12: Configuração utilizada para avaliar a dessorção de GeO.



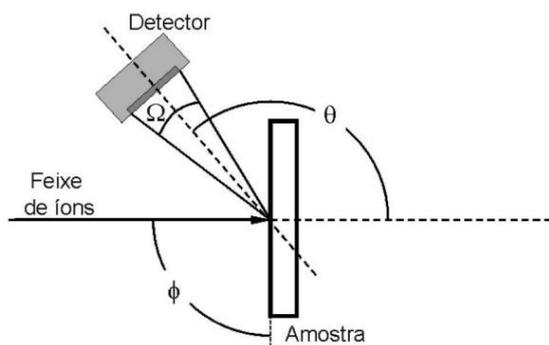
Adaptado de (Copetti, 2015)

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Análise por feixe de íons (da Silva, 2000)

Em uma análise por feixe de íons, estamos interessados em saber o que acontece quando um íon interage com um determinado material, essa interação pode ocorrer através de colisões ou reações nucleares. Desse modo, pode-se obter informações sobre a amostra analisada. Essas investigações são feitas utilizando um feixe de íons monoenergéticos com massa conhecida que, ao incidirem sobre a superfície de um material, são espalhados e têm sua energia registrada. O arranjo experimental e a geometria do experimento é um fator importante, sendo caracterizada pelo ângulo em direção do feixe incidente e o eixo de detecção, como ilustra a Figura 13.

Figura 13: Representação de um arranjo experimental típico para experimentos de espalhamento de íons. No desenho, são indicados os ângulos referentes aos parâmetros da geometria experimental (θ e ϕ) e do detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω .



(Kaufmann, 2013)

Quando um íon acelerado interage com a matéria, este acaba perdendo parte de sua energia conforme atravessa o material. Essa perda de energia por unidade de caminho percorrido é denominada poder de freamento, podendo ser nuclear ou eletrônico. A perda de energia devido à interação dos íons incidentes com os átomos do alvo é chamada poder de freamento nuclear, dominante em baixas energias (até 50 keV). Enquanto que a perda de energia por colisões inelásticas com as nuvens eletrônicas dos átomos do alvo é chamada

poder de freamento eletrônico e é dominante em energias intermediárias (entre 50 keV e 200 keV), e pode resultar na excitação ou ionização de elétrons.

Após atravessar uma certa profundidade Δx do material o íon terá perdido uma energia ΔE , e essa perda de energia por unidade de comprimento é dado pelo poder de freamento (*stopping power*), que é definido como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E). \quad (2.3)$$

Devido à perda de energia dentro da matéria, nem todos os íons de um feixe com mesma energia inicial E_0 sofrem a mesma quantidade de colisões atravessando a mesma espessura Δx . Como resultado de sucessivas colisões que uma partícula sofre ao atravessar um material, alguns íons acabam perdendo mais ou menos energias que outros. Assim, há flutuações estatísticas na quantidade de interações que os íons sofrem ao atravessar a matéria, e resultam no alargamento da distribuição de energia do feixe, esse fenômeno recebe o nome de *straggling*. Esse alargamento acarreta no aumento da incerteza dos resultados. Vários modelos são propostos para descrever essas flutuações estatísticas. A aproximação de Bohr para o *straggling* é um bom modelo para íons de alta energia, a distribuição de energia resultante é uma gaussiana, sendo matematicamente dada por:

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 N Z_2 \Delta x \left(1 + \frac{1}{|\cos\sigma|}\right). \quad (2.4)$$

2.5.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (Kaufmann, 2013)(Copetti, 2015)(Rolim, 2014)

A técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS*) é uma técnica amplamente utilizada devido à sua versatilidade, pois permite determinar quantitativamente e qualitativamente quais elementos se encontram em uma determinada amostra. Além disso, é uma técnica não destrutiva e quantitativamente precisa.

Nessa técnica, um feixe de íons com energia E_0 , usualmente He^+ de alta energia (entre centenas de keV e alguns MeV) é acelerado contra um alvo, um filme, por exemplo, do material que se deseja analisar. Quando os íons incidem na matéria, estes são retroespalhados e a coleta de dados é feita geralmente por meio de detectores semicondutores do tipo barreira

de superfície. Dessa maneira, após o sinal gerado pelo detector passar pela eletrônica e chegar ao computador, obtém-se um espectro da quantidade de íons espalhados pela energia detectada.

A transferência de momentum para o átomo do alvo ocorre quando o íon é espalhado na superfície da amostra, e este é responsável pela perda de energia e é este o processo fundamental que rege o experimento de RBS. Considerando uma colisão elástica entre o íon e o átomo do alvo, pode-se resolver matematicamente através das Leis de Conservação de Energia e da quantidade de movimento. Esse modelo tem validade para energias que não são suficientemente grandes para desencadear reações nucleares, mas sendo maior que a energia de ligação dos átomos do alvo. A razão entre a energia do íon espalhado (E_F) e íon incidente (E_0) é chamada de fator cinemático. Matematicamente, usando as leis de conservação de momentum e energia:

$$K = \frac{E_F}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2 \theta} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (2.5)$$

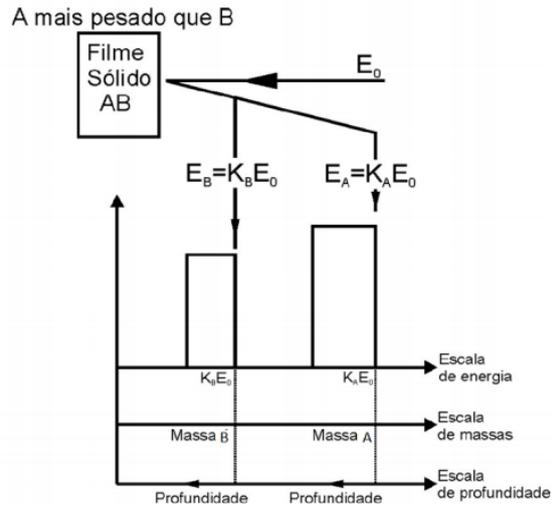
Através dessa equação, podemos identificar quais elementos estão presentes no material analisado, pois o fator cinemático depende da massa do íon incidente m_1 , do elemento do alvo m_2 e do ângulo de espalhamento. Quanto maior a massa do alvo em relação à massa do íon incidente, menor o momentum transferido para o átomo do alvo. Dessa maneira, alvos contendo elementos mais pesados estão em energias maiores no espectro, como ilustra a Figura 14, que mostra uma representação do processo de RBS. As partículas retroespalhadas pelo alvo adquirem energias E_A e E_B de acordo com o elemento do alvo. Assim, utilizando o fator cinemático que relaciona as energias final e inicial do íon, é permitido a determinação de sua massa e, conseqüentemente, a identificação do elemento presente nessa amostra.

Pode-se determinar a concentração dos elementos presentes de um alvo, através do cálculo da seção de choque, estabelecendo uma relação entre o número de íons que chegam ao detector e a quantidade do elemento alvo presente na amostra por meio da seguinte equação:

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (2.6)$$

onde N é o número de íons detectados, ξ a eficiência de detecção, ρ_i é a densidade do elemento i na amostra, Δx é a espessura da amostra, Ω é o ângulo sólido do detector e $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ é a seção de choque diferencial de espalhamento.

Figura 14: Representação simplificada de um espectro de RBS de um material formado por elementos A e B.



(Bom, 2011)

A seção de choque de espalhamento tem dimensões de área e seu significado está baseado na interpretação geométrica de que um espalhamento irá resultar em um sinal no detector, e é determinada pelo potencial que está envolvido na colisão. Considerando somente a força Coulombiana, não havendo recuo do átomo alvo, obtemos a seção de choque diferencial de espalhamento de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \sigma} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \sin^2 \sigma} + \cos \sigma\right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \sin^2 \sigma}} \quad (2.7)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo, respectivamente, e e é a carga elementar. Essa suposição é válida apenas para feixes de energias de alguns MeV. Para energias menores, onde as blindagens eletrônicas se tornam importantes, potenciais blindados devem ser utilizados.

Para determinar a quantidade (Q) de determinado elemento numa amostra, o que se faz normalmente é utilizar um padrão com uma quantidade de elemento previamente conhecida, e

assim compara-se o número de partículas espalhadas por esse elemento no filme de interesse e com o número de partículas espalhadas pelo elemento do filme padrão. Desse modo, é importante que a geometria do experimento seja mantida, ou considerada nos cálculos. Através da seção de choque de espalhamento de Rutherford, pode-se observar uma dependência no número atômico, e assim obtêm-se a seguinte expressão:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A}{Q_B \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B} \quad (2.8)$$

No presente trabalho as análises RBS foram realizadas no acelerador de íons HV Tandetron 3 MeV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, nas seguintes condições: feixe de íons de He⁺ com uma energia de 2 MeV, corrente média de 10 nA/cm² e ângulo de detecção 165°.

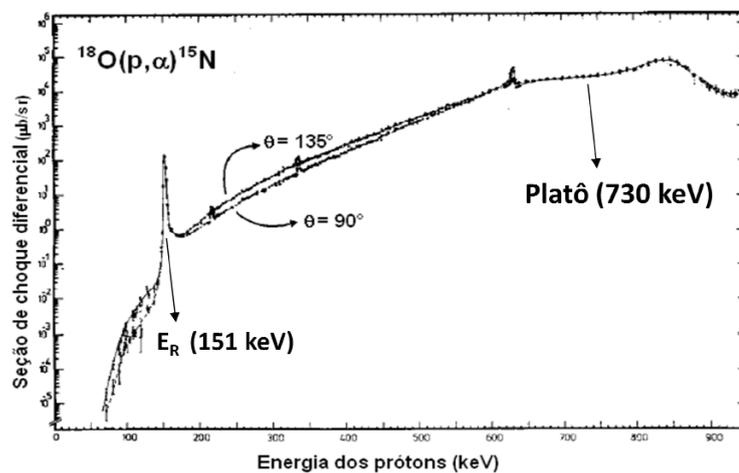
2.5.1.2 Análise por Reações Nucleares (Corrêa, 2013)(Soares, 2008)

Uma reação nuclear pode ocorrer quando um alvo é irradiado com energia suficientemente alta para romper a barreira coulombiana do núcleo de um átomo, nesse caso ocorrem colisões inelásticas. O íon incidente (usualmente próton) é capturado pelo núcleo do átomo formando um núcleo instável, de maneira a decair nas mais diversas formas. Dependendo da energia do feixe incidente e o núcleo alvo, podem decair na forma de prótons, partículas alfas, nêutrons ou mesmo emissão de raios-gama. Esta técnica é limitada a elementos leves, devido ao fato de que conforme os núcleos aumentam a carga, a ruptura da barreira coulombiana exige um feixe com energias muito altas, impraticáveis para os aceleradores usualmente empregados nas análises.

A espectroscopia de Rutherford é bastante eficiente para a determinação de elementos pesados nas amostras, sobre substratos mais leves. Porém, torna-se menos eficiente quando os filmes são formados por elementos mais leves. Nesse caso, análise por reações nucleares permite detectar elementos leves com melhor resolução. Além disso, como para cada processo de reação envolve íon-alvo-produto, a energia usada do processo é diferente, e desse modo é possível distinguir isótopos presentes no interior do filme. As reações nucleares permitem determinar a quantidade absoluta de um isótopo em um material através da técnica de NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) e a distribuição desse isótopo em função da profundidade através da técnica de NRP (*Nuclear Reaction Profiling*).

A reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, é bem estabelecida na literatura. E nesta reação prótons incidem sobre os átomos de ^{18}O , gerando a espécie ^{19}F , que decai rapidamente para a espécie ^{15}N , liberando uma partícula alfa. A Figura 15 mostra a curva da seção de choque da reação mencionada anteriormente, como função da energia incidente. O processo de espalhamento depende também do ângulo, porém na Figura 15 pode-se observar que para dois ângulos diferentes, as curvas estão bem próximas, o que demonstra a isotropia da reação nesse intervalo. Conforme o feixe aumenta, a seção de choque aumenta também, pois a probabilidade que a barreira coulombiana do núcleo de ^{18}O seja rompida e então a reação nuclear ocorra, aumenta com a energia.

Figura 15: Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.



(Corrêa, 2013)

Neste trabalho, estamos interessados em duas regiões da curva da seção de choque: 1) o intervalo onde a curva apresenta um valor quase constante, denominado platô; 2) a região de ressonâncias estreitas. A região do platô é usada para determinar a concentração total, e a região das ressonâncias determina os perfis de concentração.

No presente trabalho, procura-se entender as modificações físico-químicas induzidas pelos tratamentos térmicos em O_2 . Porém além do oxigênio já presente na amostra, após o tratamento térmico, quando exposta ao ar, gases presentes no mesmo podem também ser adsorvidos na superfície do filme. Por isso utiliza-se o isótopo ^{18}O , no qual permite diferenciar os oxigênios já existentes no filme, dos oxigênios incorporados devido somente ao tratamento térmico. E assim avaliar a adsorção de oxigênio na superfície da amostra devido somente ao tratamento térmico.

2.5.1.2.1 Análise por Reações Nucleares Não ressonante (NRA)

Como mencionado anteriormente, desejamos neste trabalho obter a quantidade do elemento leve ^{18}O nos filmes dielétricos. Para isso, é necessário utilizar o platô da curva de seção de choque (em torno de 730 keV), através da técnica NRA. Conforme o íon penetra no material, este perde energia, porém nessa condição não há mudanças significativas na seção de choque, ou seja, a probabilidade que a reação aconteça permanece praticamente constante.

Na Figura 16 são mostrados espectros obtidos para amostras de GeHf_xO_y depositados sobre Ge e Si no presente trabalho, e tratadas em oxigênio a 600 °C. Similarmente ao RBS, para se determinar a quantidade ^{18}O nos filmes é utilizada uma amostra padrão, com uma quantidade já conhecida previamente desse elemento. O uso de padrões com quantidades bem estabelecidas de um isótopo possibilita o cálculo da quantidade deste isótopo em uma amostra desconhecida. Através dos espectros, obtêm-se as áreas sob as curvas, a qual está relacionada com o número de partículas espalhadas, assim pode-se obter a quantidade de ^{18}O através da seguinte relação matemática:

$$\frac{N_X}{N_Y} = \frac{\left(\frac{A_X}{C_X}\right)}{\left(\frac{A_Y}{C_Y}\right)} \quad (2.9)$$

sendo a razão entre as quantidades de ^{18}O presente no padrão e na amostra igual as áreas dos espectros (A) normalizadas pelo número de prótons (C - carga) recebidos no padrão e na amostra.

Para otimizar a análise, a configuração do experimento é muito importante. O ângulo entre a normal da amostra e o feixe incidente pode aumentar a espessura aparente do filme que será analisado. O aumento desse ângulo melhora a resolução em profundidade da técnica. Para as análises foi usado um detector de estado sólido tipo diodo de 1200 mm² da empresa ORTEC. O ângulo de incidência do feixe nas amostras foi de 0°, e o ângulo de detecção 150 °C, conforme a Figura 17. Com objetivo de filtrar os prótons retroespalhados com energia menor que 700 keV, impedindo que eles cheguem ao detector, e diminuir as contagens de fundo do espectro, é utilizado uma lâmina absorvedora Mylar aluminizada de 10 µm em frente ao detector. As partículas α emitidas pela reação nuclear, por sua vez, tem energia suficientemente alta para atravessar o Mylar com facilidade e serem detectadas.

Figura 16: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras de GeHf_xO_y depositadas sobre Ge e Si, tratadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em 1 atm. Pode-se observar o pico de ^{18}O devido a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.

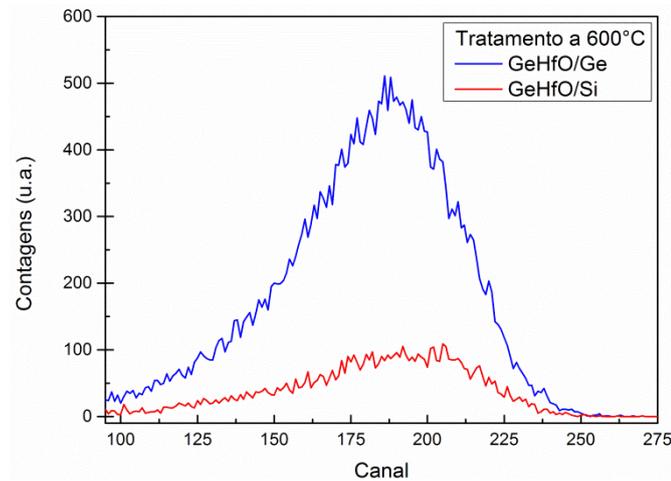
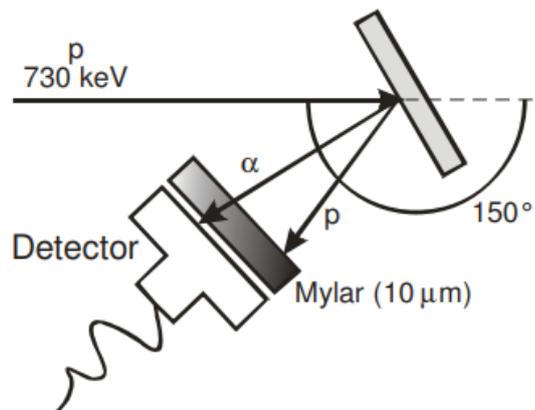


Figura 17: Esquema experimental das análises NRA.



(Corrêa, 2013)

2.5.1.2.2 Análise por Reações Nucleares Ressonantes (NRP)

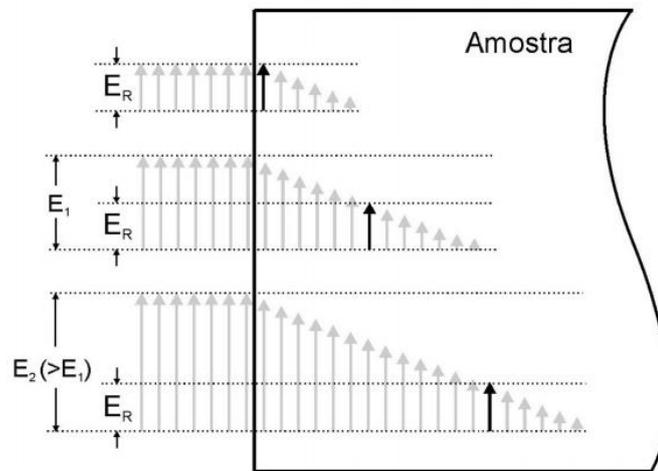
A técnica de NRP, também conhecida como perfilometria por reação nuclear, utiliza as reações ressonantes e estreitas das curvas de seção de choque das reações nucleares. Como são estreitas, a sua seção de choque cai rapidamente para energias um pouco a cima ou abaixo da energia de ressonância (E_R). Na curva da seção de choque diferencial, existe um pico em energia maior que as energias da sua vizinhança, fazendo com que a probabilidade da reação

ocorrer seja maior. Essa técnica permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, ou seja, o perfil de concentração dos elementos na amostra.

