

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

NICOLAU MOLINA BOM

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES FINOS DE Al_2O_3
DEPOSITADOS POR SPUTTERING SOBRE Ge**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre, setembro de 2011

AGRADECIMENTOS

A meus pais e familiares, pelo suporte emocional e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus amigos de longa data João, Gibran e Milton, pelo enorme companheirismo, apesar da distância e de minhas longas ausências.

Ao Cláudio: sua orientação valiosa e paciência “monástica” foram fundamentais para a elaboração desta dissertação.

Aos colegas de laboratório: Silma, Ivan, Fernando, Luana, Gabriel, Samoel, Guilherme, Taís e Eduardo. O ambiente de companheirismo proporcionado por vocês tornou este trabalho muito mais prazeroso.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica e do Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS, por viabilizarem a realização dos experimentos.

A todos vocês, meu muito obrigado!

TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS:

Resultados parciais deste trabalho estão no prelo ou foram submetidos à publicação nos seguintes periódicos:

N. M. BOM, G. V. SOARES, C. KRUG, I. J. BAUMVOL, C. RADTKE; *Probing the stability of Al_2O_3/Ge structures with ion beams*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, aceito para publicação em junho de 2011.

N. M. BOM, G. V. SOARES, C. KRUG, I. J. BAUMVOL, C. RADTKE; *Evolution of the Al_2O_3/Ge (100) interface for reactively sputter-deposited films submitted to postdeposition annealings*; Journal of Physics D, submetido para publicação em julho de 2011.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto (MG), 2010. Título do trabalho: *Physico-Chemical properties of Al₂O₃ films deposited on Ge substrates by sputtering* (painel).

20th International Conference on Ion Beam Analysis, Itapema (SC), 2011. Título do trabalho: *Probing the stability of Al₂O₃/Ge structures with ion beams* (painel).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
TRABALHO EM REVISTAS CIENTÍFICAS.....	iii
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	x
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Perspectiva Histórica	1
1.2 MOSFETs de Ge.....	3
1.3 Interface Germânio-Dielétrico	6
1.3.1 Dielétricos alto-k	7
1.3.2 Camadas Interfaciais.....	10
1.4 Objetivos e Organização da Dissertação	12
2. METODOLOGIA.....	13
2.1 Preparação de Amostras.....	13
2.1.1 Limpeza de Amostras	13
2.1.2 Deposição por <i>Sputtering</i>	13
2.1.3 Oxidação Térmica.....	19
2.2 Técnicas de Caracterização.....	20
2.2.1 Reflectometria de Raios-X (XRR)	20
2.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS).....	24
2.2.3 Análise por Espalhamento de Íons	31
2.2.4 Análise por Reações Nucleares	41
2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.1 Propriedades dos Filmes Al ₂ O ₃ Depositados por <i>Sputtering</i>	52
3.2 Estabilidade térmica dos filmes Al ₂ O ₃ frente a tratamentos térmicos em atmosferas de Ar e FG	61
3.3 Efeitos dos contaminantes no comportamento físico-químico das estruturas Al ₂ O ₃ /Ge.....	65
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	70
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução dos Computadores da Intel nos últimos 40 anos. Adaptado de [9].	2
Figura 2: Esquema simplificado de um dispositivo MOSFET.	4
Figura 3: Representação do retro-espalhamento que ocorre em um MOSFET nanoestruturado. Os portadores de carga, injetados da fonte para o canal, estão sujeitos a uma barreira de potencial, modulada pela tensão na porta. r é o fluxo de portadores que retornam à fonte e l o livre caminho médio para o retro-espalhamento. Adaptado de [12]	4
Figura 4: Diagrama de fases Zr/Ge/O teórico, calculado para 600 K. Adaptado de [28].	8
Figura 5: Desenho esquemático de um sistema de <i>sputtering</i> na configuração diodo DC. Adaptado de [47].	14
Figura 6: Representação do processo de deposição por <i>magnetron sputtering</i> , do ponto de vista lateral e superior (partes a) e b), respectivamente). Adaptado de [47].	16
Figura 7: (a) Tensão de descarga e (b) pressão total do sistema como função do fluxo do gás reativo. O gráfico representa o caso específico da deposição de Al_2O_3 , no qual o gás reativo é o O_2 . Os pontos pelas letras A, B, C, D e E representam as mesmas condições nas duas figuras. Adaptado de [51].	17
Figura 8: Fotos do (a) porta-amostras com substratos de Ge e Si já fixados e (b) do equipamento AJA Orion-8.	19
Figura 9: Desenho esquemático do reator de atmosfera estática utilizado nos tratamentos térmicos, com seus principais componentes representados.	20
Figura 10: Padrão de Refletividade típico de um experimento de XRR. As diversas dependências funcionais da curva estão indicadas.	21
Figura 11: Esquema simplificado da interação dos raios-X com a amostra, em um experimento de XRR.	22
Figura 12: Esquema simplificado do equipamento Shimadzu® XRD 6000. Adaptado de [55].	24
Figura 13: Esquema explicativo do efeito fotoelétrico.	25
Figura 14: Diagrama de bandas do sistema formado pela amostra e pelo espectrômetro. Na representação, é mostrada a relação entre a energia dos raios-X e os demais parâmetros da equação de Einstein.	26
Figura 15: Representação do processo de produção de raios-X pela fonte. Os elétrons arrancados do cátodo colidem com o ânodo e provocam a emissão de raios-X. Adaptado de [57]	27

Figura 16: Deslocamento em energia do pico Si 2p de 99,15 eV para 103,4 eV, indicando a presença de SiO ₂ . Adaptado de [56].	28
Figura 17: Gráfico mostrando a probabilidade de escape inelástico em função da profundidade de emissão do fotoelétron, de acordo com a lei de Beer-Lambert. Os valores percentuais de contribuição para λ , 2λ e 3λ estão indicados pelas flechas.	29
Figura 18: “Curva universal” do caminho livre inelástico, onde cada um dos pontos representa uma medida individual. Adaptado de [58]	29
Figura 19: Representação do equipamento de análise de superfícies do laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.	30
Figura 20: Representação do processo de multiplicação de elétrons dentro do <i>channeltron</i> . O sinal original é multiplicado pela geração de elétrons secundários, resultantes do choque com as calotas do dispositivo.	31
Figura 21: Representação de um arranjo experimental típico para experimentos com espalhamento de íons. No desenho, são representados o feixe de íons, os parâmetros da geometria (ângulos θ e ϕ) e o detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω .	32
Figura 22: Gráfico mostrando a dependência na energia dos freamentos nuclear e eletrônico.	34
Figura 23: Representação simplificada de um espectro de RBS correspondente a um sólido contendo os elementos A e B.	37
Figura 24: Analisador de energia toroidal usado em análises de MEIS. Adaptado de [61].	39
Figura 25: Fotografia do detector sensível a posição bidimensional [59]. A carga é dividida entre os quatro pré-amplificadores, representados pelas letras A, B, C e D.	40
Figura 26: Espectro 3D de MEIS de um filme HfO ₂ depositado sobre um substrato de Ge, obtido por feixe de H ⁺ . O terceiro eixo é representado pelas cores dos pontos, correspondendo a um número de contagens.	40
Figura 27: Representação de um processo de reação nuclear induzido por feixe de íons. É tomada como exemplo a reação entre um próton e o isótopo ¹⁸ O, onde há formação de um núcleo intermediário. No fim, são indicados possíveis produtos resultantes de seu decaimento.	42
Figura 28: Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear ¹⁸ O(p, α) ¹⁵ N. O platô e a ressonância estreita, usados nas análises, estão indicados.	43
Figura 29: Pico de partículas α detectadas para a reação ¹⁸ O(p, α) ¹⁵ N ocorrendo em energias em torno da região do platô da curva de seção de choque. No detalhe, é mostrado o arranjo experimental usado nos experimentos de NRA.	44
Figura 30: Projeção do alcance de partículas na folha de Mylar em função de sua energia de incidência. Adaptado de [63].	45

- Figura 31: Ilustração explicativa da técnica de NRP. As setas indicam a posição e a energia do feixe, com destaque para o ponto de ocorrência da reação. À medida que a energia da partícula incidente aumenta (indicada pela altura das setas) em relação à E_R , a amostra é analisada em uma fatia mais profunda. 46
- Figura 32: (a) Arranjo experimental de NRP para a determinação de perfis de Al. O cintilador BGO substitui os detectores de estado sólido, de forma a detectar os raios- γ . (b) Curva de excitação da reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ produzida por um alvo fino. Adaptado de [65]. 47
- Figura 33: Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, obtidas de uma amostra com Si^{16}O_2 termicamente crescido sobre Si e reoxidado em $^{18}\text{O}_2$. As linhas sólidas correspondem às simulações calculadas a partir dos perfis de concentrações, mostrados no canto direito superior de cada gráfico. Observa-se que as diferenças nas distribuições do isótopo se expressam em desvios em relação aos dados obtidos na análise, representados pelos pontos. Adaptado de [70]. 49
- Figura 34: Representação das configurações de lentes em um experimento de TEM. Adaptado de [72]. 50
- Figura 35: Espectro de RBS de um filme de Al_2O_3 estequiométrico, depositado por *magnetron sputtering* sobre um substrato de C. Os picos correspondem aos elementos indicados pelas letras em destaque. No detalhe, o cálculo usado para determinar a condição estequiométrica. 53
- Figura 36: Gráfico das espessuras obtidas por RBS em função do tempo de deposição. Os pontos exibem comportamento linear e foram ajustados de acordo com a reta descrita na equação. 54
- Figura 37: Reflectograma do filme de Al_2O_3 depositado sobre Si durante 10 minutos. A linha vermelha corresponde à simulação implementada pelo programa X'Pert. 55
- Figura 38: Imagens de TEM das camadas Al_2O_3 depositadas sobre Ge por *sputtering*. 56
- Figura 39: Espectros de XPS para fotoelétrons Ge 3d nos modos a) sensível ao volume do filme e b) sensível à superfície do filme, correspondendo a uma amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ na condição como depositada. Os estados de ligação do Ge associados a essas componentes estão indicados pelas flechas. Os pontos representam os dados experimentais. 57
- Figura 40: No alto, são mostradas as curvas de excitação (pontos) da reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ e as respectivas simulações, correspondentes às camadas Al_2O_3 depositadas sobre substratos de Ge e Si. Abaixo, os perfis de concentração de Al correspondentes. 58
- Figura 41: Análises de NRP referentes à distribuição do ^{18}O nos filmes de Al_2O_3 depositados sobre substratos de Ge e Si. As curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e as respectivas simulações aparecem no lado esquerdo. No lado direito, são mostrados os perfis de concentração do ^{18}O 59
- Figura 42: Perfis de concentração de ^{18}O em filmes de Al_2O_3 , depositados em substratos de Ge e Si submetidos a pré-aquecimento dentro da câmara de *sputtering*. 60

- Figura 43: Perfis de concentração de ^{18}O de filmes $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ depositados sobre Ge e Si, nas condições: i) como depositada, e após tratamento térmico em ii) Ar e iii) FG. 62
- Figura 44: Espectros de XPS das regiões Ge 3d nos modos sensível ao a) volume e à b) superfície, correspondendo às camadas de Al_2O_3 nas condições como-depositada e tratada nas atmosferas de Ar e FG. As componentes associadas aos diferentes estados químicos do Ge estão indicadas pelas flechas. u.a. representa unidades arbitrárias..... 63
- Figura 45: Espectros de MEIS para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ nas condições a) como-depositada e b) tratada em Ar. As flechas indicam as posições de energia dos íons H^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge (nesse caso, tanto na superfície quanto no interior do filme). u.a. representa unidades arbitrárias..... 64
- Figura 46: Perfis de concentração de ^{18}O para as estruturas (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, tratadas em $^{18}\text{O}_2$ ou H_2^{18}O , a 350 ou 500 °C, por 30 min. Em ambos os casos, a posição da interface está indicada. 66
- Figura 47: Espectros de XPS das regiões Ge 3d para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$, nas condições mostradas em cada espectro. As componentes associadas aos diferentes estados químicos do Ge estão indicadas pela legenda. u.a. representa unidades arbitrárias. 67
- Figura 48: Espectros de LEIS para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ como depositada e seguindo os tratamentos térmicos nas condições mostradas na legenda. As flechas indicam as posições em energia dos íons He^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge na superfície das amostras. u.a. representa unidades arbitrárias. 68
- Figura 49: Espectros de MEIS para as amostras (a) como depositada, e submetidas ao tratamento em 10 mbar de H_2^{18}O a b) 350°C e c) 500°C. As flechas indicam as posições em energia dos íons H^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge (no segundo caso, tanto na superfície quanto no interior do filme). u.a representa unidades arbitrárias. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regras de Miniaturização do Transistor MOS [10].....	3
Tabela 2: Mobilidade dos elétrons e lacunas no Si, Ge, GaAs, InGaAs e InAs [17].....	6

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ALD – Deposição por camadas atômicas (*atomic layer deposition*).

ARXPS – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X resolvida em ângulo (*angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy*).

BE – Energia de ligação (*binding energy*).

Γ – Largura da ressonância.

CBO - *offset* da banda de condução (*conduction band offset*)

D_{it} – Densidade de estados de interface.

E_g – Largura da banda proibida.

EOT - Espessura de óxido equivalente (*equivalent oxide thickness*).

E_R – Energia de ressonância.

E_{VAC} – Energia do vácuo.

FG – *Forming gas*.

Ic – Intercamada ou camada interfacial.

ITRS – *International technology roadmap for semiconductors*.

J_g - Corrente de fuga devido ao tunelamento.

κ - Constante dielétrica.

KE – Energia cinética (kinetic energy).

λ - Caminho livre inelástico.

LEIS – Espalhamento de íons de baixa energia (*low-energy ion scattering*).

μ – Mobilidade dos portadores de carga.

MEIS – Espalhamento de íons de médias energias (*medium-energy ion scattering*).

MOS – Metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*).

MOSFET – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*).

NRA – Análise por reações nucleares (*nuclear reaction analysis*).

NRP – Análise por reação nuclear ressonante ou Perfilometria por reação nuclear (*Nuclear reaction profiling*).

RBS – Espectrometria de retroespelhamento Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*).

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*).

u. a. – Unidades arbitrárias.

UHV – Ultra-alto vácuo (ultra-high vacuum).

V_G – Tensão de porta (*gate voltage*).

V_T – Tensão limiar (*threshold voltage*).

XRR – Reflectometria de raios-X (*X-ray reflectometry*).

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*).

RESUMO

Nesta dissertação, foram investigadas as propriedades físico-químicas de filmes finos de óxido de alumínio (Al_2O_3). O Al_2O_3 foi depositado sobre substratos germânio (Ge) e silício (Si) por *magnetron sputtering* reativo, utilizando uma fonte DC pulsada, visando a produzir camadas com baixas quantidades de OH e H_2O , em comparação àquelas produzidas pelo processo de deposição por camadas atômicas (ALD). Dados obtidos por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e perfis de concentração obtidos por reações nucleares ressonantes (NRP) evidenciaram a formação de uma camada de GeO_2 sobre os substratos de Ge, durante o processo de deposição. Quando as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas de Ar e *forming gas*, foi verificada a redução desse óxido. Foi observado que a camada de transição remanescente na interface é constituída essencialmente de germanatos de alumínio. O efeito dos principais contaminantes introduzidos pela técnica de ALD (água e/ou grupos hidroxila) foi investigado por meio de tratamentos térmicos em atmosferas de oxigênio (O_2) e vapor d'água. Dados de NRP mostraram que a incorporação de O aumenta com a temperatura de tratamento e depende do gás empregado. Também observou-se que o O proveniente da fase gasosa interage fortemente com o substrato semicondutor de Ge, efeito não observado nas amostras de Si. Análises com técnicas por espalhamento de íons evidenciaram um aumento na concentração de Ge dentro da camada de Al_2O_3 e na superfície das amostras, efeito associado à oxidação do substrato de Ge. Essas observações podem ser explicadas pela dessorção de GeO resultante de reações químicas que ocorrem na interface dielétrico/substrato.

ABSTRACT

In this dissertation, physico-chemical properties of aluminum oxide (Al_2O_3) thin films were investigated. Al_2O_3 was deposited by pulsed DC reactive magnetron sputter on Germanium (Ge) and Silicon (Si) substrates aiming at producing layers with reduced OH and H_2O content, in comparison with those produced by the atomic layer deposition (ALD) process. Photoelectron spectroscopy (XPS) and nuclear reaction profiling (NRP) evidenced the formation of a GeO_2 layer during deposition of thin film. Thermal annealing in Ar and forming gas atmospheres reduced the amount of this oxide layer. The remaining transition layer consisted essentially of aluminum germanates. The effects of the main contaminants introduced by ALD techniques (water and/or hydroxyl groups) could be probed by exposing as-deposited samples to water vapor or oxygen (O_2) atmospheres. NRP revealed that O incorporation increases with the thermal annealing temperature and also depends on the employed atmosphere. We also found that O from the gas phase strongly interacts with the Ge semiconductor substrate, effect not observed in Si samples. Ion scattering analyses evidenced an increase of Ge concentration throughout the Al_2O_3 dielectric layer and on the sample surface, associated with the oxidation of the Ge substrate. These findings are explained by GeO desorption resulting from chemical reactions occurring at the dielectric/Ge interface.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Perspectiva Histórica

D.I Mendeleev, em sua publicação intitulada *As Leis Periódicas dos Elementos Químicos* (1869), previu a existência de um elemento do Grupo IV em sua Tabela Periódica, localizado entre o silício (Si) e o estanho. Devido à sua posição na tabela, batizou-o de *eka-silício* [1]. Em 1886, C. A. Winkler conseguiu isolar e determinar as propriedades de um novo elemento, como resultado de um extenso estudo acerca do mineral *Argyrodite*. Após algumas controvérsias – incluindo objeções do próprio Mendeleev - concluiu-se que se tratava do eka-silício, previsto anteriormente na tabela periódica [2]. Esse elemento foi rebatizado de germânio (Ge), em homenagem à Alemanha, terra natal de Winkler. Em 1923, F.W. Aston identificou os 3 isótopos mais abundantes, dos cinco existentes: ^{70}Ge , ^{72}Ge e ^{74}Ge [3]. Porém, até a década de 1930, o Ge não teve relevância econômica, sendo considerado um metal de baixa condutividade elétrica [2].

Com a II Guerra Mundial e o surgimento da ciência dos semicondutores, cresceu também o interesse tecnológico pelo Ge. Na época, ele foi escolhido como o semicondutor padrão devido, principalmente, ao fato de ter um ponto de fusão de $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (menor em comparação ao Si), possibilitando a obtenção de maiores graus de pureza [2]. Uma pesquisa realizada na Universidade de Purdue, iniciada em 1942, aumentou consideravelmente a compreensão sobre esse material [4], dando o nível de controle necessário para o desenvolvimento de dispositivos. Nesse contexto, o Ge foi a opção natural de John Bardeen e Walter Brattain na construção do primeiro transistor, em 1947. Esse é considerado um dos maiores inventos do século XX e tido como o marco inicial da indústria microeletrônica. Desenvolvimentos subsequentes nas técnicas de fabricação e purificação dos substratos de Ge culminaram na criação do primeiro circuito integrado, por Jack Kilby, em 1958. Contudo, no início da década de 1960, houve uma substituição em larga escala do Ge pelo Si. Muitos fatores contribuíram para esse processo.

Em primeiro lugar, o fato de existirem maiores reservas de Si tornam esse material mais barato em comparação ao Ge, aspecto chave para indústria. Do ponto de vista físico, o Ge possui uma largura de banda proibida, E_g , significativamente menor que a do Si (0.66 eV vs. 1.12 eV), resultando em uma maior corrente de fuga e prejudicando o desempenho do dispositivo. Outra desvantagem é a baixa solubilidade e rápida difusão dos dopantes tipo-n no Ge, em comparação ao Si. Essa característica dificulta a obtenção de junções rasas nos

dispositivos [5]. Porém, o fator decisivo em favor do Si é o seu óxido nativo (SiO_2), que pode ser crescido sobre o substrato a partir de tratamentos térmicos e possui excelentes características elétricas no que diz respeito à passivação do Si. Isso significa que a presença desse óxido reduz a quantidade de estados eletrônicos na superfície do substrato, melhorando a condutividade do material [6]. O óxido nativo do Ge, em contrapartida, não forma interfaces dielétrico/semicondutor de alta qualidade. Além disso, é instável nas temperaturas típicas de fabricação de dispositivos, e solúvel em água [7].

As excelentes propriedades da interface SiO_2/Si , somadas à invenção do transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET ou transistor MOS) e à criação da lógica complementar MOS (CMOS), permitiram a fabricação de circuitos integrados com um número cada vez maior de transistores por unidade área e a um custo menor. Essa tendência foi apontada em 1965 por Gordon Moore, então presidente da Intel, prevendo que o número de transistores por circuito integrado dobraria a cada dois anos [8,9]. O gráfico apresentado na Figura 1 mostra que essa tendência vem sendo mantida nos últimos 40 anos. A miniaturização progressiva das dimensões do MOSFET, tendo como objetivo o aumento de seu desempenho, ocasionou paralelamente outras melhorias a essa tecnologia, como a redução do consumo de energia. Robert Dennard [10], a partir de uma análise detalhada do funcionamento e fabricação do transistor MOS, conseguiu estabelecer uma relação entre suas dimensões e o comportamento de seus parâmetros. Na Tabela 1 encontra-se uma síntese desse estudo.