Quando o feixe incidente possui a mesma energia da ressonância, apenas a superfície da amostra é analisada, como ilustra a Figura 18. Os produtos das reações nucleares são contados e armazenados. Se a energia é aumentada $E_1 > E_R$, a análise é feita em uma camada mais profunda, pois o feixe vai perdendo energia até chegar em E_R , onde acontece a reação nuclear. Tendo o feixe maior energia ainda $E_2 > E_1$, obtêm-se produtos da reação nuclear ainda mais profundamente na amostra. Esses produtos da reação também são contados e armazenados. O aumento gradual da energia é feito até que não se detectem mais produtos de reações nucleares em quantidades significativas. Como resultado do NRP, temos uma curva de excitação que contém informação detalhada das contagens em função da energia do feixe incidente, ou seja, o perfil de concentração do elemento de interesse, nesse caso ^{18}O . Utilizando essa ressonância, é possível obter grande resolução em profundidade, porque a perda de energia por unidade de comprimento (dE/dx) é grande nessas energias e a largura em energia da ressonância é da ordem de 100 eV.

Para a determinação dos perfis de concentração do isótopo ^{18}O nos filmes dielétricos foi utilizada a ressonância estreita da curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em 151 keV, com os prótons sendo gerados por um acelerador do tipo *single-ended* de 500 kV. Para aumentar a resolução em profundidade na amostra, o ângulo formado entre a direção do feixe de íons e a normal da amostra foi de $\theta = 45^\circ$. Obtêm-se então uma espessura aparente maior que a real, sendo que o percurso do íon no interior da amostra foi aumentado em um fator de $1/\cos\theta$. Porém, ao aumentar-se a distância percorrida pelo feixe, é necessário atentar-se ao fato de que devido ao alargamento da distribuição de energia do feixe de prótons pela sua interação com a matéria, o *stragglings*, ocorre uma perda de resolução em profundidade conforme camadas mais profundas da amostra são analisadas. Portanto, há um compromisso entre os efeitos do aumento do *stragglings* e do aumento do percurso do feixe ao inclinar-se a amostra. A espessura do Mylar utilizado em frente ao detector foi de 6 μm .

Figura 18: Ilustração da técnica de NRP. As setas indicam a posição e a energia do feixe, com destaque para a seta preta que indica o ponto onde a reação ocorre.



(Radtke, 2003)

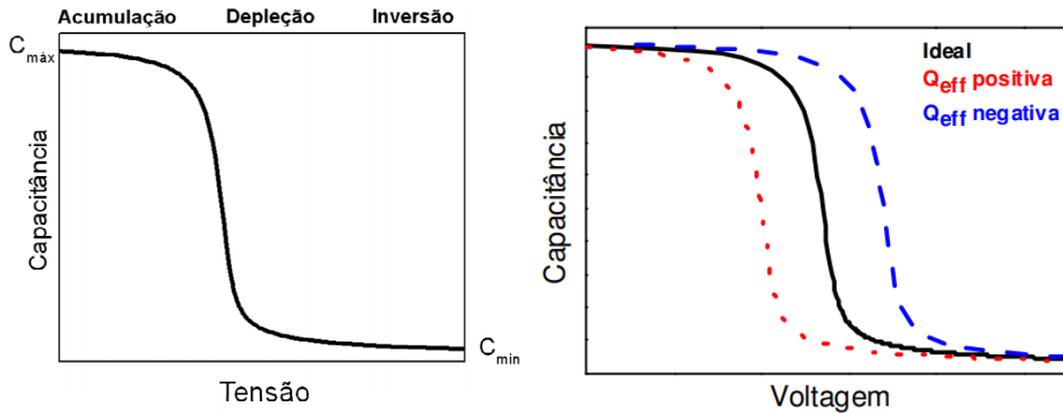
2.5.2 Caracterização elétrica por curvas de capacitância em função da tensão (CxV)(Corrêa, 2013)(Soares, 2008)

Através da caracterização elétrica de estruturas MOS a partir de curvas de capacitância em função da tensão (CxV) é possível obter-se informações como, por exemplo, a qualidade da interface entre o dielétrico e o substrato semiconductor. Nesse caso o capacitor MOS, que é a estrutura fundamental na formação de um dispositivo MOSFET, é utilizado para realização dessas medidas.

As medidas de curva CxV consistem na variação lenta de uma tensão enquanto a capacitância é registrada. Quando um capacitor ideal é polarizado, podem ocorrer três situações próximas à superfície do semiconductor: acumulação, depleção e inversão. A “acumulação” acontece quando uma tensão negativa é aplicada e os portadores de carga majoritários são atraídos pelo campo elétrico e se acumulam na região da interface dielétrico/semiconductor. Quando uma pequena tensão positiva é aplicada no terminal do capacitor, os portadores majoritários de carga são afastados da interface dielétrico/semiconductor, criando uma zona chamada de “depleção”. Sendo aplicada uma tensão positiva maior, o número de portadores minoritários supera o de majoritários na interface dielétrico/semiconductor, esse estágio é chamado de “inversão”. Portanto, a curva de capacitância resultante tem as características mostradas na Figura 19 (esquerda).

Porém, para um capacitor real, a presença de cargas fixas ou como defeitos na região da interface dielétrico/semicondutor tem como efeito deslocar a curva C-V com relação à curva ideal, Figura 19 (direita).

Figura 19: Curva CxV típica de uma estrutura MOS ideal (esquerda). Deslocamento da curva CxV ideal devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-p (direita).



(Corrêa, 2013)

As estruturas de metal-óxido-semicondutor (MOS) foram fabricadas em um sistema de vácuo por evaporação térmica de Al através de uma máscara mecânica, formando capacitores circulares com um diâmetro de 200 mm. Uma liga eutética InGa foi usado como contato traseiro. As amostras foram caracterizadas eletricamente usando um medidor de LCR de precisão HP4284A controlado por computador à temperatura ambiente.

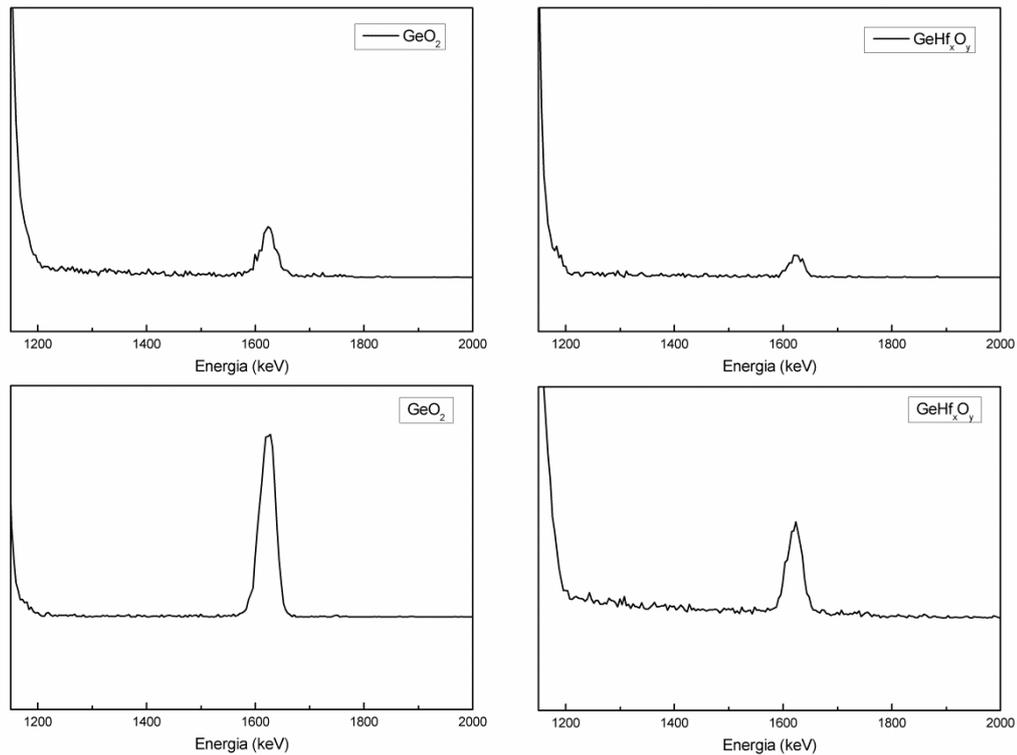
2.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.6.1 Incorporação de Hf aumenta a estabilidade térmica do GeO₂

No presente trabalho, filmes de 10 nm de GeHf_xO_y e GeO₂ foram depositados por *sputtering* (os parâmetros de deposição encontram-se na seção 2.4). Como já mencionado anteriormente, a instabilidade do óxido de germânio em temperaturas maiores que 400 °C é um obstáculo na utilização deste material para a fabricação de MOSFETs. Essa instabilidade está relacionada com a reação que ocorre entre o óxido de germânio e o substrato, resultando na dessorção de GeO na superfície. Para verificar o aumento da estabilidade térmica nos filmes devido à dopagem do Hf no óxido, a dessorção de GeO foi monitorada durante tratamentos térmicos em Ar e O₂, ambos em 1 atm, por 15 min e 30 min, respectivamente.

Durante os tratamentos, uma lâmina de Si foi colocada acima dos substratos de Ge, de modo que parte do GeO volatilizado fosse adsorvido na superfície do Si. As quantidades de Ge adsorvidos sobre este substrato de Si foram determinadas pela técnica RBS (Figura 20), conforme procedimento descrito na seção 2.5.1.1.

Figura 20: Espectros RBS mostrando o sinal do Ge adsorvido na superfície do Si após oxidação durante 15 min em Ar (superior) e 30min em 1 atm de $^{18}\text{O}_2$ (inferior) ambos a 550 °C.



A densidade areal de Ge obtida nos tratamentos para as amostras GeO_2 e GeHf_xO_y é mostrada na Tabela 3. Essas quantidades são uma estimativa da dessorção de GeO que ocorre na amostra. As porcentagens são calculadas levando em conta a quantidade inicial de Ge que era de $1.8 \times 10^{15} \text{ Ge}\cdot\text{cm}^{-2}$ no filme de GeO_2 .

Em tratamentos realizados em temperaturas abaixo de 550 °C não se pode obter as quantidades de Ge dessorvido, por apresentarem uma concentração de Ge abaixo da sensibilidade da técnica. Observando-se as quantidades de Ge da Tabela 3, fica claro o efeito da incorporação do Hf no óxido. No tratamento em Ar, a 550 °C, a quantidade de Ge adsorvida sobre o substrato de Si é reduzida de $7,13 \times 10^{14} \text{ Ge}\cdot\text{cm}^{-2}$ sem Hf (GeO_2) para $3 \times 10^{14} \text{ Ge}\cdot\text{cm}^{-2}$ nas estruturas dopadas. Essa etapa tem por objetivo eliminar possíveis defeitos oriundos da deposição por *sputtering*. Após esse pré-tratamento em Ar, o efeito continua a ser observado. Para os tratamentos realizados em $^{18}\text{O}_2$ a 550 °C a quantidade de Ge dessorvido

corresponde a 39% da quantidade inicial de Ge que era de $1.8 \times 10^{15} \text{ Ge} \cdot \text{cm}^{-2}$ no filme de GeO_2 , enquanto que no GeHf_xO_y a 9%. Esse aumento na estabilidade térmica dos filmes é benéfico também para as propriedades elétricas do filme, devido à supressão dos defeitos formados como mostrado por (Lu, et al., 2014).

Conforme a temperatura do tratamento aumenta, em $600 \text{ }^\circ\text{C}$, a dessorção de Ge aumenta de forma considerável em ambas as amostras, uma vez que há uma maior produção de vacâncias de oxigênio (V_{O}) na interface dielétrico/Ge. A quantidade de Ge detectado sobre o Si colocado a cima das amostras durante os tratamentos para os filmes de GeHf_xO_y é de 187% e de 420% para o GeO_2 puro. Portanto, os resultados mostram que a dessorção de GeO segue principalmente a reação $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeO}$, a qual envolve o consumo do substrato devido à sua oxidação. Além disso, a dessorção de GeO resulta no aumento da rugosidade do filme. Como a taxa de dessorção é maior quanto menor a espessura do óxido, a dessorção tende a ser maior em regiões relativamente finas. Essas áreas relativamente finas podem atuar como posições para a formação de vazios nos filmes durante a dessorção, e esses vazios podem ser profundos o suficiente até atingir o substrato, influenciando no aumento da taxa de dessorção (Wang, et al., 2010). Porém, mesmo com essas altas porcentagens, a estabilidade térmica dos filmes dopados com metal ainda é superior. Esses resultados de dessorção evidenciam a capacidade do Hf de suprimir a volatilização de GeO, tornando os filmes mais estáveis.

Tabela 3: Densidade areal de Ge adsorvido no Si, após tratamentos em Ar e $^{18}\text{O}_2$ nas condições listadas.

Amostra	Tratamento em Ar – 15 min	Tratamento em $^{18}\text{O}_2$ - 30 min	
		550 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$
Quantidade de Ge 10^{15}			
GeO_2/Ge	0.71	6.96 (39%)	75.6 (420%)
$\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$	0.3	1.6 (9%)	33.7 (187%)

2.6.2 Hf não suprime o transporte de O em estruturas GeO₂/Ge

Como já observado em trabalhos anteriores, a geração de V_O devido à reação interfacial entre GeO₂ e Ge leva a um gradiente da concentração das V_O que são as espécies de difusão, da interface para a superfície, tornando a superfície do óxido rica em Ge e pobre em O, levando à volatilização de GeO. Experimentos de traçagem isotópica comprovam que durante tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, há completa troca do oxigênio existente na amostra com a fase gasosa. Além disso, foi comprovado que essa incorporação de oxigênio no volume do GeO₂ ocorre através das vacâncias de oxigênio (V_O) ao mesmo tempo que ocorre perda de oxigênio devido à dessorção de GeO. As V_O atuam como sítios de incorporação de oxigênio, desse modo a difusão de vacâncias e o transporte de oxigênio estão intrinsecamente relacionados (da Silva, et al., 2012).

Para elucidar o papel desempenhado pelas V_O na incorporação de oxigênio, foi realizada uma investigação por meio de tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio da interação do oxigênio na fase gasosa com o filme de GeO₂. Além disso, outro objetivo desse experimento foi verificar se o Hf, além de diminuir a volatilização do GeO, também influencia no transporte de oxigênio dentro do filme, visto que os dois mecanismos estão relacionados.

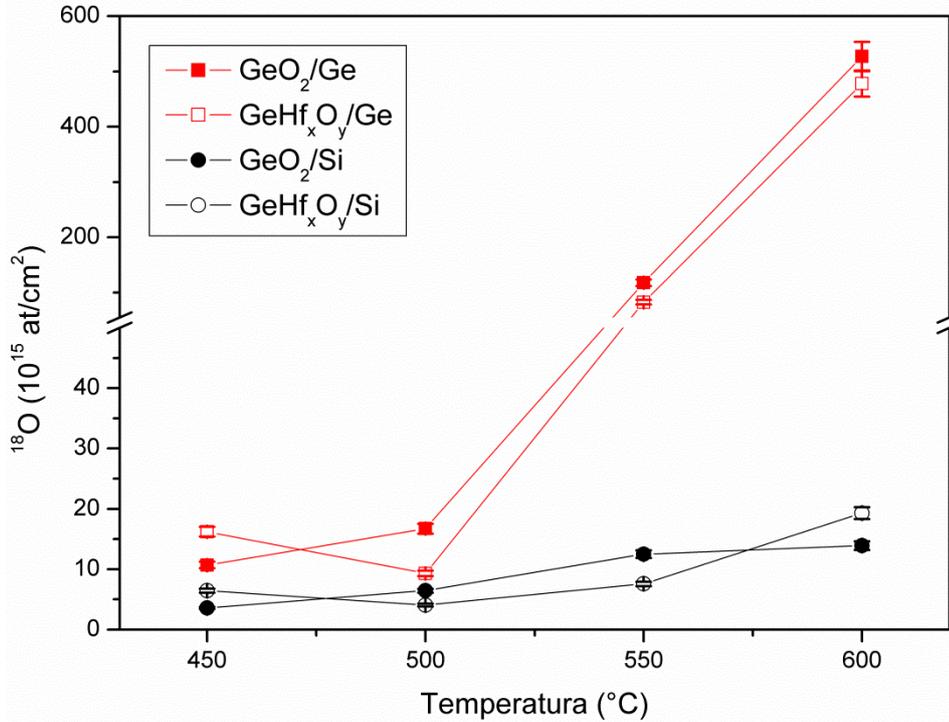
Foram então depositados por *sputtering* filmes de 10 nm de GeHf_xO_y e de GeO₂ em substratos de Ge e Si. Os filmes foram depositados também sobre Si onde já foi verificado que não há a reação interfacial entre GeO₂ e o substrato, então V_O não são geradas na interface. Assim pretende-se comparar a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes depositados sobre Ge e sobre Si devido somente ao tratamento térmico, e, além disso, comprovar a influência da reação interfacial e das V_O no processo de incorporação de oxigênio.

Todas as amostras foram submetidas ao pré-tratamento em Ar, como já mencionado anteriormente. Logo em seguida estes filmes foram oxidados em ¹⁸O₂ em temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C por 30 min em 1 atm. Para entender como se dá o transporte de O, foi utilizado o gás enriquecido no isótopo ¹⁸O. A utilização desse gás permite distinguir átomos de oxigênio incorporados devido ao tratamento térmico daqueles já presentes nas amostras ou incorporados pela exposição da amostra ao ar.

Na Figura 21, são apresentadas as densidades areais de ¹⁸O presentes nos filmes oxidados em cada temperatura. Essas quantidades foram obtidas por NRA utilizando a energia

na região de platô na curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. As densidades foram determinadas utilizando os espectros de NRA, conforme descrito na seção 3.1.2.1.

Figura 21: Densidade areal de ^{18}O em função da temperatura do tratamento térmico.



Nas amostras depositadas sobre Si, pode-se observar que não há aumento na quantidade de ^{18}O em ambos os filmes conforme a temperatura do tratamento aumenta. Nesse caso, pode-se verificar que não ocorre a reação entre o óxido e o substrato, então não há geração de vacâncias. Já nos filmes depositados sobre Ge, as quantidades de oxigênio aumentam com a temperatura. O que mais uma vez comprova que a reação interfacial entre GeO_2/Ge tem papel fundamental na produção das V_{O} que difundem para a superfície do óxido.

Para temperaturas de 450 °C e 500 °C, as quantidades de oxigênio incorporadas são semelhantes às dos filmes depositados sobre Si, para ambas as amostras. Pode-se inferir que essa quantidade de oxigênio verificada é devido à troca isotópica, ou seja, pode ser originada da perda do oxigênio já existente na amostra, e substituição pelo oxigênio na fase gasosa durante a oxidação térmica. Já em maiores temperaturas um aumento pronunciado na incorporação de oxigênio é observado. As espessuras dos filmes foram estimadas assumindo a estequiometria GeO_2 e densidade 3,6 g/cm³. Assim é possível mostrar que em 10 nm de GeO_2 , espessura inicial das amostras, com essa densidade, há 3.6×10^{16} átomos de oxigênio por cm². Assim, constata-se que a 550 °C o filme de GeO_2/Ge incorpora uma quantidade de oxigênio

três vezes maior que na amostra sem nenhum tratamento. Em 600 °C a mesma tendência é observada em ambas as amostras. Comparando os filmes com Hf e somente GeO₂, verifica-se uma pequena redução na quantidade de oxigênio incorporado.