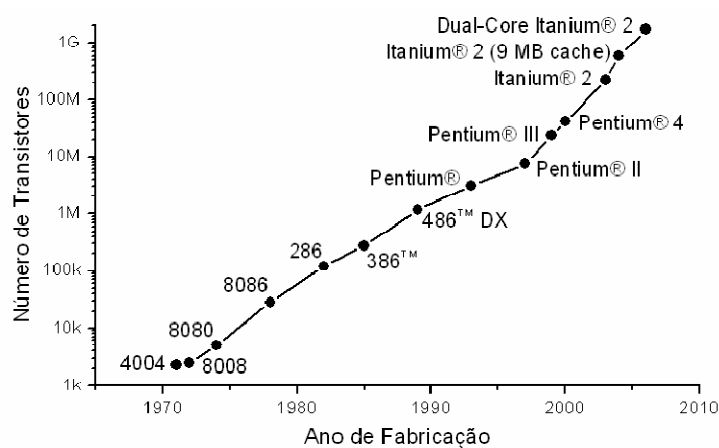


Figura 1: Evolução dos Computadores da Intel nos últimos 40 anos. Adaptado de [9].

Contudo, a miniaturização dos transistores ocorrida nas últimas décadas acabou levando a tecnologia do silício aos seus limites. O dielétrico de porta, formado pelo SiO_2

crescido termicamente, teve sua espessura reduzida para valores próximos de 1 nm nos últimos anos [11]. Nessas dimensões, ele deixa de cumprir suas funções de passivação e isolamento, sobretudo pelo aumento da corrente de fuga devido ao tunelamento (J_g). Outra desvantagem é que em MOSFETs com dimensões abaixo de 45 nm, as correntes de deslocamento são abaixo do mínimo necessário para seu funcionamento [12]. Para a superação dessa barreira tecnológica, muitas alternativas vêm sendo estudadas.

Tabela 1: Regras de Miniaturização do Transistor MOS [10].

Parâmetro de Design	Fator de Escalonamento
Dimensões do transistor	Diminuídas por k
Tensão Aplicada	Diminuída por k
Dopagem	Aumentada por k
Área do Circuito	Reduzida por $1/k^2$
Velocidade	Aumentada por k
Corrente	Reduzida por $1/k$
Potência por Circuito	Reduzida por $1/k^2$
Potência por Un. de área	Permanece Constante

1.2 MOSFETs de Ge

O efeito de chaveamento em um MOSFET (representado na Figura 2) baseia-se na capacidade de alterar a condutividade elétrica do dispositivo a partir da aplicação de um campo elétrico. Se considerarmos um MOSFET tipo-n, tanto a fonte quanto o dreno são dopados com doadores, o que significa abundância de elétrons. Por outro lado, o substrato semiconductor é dopado com lacunas, servindo de barreira para a condução elétrica entre a fonte e dreno. Contudo, se essa região for submetida a uma tensão elétrica grande suficiente – chamada *tensão limiar* (V_T) –, os elétrons são atraídos e formam uma camada fina tipo-n na interface entre o substrato tipo-p e o dielétrico de porta, chamada de *canal*. Assim, cria-se um caminho livre para a condução de elétrons entre a fonte e o dreno. Aplicando-se uma tensão positiva no sentido fonte-canal, é estabelecido um fluxo de elétrons entre o canal e o dreno.

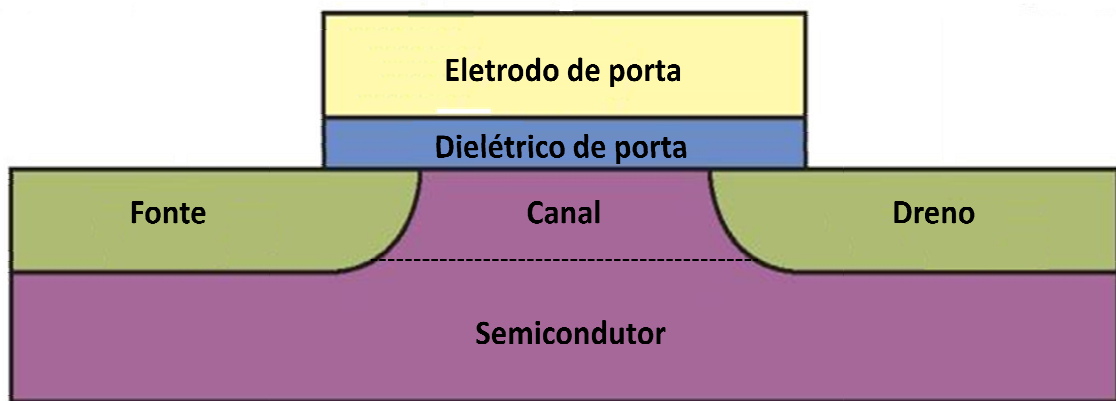


Figura 2: Esquema simplificado de um dispositivo MOSFET.

A velocidade de operação de um MOSFET é dominada pela velocidade de saturação do canal, proporcional à mobilidade (μ) dos portadores de carga no material. As sucessivas etapas do processo de miniaturização foram, por si só, suficientes para tornar os dispositivos cada vez mais velozes, na medida em que a diminuição do comprimento do canal torna mais rápido o transporte de carga entre a fonte e o dreno. Contudo, para transistores com comprimento de canal abaixo de 100 nm, a velocidade de operação passa ser limitada pela velocidade de injeção de portadores da fonte para o canal (v_{inj}) [13]. O mecanismo responsável por esse efeito é representado na Figura 3.

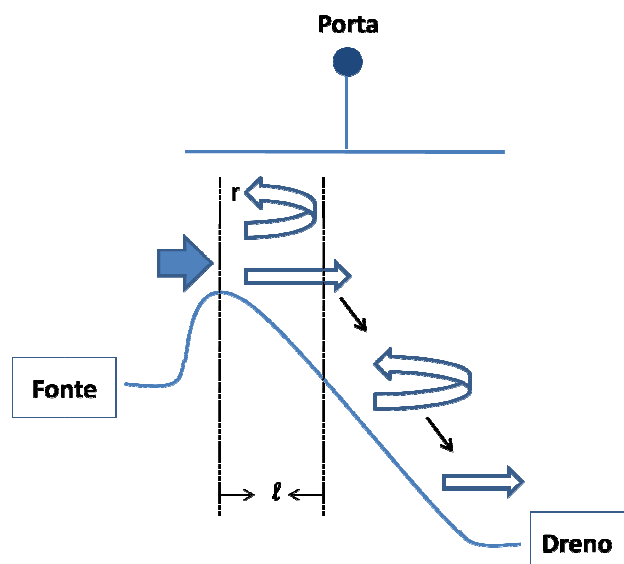


Figura 3: Representação do retro-espalhamento que ocorre em um MOSFET nanoestruturado. Os portadores de carga, injetados da fonte para o canal, estão sujeitos a uma barreira de potencial, modulada pela tensão na porta. r é o fluxo de portadores que retornam à fonte e l o livre caminho médio para o retro-espalhamento. Adaptado de [12]

Uma barreira de potencial se estabelece entre a fonte e o canal, modulada pela tensão aplicada na porta (V_G), que origina um fluxo de portadores retro-espalhados para a fonte. A partir de uma distância crítica (l), a probabilidade de retorno para a fonte é pequena. Para MOSFETs de canal longo, nos quais os fenômenos de transporte são dominantes, esse retro-espalhamento é desprezível. Ludstrom [14] chegou a uma expressão que relaciona v_{inj} com a corrente de saturação (quantidade diretamente relacionada à velocidade de operação):

$$I_{Dsat} = C_{OX}Wv_{inj}(V_G - V_T) \quad (1)$$

onde C_{ox} é a capacitância do dielétrico e W a largura do dispositivo. A velocidade de injeção é dada por:

$$v_{inj} = v_T \left(\frac{1-r_c}{1+r_c} \right) \quad (2)$$

onde r_c é a fração de portadores injetados pela fonte que são retroespalhados pelo canal e retornam à fonte, e v_T é a velocidade térmica dos portadores. No limite balístico $r_c=0$, a corrente máxima é controlada exclusivamente pela velocidade térmica de injeção de portadores pela fonte.

Apesar do fato de que μ só pode ser bem definida em dispositivos com canal longo, foi demonstrado [13,14] que o retro-espalhamento dos portadores para dispositivos de pequenas dimensões é proporcional a essa grandeza. Assim, o desempenho dos MOSFETs nano-estruturados é limitado pela mobilidade. Nesse contexto, o Ge reaparece como uma possível solução. O principal fator para o ressurgimento do interesse nesse semicondutor é a grande mobilidade de seus portadores de carga em comparação a do Si. Sobretudo em relação aos p-MOSFETs, o Ge é visto como a alternativa mais promissora, pois a mobilidade de suas lacunas é consideravelmente superior a de outros semicondutores com alta mobilidade de canal [15], como pode ser observado na Tabela 2. Esse fato está intimamente relacionado à estrutura de bandas. Estudos teóricos mostram que a massa efetiva das lacunas no Ge é aproximadamente a metade da do Si [16].

Tabela 2: Mobilidade dos elétrons e lacunas no Si, Ge, GaAs, InGaAs e InAs [17].

Material	Mobilidade a 300 K (cm²/V.s)	
	<u>Elétrons</u>	<u>Lacunas</u>
Si	1350	480
Ge	3600	1800
GaAs	8000	300
InGaAs	11200	300
InAs	30000	450

Outra vantagem do Ge é a baixa temperatura de ativação dos dopantes, em torno de 500-600 °C [18], devido ao seu baixo ponto de fusão. Isso aumenta as opções para eletrodos de porta e dielétricos, levando em conta que a maioria desses materiais não é estável em altas temperaturas [12]. Outro aspecto relevante é a pequena E_g do Ge. Essa propriedade permite o escalonamento da tensão de alimentação (V_{DD}), responsável por manter a corrente de dreno no canal, diminuindo o consumo de energia elétrica [19]. Do ponto de vista prático, a transição para o Ge traz benefícios adicionais. O seu processamento é semelhante ao do Si, possibilitando o aproveitamento da infra-estrutura pré-existente, e os dopantes e seus métodos de ativação são similares. Técnicas de crescimento de cristais de Ge estão bem estabelecidas, e *wafers* de grande diâmetro estão disponíveis no mercado [5]. Porém, mesmo levando em conta as perspectivas para a utilização desse material, ainda persistem certos desafios técnicos impedindo que essa tecnologia seja utilizada em toda sua potencialidade.

1.3 Interface Germânio-Dielétrico

O óxido nativo é formado pela exposição de algum material ao ar atmosférico, a temperatura ambiente. No Ge, ele é constituído de 4 óxidos distintos: GeO (6%) e GeO₂ (84%), ambos estáveis; Ge₂O₃ (6%) e Ge₂O (4%), ambos instáveis [20]. Um dos principais problemas da aplicação tecnológica do Ge é a instabilidade do dióxido de germânio (GeO₂), composto mais abundante na camada de óxido nativo. A reação mais importante desencadeada pela sua presença na interface com o substrato é a seguinte [7]:



Ou seja, o GeO_2 consome o Ge na interface, produzindo GeO. Na fase gasosa esse composto é um agente redutor que cria estados eletrônicos na interface, degradando as propriedades elétricas do dispositivo [21]. É difícil evitar essa reação durante a fabricação dos MOSFETs, visto que ela ocorre a uma temperatura menor do que a de ativação de dopantes. Nas primeiras tentativas feitas para controlar as propriedades do GeO_2 , visando a produzir interfaces de alta qualidade, foram obtidas estruturas com altas densidades de estados de interface (D_{it}) em comparação à interface Si-SiO₂ [22]. Recentemente o GeO_2 foi reconsiderado como alternativa para a passivação do Ge. Valores de D_{it} da ordem de $10^{10}/\text{cm}^2.\text{eV}$ foram alcançados. Contudo, a instabilidade térmica desse óxido impediu a obtenção de interfaces de boa qualidade [23,24]. Altas mobilidades e interfaces de boa qualidade foram verificadas para o GeO_2 oxidado em altas pressões. Mas tais resultados foram obtidos apenas com camadas relativamente grossas [25,26], que excedem os valores projetados pela ITRS para as próximas gerações de dispositivos [27]. Torna-se, então, necessária a busca por novos dielétricos para substituir o GeO_2 .

1.3.1 Dielétricos *alto-k*

O funcionamento do MOSFET se deve em grande parte à estrutura formada pelo eletrodo metálico, o óxido de porta e o substrato semiconductor (MOS), como mostra a Fig. 2. Esse conjunto pode ser entendido como um capacitor de placas paralelas, com capacitância dada por:

$$C = \frac{A\varepsilon_0\kappa}{e_{ox}} \quad (4)$$

onde A é a área do capacitor, e_{ox} é a espessura do óxido, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, e κ é a constante dielétrica relativa ao material utilizado. No transcorrer do desenvolvimento dos componentes microeletrônicos, a estratégia usada para incrementar a capacitância foi diminuir a espessura do óxido de porta (SiO₂). Porém, à medida que o dielétrico diminuía de espessura, J_g atingia valores muito altos, comprometendo e até inviabilizando o funcionamento do dispositivo. Uma alternativa para contornar esse problema e ao mesmo tempo aumentar a capacitância é substituir o SiO₂ por materiais com maiores valores de κ , os chamados óxidos alto- κ . A espessura de óxido equivalente (EOT) é a

grandeza usada para avaliar a espessura equivalente de um material dielétrico em relação a uma camada de SiO₂ com mesma capacitância, sendo definida como [18]:

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{alto-\kappa}} e_{alto-\kappa} \quad (5)$$

onde $\kappa_{alto-\kappa}$ e $e_{alto-\kappa}$ são a constante dielétrica e a espessura do material alto- κ , respectivamente. Se for utilizada, por exemplo, uma camada de 5 nm de um material com $\kappa=20$, a EOT será de 1 nm. Em outras palavras, ela terá a mesma capacitância de um filme de SiO₂ de 1 nm. A menor E_g dos substratos de Ge em comparação ao Si torna a questão da J_g ainda mais delicada, sendo indispensável a utilização de óxidos com maiores espessuras.

Porém, a integração de novos materiais em dispositivos MOS é extremamente complexa. Além do alto κ , devem satisfazer outros critérios referentes à estabilidade termodinâmica e às propriedades elétricas. Nesse contexto, o ZrO₂ e o HfO₂ se mostram as alternativas mais promissoras, pois além de possuírem altos valores de κ (~30 e 20, respectivamente), são compatíveis com os critérios mencionados. Análises termodinâmicas, envolvendo diagramas de fase ternários, mostram que as fases óxido-Ge são estáveis quando em contato, como é mostrado na Figura 4. A linha reta unindo ZrO₂ e Ge indica a estabilidade das duas fases quando ambas estão em contato. Assim, reações químicas de estado sólido entre o Ge e o ZrO₂ não ocorrem espontaneamente. O diagrama de fases para o sistema Hf-Ge-O é similar à mesma temperatura [28]. Em relação às propriedades elétricas, o parâmetro mais relevante é o *offset* da banda de condução (CBO) entre o óxido alto- κ e o semicondutor. Estudos mostram que o CBO deve exceder 1 eV para funcionar como barreira para a corrente de tunelamento [29]. Os valores teóricos obtidos para o ZrO₂ e o HfO₂ foram de 1,63 e 1,65 eV, respectivamente [28].

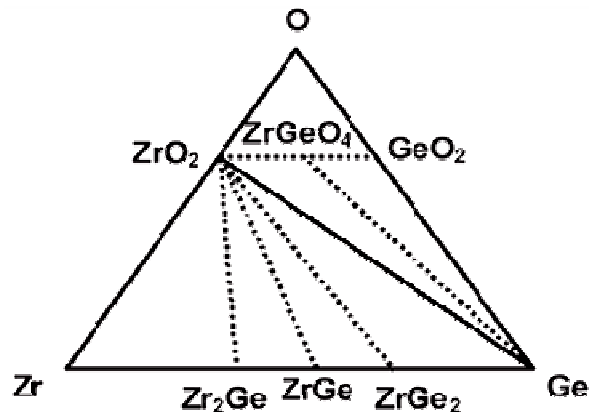


Figura 4: Diagrama de fases Zr/Ge/O teórico, calculado para 600 K. Adaptado de [28].

Contudo, a deposição desses dielétricos diretamente sobre o Ge tem se mostrado problemática. Em primeiro lugar, são necessários métodos eficientes para a completa remoção do óxido nativo. Além dos já citados problemas relacionados à interface, a presença de uma camada interfacial de GeO_2 é prejudicial em termos de escalabilidade (ver seção 1.3.2). Enquanto o HF é a única solução capaz de remover o óxido no caso do Si, todos os hidrácidos halogênicos (HF, HCl, HBr, e HI) podem realizar o *etching*¹ do GeO_2 , diferenciando-se na taxa de remoção e na capacidade de remover subóxidos [30]. Porém, uma certa quantidade de subóxido (GeO_x , $x < 2$) permanece mesmo após esses tratamentos. No sentido de remover esses subóxidos, soluções contendo agentes oxidantes – como O_2 , O_3 e H_2O_2 – foram testadas [31]. Mesmo após a limpeza do substrato, ainda existe o problema da reoxidação, devido à alta reatividade do Ge. No sentido de preparar a superfície para a deposição do dielétrico, Okumura, Akane e Matsumoto propuseram o seguinte tratamento, constituído de 3 etapas: (1) vários ciclos de oxidação com uma solução de H_2O_2 e com posterior *etching* com uma solução de HCl, (2) formação de um óxido protetor por tratamento em $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, e (3) sublimação térmica do óxido protetor em ultra-alto vácuo [32]. Outra abordagem possível é submeter as estruturas alto- k /Ge a tratamentos térmicos. A instabilidade do GeO_2 permite que a camada interfacial formada durante o processo de deposição seja removida através de aquecimento, como foi demonstrado no caso do ZrO_2 [7].

Outra questão envolve a estrutura de ligações na interface alto- k /Ge, que não possui boas características de passivação elétrica. Assim, os valores de D_{it} obtidos por deposição direta ficam entre $\sim 10^{11}$ e $10^{12}/\text{cm}^2 \text{ eV}$ [28, 33, 34], muito acima dos obtidos para estruturas SiO_2/Si típicas, em torno de $\sim 2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$. As técnicas de passivação convencionais, baseadas em H, se mostraram ineficazes para o Ge [35]. Além disso, é observado um significativo deslocamento nas tensões de banda plana [7]. Por fim, tanto o ZrO_2 quanto o HfO_2 cristalizam no intervalo de temperaturas de ativação de dopantes. Nesse arranjo, os filmes apresentam contornos de grão, aumentando a difusão de Ge para dentro do óxido e servindo de caminho para a corrente de fuga [36]. No sentido de resolver os problemas associados à deposição direta, uma alternativa é passivar o Ge com enxofre (S) em uma solução aquosa de NH_4S . Por meio desse tratamento, as estruturas resultantes $\text{HfO}_2/\text{GeOS}/\text{Ge}$ apresentam baixa carga fixa e D_{it} [37]. Outra abordagem que tem se mostrado promissora é a interposição de uma camada entre o alto- k e o substrato de Ge.

¹ *Etching*: Remoção (química ou física) de camadas de uma superfície.

1.3.2 Camadas Interfaciais

De acordo com a discussão acima, uma intercamada (I_c) deve:

- ser capaz de diminuir os D_{it} a valores aceitáveis
- servir de barreira contra a difusão entre o alto-k e o substrato
- amenizar os problemas relacionados ao óxido nativo GeO_2
- ser estável termicamente
- evitar a cristalização do dielétrico

Entretanto, mesmo satisfazendo a esses critérios, a escolha também deve levar em conta a escalabilidade. Quando um dielétrico é adicionado à estrutura MOS, as capacitâncias das camadas se combinam em série. Nessa situação, a EOT assume a seguinte forma [18]:

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{intercamada}} e_{intercamada} + \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{alto-k}} e_{alto-k} \quad (6)$$

onde são computadas a constante dielétrica e a espessura da I_c . A partir da equação, é possível concluir que a I_c deve ser a mais fina possível e ser formada por um material de alta constante dielétrica de forma a obter o menor valor de EOT.

Várias alternativas para I_c 's já foram testadas. Uma estratégia é aumentar a estabilidade térmica e química do GeO_2 transformando-o em oxinitreto de germânio (GeO_xN_y), através de nitretação térmica ou plasma. Esses óxidos atuam como boas barreiras contra difusão do Ge em direção ao dielétrico, e reduzem a D_{it} para $\sim 8 \times 10^{10}/\text{cm}^2 \text{ eV}$ [33]. Porém, foi demonstrado que esses filmes são instáveis em temperaturas a partir $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com aumento de até 6 ordens de grandeza na J_g . [38]. Outras tentativas foram feitas com nitretos metálicos, como o AlN e o Hf_3N_4 . Foi observado que esses materiais impedem a formação do óxido nativo durante o processamento, além de estabilizar ou reduzir o óxido já existente. Além disso, impedem a cristalização do dielétrico, bloqueiam a difusão do Ge, e reduzem a D_{it} a níveis aceitáveis ($\sim 2 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \text{ eV}$) [39]. Também foi mostrado que o AlN_x é mais estável termicamente que o GeO_xN_y [38]. Mas a existência de cargas fixas e *armadilhadas* (cargas presas por defeitos no material) nesse óxido contribui para o aumento do espalhamento coulombiano, prejudicando o transporte de cargas [40,41].

A introdução de I_c 's de Si vem sendo estudada na perspectiva de evitar o aumento excessivo na J_g , devido à pequena E_g do Ge. Nessa configuração, o dispositivo conduziria

pelo canal Ge de alta mobilidade. O Si funcionaria como uma barreira para a corrente de fuga, devido à sua alta E_g [12]. Outro ponto positivo é a possibilidade de se obter filmes Si da ordem de 0,5 nm por epitaxia, com interfaces alto-k/Si de ótima qualidade [5]. Embora o desempenho dos dispositivos seja extremamente sensível a pequenas variações de espessura, bons resultados foram obtidos utilizando heteroestruturas Si/Ge tensionadas², com ganhos expressivos na mobilidade em p-MOSFETs [12]. Dielétricos de óxido de lantânio-lutécio (LaLuO_3) mostraram boas características de passivação. Após tratamentos térmicos em atmosfera de N_2 , apresentaram D_{it} da ordem de $10^{11}/\text{cm}^2 \text{ eV}$, com EOT dentro das exigências de escalabilidade. Além disso, a exposição ao nitrogênio induz a formação de compostos LaGeO_x , inibindo a oxidação do Ge, responsável pela degradação elétrica da interface [42]. Esses estudos evidenciam a necessidade de encontrar-se um material que, simultaneamente, satisfaça os critérios de escalabilidade dos MOSFETs e de passivação do Ge.