Então, a partir de 500 °C quando a reação entre o óxido e substrato começa a ocorrer verifica-se que a geração de V_O também aumenta. Quanto maior a temperatura maior a troca de oxigênio na camada de óxido. Além disso, essa grande quantidade de O incorporado é resultado da formação de um novo GeO₂ próximo a interface GeO₂/Ge, resultando em uma camada de óxido mais espessa, devido a reação com o substrato.

Comparando-se esses dados com os dados de desorção, discutidos anteriormente, a quantidade de germânio adsorvido no Si colocado acima dos filmes é reduzida pela metade nos filmes que contém Hf, enquanto que a quantidade de ¹⁸O incorporado no filme é reduzida apenas em torno de 10% em relação às amostras sem Hf. Esses resultados dão evidências que o Hf é eficiente em suprimir a volatilização de GeO, mas do ponto de vista da incorporação de oxigênio, tem menor efeito. Ou seja, o Hf não impede que os átomos de oxigênio se movimentem dentro do filme, em direção ao substrato.

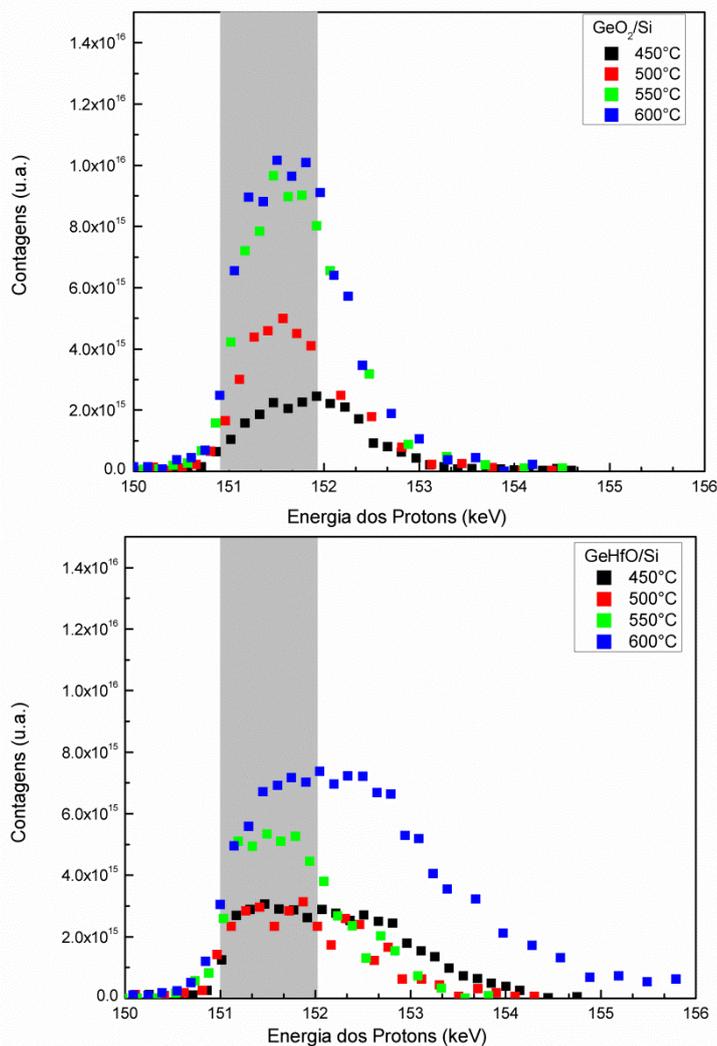
Outro fator levado em conta foi a estabilidade do Hf após os tratamentos. Assim, medidas de RBS foram realizadas para observar se a quantidade de Hf permanece a mesma após os tratamentos térmicos. E foi possível observar que a quantidade de Hf permanece a mesma, em torno de $6,5 \times 10^{14} \text{Hf} \cdot \text{cm}^{-2}$ em todos os tratamentos.

2.6.3 Oxigênio se distribui ao longo de todo o filme após oxidação das estruturas GeHf_xO_y/Ge

A técnica de NRP foi utilizada para investigar a distribuição em profundidade do ¹⁸O incorporado nos filmes durante a oxidação. Assim é possível entender melhor os mecanismos que ocorrem durante a oxidação dos filmes, como, por exemplo, se houve oxidação do substrato. A seguir são mostradas as curvas de excitação da reação ¹⁸O(p,α)¹⁵N correspondentes as amostras oxidadas em 450, 500, 550 e 600 °C. Nessas curvas, a escala em energia está relacionada com a profundidade na amostra, e as contagens detectadas estão relacionadas com a concentração de ¹⁸O naquela profundidade. A área das curvas de excitação foi normalizada pela quantidade de ¹⁸O de cada amostra obtida por NRA. A caixa cinza nas Figuras 22 e 23 corresponde a uma amostra de 10 nm de Ge¹⁸O₂ sobre Si. Essa amostra foi

depositada por *sputtering* assim como as outras amostras, porém utilizando o ^{18}O como gás reativo com o objetivo de ser uma amostra de referência.

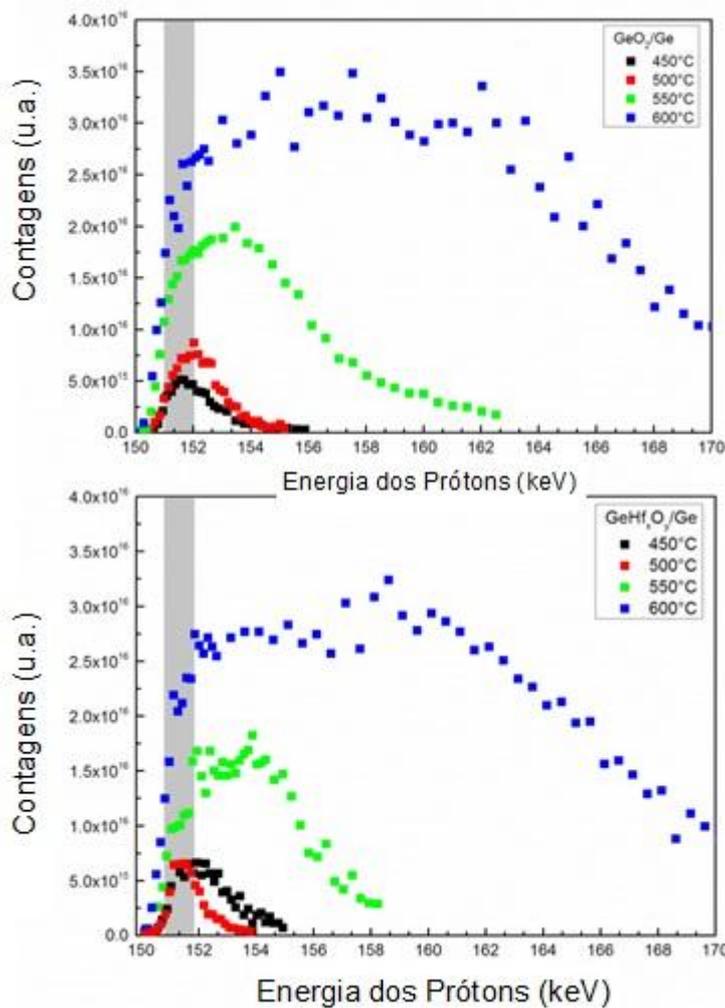
Figura 22: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras de GeO_2 e GeHf_xO_y depositadas sobre Si e oxidadas em 450, 500, 550, 600 °C durante 30 min em 1 atm. A caixa cinza corresponde a uma amostra referência de Ge^{18}O_2 depositado sobre Si. a.u. significa unidades arbitrárias.



Para os filmes depositados sobre o Si, Figura 22, observa-se que a incorporação de ^{18}O ocorre nos primeiros nanômetros da superfície do dielétrico, ou seja, somente em uma faixa de energia correspondente àquela das camadas depositadas. Além disso, não há diferença significativa entre os filmes com Hf e GeO_2 puro. Para temperaturas de tratamento maiores, esse efeito é mais acentuado, acarretando em maiores concentrações de ^{18}O , resultados que estão de acordo com os dados obtidos por NRA. Nesse caso, não há reação interfacial entre o

substrato e o filme óxido, desse modo, não são geradas vacâncias e assim limitando a incorporação de ^{18}O . A quantidade medida então se deve provavelmente à troca isotópica de oxigênio entre a fase gasosa e o óxido. (Kita, et al., 2008)

Figura 23: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras de GeO_2 e GeHf_xO_y depositadas sobre Ge e oxidadas em 450, 500, 550, 600 °C durante 30min em 1 atm. A caixa cinza corresponde a uma amostra referência de Ge^{18}O_2 depositado sobre Ge. a.u. significa unidades arbitrárias.



Nos filmes depositados sobre Ge, Figura 23, a temperaturas de 450 e 500 °C a mesma tendência é observada. Nesta faixa de temperatura, não há uma produção substancial de vacâncias na interface substrato/dielétrico. Porém, verifica-se que temperaturas de oxidação mais altas (550 °C e 600 °C) resultam em filmes de óxido mais espessos. Nessas temperaturas, um maior número de vacâncias é produzido na interface, gerando novos sítios de incorporação de oxigênio, facilitando o transporte dos mesmos no interior do filme. Estes resultados são condizentes com a aceleração da formação de GeO_2 . Com o aumento do fluxo

de vacâncias da interface para a superfície, a taxa com que as vacâncias são produzidas na interface aumenta e maior é o consumo do substrato de Ge. Pode-se observar nas curvas de excitação, que nessas temperaturas, o oxigênio se distribui em profundidades muito maiores, evidenciando uma oxidação adicional, sendo o substrato também oxidado. Não é possível verificar diferenças nas curvas de excitação dos filmes com e sem Hf, evidenciando que o Hf não exerce influência observável no transporte de vacâncias de oxigênio.

2.6.4 Incorporação de Hf na superfície de GeO₂ aumenta a estabilidade térmica do filme

Através dos dados de dessorção, discutidos anteriormente, foi possível observar que o Hf impede a volatilização de GeO, aumentando a estabilidade térmica do filme. Porém a dopagem com Hf não impede o transporte das V_O dentro do filme. Embora o transporte de oxigênio esteja intrinsecamente relacionado com a produção e difusão de V_O e o Hf não influencie nesse processo, a incorporação de oxigênio na camada de GeO₂ deve acontecer independentemente de onde o Hf estiver incorporado no GeO₂ (superfície ou interface).

Para testar essa hipótese, foram depositados 5 nm de ambos GeHf_xO_y e GeO₂ sobre germânio, alterando a sequência de deposição e formando as estruturas GeHf_xO_y/GeO₂/Ge e GeO₂/GeHf_xO_y/Ge. Os parâmetros utilizados para essas deposições foram os mesmos descritos na seção 2.4. Do mesmo modo que os outros filmes, essas amostras foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos já mencionados anteriormente ambos em 1 atm: 1) tratamento em Ar a 550 °C por 15 min; e 2) tratamento em ¹⁸O₂ a 500 °C e 550 °C durante 30min.

Pode-se observar a profundidade da incorporação de ¹⁸O nas amostras na Figura 24, através das curvas de excitação obtidas por NRP. Utilizando a largura em energia da curva de excitação para a construção da escala em profundidade, é possível estimar a largura física da camada de óxido. Para tanto, são necessários utilizar alguns parâmetros:

- i) densidade do óxido (3,6 g/cm³);
- ii) poder de freamento do GeO₂ calculado para um feixe de prótons na energia de ressonância, 151 keV, que é 335,68 eV/[μg/cm²]
- iii) correção pelo ângulo de incidência do feixe de prótons, sendo utilizado nesse experimento o ângulo de 45°.

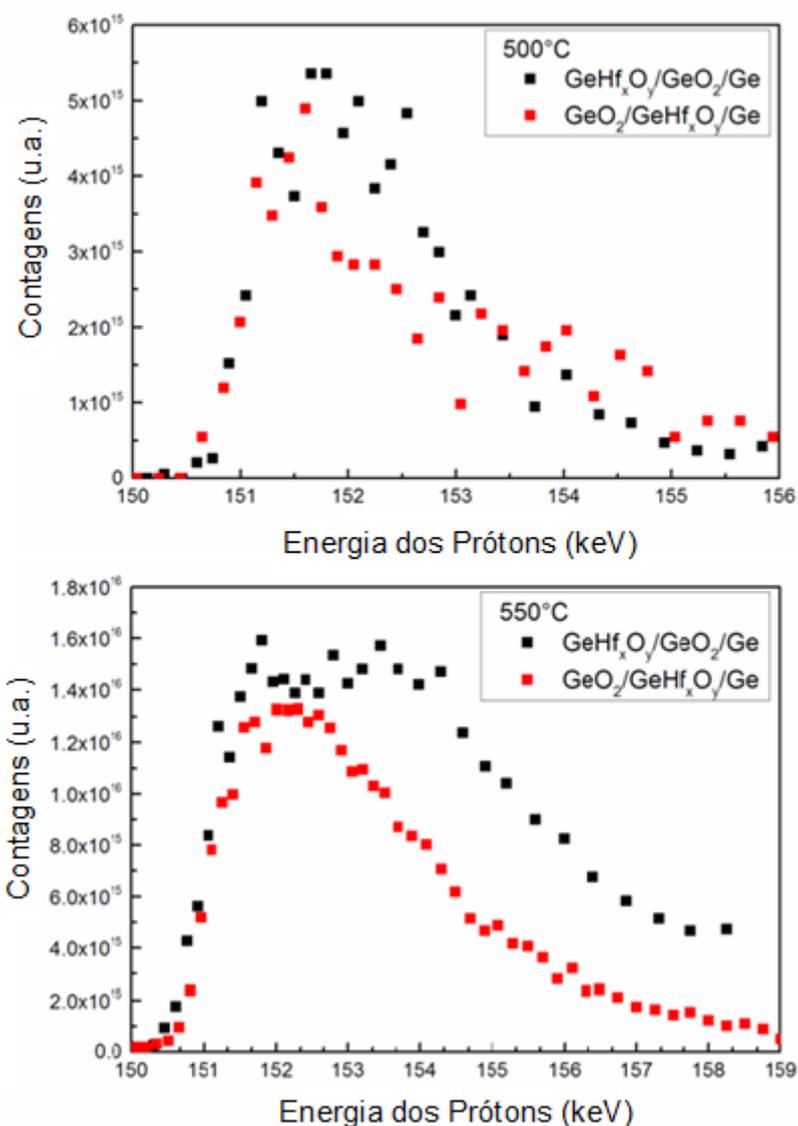
Para ambas as amostras oxidadas em 500 °C a incorporação de oxigênio é praticamente a mesma, como pode ser visto na Figura 24. Provavelmente esta quantidade é mais uma vez devido à troca isotópica de oxigênio ocorrida no filme dielétrico, visto que nesta temperatura ainda não é ativada a reação interfacial entre óxido e substrato. O que está de acordo com os filmes oxidados e medidos anteriormente a 500 °C, onde não há uma geração proeminente de vacâncias.

Porém a 550 °C, a geração de vacâncias aumenta, e também há um aumento significativo na incorporação de oxigênio. Analisando a largura da curva de excitação, a qual nos dá informação sobre profundidade da incorporação de ^{18}O no filme, da amostra $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ é maior do que a da amostra $\text{GeO}_2/\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$, o que demonstra uma incorporação de ^{18}O em uma região mais profunda na primeira amostra. A curva de excitação da amostra $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ é semelhante à da amostra $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ oxidada a 550 °C mostrada na Figura 25, indicando que a incorporação de ^{18}O se estende quase até a mesma profundidade em ambas as amostras. Além disso, as quantidades de ^{18}O incorporado obtidos por NRA são bem próximas em ambos os filmes: $7.98 \times 10^{16} \text{ O} \cdot \text{cm}^{-2}$ para $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ e $8.26 \times 10^{16} \text{ O} \cdot \text{cm}^{-2}$ para $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$.

Calculando-se a espessura física da camada após os tratamentos térmicos, utilizando os parâmetros mencionados anteriormente foi encontrado o valor de 29 nm para a amostra $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$, valor muito maior que a espessura nominal de 10 nm dos filmes depositados. Através desse resultado fica claro que o substrato de Ge é consumido durante o tratamento. Já a amostra $\text{GeO}_2/\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ tem a largura de energia da curva de excitação menor. O valor encontrado da largura física dessa camada foi de 19.6 nm, também mais largo que a espessura inicial da amostra.

Do ponto de vista da estabilidade térmica dos filmes, a mesma foi aumentada nas duas amostras. Do mesmo modo que nos experimentos anteriores, durante o tratamento térmico foi colocado uma lâmina de Si acima dos filmes, e as quantidades de Ge adsorvidas nesta lâmina foram medidas por RBS.

Figura 24: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ e $\text{GeO}_2/\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ depositadas sobre Ge e oxidadas em 500 e 550 °C durante 30 min em 1 atm.



Na amostra $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$, o Hf encontra-se na superfície, impedindo a volatilização de GeO . Porém ao mesmo tempo o ^{18}O vai sendo incorporado nas vacâncias geradas. O substrato então é consumido durante o tratamento, resultando no aumento da espessura do filme inicial. Esse efeito também pode ser observado nas curvas de excitação. Já na amostra $\text{GeO}_2/\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$, onde inicialmente não há Hf na superfície, a estrutura tende a desorver do mesmo modo que filmes de GeO_2 puro. Com o passar do tempo de tratamento a camada de GeO_2 é volatilizada. A volatilização ocorre até o momento em que restará apenas a camada de GeHf_xO_y , assim o Hf ficará novamente na superfície. Nesse momento a desorção tende a diminuir, porém as vacâncias continuam sendo produzidas. Sítios de incorporação de

^{18}O ainda estão disponíveis, portanto o ^{18}O continua sendo incorporado no filme. Como resultado, há oxidação do substrato, como consequência uma maior espessura final do filme do que a inicial.