1.3.2.1 O Al_2O_3

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um bom candidato para cumprir o papel de I_c entre o alto-k e o Ge. Possui excelente estabilidade térmica, grande E_g (~8,8 eV para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalina), constante dielétrica moderadamente alta ($\kappa \sim 9$) e CBO adequado em relação ao Ge [43]. O fato de o Al_2O_3 possuir uma CBO compatível traz um benefício adicional: óxidos alto- κ com CBO inadequadas – mas que satisfazem os demais critérios de seleção – podem ser reconsiderados como dielétricos. Um exemplo desse tipo de material é o TiO_2 , que possui altíssimos valores de κ (entre 60 e 80), mas era descartado devido ao fato de sua CBO com o Ge ser zero [29]. Investigando dispositivos constituídos de bicamadas $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositadas sobre Ge, Swaminathan *et al.* [44] obtiveram baixo EOT (1,2 nm) e resultados promissores para D_{it} ($\sim 3 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$). Tratamentos térmicos em *Forming Gas*³ (FG) mostraram-se fundamentais para a obtenção de interfaces com boas características elétricas [43,44,45].

Como já citado, a passivação do Ge pelo H se mostrou ineficaz, deixando em aberto a explicação para esse efeito. Foi proposta a seguinte hipótese [44]: a interação do hidrogênio com grupos hidroxilas (-OH), remanescentes do processo de deposição por camadas atômicas (ALD), é responsável pela oxidação do substrato e passivação da interface. Esse fato é relevante na medida em que o ALD é uma ferramenta largamente usada para deposição de óxidos, produzindo filmes com alta conformação e oferecendo controle de espessura ao nível

² Tradução para o termo strain.

³ Mistura gasosa composta de 90% de N_2 e 10 % de H_2 .

de monocamadas. Entretanto, essa técnica tem o inconveniente de incorporar impurezas como C e OH, aumentando consideravelmente a reatividade do material depositado. Essa questão é crucial considerando os tratamentos térmicos aos quais a estrutura é submetida após a deposição durante o processamento.

1.4 Objetivos e Organização da Dissertação

O presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento físico-químico de filmes de Al_2O_3 depositados sobre substratos de Ge. Como etapas desse estudo, estão incluídas o controle e a otimização do processo de deposição, permitindo obter filmes com as propriedades desejadas (estequiometria, espessura, etc). Além disso, a investigação dos efeitos de diversos tratamentos térmicos na estrutura filme dielétrico/substrato semiconductor permitirá avaliar as condições favoráveis para o seu processamento. Nesse esforço, serão testados os efeitos i) da temperatura, ii) da atmosfera utilizada no tratamento térmico e iii) dos possíveis contaminantes presentes no processo de deposição do filme dielétrico.

Seguindo essa ordem, a dissertação foi organizada da maneira descrita a seguir. No capítulo seguinte são descritas as técnicas de caracterização, os métodos experimentais e os materiais utilizados; no capítulo 3 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos em consequência dos diversos tratamentos térmicos utilizados; e o capítulo 4 fornece as conclusões gerais do estudo e as perspectivas para futuros trabalhos.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação de Amostras

2.1.1 Limpeza de Amostras

Durante a realização deste trabalho, foram utilizados substratos semicondutores de Ge (100) do tipo-p dopados com Ga, adquiridos junto à empresa Umicore, com resistividade variando entre 0,24 e 0,47 ohm.cm. Primeiramente, esses *wafers* foram tratados com um banho ultrasônico em acetona. Na segunda etapa, as amostras foram submetidas a uma limpeza química utilizando água deionizada e uma solução aquosa concentrada com 40% de ácido fluorídrico (HF). Realizaram-se 5 ciclos de limpeza, nos quais as amostras ficavam imersas por 1 min em cada uma das soluções. Imediatamente após esse tratamento, os substratos eram introduzidos na câmara de *sputtering* (seção 2.1.2), visando a minimizar a formação de óxido nativo em sua superfície.

Os substratos semicondutores de Si (100) foram limpos com uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H₂SO₄/ H₂O₂) na proporção 4:1, aquecida em um copo de béquer por dez minutos, a uma temperatura de 80°C. Essa mistura remove a contaminação orgânica que existe sobre a amostra [46]. A seguir, os substratos sofreram *etching* químico em uma solução de água deionizada e HF, na proporção 9:1. No caso do Si, esse processo torna a superfície da amostra hidrofóbica.

2.1.2 Deposição por *Sputtering*⁴

O fenômeno do *sputtering* ocorre quando átomos da superfície de um material são arrancados através do choque com partículas incidentes, por meio de transferência de *momentum*. Vários efeitos podem ser desencadeados na interação de uma partícula com um material. Assim, o *sputtering* é realizado em um intervalo restrito de energia. Para que a ejeção dos átomos aconteça, a partícula incidente deve ter uma energia cinética mínima - chamada energia limiar de *sputtering* -, definida como a energia de ligação dos átomos da superfície mais fracamente ligados. Além disso, a energia dos projéteis é diretamente relacionada à produção⁵ de *sputtering* (S): número de átomos desbastados de um material por

⁴ *Sputtering* pode ser traduzido como “Pulverização Catódica”.

⁵ Tradução do termo em inglês *yield*.

partícula incidente. Embora a energia limiar fique em torno de 20 eV, nessa faixa de energia o *sputtering* se realiza em um regime de colisões únicas, com valores de S muito baixos ($\sim 10^{-2}$). O intervalo de energias considerado “útil” para a deposição se encontra entre 50 e 700 eV, onde o processo ocorre no regime de cascata linear: o choque do projétil com um átomo da superfície faz que este penetre no material, desencadeando mais colisões. Essa reação em cadeia possibilita a obtenção de S 's da ordem de 10, podendo ser maximizados se houver um casamento entre as massas do projétil e do alvo [47].

Embora já houvesse razoável conhecimento sobre o fenômeno de *sputtering*, foi só em meados da década de 1970 que ele passou a ser utilizado em aplicações industriais, motivado por dificuldades técnicas surgidas na área da microeletrônica. Nessa época, a técnica de deposição padrão para materiais metálicos era a evaporação. Contudo, ela se mostrou problemática para materiais compostos, em particular no caso do Al-Cu, material que substituiu o Al nos eletrodos de porta dos MOSFETs. Além disso, no processo de construção dos dispositivos, o *etching* por *sputtering* permitia um bombardeamento vertical das camadas a serem removidas, superando o padrão de ataque isotrópico do *etching* químico [48].

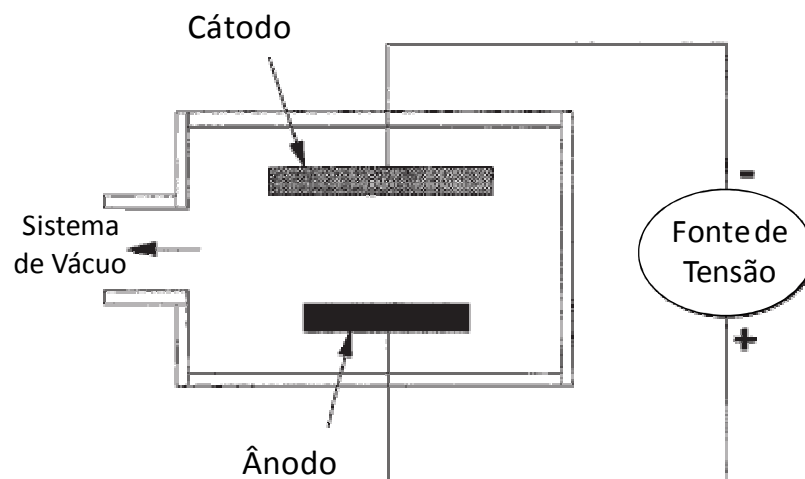


Figura 5: Desenho esquemático de um sistema de *sputtering* na configuração diodo DC. Adaptado de [47].

Para explicar o processo de deposição propriamente dito, será usada como modelo a configuração diodo DC (Figura 5). Uma representação animada desse processo pode ser vista no site da *AJA International* [49]. Inicialmente, a câmara de *sputtering* é bombeada até uma pressão na faixa de ultra-alto vácuo, a fim de minimizar a presença de contaminantes. A

seguir, o gás de trabalho é admitido no processo. Ele é o responsável por desbastar os átomos do alvo, que contém o material de interesse a ser depositado. Para esta finalidade, o Ar é utilizado na maior parte das aplicações, e será o gás de escolha no decorrer da explicação. Assim, temos átomos de Ar e elétrons livres dentro da câmara. Uma tensão negativa é aplicada pelo cátodo, acelerando os elétrons e fazendo-os colidir com os elétrons mais externos do Ar, ionizando o gás e formando um plasma. Nessa condição, os íons Ar^+ são atraídos em direção ao cátodo e, conseqüentemente, ao alvo. Inicia-se, dessa forma, o processo de *sputtering*. À medida que as colisões se sucedem e os átomos são arrancados do alvo, elétrons secundários são emitidos. Esses são novamente acelerados em direção ao plasma, sendo responsáveis por realimentar o processo. O brilho do plasma é ocasionado pela reabsorção dos elétrons por parte dos íons que, devido à conservação de energia, emitem fótons quando neutralizados. O material arrancado do alvo deposita-se nos substratos posicionados sobre o ânodo, sendo 99% dele neutro para alvos metálicos [50]. A maior parte do material arrancado sofre desaceleração ao cruzar o plasma, havendo uma pequena porcentagem desses átomos que atravessa balisticamente a câmara e causa *resputtering*,

2.1.2.1 Magnetron Sputtering

A grande maioria das aplicações de *sputtering* utiliza a configuração *magnetron*. As principais razões para isso são: (a) maiores taxas de deposição alcançadas com menor tensão aplicada, significando economia de energia; e (b) o plasma formado é mais denso, permitindo trabalhar-se com menores pressões de base. Para a obtenção dessas melhorias, no *magnetron sputtering* utiliza-se um campo magnético perpendicular à tensão aplicada pelo cátodo. Dessa maneira, considerando o produto vetorial contido implicitamente na força de Lorentz ($E \times B$), o cruzamento dos campos elétrico e magnético tem o efeito de confinar os elétrons secundários, emitidos devido ao bombardeamento iônico, em uma região muito próxima do alvo (Figura 6a). A formação desse anel de acumulação de elétrons (Fig. 6b) – também conhecido como *etch track* – aumenta consideravelmente a probabilidade de neutralização dos íons, tornando o plasma extremamente denso e arrancando material do alvo a taxas muito maiores. A maior concentração eletrônica na região dos anéis de acumulação também torna mais difícil que um átomo atravesse a câmara e chegue ao substrato balisticamente. Ou seja, operar com pressões de base na faixa do ultra-alto vácuo não ocasiona aumentos consideráveis na taxa de *resputtering*. Os filmes investigados no presente estudo foram

depositados por *magnetron sputtering*, usando o sistema Orion-8 UHV da empresa AJA *Internacional Inc*, localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS.

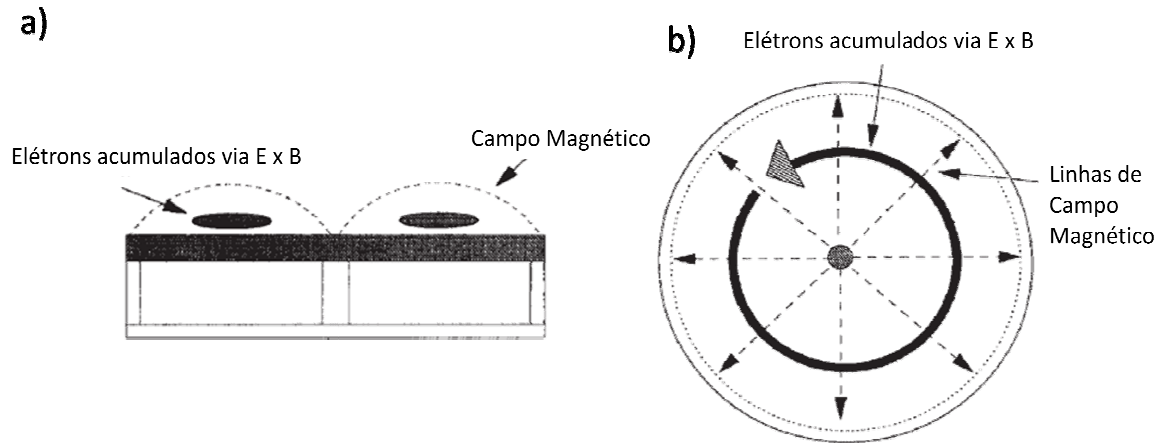


Figura 6: Representação do processo de deposição por *magnetron sputtering*, do ponto de vista lateral e superior (partes a) e b), respectivamente). Adaptado de [47].

2.1.2.2 *Sputtering Reativo*

A utilização desta variante da técnica se deve a dois fatores principais. Primeiro, a maior parte do material ejetado em um processo de *sputtering* é composta por átomos, em detrimento a moléculas ou aglomerados, fazendo com que a taxa de desgaste desses compostos seja menor. Outro fato bastante conhecido a respeito desses processos é a baixa probabilidade de ocorrerem reações no “vôo” das partículas entre o alvo e o substrato. Logo, é mais provável que elas aconteçam quando os átomos vindos do cátodo já estiverem depositados. Valendo-se dessas características, o *sputtering* reativo consiste em admitir durante o processo deposição, além do gás de trabalho, um fluxo de gás reativo. Este gás reagirá com os átomos provenientes do alvo já depositados sobre o substrato, formando o composto desejado. O uso da técnica possibilita a obtenção de maiores taxas de deposição e maior controle do processo. Além disso, elimina o problema do carregamento dos alvos isolantes, no caso de certos materiais compostos, como nitretos e óxidos, viabilizando a deposição em configuração DC. Para explicar as características de histerese de um sistema de *sputtering* reativo, será usada como modelo a deposição de filmes óxidos de Al_2O_3 . Esse sistema é conveniente devido à grande diferença entre as taxas de desgaste do Al e do Al_2O_3 , resultando em mudanças bastante significativas nos parâmetros do processo quando o alvo é “envenenado”.

A operação do sistema pode ser descrita pelo gráfico da variação da tensão de descarga - que é proporcional à taxa de deposição do filme sobre o substrato - em função do fluxo de O_2 admitido na câmara (Figura 7a). O ponto A representa o início da deposição, ainda sem o gás reativo. Nesse estágio, o filme constituído de uma camada metálica de Al. Entre os pontos A e B, o O_2 é introduzido na câmara e começa a reagir com o Al já presente no substrato, formando uma camada de Al_2O_3 . Entretanto, observa-se no gráfico que a tensão de descarga permanece praticamente inalterada. Isso ocorre porque o fluxo de gás reativo que entra no sistema reage com o Al depositado, não havendo incremento na taxa de deposição. E ao longo de toda a reta, apenas a composição do filme varia. Quando o fluxo atinge o ponto C, o óxido formado é estequiométrico. Essa condição se mantém até o ponto crítico. Porém, quando o fluxo de O_2 ultrapassa esse valor, há uma queda brusca na tensão de descarga, chegando a um platô a partir do ponto D. Nesse caso, se há tentativa de reverter o processo, é possível verificar uma histerese na curva. Para que a deposição retorne à taxa inicial, o fluxo deve ser reduzido a um valor muito inferior ao do ponto crítico.

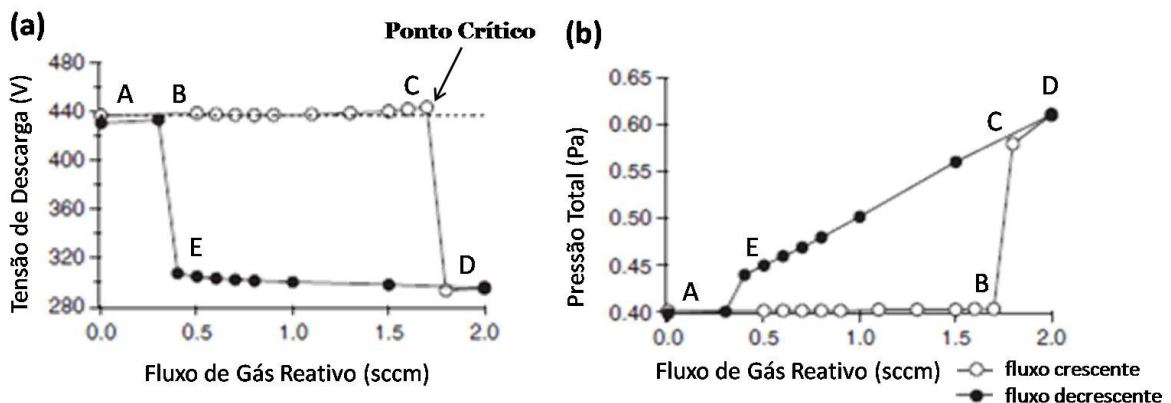


Figura 7: (a) Tensão de descarga e (b) pressão total do sistema como função do fluxo do gás reativo. O gráfico representa o caso específico da deposição de Al_2O_3 , no qual o gás reativo é o O_2 . Os pontos pelas letras A, B, C, D e E representam as mesmas condições nas duas figuras. Adaptado de [51].

Esse comportamento pode ser entendido analisando o processo sob o ponto de vista da pressão total do sistema, como mostrado na Fig. 7b. Entre o fluxo zero de O_2 e o ponto crítico não há variação na pressão, pois até este estágio todo O_2 reage com o Al. Contudo, se há uma saturação da quantidade de O no ambiente, isto é, se o Al depositado não é suficiente para reagir com o gás introduzido no processo, então a pressão total aumenta. Isso pode ser verificado no ponto C. A partir desse valor, o aumento da pressão é proporcional ao incremento de gás reativo. Uma consequência do excesso de O é a formação de uma camada

de óxido também sobre o alvo. No caso específico do Al_2O_3 , a taxa de *sputtering* é muito menor se comparada ao do Al metálico. À medida que o óxido recobre o alvo, a taxa de deposição sobre o substrato diminui e chega, no limite, ao valor esperado para um alvo de Al_2O_3 nas mesmas condições. Esse efeito é conhecido como “envenenamento do alvo”. Nesse contexto, fica claro que a camada de óxido deve ser removida completamente do alvo para que a taxa de deposição inicial seja restaurada. Considerando a taxa de *sputtering* do Al_2O_3 , a redução do fluxo de gás reativo até ponto crítico não é suficiente para limpar o alvo, e o comportamento de histerese é observado no fluxo decrescente.

A partir dessa discussão, é evidente a importância do sistema operar em torno do ponto crítico. Trabalhar com um fluxo menor tem como resultado a formação de um filme não-estequiométrico, comprometendo o produto final. Por outro lado, a instabilidade desse ponto é problemática, visto que qualquer incremento no fluxo causa uma mudança irreversível no processo de deposição. Assim sendo, o controle dos parâmetros do sistema é um aspecto fundamental na instrumentação do *sputtering*. Várias estratégias podem ser usadas para aumentar a estabilidade do ponto crítico. No equipamento usado em nossas deposições, a solução para o problema é posicionar o alvo e o substrato afastados dentro da câmara, e o caminho entre eles é bombeado por uma bomba turbomolecular. A combinação dessas duas características dificulta a chegada de átomos de gás reativo até o cátodo, dando uma maior margem para a variação do fluxo. Outro ponto importante a ser considerado é que as paredes da câmara também funcionam como ânodo. Na deposição de óxidos, por exemplo, a camada formada nas paredes pode dar origem a arcos, prejudicando o controle do processo e a qualidade do material formado.

2.1.2.3 Deposições do presente trabalho

Antes de serem colocados na câmara, os substratos semicondutores de Ge e Si eram presos ao porta-amostras por meio de fitas de carbono, como mostrado na Figura 8a. A seguir, o porta-amostras era colocado na câmara de introdução de amostras. Após ser atingida uma pressão da ordem de 10^{-6} mbar, as amostras eram levadas à câmara de deposição por meio de um braço mecânico, e presas em um suporte giratório. Esse mecanismo tem o papel de homogeneizar a deposição, pois o giro compensa as assimetrias tanto do fluxo de átomos de Al arrancados do alvo quanto do O_2 reativo. As camadas de Al_2O_3 foram depositadas com uma pressão de 10^{-8} mbar na câmara, visando a obter um material livre de contaminação. A admissão de gases no sistema é coordenada por um computador acoplado ao equipamento,

como mostrado na Fig. 8b. As propriedades dos filmes são extremamente sensíveis a parâmetros como o fluxo de gás reativo e a distância entre alvo e substrato. Para determinar a configuração experimental que produz o Al_2O_3 estequiométrico, várias condições foram testadas. Os resultados desse experimento estão descritos no capítulo 3.