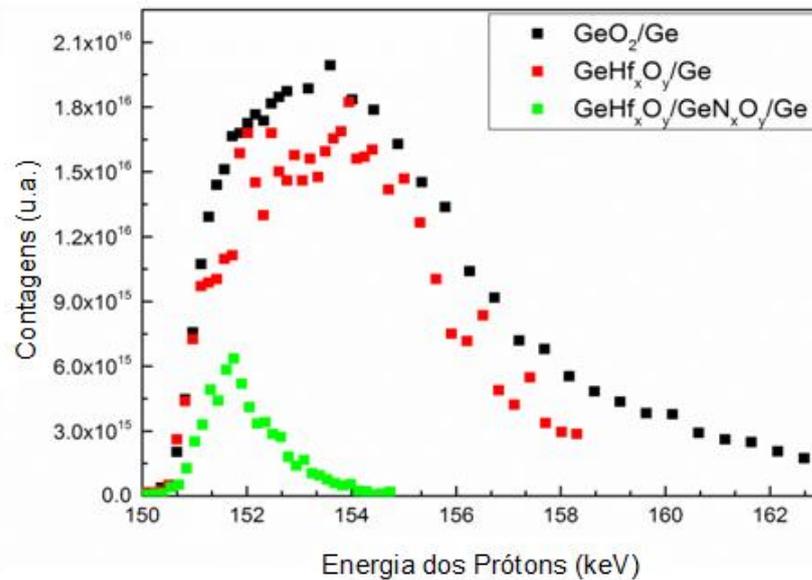
2.6.5 Hf na superfície aumenta a estabilidade térmica do filme e N impede o transporte de O no filme

Pelos resultados discutidos anteriormente, observou-se que a presença do Hf na superfície do filme é eficiente na diminuição da volatilização de GeO , porém não impede o transporte de O dentro do filme. Observa-se que em tratamentos em $^{18}\text{O}_2$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ um aumento acentuado na concentração de ^{18}O incorporado no filme, e intenso transporte de O para a interface. Como resultado ocorre a oxidação do substrato de Ge, resultando em um filme de óxido mais espesso. Esses efeitos são indesejados para aplicação desse material na fabricação de estruturas MOS.

Com o intuito então de impedir o consumo do substrato, o crescimento de GeO_2 na interface $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$, nitrogênio foi incorporado próximo a interface dielétrico/substrato. A utilização de nitrogênio como camada passivadora de GeO_2 foi estudada anteriormente. Utilizando então ambas estratégias, uma camada de oxinitreto de germânio de aproximadamente 5 nm foi obtida através da nitreção do substrato em óxido nítrico (NO), e logo acima uma camada de 5 nm de GeHf_xO_y foi depositada por *sputtering*. Essa estrutura resultante $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeN}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ foi, assim como nas etapas anteriores, submetida a um pré-tratamento térmico em Ar durante 15 min à $550\text{ }^\circ\text{C}$ e logo em seguida oxidada em $^{18}\text{O}_2$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 25 mostra a curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)\ ^{15}\text{N}$ da amostra $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeN}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ junto com as curvas de excitação das amostras GeHf_xO_y e GeO_2 as quais seguiram o mesmo procedimento de oxidação. Comparando as curvas dos filmes de GeHf_xO_y e GeO_2 verifica-se um pequeno efeito do Hf na incorporação de ^{18}O . É possível observar uma diminuição nas contagens e também na largura em energia na curva do filme GeHf_xO_y . Quando uma camada interfacial de GeN_xO_y é inserida na estrutura, verifica-se uma incorporação de ^{18}O apenas próximo da superfície do óxido, evidenciando que esta camada impede o transporte de O para o substrato de Ge.

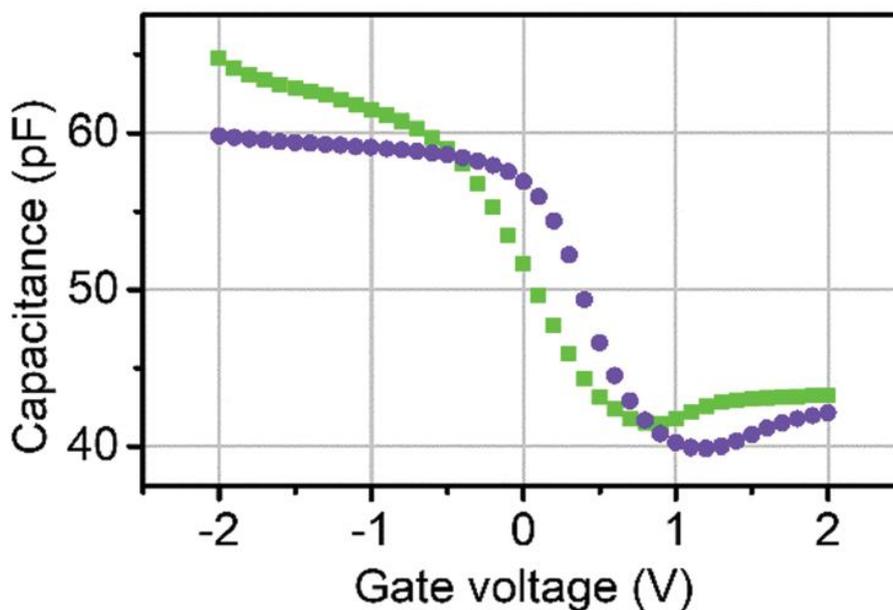
Figura 25: Curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras de GeO_2 , GeHf_xO_y e $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeN}_x\text{O}_y$ depositadas sobre Ge e oxidadas em 550°C durante 30 min em 1 atm.



Novamente, enquanto os tratamentos térmicos em $^{18}\text{O}_2$ são realizados, a dessorção é monitorada através da lâmina de Si colocada acima da amostra no forno. E pode-se constatar que a dessorção diminuiu significativamente, comparando-se as quantidades de Ge adsorvidas no Si, obtidas por RBS. Observa-se para GeO_2 puro uma quantidade de $6.96 \times 10^{15} \text{ Ge.cm}^{-2}$ e da estrutura $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeN}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ $5.7 \times 10^{14} \text{ Ge.cm}^{-2}$. Nessa amostra observa-se um efeito da combinação das duas estratégias, pois o Hf é eficiente quando está na superfície em tornar o filme mais estável termicamente, e quando o N é inserido sobre o substrato de Ge impede que haja fluxo das V_O dentro do filme diminuindo os sítios de incorporação de O e impedindo a oxidação do substrato.

Após as amostras serem submetidas aos tratamentos em Ar e O_2 ambos em 550°C foram realizadas medidas elétricas. Porém, as amostras foram intencionalmente deixadas por um dia em condições ambiente após a deposição dos contatos. Essa etapa teve como objetivo investigar o efeito da dopagem com Hf na estabilidade do óxido. No caso das amostras de GeO_2/Ge , 95% dos capacitores testados estavam em curto-circuito, confirmando a baixa estabilidade do GeO_2 em condições ambiente. Diferentemente, todos os capacitores medidos para as amostras $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$ e $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_x\text{N}_y/\text{Ge}$ foi possível obter curvas de capacitância-tensão bem comportadas (Figura 26). Essas curvas evidenciam a melhoria de estabilidade dessas amostras obtida pela incorporação de Hf.

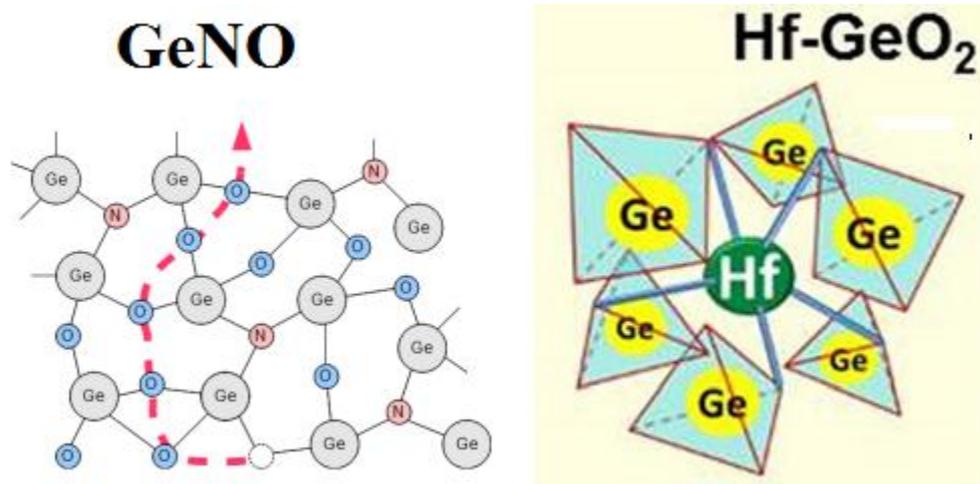
Figura 26: Curvas C-V de 1 MHz das estruturas Al/GeHf_xO_y/Ge (curva em verde) e Al/GeHf_xO_y/GeO_xN_y/Ge (curva em lilás).



Incorporando-se N ou Hf no óxido de germânio, as propriedades das camadas dielétricas são melhoradas, porém os resultados demonstram que os mecanismos de melhora são diferentes para as duas estratégias, como pode ser observado na Figura 27. Em um trabalho anterior, em que o oxinitreto de germânio foi sintetizado utilizando NO, do mesmo modo como no presente trabalho, foi verificado que a introdução de N faz com que a dessorção de GeO seja suprimida (Copetti, et al., 2016). A menor mobilidade de N com relação ao O, resulta na diminuição da difusividade das vacâncias de oxigênio no filme, levando a um aumento na estabilidade térmica dos filmes em comparação aos filmes de GeO₂ puro. Já o Hf além de melhorar a estabilidade térmica do GeO₂, reduziu a solubilidade do óxido em água (Lu, et al., 2014). Os autores explicam essa melhora devido à dopagem com o metal. O Hf dopante existe na forma de cátion na rede de GeO₂, ligado aos átomos de oxigênio mais próximos. O número de ligações formadas é dada pela razão entre os raios dos cátions (Hf⁺) e os ânions O⁻² mais próximos. Assim, a introdução do Hf na rede do GeO₂ deve torná-la mais forte. Porém do ponto de vista do transporte de oxigênio, no presente trabalho constatou-se que o Hf não previne o mesmo no óxido. Como o transporte de oxigênio é ligado a produção e difusão de vacâncias e o Hf não influencia nesse processo, observou-se que a incorporação de oxigênio ocorre ao longo da camada de GeO₂ independente da região onde o Hf é incorporado, sendo na superfície ou na região interfacial dielétrico/Ge. Assim,

utilizando-se ambas estratégias, há uma sensível redução na instabilidade térmica e na solubilidade do filme dielétrico.

Figura 27: Esquemático das ligações feitas pelo N e pelo Hf dentro da rede do GeO₂.



Adaptado de (Copetti, 2015) e (Lu, et al., 2014).

3 MATERIAIS 2D

3.1 Introdução

Além do germânio, outros materiais têm sido amplamente estudados para substituir o silício em transistores de efeito de campo. Um exemplo disso são os materiais bidimensionais (2D). O grafeno foi um dos primeiros materiais 2D que ganharam destaque na comunidade científica. O grafeno é um material onde átomos de carbono formam uma rede bidimensional. Tal material apresenta propriedades químicas, físicas e eletrônicas singulares, como transporte balístico e altas mobilidades. Porém, um limitante na utilização do grafeno para transistores de efeito de campo, é a sua estrutura eletrônica, que apresenta *band-gap* zero, impossibilitando sua aplicação na lógica CMOS (metal-óxido semicondutor complementar) (Kaur, et al., 2018). No entanto, com o rápido progresso na síntese do grafeno e na metodologia de preparação de camadas ultrafinas deste material, outros materiais 2D com propriedades semelhantes começaram a ser investigados. Nessa classe, encontram-se as monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês, *transition metal dichalcogenides*), as quais vêm sendo de grande interesse devido ao seu comportamento semicondutor além de serem formados por elementos naturalmente abundantes (Chhowalla, et al., 2013).

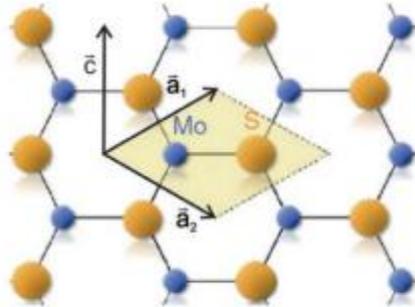
A fórmula geral desses compostos é MX_2 , onde M é um metal dos grupos 4 a 10 e X, um calcogênio. O comportamento desses materiais na forma de sólidos varia de isolante (HfS_2) a metálico (NbS_2 e VS_2), passando pelo semicondutor (MoS_2 e WS_2). A partir da esfoliação desses materiais, com a qual se obtém monocamadas ou algumas camadas empilhadas, obtêm-se novas propriedades oriundas do efeito de confinamento quântico. Tais propriedades vêm sendo investigadas nas mais diferentes áreas como em eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia, na eletrocatalise para a produção de hidrogênio e como materiais de alto desempenho para dispositivos optoeletrônicos flexíveis (Das, et al., 2014).

As estruturas lamelares dos TMDs são formadas por camadas com espessuras na faixa de 6-7 Å. Estas são compostas por uma monocamada onde os átomos metálicos estão organizados em uma estrutura hexagonal a qual fica entre duas camadas adjacentes dos átomos de calcogênios. As ligações entre o metal e o calcogênio são predominantemente covalentes enquanto que entre as monocamadas de TMDs prevalecem forças do tipo van der

Waals, o que permite a fácil clivagem ao longo da superfície do material. Além disso, é possível combinar outros materiais 2D com os TMDs.

No caso do MoS₂, cada monocamada é formada por um plano hexagonal de molibdênio situado entre dois planos hexagonais de enxofre. Como mencionado anteriormente, as ligações entre os planos de enxofre e molibdênio são covalente em um arranjo trigonal prismático. A Figura 28 mostra a célula unitária do MoS₂, onde pode ser observados os vetores unitários da rede ($a_1 = a_2 = 3.22 \text{ \AA}$ e $c = 12.41 \text{ \AA}$) (Alencar, 2016).

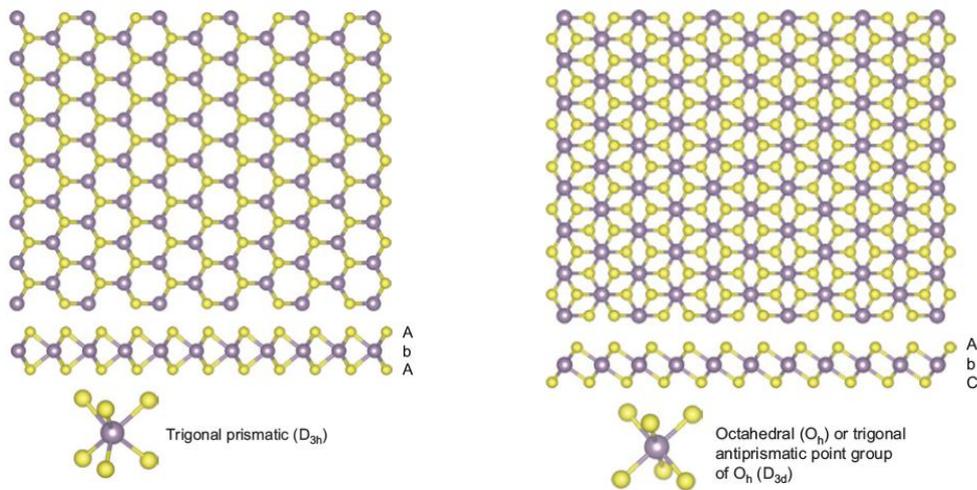
Figura 28: Visão da rede hexagonal ao longo do eixo c. Os vetores unitários e a célula unitária também são mostrados.



Adaptado de (Alencar, 2016).

Os átomos metálicos fornecem 4 elétrons para a ocupação dos estados de ligação formados no TMD, de tal forma que o estado de oxidação do metal e do calcogênio são, respectivamente, +4 e -2. O par de elétrons do calcogênio compõe a superfície das camadas que não apresentam ligações pendentes. Essa última característica torna tais camadas estáveis em relação à exposição ao ambiente. Os átomos metálicos podem ser tanto coordenados na forma trigonal prismática, quanto octaédrica, como mostrado na Figura 29. Dependendo da combinação metal/calcogênio, um dos tipos de coordenação é termodinamicamente favorecido. Dessa maneira, as monocamadas de TMDs apresentam dois tipos de forma polimórfica: a trigonal prismática (1H) e a octaédrica (1T). O primeiro pertence ao grupo pontual D_{3h} , enquanto a segunda, ao grupo O_h (Yang, et al., 2017).

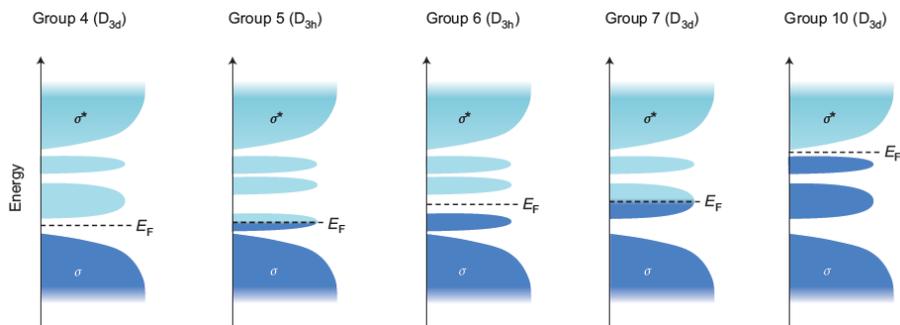
Figura 29: Vista superior, frontal e coordenação do átomo metálico de TMDs.



Adaptado de (Chhowalla, et al., 2013).

A estrutura eletrônica das TMDs depende fortemente da coordenação do metal de transição e do número de elétrons d . Em ambas as fases (1H e 1T), as bandas d antiligantes dos TMDs estão localizadas na banda proibida formada entre a banda ligante (σ) e antiligante (σ^*) das ligações metal-calcogênio, como ilustrado na Figura 30. Metais de transição na coordenação octaédrica formam dois orbitais degenerados, os quais acomodam os elétrons d das TMDs. Já para o caso trigonal prismático, os orbitais dividem-se em três. A diversidade de propriedades eletrônicas dos TMDs tem origem na população progressiva das bandas d antiligantes para metais do grupo 4 ao 10. A influência do calcogênio na estrutura eletrônica da TMD é muito menos pronunciada em comparação ao metal. Mesmo assim, aumentando-se o número atômico do calcogênio, diminui-se a largura da banda proibida do TMD resultante.

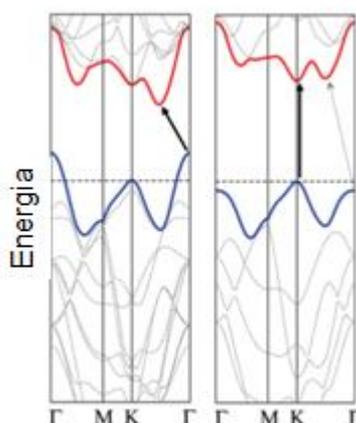
Figura 30: Diagrama de bandas de energia de TMDs evidenciando a progressiva população dos níveis d conforme a mudança do metal utilizado.



Adaptado de (Chhowalla, et al., 2013).