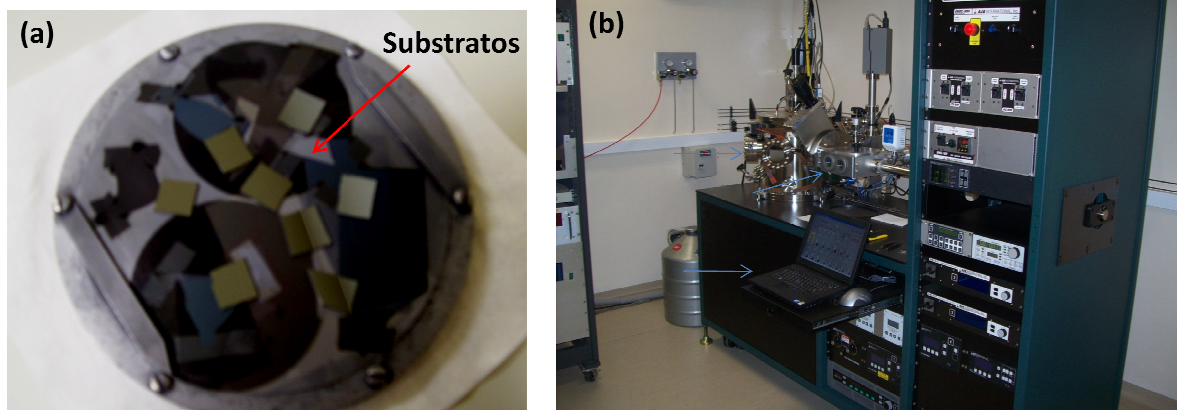


Figura 8: Fotos do (a) porta-amostras com substratos de Ge e Si já fixados e (b) do equipamento AJA Orion-8.

2.1.3 Oxidação Térmica

As amostras foram tratadas termicamente em um reator de atmosfera estática (Figura 9), disponível no Laboratório de Traçagem Isotópica da UFRGS (LTI). Nesse processo, as amostras são colocadas em um tubo de quartzo por meio de uma haste de transferência, também de quartzo. A seguir, a pressão dentro do tubo é reduzida a ordem de 10^{-6} mbar por meio de uma bomba mecânica de diafragma e uma bomba turbomolecular, as duas atuando em série, no sentido de diminuir a contaminação do sistema. Atingida a pressão desejada, a válvula que liga o tubo ao sistema de bombeamento é fechada, e o gás de interesse é introduzido no tubo. Por meio de um controlador, a temperatura do forno pode ser ajustada. Após seu aquecimento, o forno é arrastado para uma posição pré-determinada e o tratamento tem início.

Na primeira parte do estudo, as estruturas Al_2O_3 /semicondutor foram submetidas ao processamento térmico em atmosfera de Ar ou FG, com pressão de trabalho de 1 atm, a 350°C , por um período de 30 minutos. Na segunda etapa foram realizadas oxidações em atmosferas de O_2 e H_2O (com pressões de 200 e 10 mbar, respectivamente), por um período de 30 minutos nas temperaturas de 350 ou 500°C . Os gases enriquecidos no isótopo ^{18}O , por serem caros e de difícil obtenção, foram recuperados após os tratamentos por meio do

resfriamento de suas respectivas garrafas. No caso do $^{18}\text{O}_2$, esse procedimento foi auxiliado por um reservatório de zeólita previamente ativada.

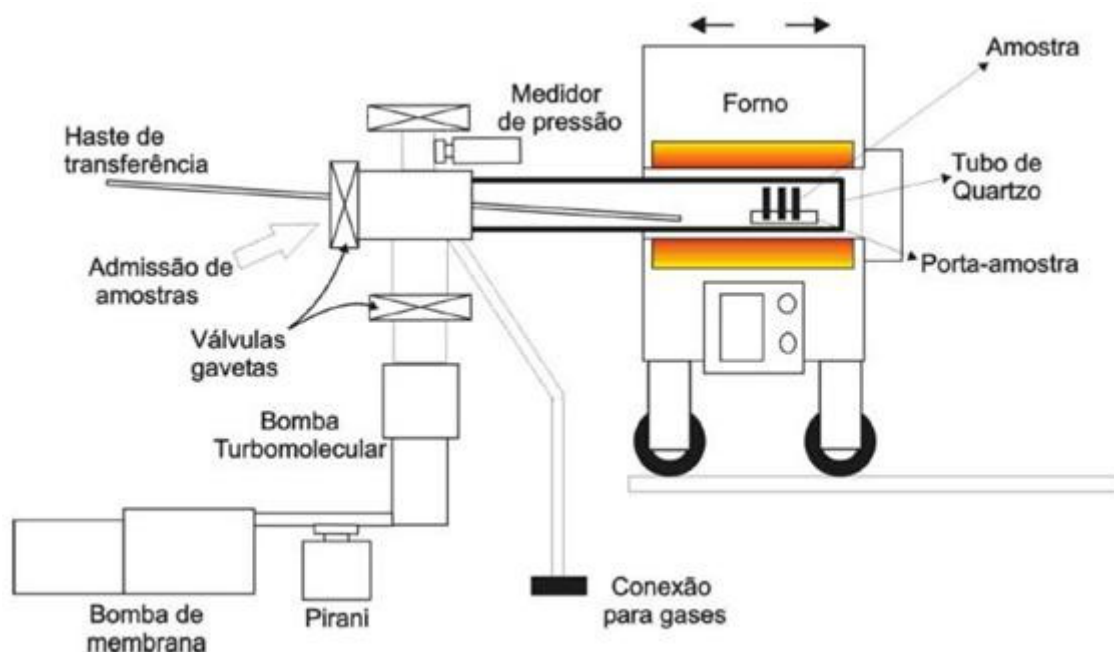


Figura 9: Desenho esquemático do reator de atmosfera estática utilizado nos tratamentos térmicos, com seus principais componentes representados.

2.2 Técnicas de Caracterização.

2.2.1 Reflectometria de Raios-X (XRR)

Um experimento de XRR (técnica conhecida também como Refletividade de raios-X com ângulo rasante) consiste em incidir um feixe de raios-X sobre a superfície de um material em ângulo rasante e analisar a intensidade dos raios refletidos em função da variação desse ângulo, tendo como referência o plano da amostra. O gráfico gerado por esses dados é chamado reflectograma ou padrão de refletividade. A Figura 10 mostra os diversos parâmetros dos quais depende a curva experimental do XRR. O primeiro ponto a ser ressaltado é o platô no início do gráfico, que depende de características não relevantes ao modelo teórico usado nas simulações, como tamanho da amostra e fator de absorção. Assim, é conveniente ignorar essa região, a fim de evitar más interpretações nos resultados. Em relação ao restante da curva, muitos dos fatores que influenciam seu formato, como a divergência do

feixe, dependem da configuração experimental, que é conhecida. Assim, a informação útil a ser obtida nessa análise se refere à espessura, à densidade e à rugosidade das camadas que constituem a amostra. Esses parâmetros são calculados por meio de simulações, que utilizam o modelo proposto por Parratt [52], a ser explicado a seguir.

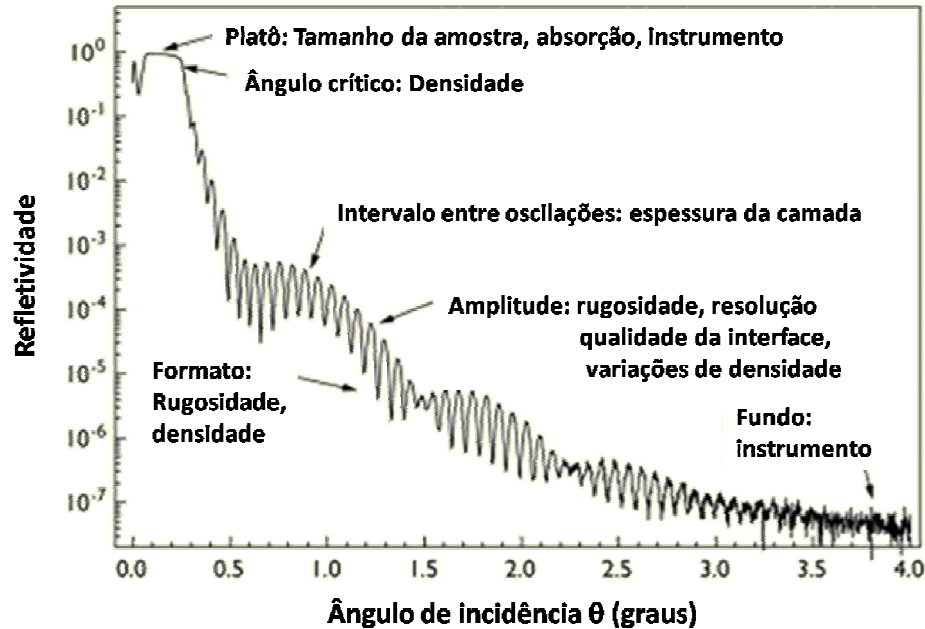


Figura 10: Padrão de Refletividade típico de um experimento de XRR. As diversas dependências funcionais da curva estão indicadas.

O formato do reflectograma é determinado essencialmente pelo potencial de espalhamento da superfície do material, ou seja, pela sua densidade eletrônica. Variações na densidade eletrônica entre as camadas da amostra produzem os padrões de interferência observados. Expressões teóricas derivadas da óptica permitem estabelecer a relação entre as propriedades do material e esses dados experimentais. Como mostrado na Figura 11, o feixe de raios-X incidindo na superfície da amostra pode ser tanto refletido ou refratado. A relação entre o ângulo de incidência (θ_1) e o ângulo de difração (θ_2) é descrito pela Lei de Snell:

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad (7)$$

onde n_m é o índice de refração no meio no meio “m”. Para o ar ou o vácuo, temos um índice de refração igual 1. Como a maioria dos materiais tem $n < 1$, o ângulo de refração é menor que o de reflexão. A partir de um determinado valor de θ_1 , o ângulo de refração é zero e o feixe sofre reflexão total. É o chamado ângulo crítico, representado por θ_c , podendo ser

identificado em um reflectograma como o ponto em que a curva inicia sua caída. O índice de refração de um material é dado por:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (8)$$

onde δ e β representam os termos relativos à dispersão e à absorção, respectivamente, podendo ser escritos como [53]:

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} (Z_i + f') \quad \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} (f'') \quad (9)$$

onde r_0 é o raio clássico de um elétron, N_A é a constante de Avogadro, ρ é a densidade do elemento i , com número atômico Z_i e peso atômico A_i . f' e f'' são os fatores de dispersão anômala, referentes à reflexão e absorção, respectivamente. Considerando $\delta \gg \beta$ na condição de reflexão total, o ângulo crítico é $\theta_c = \sqrt{\delta}$.

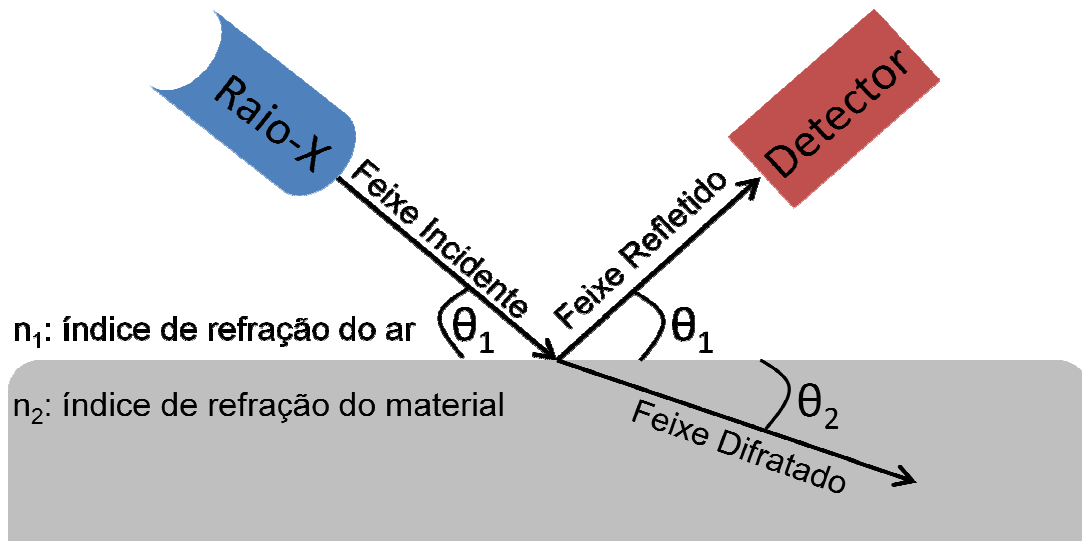


Figura 11: Esquema simplificado da interação dos raios-X com a amostra, em um experimento de XRR.

O sinal medido, em um experimento de XRR, está relacionado ao coeficiente de reflexão. Se considerarmos um feixe incidindo sobre uma amostra ideal, onde suas n camadas estão separadas de forma abrupta, o coeficiente de reflexão é dado pela expressão:

$$r_{n-1,n} = \frac{r + r_{n,n-1} e^{-2ik_z n d_n}}{1 + r_{n-1,n} r_{n,n-1} e^{-2ik_z n d_n}} \quad (10)$$

Os índices $r_{n-1,n}$ são os coeficientes de reflexão em relação às interfaces a-b, e d_n é a espessura da camada n . A componente do vetor de onda perpendicular à superfície n , κ_n , pode ser escrita como [52]:

$$\kappa_n = (\varphi^2 - 2\delta_n - 2i\beta_n)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Assim, estabelece-se a relação entre coeficiente r e os termos δ e β . Inspeccionando a eq. 9, vemos que ambos possuem dependência na densidade, sendo esta grandeza particularmente relevante para o ângulo crítico. Como regra informal, pode-se dizer que quanto maior o θ_c , maior a densidade do material. A espessura das camadas está contida nos fatores d_n da eq. 10. O termo imaginário da exponencial dá origem às franjas de Kiessig [52], que podem ser observadas na Fig. 10. O período das oscilações é inversamente proporcional à espessura do filme. Por fim, a rugosidade toma parte do modelo pela introdução do seguinte fator na eq. 10, obtido pela aproximação de Born [54]:

$$r_{jj+1} = r_{jj+1}^{liso} e^{-2\kappa_k \kappa_k \sigma_{j+1}^2} \quad (12)$$

O termo σ_{j+1}^2 dá a própria definição de rugosidade, sendo a média do desvio da posição da interface em relação à posição ideal.

A técnica de XRR foi usada para medir a densidade e espessura dos filmes Al_2O_3 depositados sobre os substratos semicondutores. Para tal fim, utilizou-se o equipamento Shimadzu® XRD 6000 (Figura 12) da Universidade de Caxias do Sul. A precisão do goniômetro é de extrema importância, visto que desalinhamentos de $0,005^\circ$ provocam variações de 5% na densidade eletrônica, grandeza fundamental na qual está baseado o modelo. Nosso aparato possibilita um alinhamento com precisão de $0,001^\circ$ [55]. As medidas foram realizadas com uma fonte de Cu ($K\alpha_1$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e uma varredura $0-1,6^\circ$ com passo de $0,02^\circ$. As simulações foram realizadas pelo programa X'Pert Reflectivity®, que se vale do formalismo teórico desenvolvido acima.

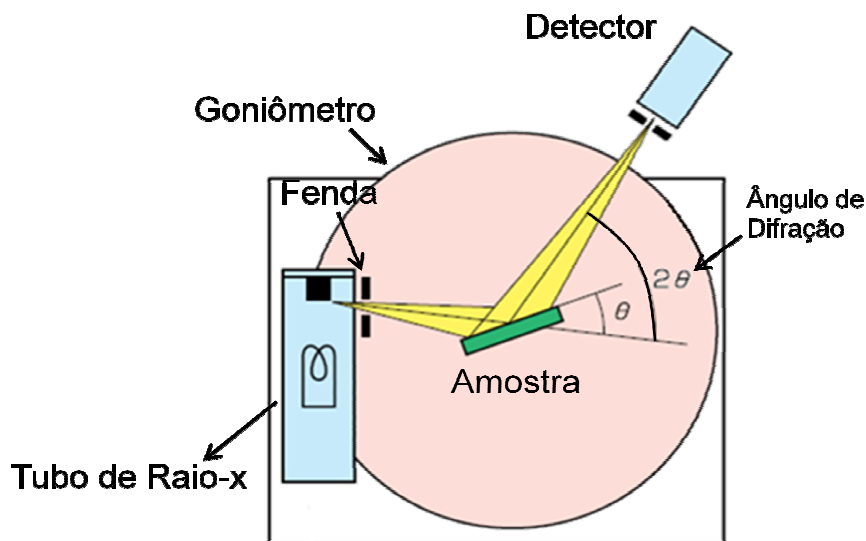


Figura 12: Esquema simplificado do equipamento Shimadzu® XRD 6000. Adaptado de [55].

2.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)

A técnica de XPS é um importante método de caracterização utilizado nas ciências dos materiais. Possui grande sensibilidade à superfície da amostra - apenas alguns nanômetros abaixo da primeira monocamada atômica do material são analisados - e ainda fornece informação a respeito do ambiente químico no qual se encontram os elementos. A amostra a ser analisada é colocada primeiramente em uma condição de ultra-alto vácuo (UHV), sendo então irradiada com fótons na frequência de raios-X. O uso dessa radiação altamente energética se justifica, pois estamos interessados nos elétrons das camadas atômicas mais internas, que permitem a associação com espécies atômicas específicas. É possível identificar todos os elementos de uma amostra, desde que possuam concentrações atômicas iguais ou superiores a 1% do total. A exceção fica por conta do H e do He, em função de sua baixa seção de choque de ionização por raios-X.

A radiação transmite energia aos elétrons do nível mais interno do material, provocando sua emissão, processo conhecido como efeito fotoelétrico (Figura 13). A energia desses fotoelétrons pode ser relacionada com o átomo emissor e seu ambiente químico, enquanto sua quantidade é proporcional à concentração do átomo emissor. É importante ressaltar que o efeito fotoelétrico só ocorrerá se o feixe tiver uma frequência maior ou igual a certo valor característico, abaixo do qual nenhum elétron será fotoemitido. Quantitativamente, o efeito fotoelétrico é descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (13)$$

onde BE é a energia de ligação do elétron no átomo, $h\nu$ é a energia dos raios-X incidentes, KE é a energia cinética do elétron ejetado e Φ_A é a função trabalho do material. A energia de ligação é característica de cada elemento, e a obtenção do seu valor nos fornece informações relevantes sobre o sistema estudado. Como os valores de $h\nu$ (radiação K_α da fonte) e da função trabalho são conhecidos, e KE é medido experimentalmente, o cálculo de BE é bastante simples.

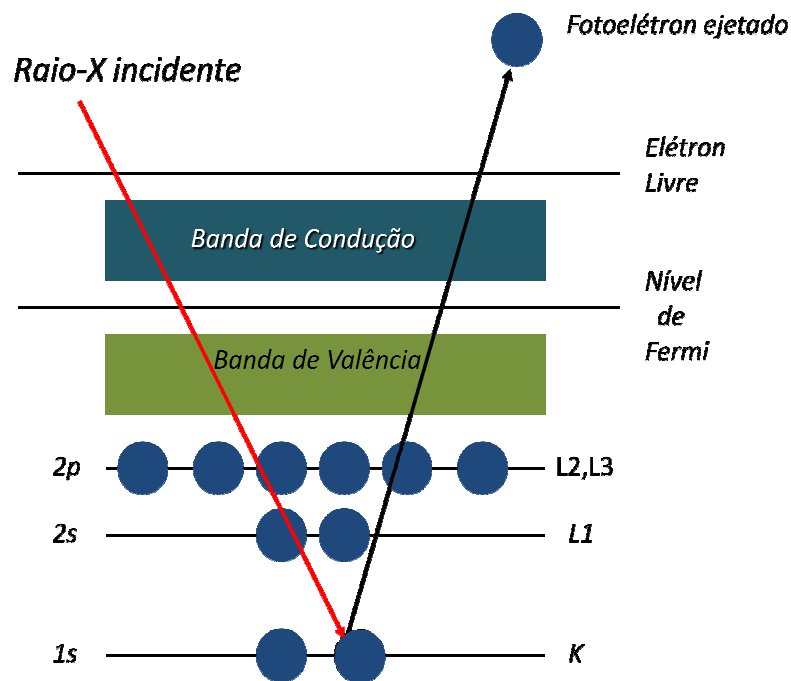


Figura 13: Esquema explicativo do efeito fotoelétrico.

Contudo, é necessário estabelecer um referencial energético para o cálculo preciso da energia cinética dos elétrons. Isso é feito aterrando-se o porta-amostras e o espectrômetro, no caso de amostras condutoras, visando a igualar seus níveis de Fermi. Nesse arranjo, a equação 13 para a energia de ligação é modificada da seguinte forma:

$$BE = h\nu - KE - \varphi_s \quad (14)$$

onde φ_s representa a função trabalho do espectrômetro. Esta relação está de acordo com o diagrama de bandas mostrado na Figura 14, estando φ_s relacionada com o nível de Fermi (E_F) e a energia do vácuo (E_{VAC}) por:

$$\phi_S = E_{VAC} - E_F \quad (15)$$

Embora as caracterizações por XPS tenham utilizado amostras com camadas de óxidos – portanto, isolantes –, suas espessuras eram suficientemente finas de forma a permitir o fluxo das cargas, e assim o aterramento foi suficiente para compensar o excesso de cargas positivas induzido durante a análise.

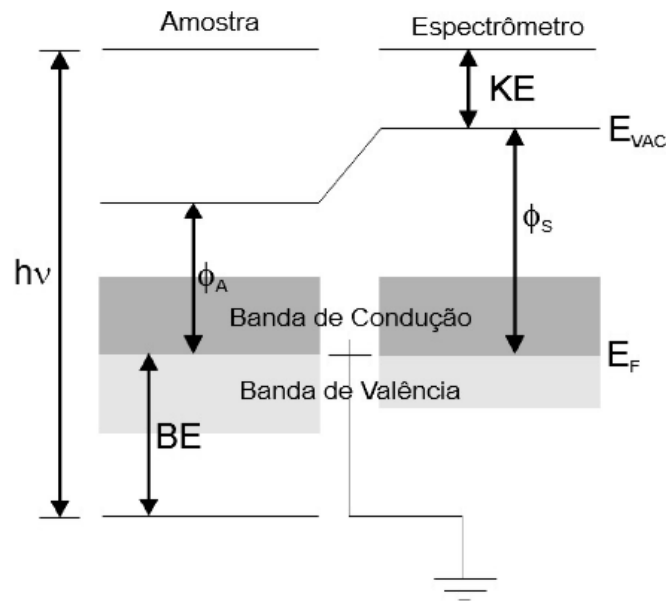


Figura 14: Diagrama de bandas do sistema formado pela amostra e pelo espectrômetro. Na representação, é mostrada a relação entre a energia dos raios-X e os demais parâmetros da equação de Einstein.