Assim como no caso do grafeno, a obtenção de monocamadas de TMDs é extremamente importante na definição das propriedades do material. Exemplo de tal comportamento é o caso do dissulfeto de molibdênio (MoS_2). A Figura 31 apresenta a estrutura de bandas desse material. É possível observar que na forma *bulk*, o MoS_2 tem um comportamento de semicondutor, com banda proibida indireta de aproximadamente 1 eV. Enquanto que uma monocamada do mesmo material tem comportamento semicondutor com banda direta com um aumento em torno de 50% de sua banda proibida. Tal mudança resulta em uma resposta fotoluminescente muito mais pronunciada no caso da monocamada. Dessa forma, torna-se fundamental a obtenção de monocamadas de TMDs (Chhowalla, et al., 2013).

Figura 31: Dispersão de energia (energia versus vetor de onda k) em um bulk (esquerda) e uma monocamada (direita). As linhas vermelha e azul representam a banda de condução e a banda de valência respectivamente. A seta sólida indica a menor transição de energia, que é direta no caso da monocamada.



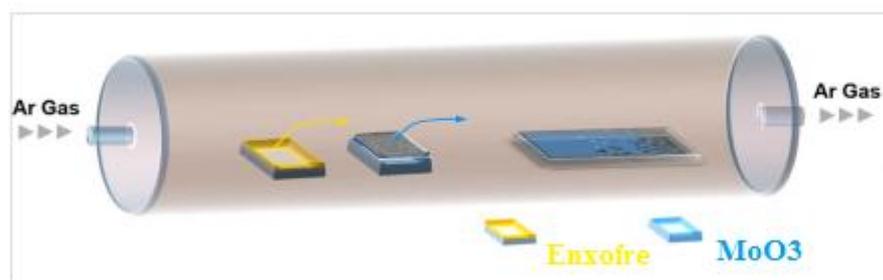
Adaptado de (Chhowalla, et al., 2013)

Diversas técnicas já foram utilizadas visando à esfoliação de monocamadas 2D de TMDs. Dentre elas, a esfoliação mecânica utilizando fita adesiva (assim como utilizado no caso do grafeno) resulta em monocamadas de excelente qualidade, as quais são utilizadas em pesquisa básica (Li, et al., 2014). Em aplicações onde maiores quantidades de material são necessárias como em armazenamento de energia, catálise e sensores, utiliza-se a esfoliação líquida, na qual os TMDs são submetidos à ultrassom em algum tipo de solvente específico (Nicolosi, et al., 2013). Em aplicações onde são necessárias monocamadas de TMDs de grandes áreas, a técnica de deposição química por vapores (*Chemical Vapor Deposition* -

CVD) é a mais promissora, uma vez que as técnicas anteriormente citadas resultam em ilhas de material aleatoriamente distribuídas ou filmes com grande variação de espessura.

No caso do MoS₂, ocorre a sublimação do óxido de molibdênio (MoO₃) cujo vapor é arrastado por um fluxo de gás (argônio ou nitrogênio) até a superfície de um substrato, como é ilustrado na Figura 32. Esse processo é realizado em um ambiente de alta temperatura rico em enxofre (S), o qual também é sublimado durante o processo. A cinética do crescimento do MoS₂ tem sido amplamente estudada e acredita-se que o que ocorre é a redução de MoO₃ devido à evolução do O₂ em altas temperaturas e, logo em seguida, a sulfurização pela introdução adicional de precursores de enxofre, havendo assim a formação de ligações de Mo-S (Shi, et al., 2015). Dessa forma, além das razões entre as quantidades de enxofre e óxido de molibdênio, a temperatura do substrato e sua localização espacial também influenciam na formação de uma monocamada de MoS₂.

Figura 32: Ilustração esquemática da configuração experimental para o crescimento CVD.

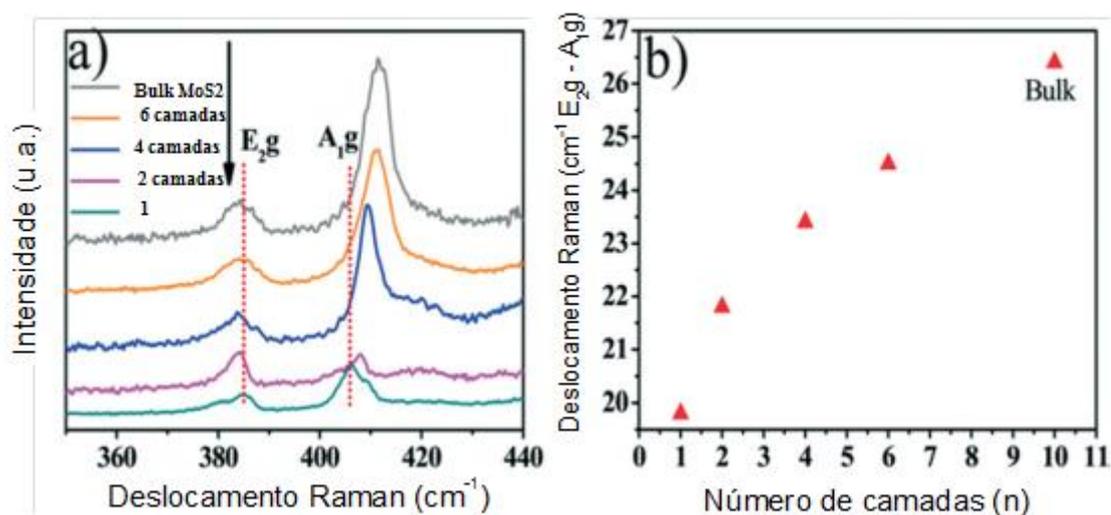


Adaptado de (Shi, et al., 2015)

A técnica mais utilizada para verificar a quantidade de camadas obtidas de MoS₂ é a Espectroscopia Raman. Os modos Raman-ativos mais importantes a serem levados em conta nos filmes de MoS₂ são E_{2g}^1 e A_{1g} . O modo E_{2g}^1 , em torno de 385 cm⁻¹, resulta da vibração inversa de dois átomos de S em relação ao átomo de Mo, enquanto o modo A_{1g} , em torno de 405 cm⁻¹, é associado à vibração fora do plano de átomos de S apenas em direções opostas (Ling, et al., 2014). Esses dois modos vibracionais são sensíveis à variação do número de camadas. Conforme o número de camadas aumenta, o modo E_{2g}^1 sofre uma redução na frequência. Isso pode ocorrer devido a redução das interações coulombianas, reduzindo assim a força restauradora entre os átomos. Já o modo A_{1g} , a frequência é aumentada. Isso pode ocorrer devido a interação dos átomos de enxofre de camadas adjacentes (Alencar, 2016). A

diferença de posição entre estes picos aumenta conforme o número de camadas depositadas aumenta, Figura 33 (a). Quando esta distância é aproximadamente 20 cm^{-1} têm-se uma monocamada de MoS_2 , na Figura 33 (b), pode-se verificar a relação da diferença entre esses dois picos e o número de camadas. (Patil, et al., 2014)

Figura 33: Espectro Raman de filmes de MoS_2 e MoS_2 bulk (a). Diferença de energia entre os picos A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS_2 transferido em função do número de camadas (b).



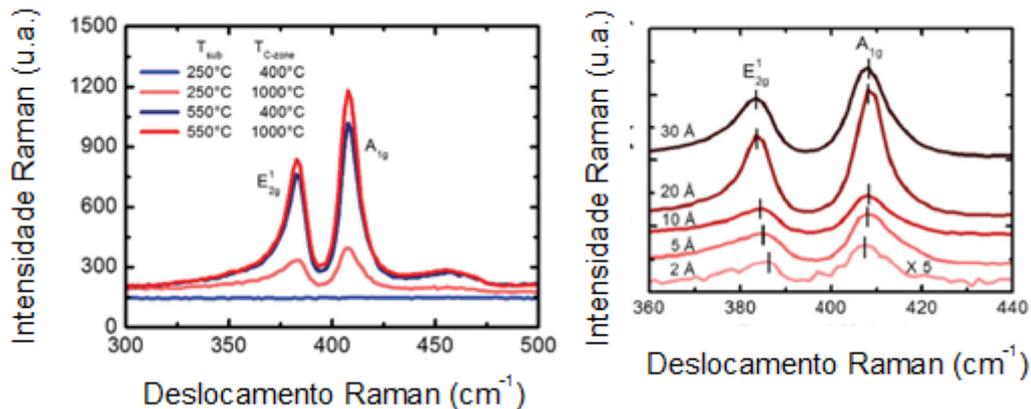
Adaptado de (Patil, et al., 2014)

Outra abordagem possível para obtenção de MoS_2 é a deposição prévia de MoO_3 , seguido da sulfurização. Filmes finos de MoO_3 foram depositados termicamente sobre safira, e logo em seguida, esses filmes foram submetidos a duas etapas de tratamento térmico. O primeiro foi realizado uma em atmosfera de uma mistura de Ar-H_2 em $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Logo em seguida, junto com o enxofre em pó, a amostra foi colocada no centro do forno no qual a temperatura atingiu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de $15\text{ }^\circ\text{C}$ por min, permanecendo por 30 min. Eles sugerem que durante o primeiro tratamento térmico, o MoO_3 é reduzido em MoO_2 ou outras formas de óxido de molibdênio reduzido. Logo após, no segundo tratamento térmico feito em ambiente rico em enxofre, ocorre a formação de MoS_2 . Foi tentado a obtenção de filmes de MoS_2 com apenas um tratamento térmico, somente com enxofre, porém esses filmes apresentaram mobilidade de portadores de carga uma ordem de magnitude menor que os obtidos com dois passos. Nesse processo, o MoS_2 formado depende da espessura inicial do MoO_3 . Os filmes uniformes de MoS_2 foram transferidos do substratos de safira,

para substratos de SiO₂/Si, o que se torna uma vantagem, pois assim é possível realizar a transferência para substratos arbitrários (Lin, et al., 2012).

Cho et. al. (2018) realizaram a sulfurização de filmes de molibdênio depositados por *sputtering*. A sulfurização ocorreu através da quebra de moléculas grandes de enxofre. Em um primeiro momento, na temperatura de 150 °C, o enxofre sólido é evaporado. Logo em seguida, ocorre a quebra das moléculas evaporadas, ao longo de um tubo de quartzo, a uma temperatura em torno de 1000 °C e assim é depositado no substrato. Nesta zona de quebra a temperatura é controlada, e neste trabalho foram utilizadas duas temperaturas 400 °C e 1000 °C. Quanto maior a temperatura da zona de quebra, mais espécies reativas são geradas.

Figura 34: Espectro Raman de filmes de MoS₂ crescidos com 250 °C e 550 °C de temperatura de substrato e 400 °C e 1000 °C na zona de quebra (esquerda). Espectro Raman de filmes de MoS₂ com diferentes espessuras iniciais de Mo, variando entre 2 Å e 30 Å.



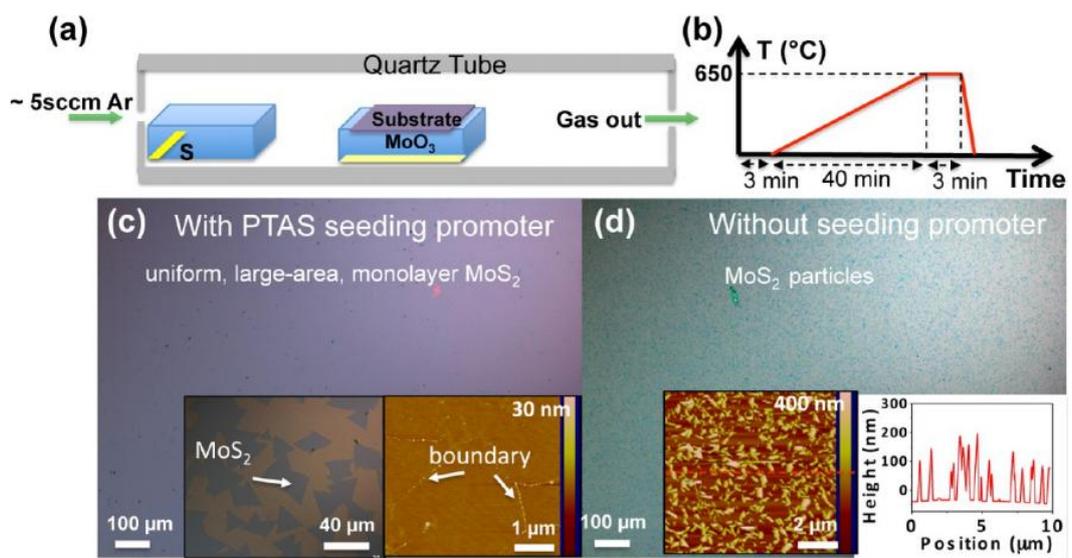
Adaptado de (Cho, et al., 2018).

Além da temperatura da zona de quebra, o substrato foi submetido a duas temperaturas diferentes: 250 °C e 550 °C. Desse modo, maior energia térmica é fornecida à camada de Mo durante a sulfurização. A influência da temperatura do substrato e da zona de quebra foram investigadas pela espectroscopia Raman. Na Figura 34 (esquerda) é possível observar que com temperaturas de substratos relativamente baixas, filmes de MoS₂ são formados, e mantendo-se somente a temperatura do substrato constante e aumentando a temperatura da zona de quebra, a intensidade Raman aumenta. Além disso, eles mantiveram constantes as temperaturas do substrato e da zona de quebra para verificar se a espessura inicial do Mo depositado influencia na quantidade de camadas finais de MoS₂. A temperatura do substrato utilizada foi de 500 °C e a temperatura da zona de quebra 1000 °C. Na Figura 34 (direita), a

espessura inicial do filme de Mo depositado foi variado entre 2 Å e 30 Å. É possível se observar que quanto maior a espessura do filme inicial, maior a quantidade de camadas de MoS₂ formados (Cho, et al., 2018).

Uma camada uniforme e altamente cristalina em uma grande área, é fundamental para aplicações do MoS₂ na fabricação de dispositivos, o que ainda é um desafio. Para isso, alguns autores sugerem a introdução de um material que promova o crescimento das camadas de MoS₂. Esses materiais são normalmente compostos aromáticos que atuam como sítios de nucleação do MoS₂, favorecendo o crescimento lateral dos cristais (Jung, et al., 2019). Ling et. Al. (2014) investigaram o efeito do PTAS na homogeneidade dos filmes depositados por CVD. Eles observaram que em baixas temperaturas de processamento, em torno de 650 °C, utilizando o PTAS, foram obtidas monocamadas de MoS₂ em uma grande área, contínua e de alta qualidade, enquanto em filmes sem PTAS, foram obtidas apenas partículas de MoS₂, como ilustra a Figura 35 (Ling, et al., 2014).

Figura 35: a) Ilustração esquemática do sistema de crescimento CVD. b) A rampa de temperatura usada para o crescimento. Resultados típicos de crescimento obtidos com (c) e sem (d) PTAS como promotor de crescimento. Inseto em (c) imagem de microscopia óptica dos triângulos de MoS₂ na borda da monocamada, AFM da monocamada homogênea e contínua de MoS₂. Os insetos em (d) são AFM das partículas de MoS₂ depositadas na superfície e a correspondente análise da seção transversal da altura.



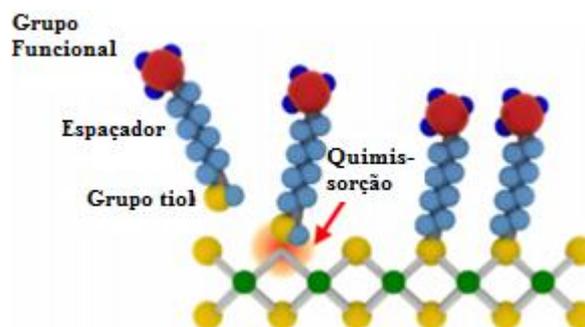
Adaptado de (Ling, et al., 2014)

O dissulfeto de molibdênio tem sido investigado para sua aplicação como canal em transistores de efeito de campo, pois apresenta resultados promissores como alta razão de corrente entre estado ligado/desligado (I_{on}/I_{off} Ratio), na ordem de 10^8 (Zhang, et al., 2017); mobilidades de portadores de carga comparáveis a dispositivos de filmes finos de SiO_2 sobre Si; e baixa corrente na região sublimiar. Para aumentar ainda mais a aplicabilidade de camadas ultrafinas de TMDs, é essencial o desenvolvimento e controle de métodos para modulação de suas propriedades elétricas.

Um estudo teórico propõe a combinação de feixes de íons e elétrons e a exposição a gases precursores para dopagem de TMDs (Ghorbani-Asl, et al., 2017). Através do feixe de íons ou elétrons é possível introduzir defeitos na estrutura de maneira controlada. Assim, combinando a irradiação desses materiais com a exposição a gases precursores pode-se obter um material dopado.

Como mencionado anteriormente, através da formação de defeitos, como vacâncias de enxofre, as moléculas de grupos funcionais podem ser facilmente absorvidas ou fortemente ligadas na estrutura cristalina dos TMDs (Sim, et al., 2015). Vacâncias podem ser criadas artificialmente na estrutura do MoS_2 por meio de tratamentos térmicos e podem atuar como locais de ligação para dopantes, nesse caso o grupo tiol, como ilustra a Figura 36. Essas abordagens ainda apresentam problemas com a estabilidade das monocamadas e, portanto, é um desafio desenvolver uma maneira mais confiável e sistemática para ajustar o nível de dopagem de TMDs.

Figura 36: Ilustração esquemática de moléculas de tiol ocupando o lugar das vacâncias de enxofre.



Adaptado de (Sim, et al., 2015).

3.2 Objetivos

A segunda parte deste trabalho está relacionada ao MoS₂ e tem como objetivo principal obter amostras de MoS₂ contínuas e homogêneas sobre substratos de silício. Para isso, como objetivos específicos:

- estudar os mecanismos da síntese do referido material a partir da deposição química por vapor.
- analisar os processos envolvidos na formação do MoS₂, a quantidade de camadas formadas e a homogeneidade dos filmes.
- estudar a influência da inserção de um material promotor de crescimento na formação das camadas.

Desse modo serão utilizadas ferramentas para a preparação de superfícies e análise das mesmas buscando soluções para os problemas tecnológicos relacionados com esse material.

3.3 Preparação das amostras

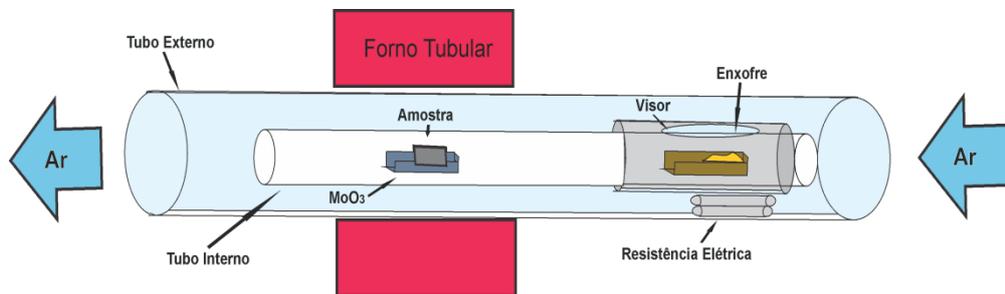
3.3.1 Deposição Química por Vapores (CVD)

A deposição química por vapores (CVD) é a técnica mais promissora para obter-se filmes em grandes áreas e uniformes de materiais 2D. Nessa técnica o substrato é exposto a um ou mais precursores na fase de vapor, que reagem e decompõe-se em um produto que será depositado. Para o crescimento de filmes de MoS₂ neste trabalho, foram utilizados óxido de molibdênio e enxofre em pó, como substrato foram utilizados SiO₂ crescidos por oxidação térmica sobre Si.

Um cadinho de cerâmica contendo 15 mg de MoO₃ é colocado dentro de um tubo de quartzo com diâmetro de 21 mm. Em outro cadinho, também dentro do tubo de quartzo é colocado 100 mg de enxofre distante 30 cm do MoO₃, em uma zona de baixa temperatura. O substrato é colocado em cima do cadinho de MoO₃ com a face voltada para o pó. A representação da configuração do forno pode ser vista na Figura 37. O argônio é utilizado como gás de arraste, e a temperatura no centro forno é elevada em uma taxa de crescimento de 10 °C/min. Ao atingir 300 °C essa temperatura é mantida constante por 5 min com objetivo

de eliminar os contaminantes da superfície da amostra. As amostras foram crescidas utilizando quatro temperaturas finais diferentes, 550, 600, 650 e 700 °C. Essa temperatura final é mantida constante por 20 min. Já o enxofre é aquecido a partir de 35 min até 150 °C por resistências em uma outra zona quente do forno. Logo em seguida, o sistema é resfriado à temperatura ambiente.

Figura 37: Diagrama esquemático da configuração do sistema CVD utilizado para o crescimento de filmes de MoS₂ sobre SiO₂/Si.



3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raio-X (XPS) (Vickerman, et al., 2009)(Radtke, 2003)(Pitthan Filho, 2017)

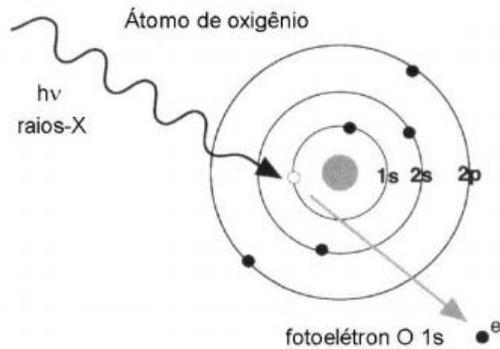
A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raio-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS*) é amplamente utilizada para caracterização de materiais e é sensível a superfície da amostra além de fornecer informações sobre o ambiente químico dos elementos de interesse. O equipamento deve permanecer sempre em ultra-alto vácuo (*ultra-high vacuum – UHV*) para a realização das análises.

Essa técnica segue o princípio do Efeito Fotoelétrico, observado experimentalmente por Hertz e explicado teoricamente por Einstein. Quando um material é exposto a uma radiação com frequência suficientemente alta, ocorre a emissão de elétrons, esses elétrons emitidos são chamados de fotoelétrons, representado na Figura 38. Einstein percebeu que a energia cinética (E_C) do elétron emitido é igual à energia incidente ($h\nu$) menos a energia de ligação (E_L) do elétron ao núcleo do átomo, assim:

$$E_C = h\nu - E_L - \varphi$$

onde φ é a função trabalho do material, a função trabalho é inserida na equação pois é a barreira de potencial que o elétron precisa vencer para sair do material.

Figura 38: Representação do efeito fotoelétrico, uma radiação incide na amostra e possuindo energia suficiente, arranca um elétron referente ao nível mais interno do átomo. Na figura, a representação do elétron emitido referente ao nível 1s do oxigênio.



Adaptado de (Kaufmann, 2013)

Assim no XPS, uma amostra é irradiada utilizando uma fonte de Raios-X e devido ao efeito fotoelétrico, elétrons de níveis internos da amostra são arrancados. Após a emissão, os fotoelétrons são selecionados em energia por um analisador hemisférico e amplificados. A energia dos fotoelétrons emitidos está relacionada com o átomo emissor e com seu ambiente químico, e a quantidade de fotoelétrons emitidos está relacionada com a concentração do átomo emissor na amostra. É possível identificar todos os elementos da tabela periódica com concentrações iguais ou maiores que 1 %, porém H e He são exceções, devido às suas baixas seções de choque de ionização por Raio-X.

Utilizando então a equação de Einstein, onde os valores de $h\nu$ (radiação K_{α}) e da função trabalho são conhecidas, e a energia cinética do elétron ejetado é medido experimentalmente, pode-se obter a energia de ligação do elétron no átomo. Essas energias de ligação, para determinadas camadas mais próximas do núcleo, são características para cada elemento. Dessa forma, a partir do espectro dos fotoelétrons emitidos é possível identificar os elementos presentes na amostra.

Deslocamentos em energia de um elemento podem aparecer em espectros XPS, e estes são denominados deslocamentos químicos, eles dão informações sobre o ambiente químico na

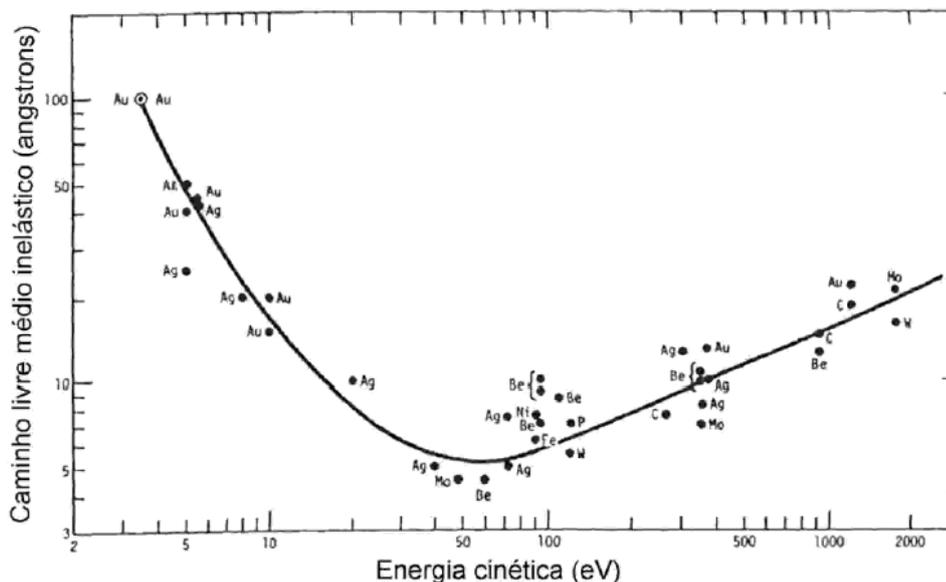
amostra. Este deslocamento ocorre quando um átomo mais eletronegativo está ligado ao elemento de interesse, quanto mais eletronegativo esse átomo, maior será a energia de ligação do elétron ao átomo devido à diminuição do efeito da blindagem eletrônica. Assim, pode-se diferenciar espécies oxidadas em uma amostra.

O pico referente a um elemento químico que aparece no espectro XPS é devido aos elétrons que atravessaram o material e não perderam sua energia. Já os elétrons que perdem energia no percurso, aparecem no espectro como contagem de fundo. Pode-se observar através do *survey* (espectro que abrange toda a faixa de energia que se pode ter em um experimento XPS), que quanto maior a energia de ligação, maior é a contagem de fundo. Isso ocorre pela perda de energia cinética dos elétrons no seu percurso para fora da amostra. Os elétrons originados nas regiões mais profundas da amostra, acabando não tendo energia cinética suficiente para serem ejetados. A quantidade de fotoelétrons emitidos de um material em uma profundidade x é descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(E_C, Z) \cdot \cos \sigma}\right)}$$

onde $I(x)$ é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia cinética oriundos de uma profundidade x , I_0 é a quantidade de fotoelétrons gerados a partir da superfície da amostra, λ é o caminho livre médio inelástico, que depende do número atômico (Z) do material analisado e da energia cinética do fotoelétron (E_C), e θ é o ângulo entre a direção de emissão dos fotoelétrons e à normal a superfície da amostra. Em geral, a equação é resolvida utilizando-se valores de λ previamente determinados. Usualmente considera-se que a profundidade de análise quando ($\theta = 0$) é de 3λ . Tal profundidade corresponde a 95 % do sinal observado. Com base no livre caminho médio para várias energias de fotoelétrons e elementos (Figura 39), observa-se que o valor de λ está entre 1 e 3 nm nas energias de interesse, implicando em uma profundidade de análise entre 3 e 9 nm. Através da lei de Beer-Lambert pode-se observar também uma dependência angular na detecção. Quando o experimento é feito em ângulo normal a amostra, obtêm-se uma medida em máxima profundidade. Já em ângulos rasantes, a análise é mais sensível a superfície.

Figura 39: “Curva universal” do caminho livre médio inelástico (medido em Å) em função das energias cinéticas dos fotoelétrons. Cada um dos pontos representa uma medida individual.

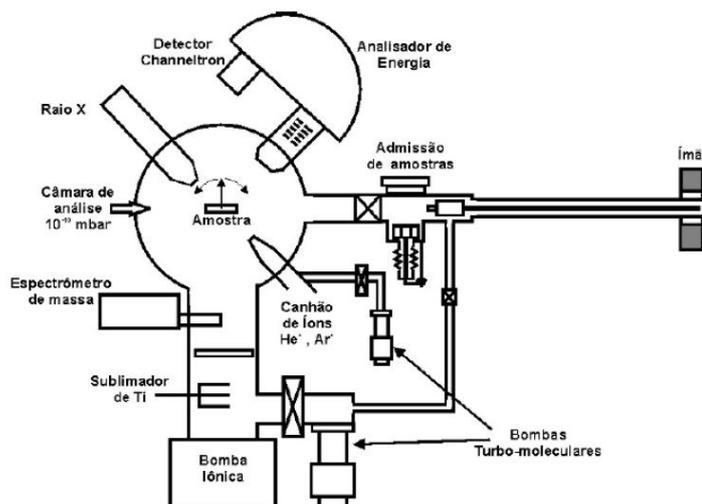


(Bom, 2015)

As medidas XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, na UFRGS, Figura 40. Como mencionado anteriormente o equipamento deve permanecer em UHV, para manter o bom funcionamento de alguns componentes do sistema, para evitar contaminantes na amostra, e para evitar que os elétrons sejam espalhados antes da detecção. Essa pressão é alcançada através de um sistema composto por bombas turbomoleculares, bombas iônicas e uma sublimadora de titânio. O porta-amostra fica sobre um manipulador que pode se mover nas três direções. Ainda com esse manipulador é possível a modificação do ângulo de detecção em relação à normal da superfície da amostra.

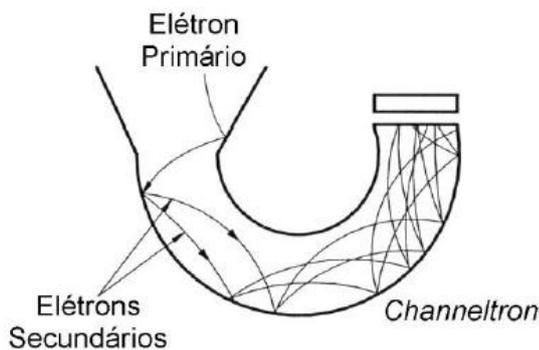
A seleção dos fotoelétrons em energia é feita pelo analisador hemisférico eletrostático do tipo CHA (*Concentric Hemispherical Analyser*), da empresa alemã Omicron®, modelo SPHERA. A seleção é feita através de um potencial eletrostático de dispersão entre as coletas do aparelho. Após passarem pelo analisador, os fotoelétrons chegam a sete contadores do tipo *Channeltron*®. Quando os elétrons primários chegam nesse contador, eles colidem nas paredes do mesmo e elétrons secundários são gerados, e assim sucessivamente ao longo da curvatura do contador, como representado na Figura 41, logo amplificando o sinal por um fator na ordem de $10^7 - 10^8$.

Figura 40: Representação do equipamento para análise XPS do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.



(Bom, 2015)

Figura 41: Representação do funcionamento de um multiplicador de elétrons do tipo *channeltron*.



(Pitthan Filho, 2017)

3.4.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de diversos materiais. Através dessa técnica é possível obter informações importantes a respeito da composição química dos materiais. Para a realização da medida Raman, não é necessária preparação especial de amostras e a medida é realizada em temperatura e pressão ambiente.

Esta técnica é baseada no efeito Raman, o qual consiste na incidência de uma luz monocromática no material, que é espalhada inelasticamente, ou seja, a luz espalhada tem

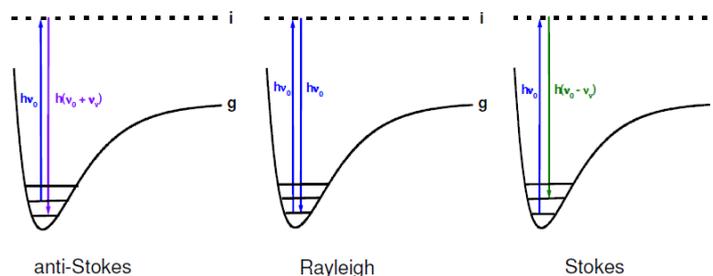
energia diferente da energia incidente. A espectroscopia Raman nos mostra transições vibracionais da molécula (Sala, 2008).

O efeito Raman foi observado experimentalmente em 1928 pelo indiano chamado Chandrasekhara Venkata Raman, por isso a técnica é chamada efeito Raman. A descoberta concedeu ao indiano, em 1930, o Prêmio Nobel da Física (AB, 2014). No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido da molécula pelo campo elétrico da radiação. O fóton incidente faz com que a molécula passe para um estado denominado estado virtual. Esse estado não corresponde a nenhum estado estacionário da molécula, ele é um auto-estado do sistema molécula e radiação. O campo elétrico oscilante da radiação induz na molécula um momento de dipolo. Esse momento de dipolo oscila com a mesma frequência do campo elétrico e em outras frequências que são moduladas pelas frequências vibracionais da molécula (Ando, 2005).

A interação do fóton incidente com a molécula pode ocorrer de três maneiras – espalhamento Stokes, Rayleigh e anti Stokes, como mostra a Figura 42. Quando um fóton incide sobre uma molécula, e não há troca de energia entre os mesmos, o espalhamento que ocorre é elástico, e é denominado espalhamento Rayleigh, ou seja, a molécula é excitada para um nível virtual de energia, e retorna para o estado fundamental, reemitindo um fóton com a mesma energia do incidente. Se a molécula, depois de excitada, decair para um estado com energia maior que o estado fundamental, ou seja, um estado vibracional E_1 , o fóton reemitido terá uma energia menor que o fóton incidente. Essa energia corresponde a diferença entre a energia incidente e a energia do estado E_1 , e é menor pois gerou uma vibração na molécula. Quando isso ocorre o espalhamento é denominado Stokes. Denomina-se anti-Stokes, o espalhamento inelástico que ocorre quando a molécula já está vibrando em um estado de energia E_1 e depois de excitada retorna para um nível menor de energia. A energia do fóton espalhado é maior que a energia incidente. Essas moléculas inicialmente vibram devido a agitações térmicas, ou seja, há troca de calor do ambiente com as moléculas (Filho, 2010).

Neste trabalho as medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Dentários da UFRGS, com um laser de comprimento de onda de 532 nm no equipamento SENTERRA da Bruker Optics, Ettling, Germany. Esse equipamento possui resolução espacial de 1 μm .

Figura 42: Representação do Espalhamento Inelástico (anti-Stokes e Stokes) e do Espalhamento Elástico (Rayleigh).



(Ando, 2005)

3.5 Resultados e discussões

Amostras de MoS₂ foram crescidas utilizando a deposição química por vapor, como ilustrado na Figura 37. Para elucidar o ambiente químico das amostras, foram realizadas medidas de XPS. A Figura 43 apresenta as regiões do espectro XPS, referente às regiões do Mo 3d (esquerda) e ao S 2p (direita). No espectro XPS das amostras à esquerda é possível observar dois picos característicos em ~ 230 e ~ 233 eV (componente violeta) correspondentes ao dubleto Mo3d_{5/2} e Mo_{3d3/2}, respectivamente. Esses picos são atribuídos a ligação Mo-S do cristal de MoS₂. A componente oliva (~ 227 eV) está relacionada ao nível 2s do S. Em geral, no processo de crescimento ocorre uma redução do óxido de molibdênio seguida da sulfurização. Em um primeiro momento o MoO₃ evapora termicamente e é reduzido à MoO_x. Subsequentemente esse produto reduzido reage com o vapor de enxofre formando MoS₂. Na amostra crescida em 550 °C, observa-se um dubleto em azul marinho, em ~ 232 e ~ 235 eV que são atribuídos a ligação Mo-O₃ o que indica que nessa temperatura o MoO₃ ainda não foi totalmente reduzido e sulfurizado. Quando a temperatura aumenta, essa componente já não é observada. A direita no espectro encontra-se a região S 2p. A componente formada pelos picos em ~163 e ~164 eV (S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2}, respectivamente) é atribuída à ligação Mo-S.

A Figura 44 apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras de MoS₂ crescidas nas quatro diferentes temperaturas finais. No espectro é possível observar os dois picos característicos do MoS₂, que correspondem aos modos vibracionais A_{1g} e E_{2g}. Através da diferença de frequência entre estes dois picos característicos, é possível indicar o número de camadas do material. Observa-se que conforme a temperatura de crescimento aumenta a distância entre os modos vibracionais também aumenta. O que indica que para maiores

temperaturas, maior o número de camadas formadas. Para as amostras crescidas em 700 °C, a distância entre os picos encontrada foi de 26 cm⁻¹, a qual é relacionada na literatura ao material na forma *bulk*. Já a distância de 22 cm⁻¹ foi obtida para a amostra crescida em 550 °C, correspondendo a uma bicamada. É possível observar que conforme a temperatura diminui o modo E_{2g} se desloca para o azul, já o modo A_{1g} se desloca para o vermelho, indicando uma redução no número de camadas.

Figura 43: Espectros XPS na região Mo 3d (esquerda) e S 2p (direita) das amostras de MoS₂ crescidas sobre Si em 550, 600, 650 e 700 °C.