A produção dos raios-X se dá pelo bombardeamento de alvos (ânodos) com elétrons altamente energéticos, provenientes de um filamento aquecido (Figura 15). A energia transferida para o alvo dessa maneira ocasiona transições eletrônicas nos seus níveis internos, e a sua posterior desexcitação produz os fótons desejados para a análise. Para fontes de Al e Mg, empregadas no aparato utilizado nos experimentos, aproximadamente metade dos raios-X produzidos são K_{α} [56], resultado das transições do nível 2p para o 1s. Existem outras linhas características geradas nesse processo, resultado de excitações dos elétrons no nível 2p, além da radiação de freamento (“*Bremsstrahlung*”). Porém, nenhuma delas interfere significativamente no processo de detecção. A produção de elétrons de alta energia, ocasionada pelo bombardeamento do ânodo, pode causar danos e aquecer a amostra. Para evitar esse efeito, é colocada uma fina camada de Al em frente ao ânodo, de modo a reter esses elétrons. Foi utilizada, nos presentes experimentos, uma fonte de raios-X

não-monocromatizada, com energia dos fótons de 1253,6 eV e largura de linha 0,7 eV no caso do Mg, e 1486,6 eV e 0,85 eV no caso do Al.

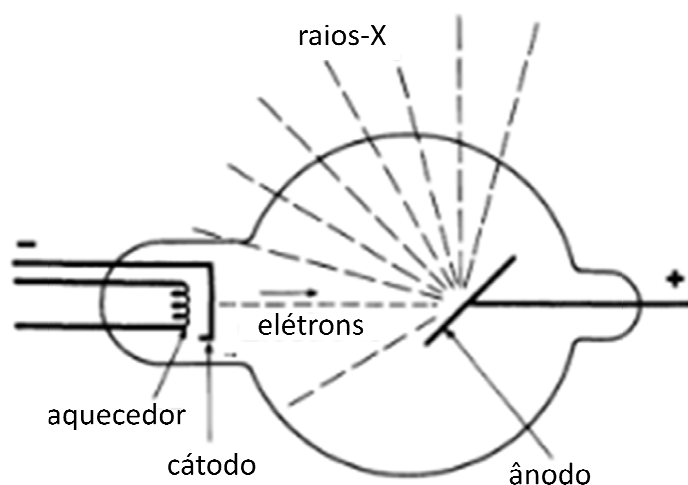


Figura 15: Representação do processo de produção de raios-X pela fonte. Os elétrons arrancados do cátodo colidem com o ânodo e provocam a emissão de raios-X. Adaptado de [57]

O espectro de fotoemissão é construído a partir das medidas de KE dos elétrons que chegam ao detector. Em um espectro de XPS típico, os picos correspondem aos elétrons ejetados do material sem sofrer colisões até a detecção, i.e., que não perderam energia ao atravessar a amostra analisada. As caudas adjacentes aos picos representam os elétrons que de alguma forma perderam energia no caminho, apresentando uma maior energia de ligação aparente e constituindo o fundo do espectro. Os picos estão associados aos níveis quânticos dos átomos de maneira bastante específica, possibilitando a caracterização do sistema analisado. Muitas vezes, porém, o valor absoluto de BE não é de grande interesse, mas sim os deslocamentos de energia que ocorrem em um mesmo pico. Esse fato indica mudanças no ambiente químico do material, isto é, como se dão as ligações entre seus elementos constituintes. A Figura 16 mostra um exemplo desse efeito para o pico de Si 2p, onde o deslocamento pode distinguir os diferentes compostos de Si.

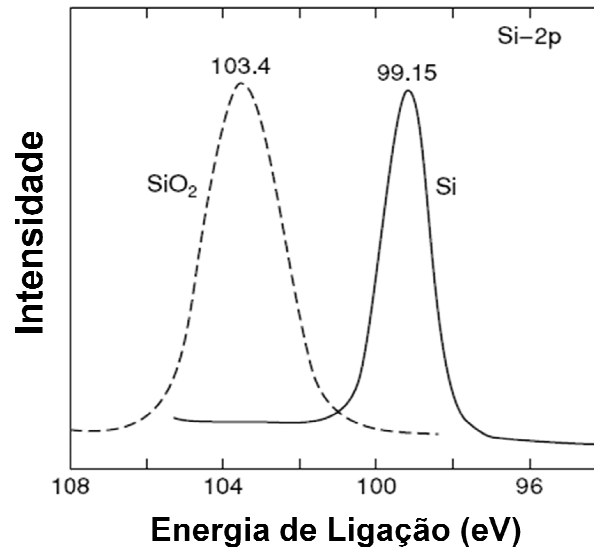


Figura 16: Deslocamento em energia do pico Si 2p de 99,15 eV para 103,4 eV, indicando a presença de SiO₂. Adaptado de [56].

A Lei de Beer-Lambert descreve o processo de espelhamento inelástico de acordo com a seguinte expressão de decaimento exponencial:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z) \cdot \cos \theta}\right)} \quad (16)$$

onde x é a profundidade da qual foram emitidos os elétrons, λ é o caminho livre médio inelástico, que depende do número atômico do material analisado (Z) e da energia cinética do fotoelétron (KE), θ é o ângulo entre a normal da amostra e o eixo de detecção e I_0 é a quantidade de elétrons emitidos por um material infinitamente espesso.

O caminho livre inelástico λ corresponde à profundidade da camada, junto à superfície da amostra, da qual aproximadamente 63% dos fotoelétrons de um determinado pico são originados. Analisando o comportamento exponencial dado pela equação 16, percebe-se que as probabilidades de contribuição estão associadas a valores inteiros de λ , sendo 23 % dos elétrons detectados provenientes da camada entre λ e 2λ , e 5 % entre 2λ e 3λ , como mostra a Figura 17. Em geral, a equação é resolvida utilizando-se valores de λ previamente determinados para vários materiais e energias de fotoelétrons. Com base no livre caminho médio já determinado para várias energias de fotoelétrons e elementos (Figura 18), 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. Outro corolário da lei de Beer-Lambert é a dependência no ângulo de detecção, dado pelo fator $\cos \theta$ presente no expoente.

Quando o experimento é feito em ângulo normal à amostra, obtém-se uma medida em máxima profundidade. Em ângulos mais rasantes, a análise é mais sensível à superfície. Esse é o princípio básico da espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X resolvida em ângulo (ARXPS). Trata-se de uma variante da técnica de XPS, que permite obter informações a respeito da distribuição em profundidade dos elementos e compostos analisados, além de possibilitar medidas de espessura.

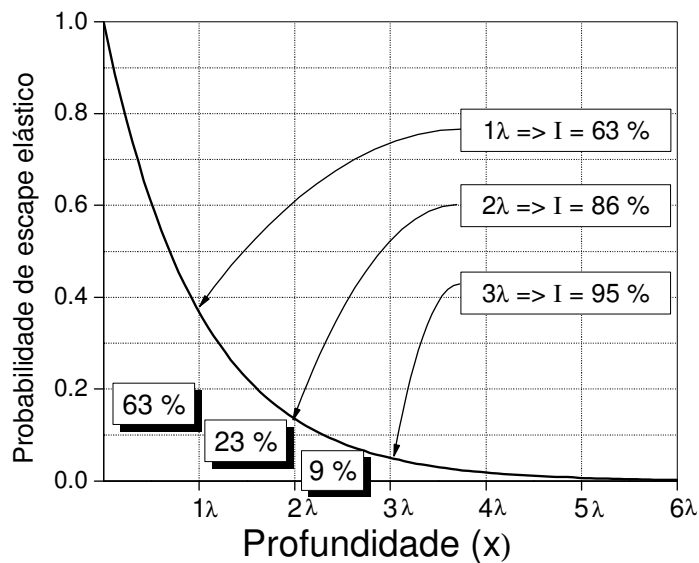


Figura 17: Gráfico mostrando a probabilidade de escape inelástico em função da profundidade de emissão do fotoelétron, de acordo com a lei de Beer-Lambert. Os valores percentuais de contribuição para λ , 2λ e 3λ estão indicados pelas flechas.

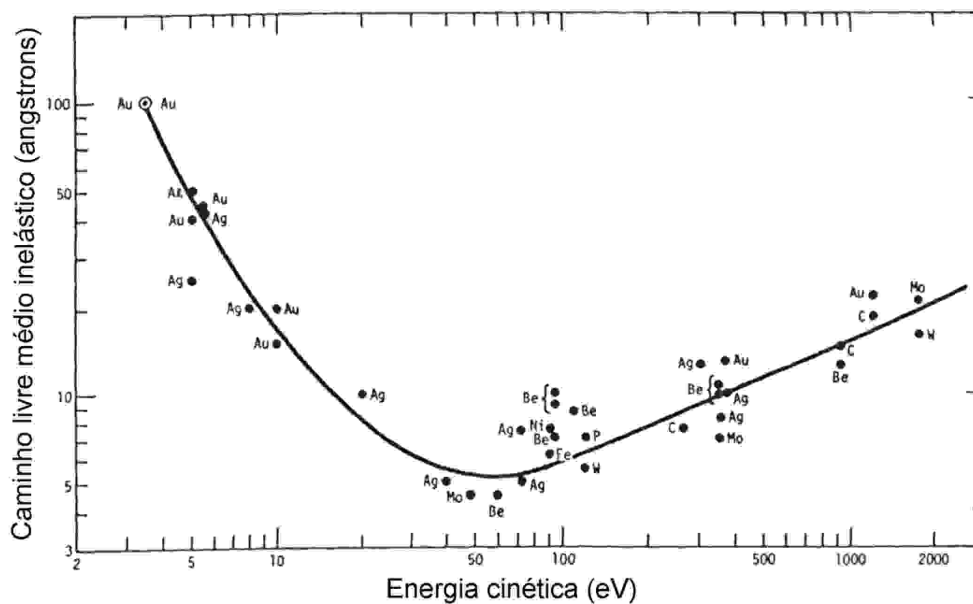


Figura 18: “Curva universal” do caminho livre inelástico, onde cada um dos pontos representa uma medida individual. Adaptado de [58].

O aparato experimental do XPS deve ser mantido em pressões na faixa do ultra-alto vácuo. Há 3 razões para isso: i) alguns componentes do sistema devem permanecer nessa pressão para se manterem em bom funcionamento; ii) evitar o espalhamento dos elétrons antes da detecção; e iii) evitar a contaminação da amostra. Como indicado na Figura 19, representando o equipamento utilizado nas medidas de XPS no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS, essa pressão é alcançada através de um sistema composto de bombas turbomoleculares, uma bomba iônica e uma sublimadora de titânio. O porta-amostras é disposto sobre um manipulador, que permite movimentos nas 3 direções, e ainda possibilita rotações em torno do eixo que corta o plano formado pelos eixos da fonte de raios-X e do analisador. Além de posicionar a amostra pra análises de espalhamento de íons, esse “giro” torna possível a modificação do ângulo de detecção em relação à normal da amostra, que é a base dos experimentos de ARXPS.

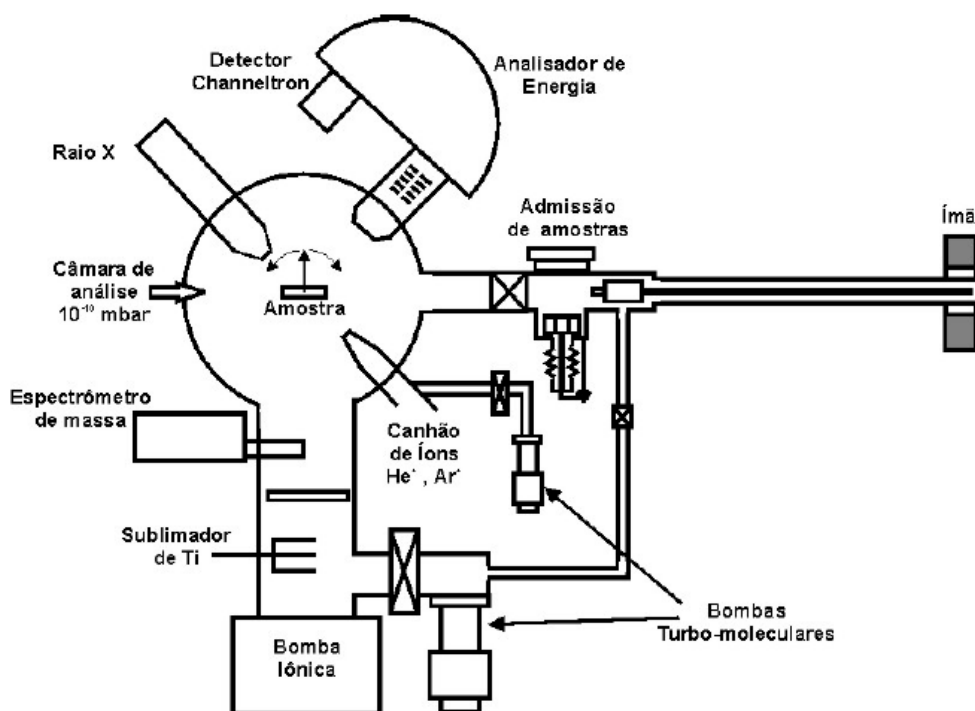


Figura 19: Representação do equipamento de análise de superfícies do laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.

Para o processo de detecção e análise de energia dos elétrons, foi usado o analisador de energia do tipo hemisférico (CHA – *Concentric Hemispherical Analyser*), da empresa alemã Omicron (modelo EA125 SPHERA). O processo consiste em permitir a passagem de elétrons com determinadas energias. Tal seleção é feita através de um potencial eletrostático de

dispersão entre as calotas do aparelho. Passando pelo analisador, os fotoelétrons chegam a um contador do tipo *channeltron*. Nesses dispositivos, o choque dos elétrons primários com suas calotas provoca a geração de elétrons secundários, que são acelerados por um potencial de 2 kV (Figura 20). No final do processo, o número de elétrons é multiplicado por um fator de até 10^8 . A seguir, o sinal é detectado e registrado. A geração do espectro se dá em vários passos. Em cada um deles, são contados os fotoelétrons em um determinado intervalo de energias.

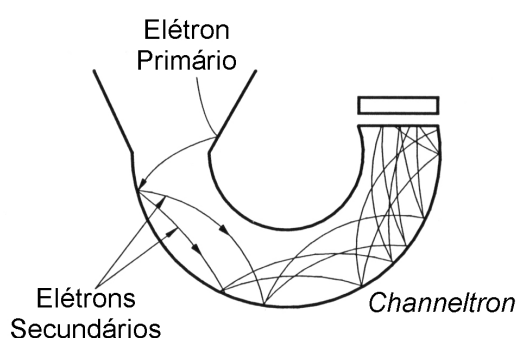


Figura 20: Representação do processo de multiplicação de elétrons dentro do *channeltron*. O sinal original é multiplicado pela geração de elétrons secundários, resultantes do choque com as calotas do dispositivo.

A técnica de XPS foi utilizada para investigar mudanças de composição e ambiente químico das estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ após diferentes processamentos térmicos. Em particular, foi dada atenção ao ambiente químico do Ge.

2.2.3 Análise por Espalhamento de Íons

Em uma análise por espalhamento de íons, estamos interessados na interação dos projéteis com um dado material por meio de colisões. Como resultado dessa interação, diversos fenômenos ocorrem. Valendo-se de instrumentação e referencial teórico adequados, eles podem fornecer informações a respeito das propriedades da amostra analisada. Tais investigações são realizadas com feixes de íons monoenergéticos com massa conhecida que, ao incidirem sobre a superfície de um material, são espalhados e têm sua energia registrada. A geometria do experimento constitui um fator importante, sendo caracterizada pelo ângulo entre a direção do feixe incidente e o eixo de detecção. Um arranjo experimental desse tipo é mostrado na Figura 21. A seguir, serão introduzidos alguns conceitos físicos necessários para

a interpretação dos dados coletados durante processo de espalhamento. A teoria aqui desenvolvida será usada para explicitar as diferenças entre as técnicas de espalhamento operando em intervalos de energia distintos, que serão tema das próximas seções.

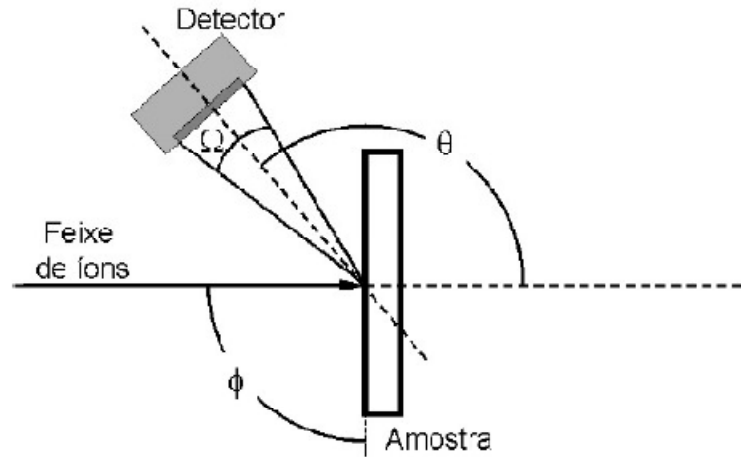


Figura 21: Representação de um arranjo experimental típico para experimentos com espalhamento de íons. No desenho, são representados o feixe de íons, os parâmetros da geometria (ângulos θ e ϕ) e o detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω .

Se assumirmos que o espalhamento ocorre na superfície da amostra, o único mecanismo responsável pela perda de energia é a transferência de momentum para o átomo-alvo. Supondo uma colisão elástica entre duas partículas, o problema pode ser resolvido aplicando conservação de energia e momentum. Tal modelo tem validade na medida em que a energia do feixe não for grande o suficiente para desencadear reações nucleares, mas for muito maior do que a energia de ligação dos átomos do alvo. A razão entre a energia do projétil antes e depois da colisão é chamada fator cinemático (K). Levando em conta as suposições do modelo, temos a seguinte expressão [56]:

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (17)$$

Podemos verificar que o fator cinemático depende da massa do íon incidente (m_1), do elemento alvo (m_2), e do ângulo de espalhamento (θ). Como sabemos qual é geometria do experimento e a massa do íon incidente, essa equação nos permite identificar quais elementos estão presentes no material analisado. À medida que a massa do alvo aumenta, diminui o

momentum transferido, e E_f tende assintoticamente a E_0 . Isso significa que melhores resoluções em energia nas técnicas de espalhamento são obtidas para elementos mais leves.

Outro aspecto que deve ser levado em conta no espalhamento de íons é a seção de choque. Como podemos ver na Figura 21, as partículas retroespalhadas são coletadas por um detector que compreende um pequeno ângulo sólido, tipicamente menor que 10^{-2} sr. Pode-se estabelecer 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:

$$A = \rho_i \Delta x \xi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega \quad (18)$$

com A correspondendo ao número de íons coletados. ρ_i é a densidade do elemento i na amostra, Δx é a espessura da amostra, ξ é a eficiência de detecção, N é o número de íons incidentes e $d\sigma/d\Omega$ é a seção de choque diferencial de espalhamento. A seção de choque de espalhamento pode ser entendida como a área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão, sendo determinada a partir do potencial envolvido na colisão íon-alvo. Para modelar essa interação, leva-se em conta tanto a energia do feixe quanto as propriedades do sistema estudado.

Se considerarmos uma colisão elástica entre dois átomos, na qual apenas a força Coulombiana atua e não há recuo do átomo alvo, obtemos a seção de choque diferencial de espalhamento Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta}} \quad (19)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo, respectivamente, e e é a carga elementar. A suposição de que o potencial coulombiano descreve bem a interação entre as partículas somente é válida para experimentos realizados com feixes de íons altamente energéticos, na faixa dos MeV (ver seção 2.2.3.1). Nesse caso, temos colisões nucleares elásticas, onde é desprezível a blindagem exercida pela nuvem eletrônica. Para experimentos realizados em energias mais baixas, é necessário acrescentar ao modelo termos que dêem conta desse efeito. Tais sistemas são descritos por meio de uma função de blindagem, que

multiplica o potencial coulombiano. A seção de choque de espalhamento no intervalo de energias entre 10 e 20 keV (faixa dos experimentos de espalhamento com feixes de média-energia, ver seção 2.2.3.2) é dada pela seguinte expressão (59):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2}{\sin^4 \frac{\theta}{2} V_b} \quad (20)$$

onde V_B é o potencial blindado, que é independente do ângulo e tem valor próximo de 1.

Ao penetrar em um material, uma partícula interage com os átomos do alvo de forma a perder gradativamente sua energia inicial. Tal efeito é deve ser levado em conta na interpretação de um espectro de espalhamento de íons. Usualmente, os mecanismos que ocasionam essa perda de energia são divididos em dois grupos, que estão representados na Figura 22:

- Poder de freamento eletrônico: perda de energia resultante da colisão inelástica do íon com da nuvem eletrônica, dominante em energias intermediárias (entre 50 e 200 keV).
- Poder de freamento nuclear: perda de energia devido às colisões elásticas com os núcleos dos átomos do alvo, dominante em baixas energias.

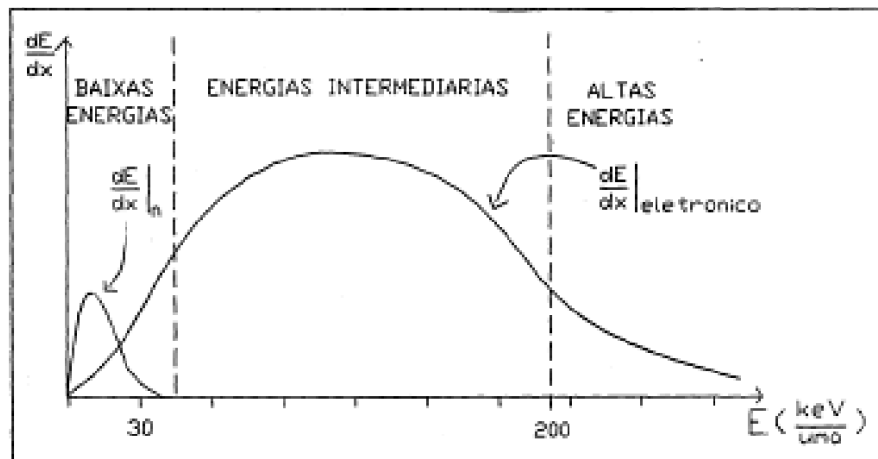


Figura 22: Gráfico mostrando a dependência na energia dos freamentos nuclear e eletrônico.

O poder de freamento é definido como a perda média de energia por unidade de comprimento percorrida pela partícula. Formalmente, temos a seguinte expressão:

$$\mathbf{Lim}_{\Delta X \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta X} = \frac{dE}{dX}(\mathbf{E}) \quad (21)$$

onde a variação de energia ΔE sofrida pelo íon que atravessa um comprimento Δx do material é tomada no limite tendendo a zero. Para feixes com energias superiores a algumas centenas de keV's, a perda de energia é modelada com boa acurácia pela fórmula de Bethe. Em energias menores, contudo, não há expressão analítica para a perda de energia, e numerosos estudos são realizados para calcular valores correspondentes a sistemas específicos. O modelo semi-empírico proposto por Ziegler, Biersack e Littmark – chamado freamento ZBL – é o mais usado nessas aplicações e está implementado no programa SRIM [60].

Por fim, como resultado das sucessivas colisões que uma partícula sofre ao atravessar um material, o processo de perda de energia está sujeito a flutuações estatísticas. Assim, após percorrerem determinada distância dentro da amostra, partículas inicialmente idênticas apresentam discrepâncias que se expressam em um alargamento de sua distribuição de energia. Esse fenômeno é chamado de *straggling*, e tem implicações importantes em experimentos de espalhamento de íons na medida em que o alargamento da distribuição de energia aumenta a incerteza dos resultados. Isso acarreta perda de precisão na determinação das massas e da escala de profundidade do elemento alvo. De acordo com o regime de espalhamento verificado na análise, são usados diferentes modelos para descrever essas flutuações estatísticas. Para íons de altas energias, a aproximação de Bohr para o *straggling*, que não leva em conta a energia do projétil, constitui um bom modelo, sendo expresso matematicamente da seguinte forma:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 t \quad (22)$$

onde N e t são a densidade e espessura do elemento alvo, respectivamente. Contudo, para energias mais baixas, é necessária uma correção ao modelo de Bohr, de forma a incluir a contribuição das ligações eletrônicas, que diminuem sensivelmente o *straggling* em relação aos valores calculados pela equação 22. Esse fator é considerado pelo modelo de Chu:

$$\Omega_{CHU}^2 = H\left(\frac{E}{M_1}, Z_2\right) \Omega_B^2 \quad (23)$$

A inclusão do termo H , com dependência na energia, dá conta dos desvios no *straggling* de Bohr verificados em baixas energias e também para elementos-alvo de grande massa.

2.2.3.1 *Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)*

Na técnica de RBS, é utilizado um feixe de íons de alta energia, em uma faixa que compreende desde centenas de keV até alguns MeV. Tal técnica está baseada no espalhamento clássico exercido por um campo de força coulombiano, do qual se deriva a seção de choque de espalhamento Rutherford, mostrada na equação 19. De forma a obter feixes de íons com as altas energias requeridas para esse tipo de experimento, o tipo de acelerador de partículas mais comumente usado em RBS é o gerador Van de Graaff. As colunas do acelerador e o terminal de alta energia são envoltos por um tubo de gás, visando a isolar eletricamente o sistema. A coleta dos dados é feita geralmente por meio de detectores semicondutores do tipo barreira de superfície.

A Figura 23 mostra uma representação do processo de análise por RBS, onde um feixe com energia E_0 incide sobre um filme sólido contendo os elementos A e B. As partículas retroespalhadas pelo alvo adquirem energias E_A ou E_B , de acordo com o elemento-alvo. As energias inicial e final do íon são relacionadas pelo fator cinemático (equação 17), permitindo a determinação de sua massa e , conseqüentemente, a identificação do elemento presente na amostra. Como resultado desse cálculo, a escala de energia do espectro pode ser convertida em uma escala de massas. Outra informação importante dada pela técnica é a distribuição em profundidade dos elementos. Apenas uma pequena fração do feixe é espalhada por átomos da superfície. O restante das colisões ocorre em camadas mais profundas do material. Nesse caso, as partículas detectadas originam sinais com valores menores do que $K_x E_0$, devido a perda de energia por outros mecanismos, descritos na seção anterior. Se levarmos em conta o poder de freamento do material na faixa de energia da análise, pode-se transformar a escala de energia em escala de profundidade e , a partir dela, determinar o perfil distribuição dos elementos e mesmo a espessura de um dado filme.

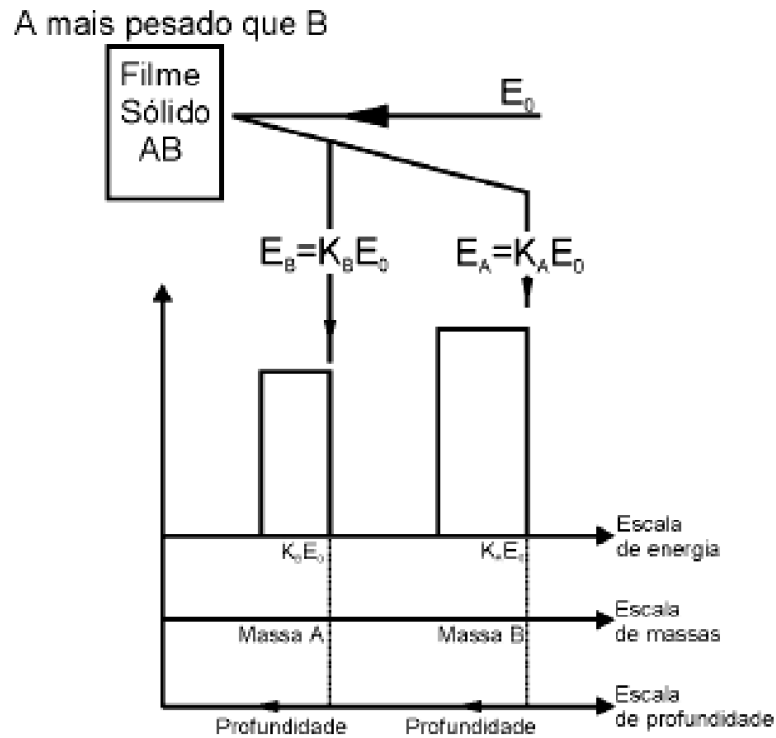


Figura 23: Representação simplificada de um espectro de RBS correspondente a um sólido contendo os elementos A e B.

Por fim, essa técnica ainda possibilita obter informações a respeito da concentração de um elemento dentro da amostra. A expressão da seção de choque de espalhamento Rutherford aponta para uma dependência no número atômico. Baseado nesse fato, pode-se deduzir a seguinte expressão:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_B \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B} \quad (24)$$

Aqui, é estabelecida uma relação entre a quantidade de partículas retroespalhadas pelos elementos A e B (N_A e N_B , respectivamente), com as quantidades desses elementos (Q) e suas respectivas seções de choque ($d\sigma/d\Omega$). A equação 24 pode ser utilizada de duas maneiras. Primeiro, pode-se extrair a concentração absoluta de um elemento, desde que tenhamos uma amostra-padrão de concentração conhecida. Nesse caso, é importante manter as mesmas condições experimentais, como geometria do experimento e número de partículas incidentes. Outra informação que essa expressão pode nos fornecer é a concentração relativa dos elementos. Para tal aplicação não é necessário o uso de um padrão, visto estarmos

interessados somente na razão Q_A/Q_B , pela qual é obtida a estequiometria de um dado material.

Na presente dissertação, a técnica de RBS foi utilizada para descobrir em qual condição, entre as diversas testadas para a deposição de filmes de Al_2O_3 por magnetron sputtering reativo, se produziu um filme estequiométrico. Os detalhes desse experimento e seus resultados estão descritos no capítulo 3. Análises foram realizadas no acelerador de íons HV Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, nas seguintes condições: feixes de íons de He^+ com uma energia de 1 MeV, corrente média de 10 nA/cm^2 e ângulo de detecção de 165° .

2.2.3.2 Espalhamento de íons de médias energias (MEIS)

A técnica de MEIS é baseada, essencialmente, nos mesmos princípios físicos do RBS. São necessárias algumas modificações na seção de choque de espalhamento (ver equação 20), bem como nos modelos para o poder de freamento e *straggling*, em virtude de serem utilizados feixes de íons com energias significativamente menores (entre 40 e 400 keV). Contudo, a principal diferença entre os dois métodos consiste nas oferecidas pela instrumentação do MEIS. O uso de um feixe de íons de menor energia ocasiona perda na profundidade da análise, com o limite ficando em torno de 20 nm. Mas também possibilita que as partículas possam ser defletidas por um potencial eletrostático, aumentando consideravelmente a resolução em energia. Esse é o princípio de funcionamento do analisador de energias toroidal usado para a detecção em experimentos de MEIS (Figura 24). O sistema é composto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si, que possibilitam medir um intervalo angular de espalhamento de 20° simultaneamente. O potencial aplicado entre os eletrodos deflete os íons de tal maneira que apenas aqueles com determinadas energias conseguem emergir do outro lado do dispositivo. Dessa forma, esse mecanismo é responsável por selecionar a energia das partículas analisadas. Na saída dos eletrodos, é posicionada uma placa de microcanais, com fendas de entrada de aproximadamente $25 \mu\text{m}$ de diâmetro. Essa placa é submetida a uma diferença de potencial visando a coletar os íons espalhados para o sistema de detecção, a tensão sendo escolhida de maneira a obter o melhor ganho possível de energia.

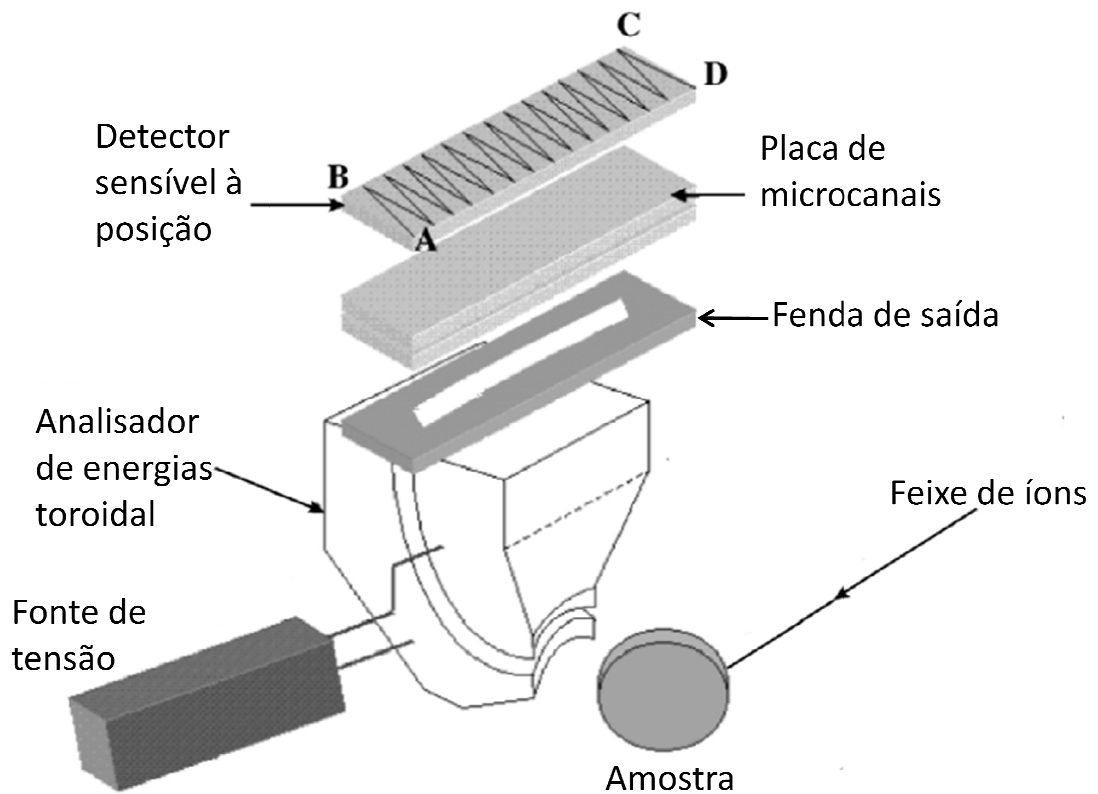


Figura 24: Analisador de energia toroidal usado em análises de MEIS. Adaptado de [61].

Um elemento fundamental para medidas em MEIS é um sensor sensível à posição bidimensional, mostrado na Figura 25, que permite determinar em qual ângulo as partículas retroespalhadas são detectadas. O aparelho consiste em dois conjuntos de eletrodos triangulares, interligados entre si por circuitos r-c. Os triângulos das extremidades são ligados a quatro pré-amplificadores (indicados pelas letras A, B, C e D). A carga recebida por cada um desses amplificadores, resultante de partículas incidindo sobre o detector, indica a posição de espalhamento. Esse sistema de detecção oferece resolução em energia de 120 eV, significando resolução em profundidade subnanométrica para filmes com espessura menor que 10 nm [59]. Para filmes mais espessos, a resolução é seriamente afetada devido ao *straggling*. O processo de análise gera um espectro tridimensional (Figura 26) que inclui, além da energia e contagem de partículas - comuns ao RBS -, a informação relativa ao ângulo. Esta técnica foi usada para determinar a distribuição do Ge nas estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$. Para este fim, foi utilizado um feixe de íons H^+ de 100 keV com ângulo de espalhamento de 120° .

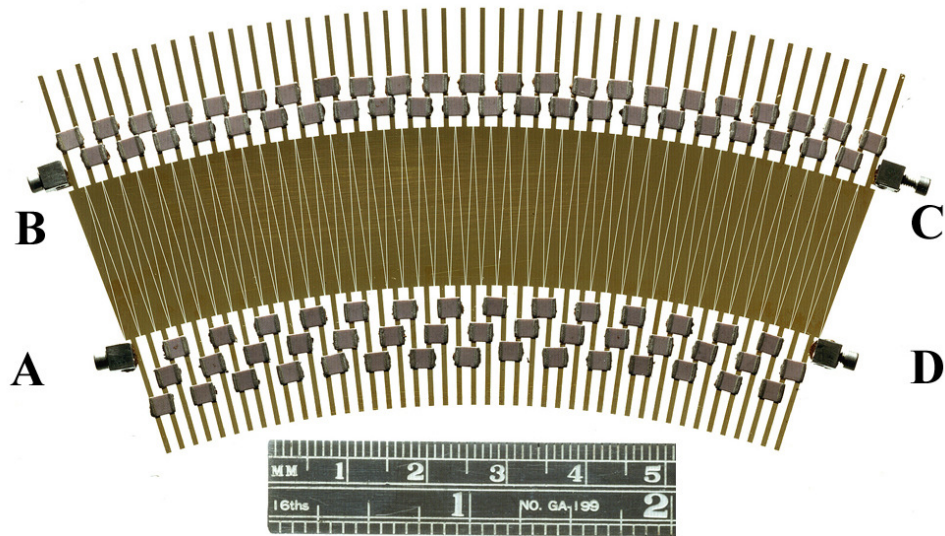


Figura 25: Fotografia do detector sensível a posição bidimensional [59]. A carga é dividida entre os quatro pré-amplificadores, representados pelas letras A, B, C e D.

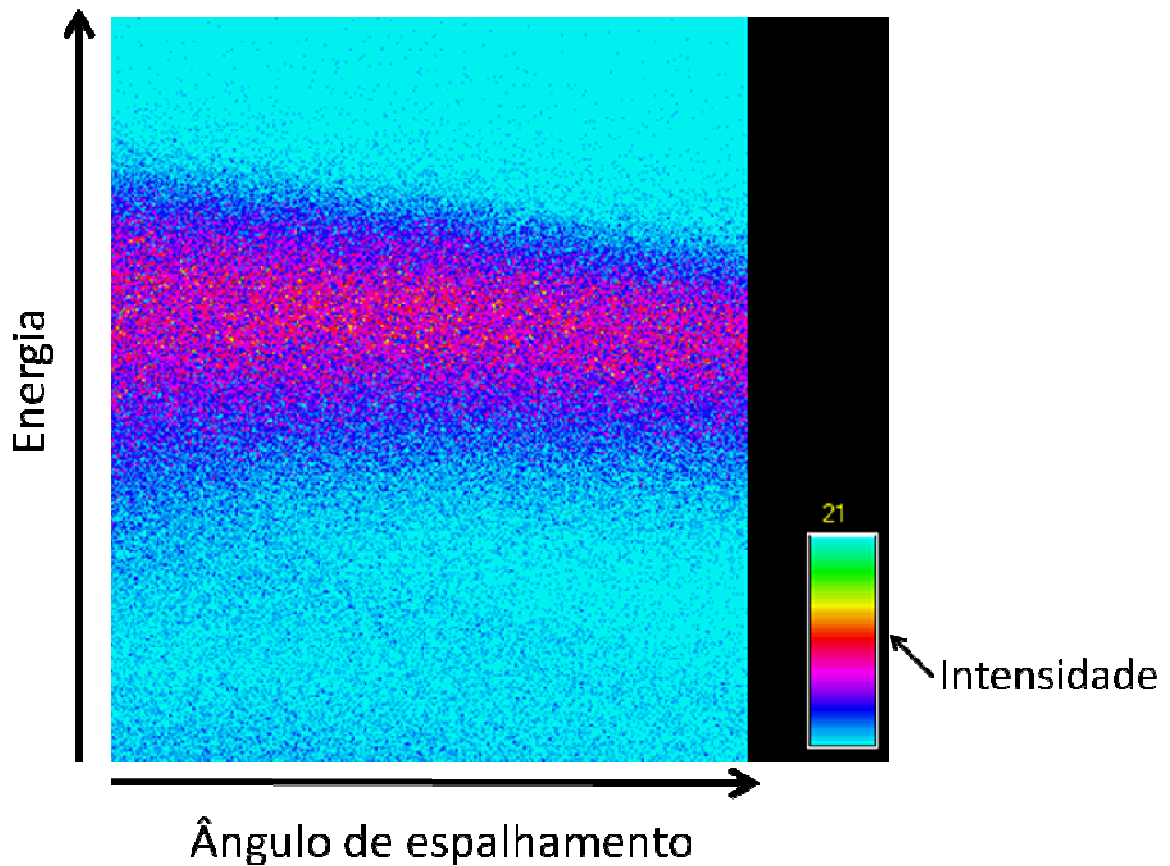


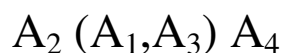
Figura 26: Espectro 3D de MEIS de um filme HfO_2 depositado sobre um substrato de Ge, obtido por feixe de H^+ . O terceiro eixo é representado pelas cores dos pontos, correspondendo a um número de contagens.

2.2.3.3 *Espalhamento de íons de baixas energias (LEIS)*

A técnica de LEIS constitui uma ferramenta única em termos de sensibilidade às características composicionais e estruturais da superfície de um material. O intervalo de energias no qual o LEIS é realizado se encontra entre 500 eV e 10 keV. O processo de neutralização é chave para a compreensão do espalhamento nesse regime de operação, ocorrendo quando os íons interagem com a superfície do material e causam alterações em sua configuração eletrônica. Nessas baixas energias, somente os íons espalhados pela primeira camada atômica possuem probabilidade considerável de não sofrerem neutralização. Como o processo de coleta das partículas se dá por meio de um sistema de seleção que utiliza campos elétricos e magnéticos – ver a descrição do analisador de energia do XPS na seção 2.2.2 –, as partículas neutras não são detectadas. Assim, a análise é extremamente sensível à superfície da amostra. Para potencializar essa seletividade, são usados feixes de íons de gases nobres (He^+ , Ne^+ , Ar^+), que apresentam alta probabilidade de neutralização em baixas energias (aproximadamente 95% dos íons espalhados na superfície são neutralizados). Nossos experimentos de LEIS foram realizados com feixes de íons de He^+ com energia de 1 keV.

2.2.4 **Análise por Reações Nucleares**

Quando um íon incide sobre um determinado material, com energia suficiente para romper a barreira coulombiana dos núcleos atômicos, ele é capaz de desencadear reações nucleares. Nessa situação, a partícula é capturada e forma um núcleo composto, altamente excitado, que pode decair de várias maneiras, como mostra o exemplo da Figura 27. De acordo com a energia do feixe e o núcleo alvo, pode-se verificar a produção de prótons, partículas alpha, nêutrons ou mesmo emissão de raios-gama. A técnica de análise por reações nucleares consiste em relacionar o produto dessas reações com a concentração de um isótopo de interesse, sendo que a escolha do feixe de íons incidente é feita de forma a induzir uma reação específica. A técnica é limitada a elementos leves ($Z < 15$), pois à medida que os núcleos aumentam a carga, a ruptura da barreira coulombiana exige feixes com energias muito altas, impraticáveis para os aceleradores usualmente empregados nas análises. A notação usual para esse tipo de reação é:



onde A_1 é o projétil incidindo sobre a amostra, A_2 é o alvo presente no material analisado, A_3 o produto da reação (partícula detectada nos experimentos), e A_4 o núcleo residual, que em geral permanece na amostra após a reação.