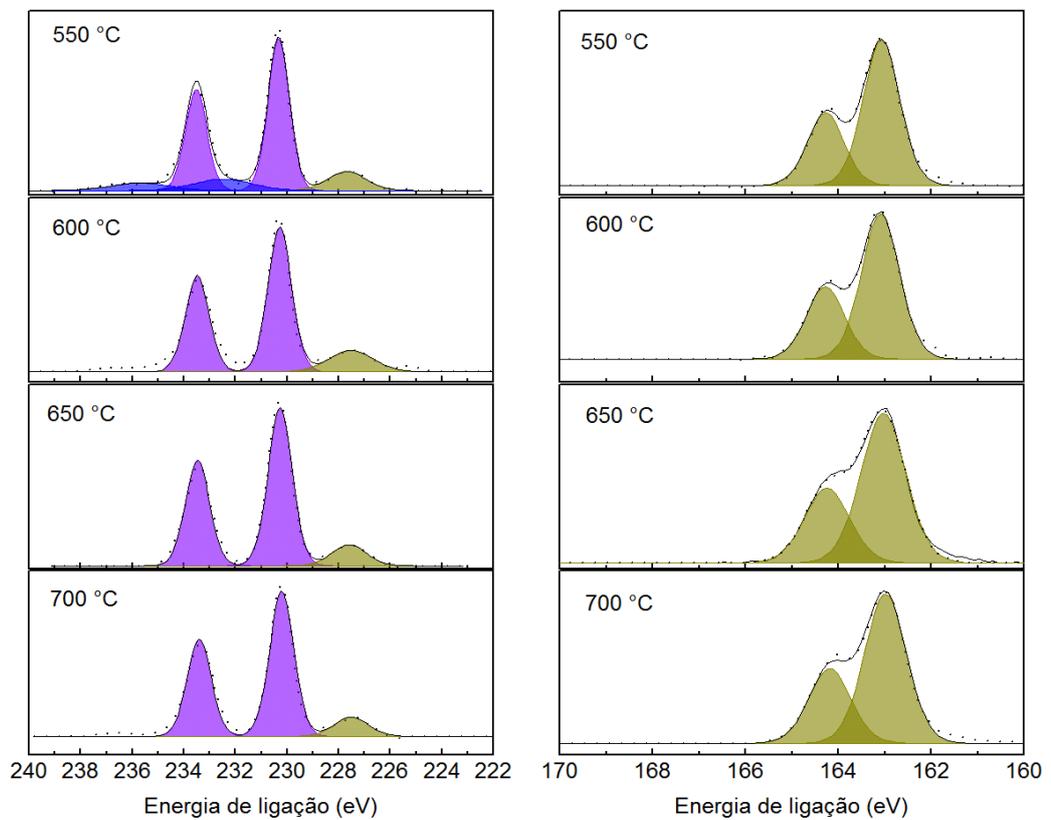
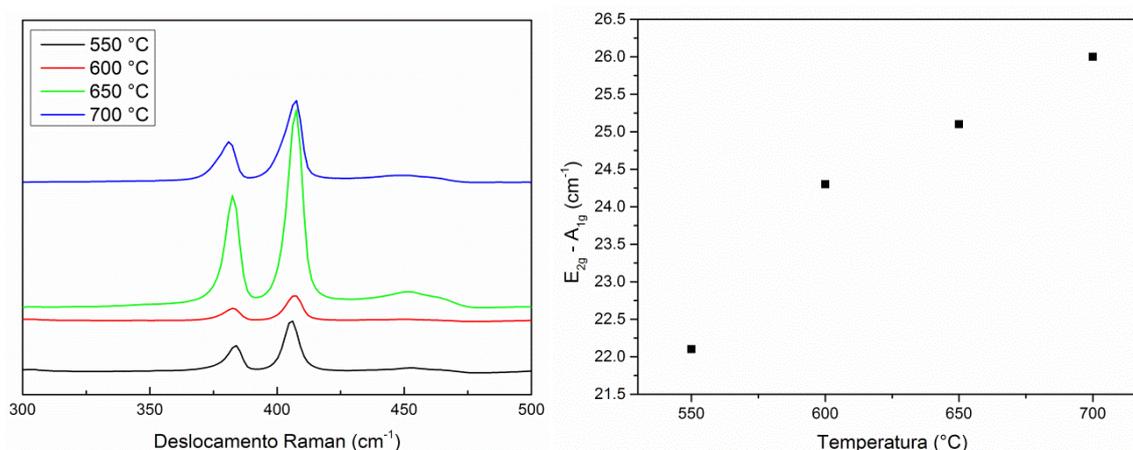


Figura 44: Espectro Raman das amostras de MoS₂ para as diferentes temperaturas de crescimento (esquerda). Diferença entre os picos característicos do MoS₂ em função da temperatura de crescimento (direita).



Adicionalmente, utilizando a técnica de RBS foi possível determinar a densidade areal de Mo e S das amostras. A densidade areal de Mo esperada para uma monocamada de MoS₂ é de 1.3×10^{15} átomos/cm², e a partir das densidade areais de Mo medidas pode-se estimar a quantidade de camadas formadas. Assim, os resultados de RBS corroboram os resultados obtidos por espectroscopia Raman. Na temperatura de crescimento de 550 °C a densidade areal encontrada indica a formação de uma bicamada, e para temperaturas superiores foram calculados valores para a formação de materiais *bulk*. Assim, quanto maior a temperatura do crescimento, maior a quantidade de material depositado, vide Tabela 4. Além disso, as porcentagens atômicas de Mo e S foram obtidas por XPS. Desse modo, é possível calcular a estequiometria das amostras a partir dos espectros de XPS. Observa-se valores maiores da relação S/Mo dos dados obtidos XPS comparados com os dados de RBS. Isso ocorre devido ao fato do XPS ser uma técnica sensível a superfície, não tendo resolução para profundidades maiores na amostra.

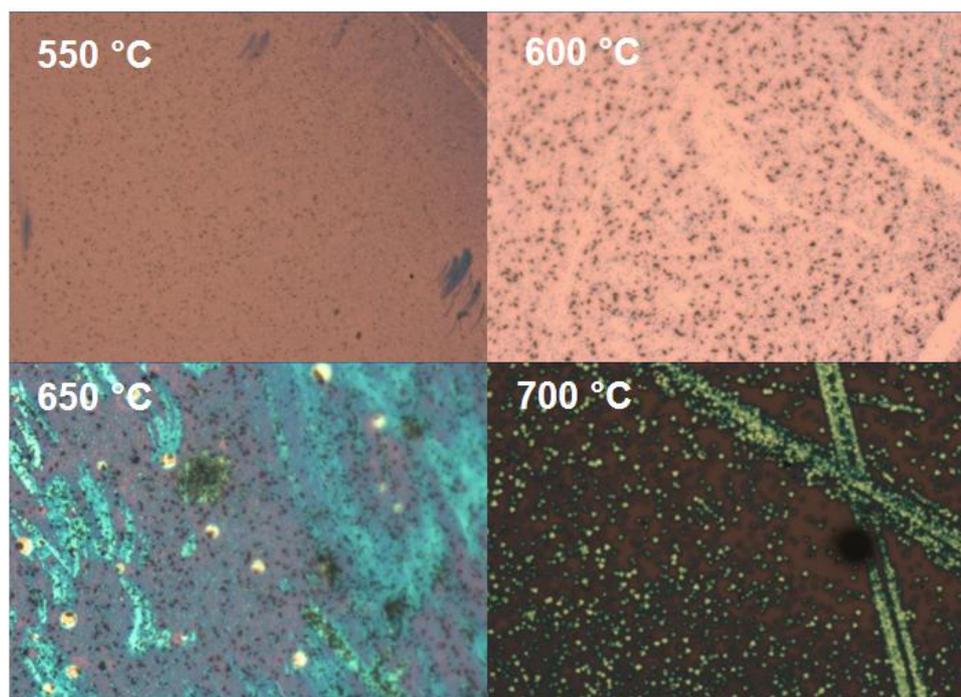
Tabela 4: Densidade Areal de Mo e S das amostras crescidas a 550, 600, 650 e 700 °C. E estequiometria obtida por XPS.

Temperatura (°C)	Quantidade de Mo (10^{15})	Quantidade de S (10^{15})	Estequiometria obtida por RBS	Número de camadas	Estequiometria obtida por XPS
550	0.86	0.78	0.9	0.6	1.5
600	2.67	1.17	0.44	2.1	1.3
650	25.9	35	1.35	<i>bulk</i>	1.6
700	28.9	49.6	1.72	<i>bulk</i>	1.43

Na Figura 45, a partir das imagens de microscopia óptica, também se observa a quantidade de material depositado em função da temperatura. As regiões mais brilhantes de cor azul claro acentuado correspondem a multicamadas, caracterizando estas regiões como *bulk*. Na amostra crescida a 700 °C, são observados triângulos, de diferentes tamanhos e com várias camadas de material, crescidos sobre uma monocamada de MoS₂. Além disso, é possível observar que em alguns lugares há um aglomerado de material depositado, resultado de um crescimento não homogêneo. O que se torna um problema para aplicação desse material em dispositivos, sendo desejado um recobrimento de grandes áreas de forma contínua e homogênea. Uma alternativa para solucionar esse problema, é a utilização de materiais que sejam promotores de crescimento. Esses materiais favorecem a formação de sítios de nucleação iniciais que promovem o crescimento lateral dos cristais de MoS₂. Além disso, também é possível utilizar menores temperaturas de crescimento, utilizando esses materiais.

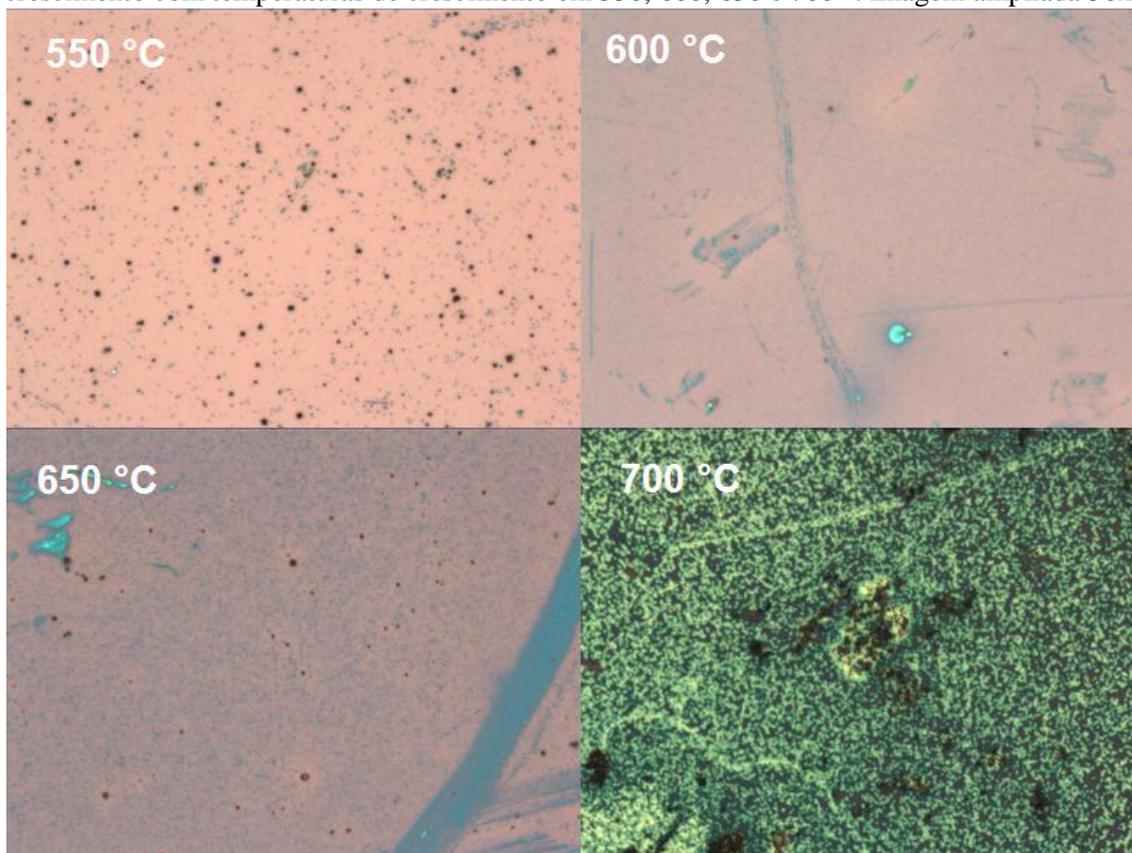
No presente trabalho, foi utilizado o dianidrido perilenotetracarboxílico (PTCDA) como promotor de crescimento. Esse material é dissolvido em água e depositado por *spin coating* sobre o substrato de Si, e logo em seguida levados ao forno, onde os cristais de MoS₂ são crescidos por CVD. Foram utilizadas as mesmas temperaturas anteriores de crescimento 550, 600, 650 e 700 °C.

Figura 45: Microscopia Óptica de amostras de MoS₂ crescidas em 550, 600, 650 e 700 °C. Imagem ampliada 50x.



Na Figura 46 são mostradas as microscopias ópticas das amostras crescidas nas referidas temperaturas. É possível observar um filme contínuo sobre o substrato, ou seja, uma deposição mais homogênea do MoS₂, com uma grande área recoberta. Além disso, não são observadas ilhas com grande quantidade de materiais depositados. Dessa forma, a partir dessas imagens é possível observar uma qualidade superior do MoS₂ formado utilizando o promotor de crescimento PTCDA.

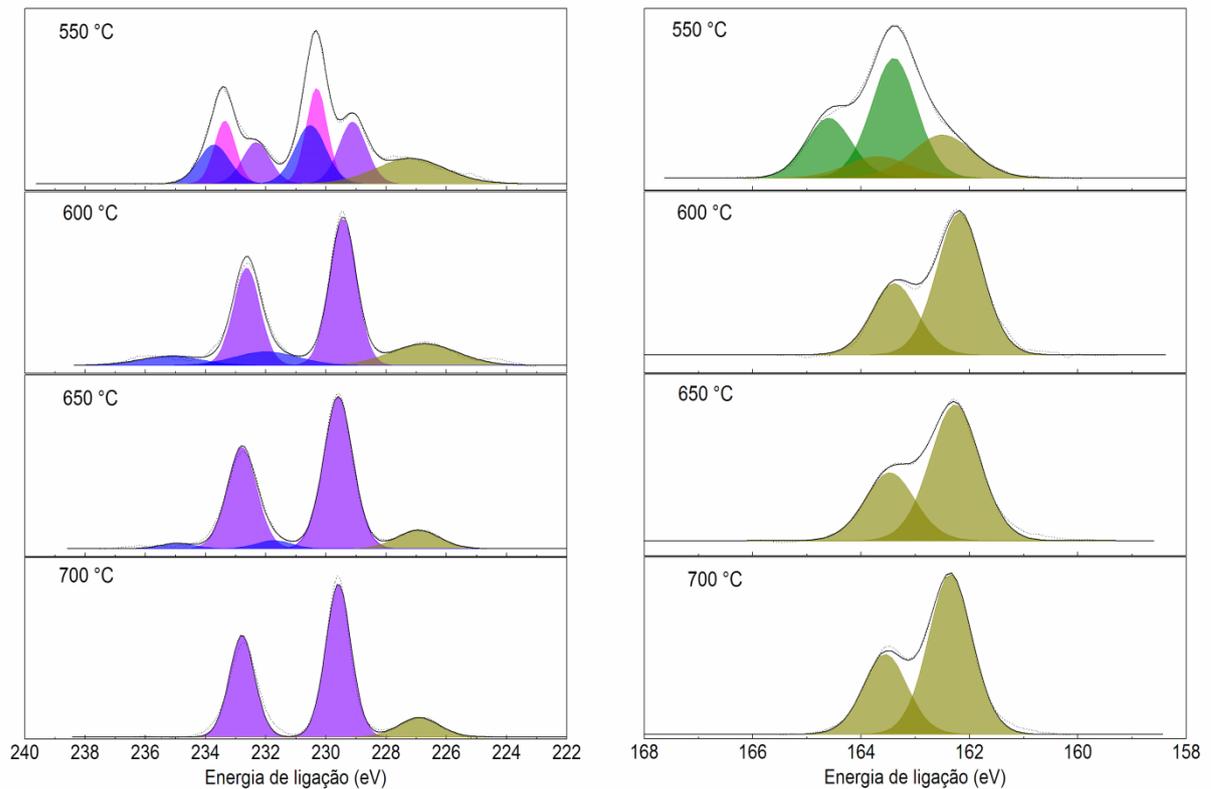
Figura 46: Microscopia Óptica de amostras de MoS₂ utilizando PTCDA como promotor de crescimento com temperaturas de crescimento em 550, 600, 650 e 700 °. Imagem ampliada 50x.



O ambiente químico dessas amostras foi analisado através de medidas de XPS. A Figura 47 apresenta as regiões do espectro XPS referente aos níveis *Mo 3d* (esquerda) e *S 2p* (direita). Na amostra crescida em 550 °C é possível observar as componentes características da ligação Mo-S_x em ~ 229eV. Como a amostra de MoS₂ é formada a partir do MoO₃, onde a valência do Mo é 6+, se parte dos óxidos não for totalmente sulfurizada, valências intermediárias serão observadas no espectro. No espectro observa-se em ~ 230.5 eV a componente característica do MoO₃ (azul marinho) e em ~ 230.2 eV a componente relacionada ao MoO₂ (rosa). Com o aumento da temperatura (700 °C), o precursor MoO₃ é

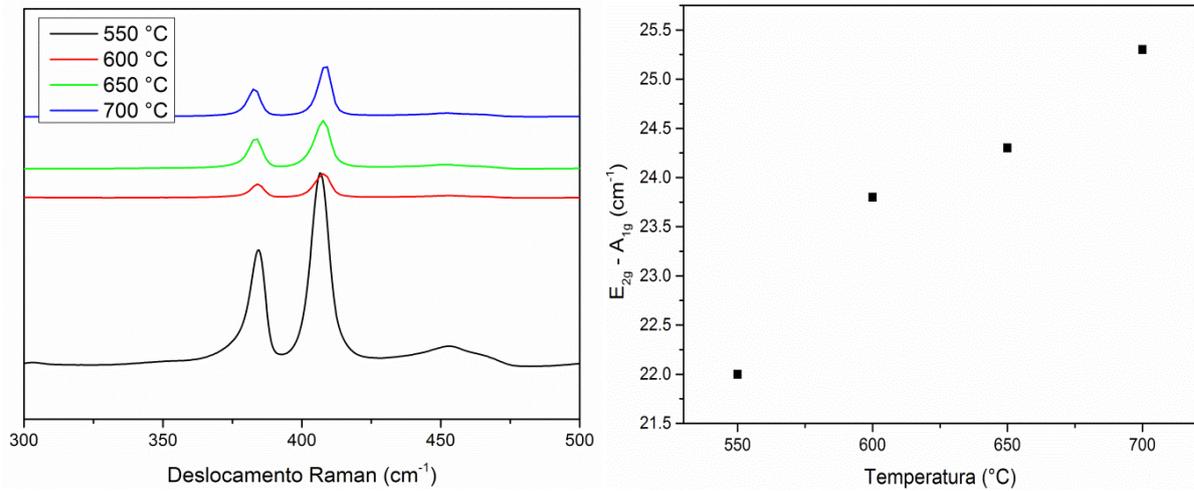
completamente sulfurizado obtendo-se apenas componentes relacionadas a ligação Mo-S. Já na região do S, as componentes oliva são referentes à ligação Mo-S do MoS₂ estequiométrico. As componentes em uma energia de ligação maior, são relacionadas ao MoS_x subestequiométrico. Indicando uma melhora também na estequiometria das amostras crescidas com temperaturas superiores.