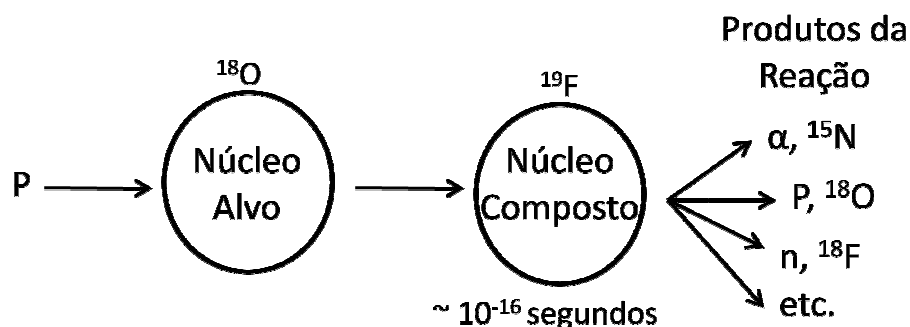


Figura 27: Representação de um processo de reação nuclear induzido por feixe de íons. É tomada como exemplo a reação entre um próton e o isótopo ^{18}O , onde há formação de um núcleo intermediário. No fim, são indicados possíveis produtos resultantes de seu decaimento.

As análises por reação nuclear permitem obter informações tanto a respeito da concentração absoluta dos isótopos quanto sobre sua distribuição em profundidade dentro da amostra. A relação dessas grandezas com as partículas detectadas é estabelecida por meio da curva de seção de choque da reação, específica para cada conjunto de íons-alvo-produtos. A Figura 28 mostra a curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ como função da energia da partícula incidente. Cabe ressaltar que esse processo de espalhamento depende também do ângulo. Porém, a proximidade entre as curvas obtidas para os ângulos de espalhamento de 135° e 90° demonstra a isotropia da reação nesse intervalo. Pode-se perceber um aumento na seção de choque à medida que a energia do feixe aumenta. Este fato pode ser explicado pela maior probabilidade das partículas romperem a barreira coulombiana do núcleo de ^{18}O , aumentando a probabilidade de ocorrência da reação nuclear. Neste trabalho, estamos interessados em duas regiões da curva de seção de choque: platôs e ressonâncias estreitas. Os platôs são usados para a determinação da concentração total, e as ressonâncias estreitas possibilitam a construção de perfis de concentração.

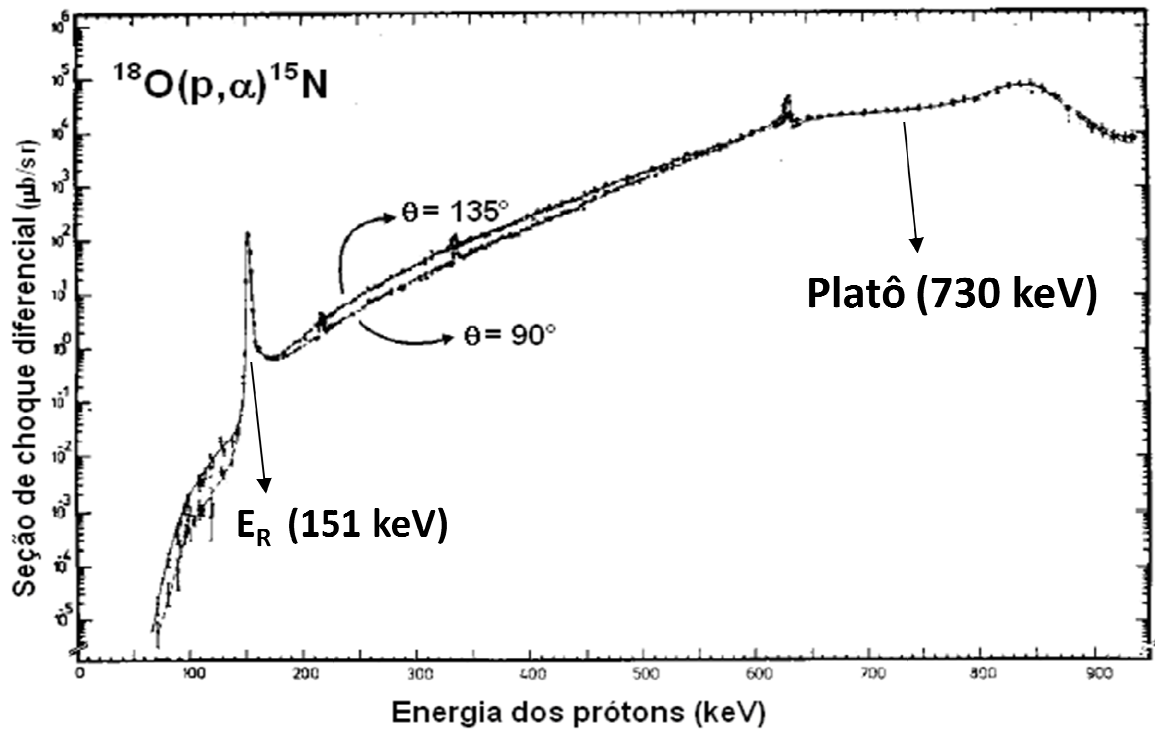


Figura 28: Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. O platô e a ressonância estreita, usados nas análises, estão indicados.

2.2.4.1 Análise por reações nucleares (NRA)

Como já dito, a determinação da concentração total de um elemento dentro da amostra utiliza o platô da curva de seção de choque. Nessa condição, a perda de energia que o feixe sofre ao penetrar no material analisado não acarreta mudanças significativas na seção de choque. Ou seja, a probabilidade da reação nuclear ocorrer se mantém praticamente constante. Assim, o sinal detectado durante o experimento é proporcional a quantidade total do isótopo de interesse na amostra. Essa técnica foi usada para determinar a quantidade total de ^{18}O nos filmes dielétricos estudados, para a qual foi empregado um feixe de 730 keV gerado no acelerador Tandetron (mesmo usado nos experimento de RBS), de forma a produzir a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ no início da região de platô (ver Fig. 28). A análise consiste em integrar o pico de partículas α detectadas (Figura 29), e comparar esse resultado com aquele obtido para uma amostra padrão, que possui densidade superficial conhecida. No caso de nosso experimento, foi usado um filme de Si^{18}O_2 crescido termicamente, com concentração de $3,41 \times 10^{16}$ átomos $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$.

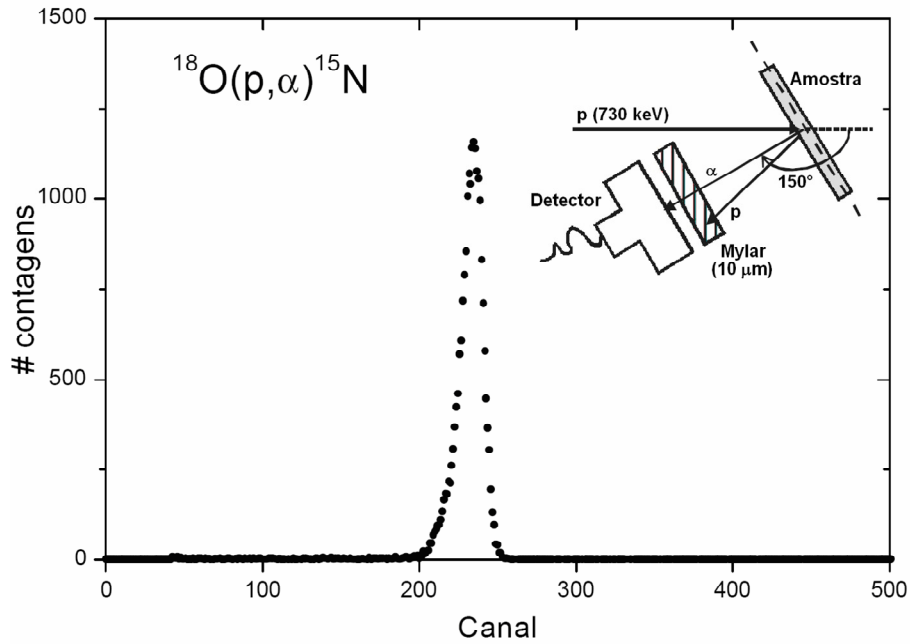


Figura 29: Pico de partículas α detectadas para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ocorrendo em energias em torno da região do platô da curva de seção de choque. No detalhe, é mostrado o arranjo experimental usado nos experimentos de NRA.

Dois aspectos da configuração experimental do NRA (Fig. 29) são fundamentais para a otimização da análise. Primeiro, o ângulo entre a normal da amostra e o feixe incidente determina a espessura efetiva que o íon percorre dentro do material. Isto é, um ponto de profundidade x em relação à superfície é alcançado somente depois de atravessar uma espessura corrigida pelo ângulo de desvio em relação à incidência normal ($y = x / \cos \theta$). Assim, o aumento desse ângulo melhora a resolução em profundidade da técnica. Em nossos experimentos, foi usado um detector de estado sólido tipo diodo de 1200 mm^2 da empresa ORTEC, com o ângulo θ fixado em 30° . Outro elemento importante é a camada de Mylar aluminizado de $10 \mu\text{m}$, disposta em frente ao detector. Esse material tem a função de filtrar o sinal e diminuir as contagens de fundo do espectro, impedindo a detecção de prótons retroespalhados com energias menores que 693 keV , mas permitindo a passagem de partículas α de $3,4 \text{ MeV}$, de acordo a projeção de alcance mostrada na Figura 30. A combinação dessas condições experimentais faz com que a sensibilidade do NRA seja da ordem de $10^{12} \text{ átomos/cm}^2$, equivalente a um milésimo de monocamada [62].

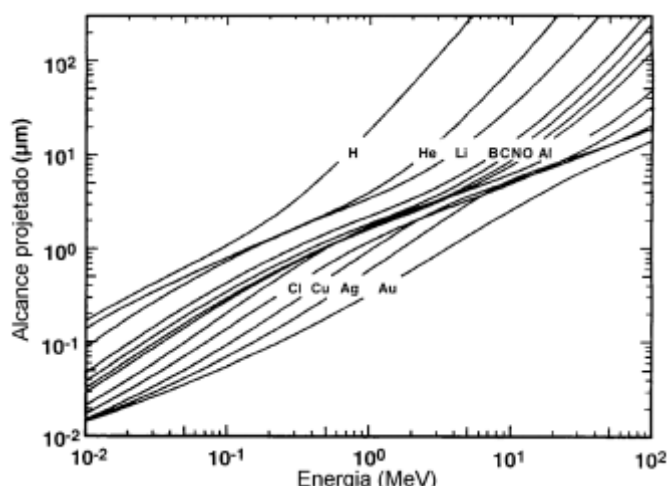


Figura 30: Projeção do alcance de partículas na folha de Mylar em função de sua energia de incidência.

Adaptado de [63].

2.2.4.2 Análise por reação nuclear ressonante (NRP)

A técnica de NRP, também conhecida como Perfilometria por Reação Nuclear, faz uso das ressonâncias estreitas e isoladas, presentes nas curvas de seção de choque das reações nucleares. Tem por objetivo construir o perfil de concentração de um isótopo conhecido. O princípio da técnica é ilustrado na Figura 31. Quando o feixe incidente possui a mesma energia da ressonância (E_R), apenas a superfície da amostra é analisada. Isso ocorre porque, em energias muito próximas a E_R , a probabilidade de ocorrência da reação é ordens de grandeza maior do que em energias um pouco acima ou abaixo de E_R . Ao aumentarmos a energia do feixe, a análise é realizada em uma camada mais profunda, pois as partículas só alcançam E_R após percorrerem uma determinada distância dentro da amostra e perderem energia na interação com o material. Se o processo for repetido sistematicamente, com aumentos gradativos na energia do feixe de íons, o conjunto dos dados permite obter a distribuição em profundidade do elemento de interesse. Os detalhes experimentais e os fundamentos teóricos que embasam o método serão desenvolvidos a seguir.

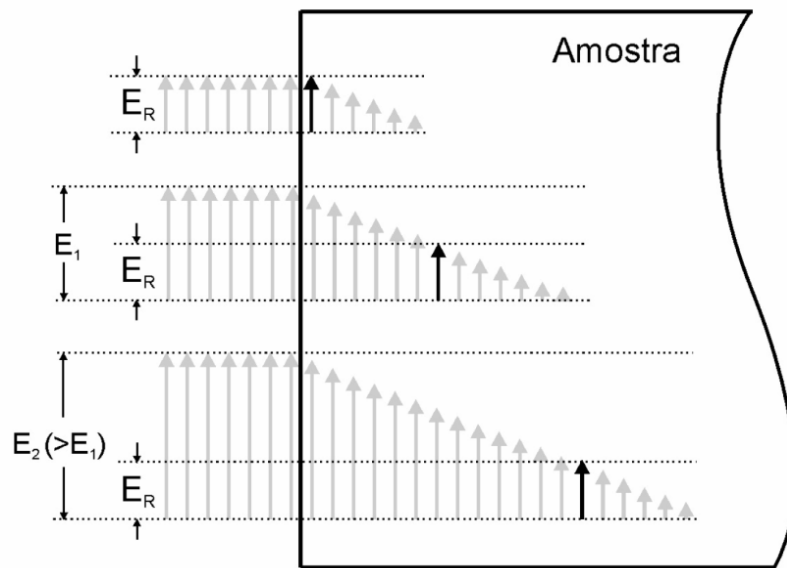


Figura 31: Ilustração explicativa da técnica de NRP. As setas indicam a posição e a energia do feixe, com destaque para o ponto de ocorrência da reação. À medida que a energia da partícula incidente aumenta (indicada pela altura das setas) em relação à E_R , a amostra é analisada em uma fatia mais profunda.

Para determinar os perfis de concentração do isótopo ^{18}O , foi utilizada a ressonância estreita da curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em 151 keV (Fig. 28), com os prótons sendo gerados por um acelerador do tipo *single-ended* de 500 kV. O uso dessa ressonância é vantajoso, em relação às outras ressonâncias possíveis nessa reação, por duas razões: i) o poder de freamento (dE/dx) é grande nessas energias, apresentando um máximo em ~ 100 keV; ii) a largura em energia da ressonância (Γ) é bastante estreita, da ordem de 100 keV. Esses dois fatores combinados permitem que as análises sejam feitas com resolução em profundidade subnanométrica [64]. Os experimentos foram realizados com uma configuração muito semelhante àquela mostrada na Fig. 29, mas nesse caso a camada de mylar colocada sobre o detector foi de 6 μm , de forma a impedir a detecção de prótons retroespalhados com energias menores que 151 keV. O uso da reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ para a determinar o perfil de concentração do Al nas amostras possui uma diferença fundamental em relação ao caso anterior: a produção de raios-gama (γ). Nessa situação, o detector de estado sólido deve ser substituído por um cintilador BGO, como mostra a Figura 32a. Em nossas medidas, usamos a ressonância em 404,9 keV na curva de excitação (Fig. 32b), que possui alta intensidade e é bastante estreita ($\Gamma \leq 40$ eV). Os fótons produzidos têm energia igual a $E_\gamma = 7,3$ MeV [65].

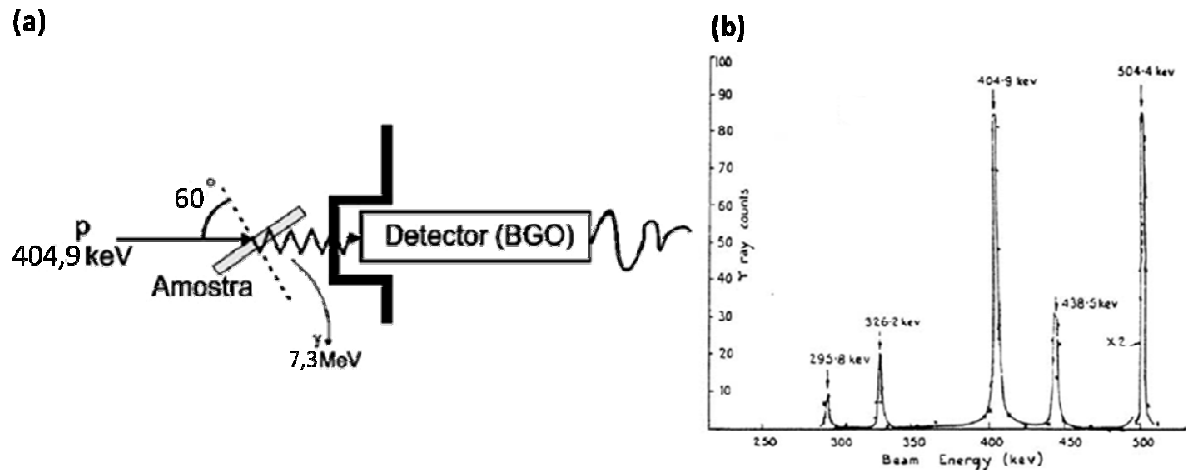


Figura 32: (a) Arranjo experimental de NRP para a determinação de perfis de Al. O cintilador BGO substitui os detectores de estado sólido, de forma a detectar os raios- γ . (b) Curva de excitação da reação $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ produzida por um alvo fino. Adaptado de [65].

Os dados de um experimento de NRP são organizados em uma curva de excitação, que mostra o número de contagens do produto da reação em questão (partículas- α ou raios- γ no presente trabalho) em função da energia do feixe incidente. Nela está contida toda informação a respeito da distribuição em profundidade do isótopo de interesse. A partir de uma descrição teórica adequada do processo de reação nuclear, é possível estabelecer a correlação entre a curva de excitação e o perfil de concentração. Quando a distribuição de um isótopo se estende a espessuras pequenas, abaixo de 1 μm , a perda de energia que os íons sofrem ao interagirem com o material é muito pequena em comparação à energia do feixe ($\Delta E \ll E$). Essa aproximação para pequenas perdas de energia é válida em nossos experimentos, tendo em vista que as distribuições analisadas não ultrapassam 20 nm. Nessas condições, a curva de excitação é dada pela seguinte expressão [66]:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_{nr}(E) * h(E) * \sum_{n=0}^{\infty} k_n f^{*n}(E) \quad (25)$$

onde n_0 é o número de prótons incidentes, Ω o ângulo sólido do detector e ξ a eficiência de detecção. Esses 3 parâmetros funcionam como constantes de ajuste dimensional. A forma da curva de excitação ($N(E)$) é resultado do produto convolutivo⁶ (indicado pelo símbolo $*$) das componentes com dependência em energia. $\sigma_{nr}(E)$ representa a curva de seção de choque na

⁶ O produto convolutivo é definido como:

$$f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x')g(x') = \int_{-\infty}^{\infty} g(x-x')f(x')$$

reação nuclear. Ressonâncias estreitas e isoladas ($\Gamma < 200$ eV) são descritas pela lei de Breit-Wagner [67]:

$$\sigma_{nr}(E) = \tau_{nr} \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (E - E_R)^2} \quad (26)$$

onde τ_{nr} é a intensidade total da ressonância utilizada. É possível perceber que a equação 26 tem a forma de uma Lorentziana centrada em E_R . $h(E)$ é a função de dispersão instrumental, que contabiliza tanto os efeitos de alargamento intrínseco do feixe quanto a dispersão ocasionada pelo movimento térmico dos átomos no material analisado, sendo determinada pela temperatura da amostra e pela estabilidade do acelerador. Os fatores $h(E)$ e Γ , juntamente com o *straggling*, determinam a resolução em profundidade da medida.

Por último, o termo dentro do somatório é composto por duas funções. O espectro de colisões $f^{*n}(E)$ é a seção de choque para a perda de uma determinada quantidade de energia durante uma colisão simples entre íon e elétron, dependendo de detalhes dos níveis eletrônicos de energia do alvo e características do feixe. Contudo, foi demonstrado que a expressão para o espectro de colisões mostrada a seguir, correspondendo a uma aproximação para elétrons quase-livres, constitui um bom modelo para o cálculo das curvas de excitação [68]:

$$f^{*1}(\Delta E) = \frac{1}{(\Delta E)^2} (E_{min} < \Delta E < E_{max}) \quad (27)$$

onde E_{max} é a máxima energia transferida durante uma colisão, ocorrendo em colisões íon-elétron frontais. E_{min} é uma correção do modelo de espalhamento de elétrons livres (no qual E_{min} deveria ser zero), de modo a incluir os efeitos do poder de freamento e *straggling* [67]. As autoconvoluções do espectro de colisões têm seu peso dado pelo coeficiente k_n , de acordo com a seguinte equação:

$$k_n = \frac{m^n}{n!} \int_0^\infty x^n e^{-mx} C(x) dx \quad (28)$$

onde n é o número de autoconvoluções e m o número médio de interações de perda de energia por unidade de comprimento. $C(x)$ é a distribuição de profundidade do nuclídeo de interesse, informação desejada em uma análise de NRP.

A natureza estatística do processo de perda de energia impede que $C(x)$ seja isolado na equação 28. Assim, para obter os perfis de concentração, a curva de excitação deve ser simulada de acordo com o modelo exposto na equação 25. O procedimento consiste em supor o perfil de concentração do elemento em questão e usá-lo para calcular a curva de excitação. Se a curva teórica fizer um bom ajuste da curva experimental, o perfil é validado. Caso contrário, o perfil deve ser ajustado até que os desvios sejam corrigidos (Figura 33). Este processo não é unívoco: a simulação pode gerar um perfil bem ajustado aos dados, mas que não corresponde à real composição da amostra. Suposições plausíveis a respeito do material analisado evitam o problema, sendo que a inclusão de dados provenientes de técnicas de caracterização complementares aumenta consideravelmente a exatidão dos perfis de concentração. As simulações foram realizadas por meio do código numérico FLATUS, desenvolvido por Pezzi [69], que calcula numericamente o valor dos coeficientes k_n , dando mais flexibilidade ao processo e tornando os perfis mais realistas.