Figura 47: Espectros XPS na região Mo 3d (esquerda) e S 2p (direita) das amostras de MoS₂ crescidas sobre PTCDA/Si em 550, 600, 650 e 700 °C.



A partir do espectro Raman, Figura 48, observa-se o mesmo padrão das amostras crescidas sem o PTCDA. Pode-se constatar a dependência da temperatura com a quantidade de camadas de MoS₂ formada. Para as amostras crescidas em 550 °C obteve-se uma bicamada, sendo a distância entre os picos característicos de 22 cm⁻¹. Já para as amostras crescidas em 600, 650 e 700 °C foi formada tricamada (23.8 cm⁻¹), 4 camadas (24.3 cm⁻¹) e 5 camadas (25.3 cm⁻¹), respectivamente. Além disso, a distribuição da espessura correlaciona-se com o contraste na imagem de microscopia óptica (Figura 46).

Figura 48: Espectro Raman das amostras de MoS₂ para as diferentes temperaturas de crescimento utilizando PTCDA como promotor de crescimento (esquerda). Diferença entre os picos característicos do MoS₂ em função da temperatura de crescimento (direita).



Utilizando a técnica de RBS determinou-se a densidade areal de Mo e S das amostras. Da mesma forma que anteriormente, os resultados de RBS corroboram os resultados obtidos por espectroscopia Raman. Na temperatura de crescimento de 550 °C é formada uma bicamada, e para temperaturas superiores são formados maior quantidade de camadas. Observa-se então que quanto maior a temperatura do crescimento, maior a quantidade de material depositado, Tabela 5. Comparando as amostras crescidas com e sem PTCDA fica claro que a quantidade de material depositado é maior. Porém, o que ocorre nas amostras com PTCDA é o crescimento lateral e de forma contínua ao longo do substrato. Já nas amostras sem PTCDA, houve crescimento vertical e em forma de ilhas. Além disso, com a presença do PTCDA, a razão entre S e Mo aumentou em relação às amostras sem PTCDA, sendo próxima de 2 para amostras crescidas em 650 e 700 °C. O aumento da relação S/Mo foi observada tanto para os dados obtidos por RBS quanto por XPS. Demonstrando um aumento da quantidade de material depositado. Estes resultados indicam ainda que, usando o promotor de crescimento PTCDA, o crescimento de MoS₂ pode ser obtido mais facilmente, enquanto que sem o uso do promotor, o crescimento aleatório de partículas MoS₂ é preferido nas condições de crescimento utilizadas neste trabalho. Esses resultados comparativos sugerem que o promotor de crescimento PTCDA deve desempenhar um papel importante na facilitação do crescimento do MoS₂.

Tabela 5: Densidade Areal de Mo e S das amostras crescidas com PTCDA a 550, 600, 650 e 700 °C. E estequiometria obtida por XPS.

Temperatura (°C)	Quantidade de Mo (10^{15})	Quantidade de S (10^{15})	Estequiometria obtida por RBS	Número de camadas	Estequiometria obtida por XPS
550	1.34	1.73	1.29	1	1.6
600	6.73	7.89	1.17	5	1.6
650	4.36	7.95	1.82	3	1.72
700	27	49	1.83	<i>bulk</i>	2.01

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na primeira parte deste trabalho foram investigados a estabilidade térmica e o transporte de oxigênio em filmes de GeO_2 dopados com 5% de Hf. Foi demonstrado que o Hf tem o efeito de aumentar a estabilidade térmica de filmes de GeO_2 mesmo em altas temperaturas. A dopagem com uma baixa concentração de háfnio na superfície do óxido foi suficiente para diminuir a dessorção de GeO , aumentando a estabilidade térmica do filme.

Quando analisados dados da incorporação e transporte de oxigênio no filme, observa-se que a baixas temperaturas não há produção substancial de vacâncias na interface dielétrico/substrato. Já em temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ a geração e o fluxo de V_{O} é maior devido a reação interfacial entre GeO_2 e Ge. Observa-se que o Hf não impede que as V_{O} sejam geradas na interface dielétrico/substrato, sendo sítios de incorporação de O, não impedindo o transporte de oxigênio dentro do filme.

Analisando as estruturas depositadas $\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ e $\text{GeO}_2/\text{GeHf}_x\text{O}_y/\text{Ge}$, verifica-se que quando o Hf está na superfície do óxido, a dessorção é diminuída. Observa-se diferenças em relação as espessuras finais das duas amostras. Isso ocorre porque na primeira o Hf já se encontra na superfície, impedindo a volatilização de GeO , e durante o tratamento térmico o substrato continua sendo oxidado, formando novo GeO_2 na interface dielétrico/substrato. Já no caso da segunda amostra a camada de GeO_2 a qual não tem Hf, é volatilizada até o momento que resta apenas a camada de GeHf_xO_y , e neste ponto o qual o Hf fica na superfície a volatilização é diminuída. Em ambas estruturas a espessura dos filmes após os tratamentos em atmosfera de oxigênio é maior que a inicial, significando que o Hf não influencia na incorporação de oxigênio.

Com o intuito de impedir esse efeito indesejado da oxidação do substrato utilizou-se a estratégia de depositar uma camada de GeN_xO_y entre a camada dielétrica GeHf_xO_y e o substrato de Ge. O nitrogênio atua como uma eficiente barreira da difusão de oxigênio e combinada com a deposição de Hf na superfície, que é eficiente no aumento da estabilidade térmica do filme, é possível suprimir a volatilização de GeO e impedir a oxidação do substrato de Ge.

A utilização de dispositivos de Ge na indústria da microeletrônica é uma solução em curto prazo com boas possibilidades de implementação, e o uso combinado das estratégias de passivação estudadas neste trabalho nos filmes dielétricos sobre Ge, é bastante promissor para aplicações em transistores MOS. Porém, ainda como perspectivas futuras, é necessária a realização de uma caracterização elétrica mais completa dos dispositivos. Um exemplo é o

estudo da influência das quantidades mínimas e máximas de Hf e N inseridos na estrutura, o quanto a dopagem influencia no funcionamento do dispositivo, além do ponto de vista da quantidade de defeitos incorporados na interface.

Na segunda parte do trabalho, foram crescidas amostras de MoS₂ com e sem a utilização de uma molécula aromática, PTCDA, que promove o crescimento de materiais 2D. As amostras foram crescidas sobre substratos de Si, através da deposição química por vapores, com quatro temperaturas de crescimento 550, 600, 650 e 700 °C.

Foi estudada a influência da temperatura no crescimento das amostras. Para temperaturas menores, 550 °C, observou-se através do surgimento de componentes de vacâncias mistas do Mo no espectro XPS, indicando que pode não ocorrer a sulfurização total do precursor MoO₃. O que dá indícios de que a síntese de camadas de MoS₂ ocorre através da redução do MoO₃ seguida da sulfurização do mesmo.

Observou-se através da Espectroscopia Raman e por RBS que para ambos os grupos de amostras quanto maior a temperatura do crescimento, maior a quantidade de material depositado. Porém, nas amostras de MoS₂ crescidas sem a utilização do PTCDA o crescimento ocorreu na forma de ilhas distribuídas no substrato. Já nas amostras com PTCDA obteve-se amostras contínuas ao longo do substrato de Si. Comprovando a influência do PTCDA na facilitação do crescimento lateral das camadas de MoS₂. Além de que para temperaturas maiores de crescimento observa-se um aumento na razão S/Mo, obtendo-se camadas mais próximas de um MoS₂ estequiométrico. Desse modo, com a utilização do PTCDA são obtidas camadas de MoS₂ com um recobrimento do substrato desejado para aplicação na fabricação de dispositivos.

Com relação ao MoS₂, este material revolucionário, ainda é tratado como uma solução a longo prazo para a continuidade da Lei de Moore. Porém, mesmo com os avanços tecnológicos envolvendo os materiais 2D, ainda é necessário buscar soluções para a aplicação desses materiais. Um exemplo é o maior controle do número de camadas formadas. Esse estudo abre uma perspectiva interessante para novos métodos de obtenção do MoS₂, como por exemplo, a síntese em duas etapas. Uma alternativa para trabalhos futuros é a utilização do tiomolibdato de amônio dissolvido em DMF (dimetilformamida) sendo depositado por *spinner* no substrato, como objetivo de realizar a deposição prévia do Mo, e logo em seguida a sulfurização por CVD.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB Nobel Media Nobel Prize [Online].Nobelprize.org. - Nobel Media AB, 2014. - 19 de julho de 2018. - https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/.

AJA [Online]. Página da AJA International. - 18 de fevereiro de 2020. - <http://www.ajaint.com/what-is-sputtering.html>.

Alencar R. S. Estudo de fônons em nanotubos de carbono e dissulfeto de molibdênio: efeito do acomplamento entre camadas. Tese de Doutorado. UFC, Fortaleza, 2016.

Ando, R. A. Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados. Dissertação de Mestrado. USP, São Paulo, 2005.

Azcatl, A. [et al.]. MoS₂ functionalization for ultra-thin atomic layer deposited dielectrics. Applied Physics Letters, Vol 104, 111601, 2014.

Bhatt, P. [et al.]. Germanium oxynitride gate interlayer dielectric formed on Ge(100) using decoupled plasma nitridation. Applied Physics Letters, Vol. 103, 172107, 2013.

Bom, N. M. Propriedades físico-químicas de filmes finos de Al₂O₃ depositados por sputtering sobre Ge. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Bom, N. M. Processamento físico-químico de semicondutores com alta-mobilidade de portadores: germânio e grafeno. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

Cheng, L. [et al.]. Atomic Layer Deposition of a High-k Dielectric on MoS₂ Using Trimethylaluminum and Ozone. Applied Materials and Interface, Vol. 6, 2014.

Cho D-H [et al.]. Enhanced sulfurization reaction of molybdenum using a thermal cracker for forming two-dimensional MoS₂ layers. Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 20, 2018.

Chhowalla, M. [et al.]. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. Nature chemistry, Vol 5, 263-275, 2013.

Copetti, G. Estabilidade de filmes de GeON crescidos termicamente sobre Ge. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2015.

Copetti, G; Soares, G; e Radtke, C. Stabilization of the GeO₂/Ge Interface by Nitrogen Incorporation in a One-Step NO Thermal Oxynitridation. Applied Materials and Interfaces, Vol. 8, 2016.

Corrêa, S. A. Efeitos da interação de vapor d'água, de nitrogênio e de hidrogênio com estruturas dielétrico/SiC. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

da Silva, D. L. Estudo da perda de energia e da flutuação estatística da perda de energia de íons de lítio em direções aleatórias do silício. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

da Silva, S. R. M.[et al.]. Oxygen transport and GeO₂ stability during thermal oxidation of Ge. Applied Physics Letters, Vol. 100, 191907, 2012.

Das, A. [et al.]. A Review of Advancement of Multi-Gate FET. I3SET2K19: International conference on industry interactive innovations in science engineering and technology, 2020.

Das, S. [et al.]. Synthesis, Properties, and Applications of 2-D Materials: A Comprehensive Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 39, 4, 2014.

Dong M S [et al.] Controlled Doping of Vacancy-Containing Few-Layer MoS₂ via Highly Stable Thiol-Based Molecular Chemisorption. ACS Nano, vol 9, 1212115-12123, 2015.

Filho, D. P. P. Espectroscopia Raman aplicado ao beta-caroteno. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

Geim, A. K.; Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures. Nature, Vol. 499, 419, 2013.

Green, M. L. [et al.]. Ultrathin (<4nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. Journal of Applied Physics, Vol. 90, 5, 2001.

Ghorbani-Asl, M. [et al.]. Two-dimensional MoS₂ under ion irradiation: from controlled defect production to electronic structure engineering. 2D Materials, Vol. 4, 2, 0250781-9

Heilmeier, G. H. Microeletronics: end of the beginning or beginning of the end?. IEDM, Vol. 84, 1984.

Houssa, M. Series in Materials Science and Engineering High-k Gate Dielectrics [Livro]. - [s.l.] : Institute of Physics Publishing.

Jung Y. [et al.] Recent Progresses in the Growth of Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides. Journal of the Korean Ceramic Society , Vol. 56, 2019.

Kaufmann, I. R. Estabilização de filmes finos de óxido de germânio por incorporação de nitrogênio visando aplicações em nanoeletrônica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

Kaur, G.; Kavitha, K. e Lahiri, I. Transfer-Free Graphene Growth on Dielectric Substrates: A Review of the Growth Mechanism. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2018.

Kita, K. [et al.]. Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization. Applied Surface Science, Vol. 254, 2008.

- Kita, K. [et al.]. Direct Evidence of GeO Volatilization from GeO₂/Ge and Impact of Its Suppression on GeO₂/Ge Metal–Insulator–Semiconductor Characteristics. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, 4, 2008.
- Kutsuki, K. [et al.]. Germanium oxynitride gate dielectrics formed by plasma nitridation of ultrathin thermal oxides on Ge(100). *Applied Physics Letters*, Vol. 95, 022102, 2009.
- Kutsuki, K. [et al.]. Humidity-dependent stability of amorphous germanium nitrides fabricated by plasma nitridation. *Applied Physics Letters*, Vol. 91, 163501, 2007.
- Lee, C. H. [et al.]. Record-high Electron Mobility in Ge n-MOSFETs exceeding Si Universality. *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2009.
- Li, H. [et al.]. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 47, 2014.
- Lin, C-H [et al.]. Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization. *Nanoscale*, Vol. 4, 2012.
- Lin, T. [et al.]. Controlled Layer-by-Layer Etching of MoS₂. *Applied Materials and Interfaces*, Vol. 7, 29, 15892–15897, 2015.
- Ling, X. [et al.]. Role of the Seeding Promoter in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, Vol. 14, 2, 464-472
- Lu, C. [et al.], Enhancement of thermal stability and water resistance in yttrium-doped GeO₂/Ge gate stack. *Applied Physics Letters*, Vol. 104, 092909, 2014.
- Lu, C. [et al.]. Structural and thermodynamic consideration of metal oxide doped GeO₂ for gate stack. *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, 174103, 2014.
- Maeda, T. [et al.]. Pure germanium nitride formation by atomic nitrogen radicals for application to Ge metal-insulator-semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, 014101, 2006.
- McDonnell, S. [et al.]. HfO₂ on MoS₂ by Atomic Layer Deposition: Adsorption Mechanisms and Thickness Scalability. *ACS Nano*, Vol. 7, 11, 2013.
- Moore, G. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics*, Vol. 38, 114-117, 1965.
- Moura, J. A. S. Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- Nan, H. [et al.]. Strong Photoluminescence Enhancement of MoS₂ through Defect Engineering and Oxygen Bonding. *ACS Nano*, Vol. 8, 6, 5738–5745, 2014.
- Narendar, V.; Pandey, A. K. Impact of Dimensional Effects on Subsurface Leakage Current of a Low-V_{TH} Nanoscale MOSFET Under Accumulation Bias. *Advances in VLSI*,

Communication, and Signal Processing. Lecture Notes in Electrical Engineering. Singapura. Spring, Vol. 587, 2020.

Nicolosi, V, [et al.]. Liquid Exfoliation of Layered Materials. Science, Vol. 340, 2013.

Patil, S, [et al.]. Development of a novel method to grow mono-/few-layered MoS₂ films and MoS₂-graphene hybrid films for supercapacitor applications. CrystEngComm, Vol. 16, 2014.

Pillarisetty, R. Academic and industry research progress in germanium nanodevices. Nature, Vol. 479, 2011.

Pitthan, Filho E. Investigação de defeitos e de métodos passivadores da região interfacial SiO₂/SiC. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

Qiu, D. [et al.] Structural and optical properties of MoS₂ layers grown by successive two-step chemical vapor deposition method. Thin Solid Films, Vol. 587, 2015.

Radtke, C. Crescimento térmico de filmes dielétricos sobre SiC e caracterização das estruturas formadas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

Rolim, G. K. Efeito do eletrodo de platina e da passivação com enxofre na formação de filmes dielétricos sobre germânio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

Roy, K.; Mukhopadhyay, S.; e Mahmoodi-Meimand, H. Leakage Current Mechanisms and Leakage Reduction Techniques in Deep-Submicrometer CMOS Circuits. Proceedings of the IEEE, Vol. 91, 2, 2003.

Sala, O. I2 - Uma molécula didática. Química Nova na Escola, Vol. 31, 4, São Paulo, 2008.

Sim, D. M. Controlled Doping of Vacancy-Containing Few-Layer MoS₂ via Highly Stable Thiol-Based Molecular Chemisorption. ACS Nano, 1212115-12123.

Shi, Y. [et al.]. MoS₂ Surface Structure Tailoring via Carbonaceous Promoter. Scientific Reports, Vol. 5, 2015.

Schwierz, F.; Liou, J. J. Status and Future Prospects of CMOS Scaling and Moore's Law – A Personal Perspective. 2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC). - San José, IEE Xplore, 2020.

Soares, G. V. Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

Sombrio, G. Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não Estequiométrico Depositado por Sputtering Reativo. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2012.

Souza, T. V. A. Espectroscopia de femtossegundos e propriedades ópticas não lineares em nanomateriais bidimensionais. Tese de Doutorado. UFMG, Belo Horizonte, 2014.

Tonndorf, P. [et al.]. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Optics Express*, Vol. 21, 4, 4908-4916.

Toriumi, A.; Nishimura, T. Germanium CMOS potential from material and process perspectives: Be more positive about germanium. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 57, 010101, 2018.

Vickerman, J. C.; Gilmore, I. S. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis [Seção do Livro]. Surface Analysis The Principal Techniques*. Wiley, 2009. - Vol. 2ª edição.

Wang, S. K. [et al.]. Desorption kinetics of GeO from GeO₂/Ge structure. *Journal Applied Physics*, Vol. 108, 054104, 2010.

Wang, S. K. [et al.]. Kinetic Effects of O-Vacancy Generated by GeO₂/Ge Interfacial Reaction. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, 10PE04, 2011.

Wang, S. K.; H-G Liu; Toriumi, A. Kinetic study of GeO disproportionation into a GeO₂/Ge system using x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 101, 6, 2012.

Watanabe, H. [et al.]. Gate stack technology for advanced high-mobility Ge-channel metal-oxide-semiconductor devices e Fundamental aspects of germanium oxides and application of plasma nitridation technique for fabrication of scalable oxynitride dielectrics. *Current Applied Physics*, Vol. 12, 2012.

Xiong, K. Design, Fabrication, Characterization and Modeling of CMOS-Compatible PtSe₂ MOSFETs. Tese de Doutorado. Lehigh University, Bethlehem, 2020.

Yang, H. [et al.]. Structural and quantum-state phase transitions in van der Waals layered materials. *Nature Physics*, Vol. 13, 2017.

Yang, J. [et al.] Improved Growth Behavior of Atomic-Layer-Deposited High-k Dielectrics on Multilayer MoS₂ by Oxygen Plasma Pretreatment. *Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, 2013.

Zhang, H. [et al.]. MoS₂ Functionalization with a Sub-nm Thin SiO₂ Layer for Atomic Layer Deposition of High-k Dielectrics. *Chemistry of Materials*, Vol 29, 16, 6772-6780.