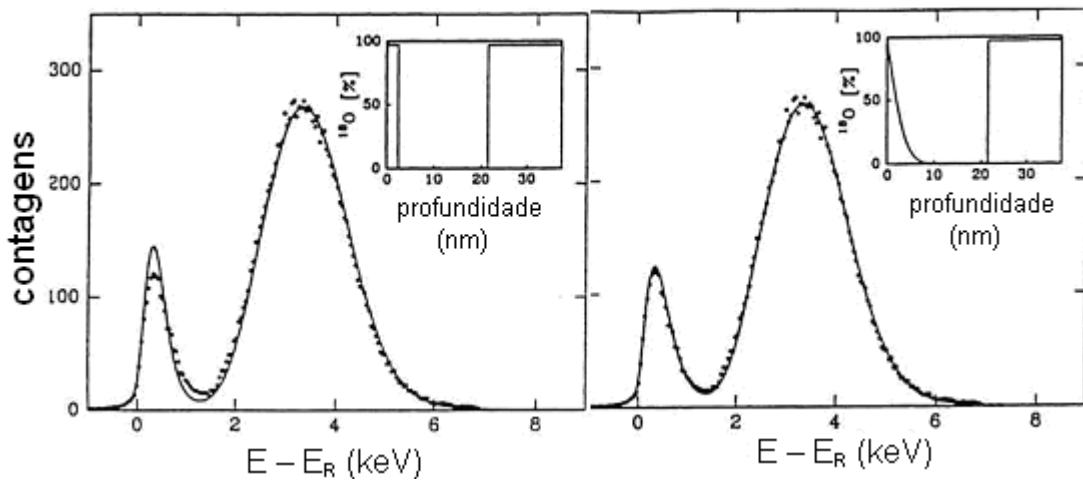


Figura 33: Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, obtidas de uma amostra com Si^{16}O_2 termicamente crescido sobre Si e reoxidado em $^{18}\text{O}_2$. As linhas sólidas correspondem às simulações calculadas a partir dos perfis de concentrações, mostrados no canto direito superior de cada gráfico. Observa-se que as diferenças nas distribuições do isótopo se expressam em desvios em relação aos dados obtidos na análise, representados pelos pontos. Adaptado de [70].

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica consiste na aplicação de um feixe de elétrons paralelo sobre uma amostra fina (aproximadamente 100 nm de espessura), cuja imagem é formada pela interação dos elétrons ao serem transmitidos através dela. A imagem é magnificada por um fator de até 10^6

vezes [71], e então focalizada em uma tela de observação por meio de lentes eletromagnéticas. Uma de suas grandes vantagens frente às microscopias ópticas é a resolução alcançada, podendo chegar a 0,084 nm em equipamentos com corretores de aberrações de lentes. Isso se deve aos pequenos comprimentos de onda associados aos elétrons (por meio da equação de De Broglie) em comparação aos fótons ou nêutrons utilizados em outras técnicas, ficando em torno de 0,00273 nm para uma tensão de 200 kV. A imagem da amostra pode ser obtida no espaço direto (modo difração) ou recíproco (modo imagem), de acordo com a configuração das lentes (Figura 34).

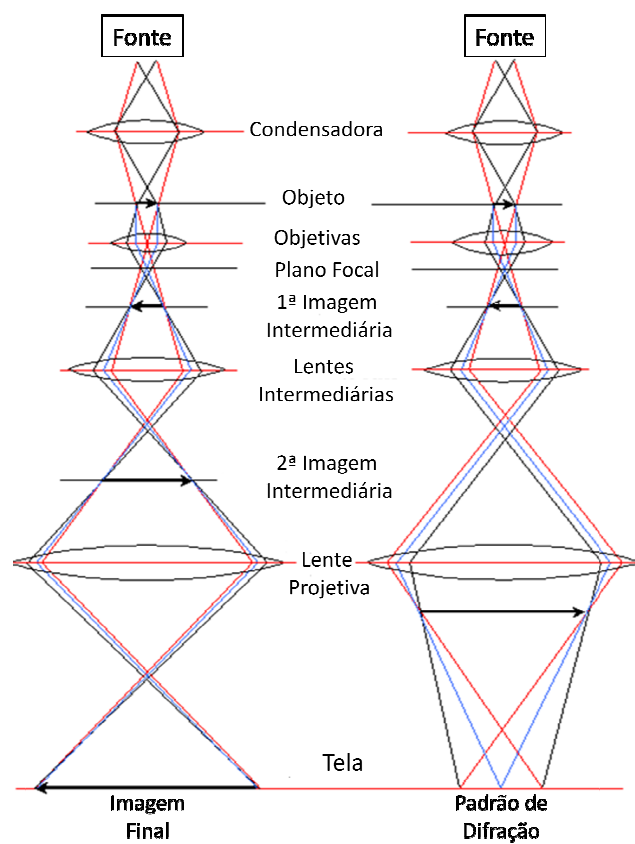


Figura 34: Representação das configurações de lentes em um experimento de TEM. Adaptado de [72].

A fonte de elétrons é construída de forma a produzir um feixe altamente coerente. A exigência de amostras com pequena espessura tem por objetivo minimizar o número de eventos de espalhamento, diminuindo a dispersão do feixe e mantendo a coerência dos elétrons em relação à fase da fonte. A voltagem de operação também influi na resolução espacial, pois elétrons mais energéticos interagem menos fortemente com a matéria. A preparação das amostras constitui um processo complexo e minucioso, sendo específico para o tipo de material e a informação desejada. A qualidade das imagens obtidas na análise é

fortemente associada à boa execução deste procedimento, além das configurações do equipamento.

A produção das imagens foi feita no modo de “campo-claro”, no qual é usada uma abertura seletora antes da formação da imagem. A idéia neste caso é que apenas elétrons não espalhados alcancem o detector. Dessa maneira, aparecerão “brilhantes” as regiões menos espessas, com átomos de menor número atômico. Regiões que possuem anomalias, como defeitos na rede do material, também podem gerar contraste com o restante da imagem. As análises do presente estudo foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), utilizando o microscópio de transmissão JEOL 2010, operando com tensão de 200 kV. A aquisição das imagens foi feita com uma câmera CCD modelo GATAN 792.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades dos Filmes Al_2O_3 Depositados por Sputtering

Como já citado na seção 2.1.2, a deposição por *sputtering* é muito sensível às configurações experimentais. Em termos práticos, isso implica em investigar quais são as condições com as quais o aparato experimental utilizado produz um material com as características desejadas. Em nosso estudo, as deposições visavam a obter uma camada estequiométrica de Al_2O_3 , por meio de *magnetron sputtering* reativo. Dois parâmetros do processo foram manipulados nesse experimento: a potência do plasma e o fluxo de gás reativo (O_2). Os filmes foram depositados sobre substratos de carbono (C) em combinações diferentes, com os seguintes parâmetros fixos: fluxo de Ar = 20 sccm, pressão na câmara = 4 mtorr, e distância entre o porta-amostras e o alvo = 35 cm (escala do aparelho).

Para calcular a razão entre as quantidades de Al e O presentes nas camadas depositadas, foi utilizada a técnica de RBS. O uso dos substratos de C se justifica nesse caso, pois esse elemento possui massa menor do que os elementos presentes no óxido. Assim, pode-se distinguir os picos associados ao Al e O sem a interferência do sinal do substrato, como pode ser verificado na Figura 35. A razão entre as concentrações de O e Al foi avaliada por meio da equação 24, que leva em conta a integral dos picos e as respectivas seções de choque de cada elemento (216,71 mb/sr para o Al e 75,65 mb/sr para o O). Idealmente, é esperada uma razão O/Al de 1,5 para um filme estequiométrico de Al_2O_3 . A configuração experimental utilizando 0,5 sccm de fluxo de O_2 e 95 W de potência produziu um filme com essa característica.

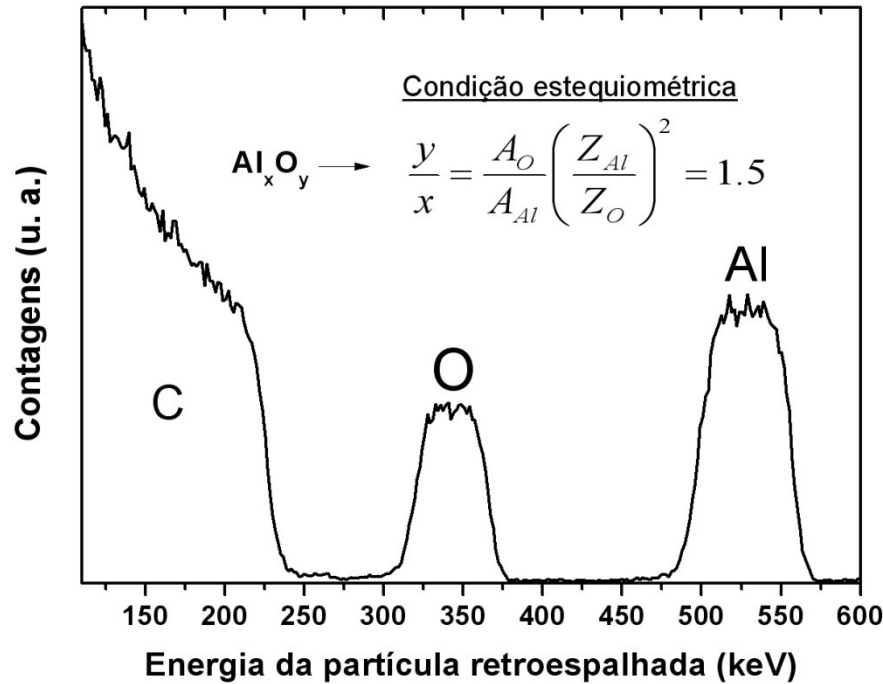


Figura 35: Espectro de RBS de um filme de Al_2O_3 estequiométrico, depositado por *magnetron sputtering* sobre um substrato de C. Os picos correspondem aos elementos indicados pelas letras em destaque. No detalhe, o cálculo usado para determinar a condição estequiométrica.

Descoberta a configuração experimental adequada, o próximo passo foi determinar a taxa de deposição. Esse parâmetro é importante tendo em vista as escalas nanométricas dos dielétricos usados em aplicações industriais, tornando o controle de espessura um aspecto fundamental para a investigação dessas estruturas. O procedimento consistiu em depositar camadas de Al_2O_3 na condição estequiométrica, por 4 períodos de tempo (5, 10, 20 e 60 minutos), correspondendo a diferentes espessuras de óxido. Novamente as amostras foram caracterizadas por RBS, mas nesse caso foi realizada outra análise. Para a determinação de espessuras, é necessário converter a escala de energia em escala de profundidade. Para uma camada fina ($x < 100$ nm [56]), assume-se um poder de freamento aproximadamente constante. Nesse caso, a energia e a espessura obedecem à seguinte relação linear $\Delta E = S \cdot \Delta x$, onde x é a profundidade e ΔE representa a própria escala de energia do espectro. S , o fator de perda de energia, é dado pela seguinte expressão [61]:

$$S = \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \quad (29)$$

O poder de freamento nos pontos E_0 e KE_0 foi calculado pelo programa SRIM. Os dados obtidos dessa maneira foram organizados em um gráfico de espessura x tempo (Figura 36). Os

pontos exibiram comportamento linear dentro do intervalo considerado. A reta resultante desse ajuste está mostrada no detalhe.

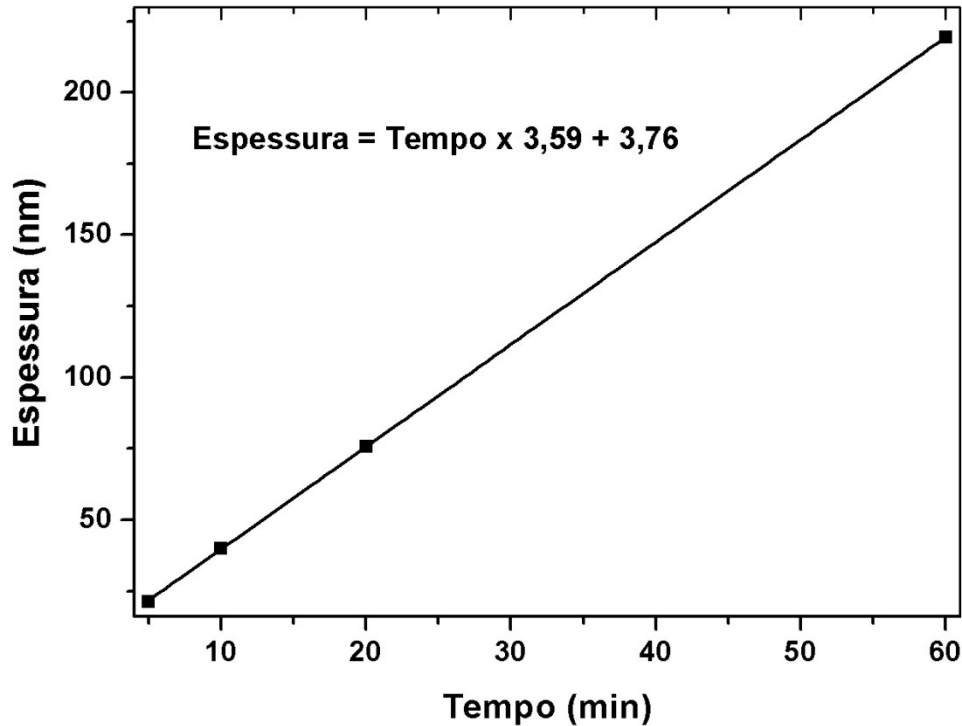


Figura 36: Gráfico das esessuras obtidas por RBS em função do tempo de deposição. Os pontos exibem comportamento linear e foram ajustados de acordo com a reta descrita na equação.

Na etapa seguinte, as informações obtidas sobre o sistema foram usadas para investigar as propriedades dos filmes depositados e sua interação com os substratos. Para a determinação da densidade dos filmes, uma camada de Al_2O_3 foi depositada sobre um substrato de Si por 10 minutos, sendo analisada por XRR. Segundo a equação da taxa de deposição, a esessura esperada para o óxido depositado durante esse tempo é de 39,7 nm. Essa esessura é desejável, pois em filmes muito finos (< 10 nm) não há boa resolução entre as franjas do reflectograma. A densidade obtida por meio da simulação (ver seção 2.2.1), mostrada na Figura 37, foi de $3,6 \text{ g/cm}^3$. Tal valor é compatível com resultados descritos na literatura para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou Al_2O_3 no arranjo amorfo, que situam-se entre $3,5$ e $3,7 \text{ g/cm}^3$ [43]. O valor de esessura, determinado pela mesma simulação, foi de 38,6 nm, muito próximo ao valor estimado pela taxa de deposição obtida por RBS.

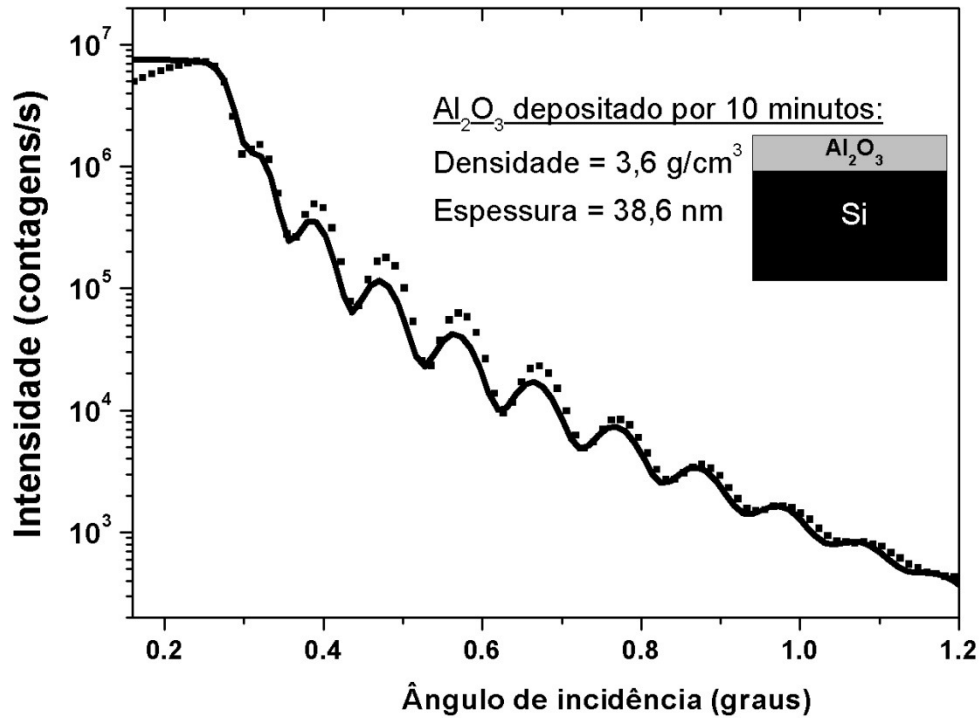


Figura 37: Reflectograma do filme de Al_2O_3 depositado sobre Si durante 10 minutos. A linha vermelha corresponde à simulação implementada pelo programa X'Pert.

O próximo passo foi depositar camadas finas de Al_2O_3 sobre Ge e Si, de forma a investigar as possíveis interações do filme com o substrato durante o processo de deposição. A escolha da espessura é um fator importante: i) deve ser fina o bastante para possibilitar análises interfaciais por XPS e ii) deve ser suficientemente grossa de modo a permitir a distinção entre os comportamentos do volume do filme e da interface. Com base nesse critério, a espessura escolhida foi de 10 nm, correspondendo a um tempo de deposição de aproximadamente 2 minutos. O processo foi realizado com a admissão de $^{18}\text{O}_2$ como gás reativo, de modo a viabilizar a caracterização com técnicas de análise por reações nucleares. As imagens de TEM, mostradas na Figura 38, evidenciam a formação de uma camada amorfa de Al_2O_3 sobre o Ge, com aproximadamente 5,4 nm de espessura. Esse valor apresenta significativa discrepância em comparação ao valor esperado, questão que será discutida no decorrer desta seção.

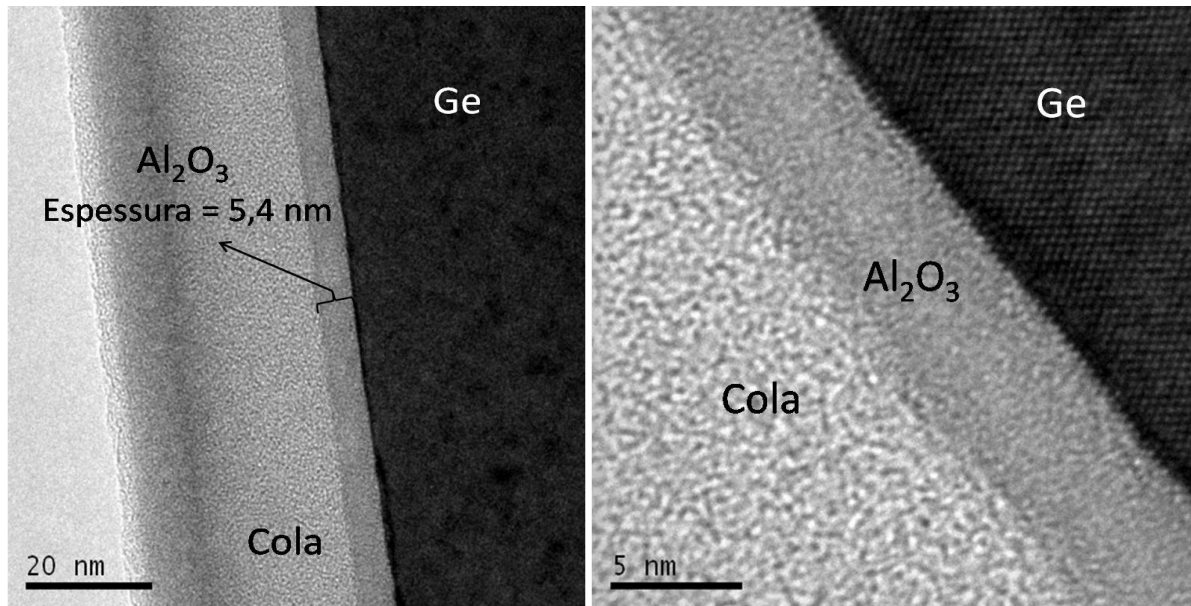


Figura 38: Imagens de TEM das camadas Al₂O₃ depositadas sobre Ge por *sputtering*.

As imagens de TEM não acusam a presença de uma Ic, como resultado de uma possível oxidação da interface. Porém, essa hipótese não pode ser descartada, pois os números atômicos do Ge e do Al são próximos demais para permitirem uma distinção segura entre a camada de Al₂O₃ e a de GeO₂ por meio de TEM. Outros métodos de caracterização mais sensíveis à interface devem ser utilizados para este fim. Neste contexto, as estruturas Al₂O₃/Ge como depositadas foram analisadas por XPS. Os espectros correspondentes aos fotoelétrons do nível Ge 3d são mostrados na Figura 39. Como já descrito, a técnica fornece informações a respeito das ligações químicas de um determinado elemento. Assim, podemos verificar a presença de Ge oxidado, representado pela componente na posição de energia localizada em 34 eV (Fig. 39a). Isso fica ainda mais claro quando observamos o espectro no modo sensível à superfície (Fig. 39b), onde há significativa diminuição da integral dessa componente, indicando que o óxido se encontra em uma posição mais profunda dentro da estrutura. Outra informação relevante é a presença de uma componente correspondendo ao composto GeAl_xO_y.

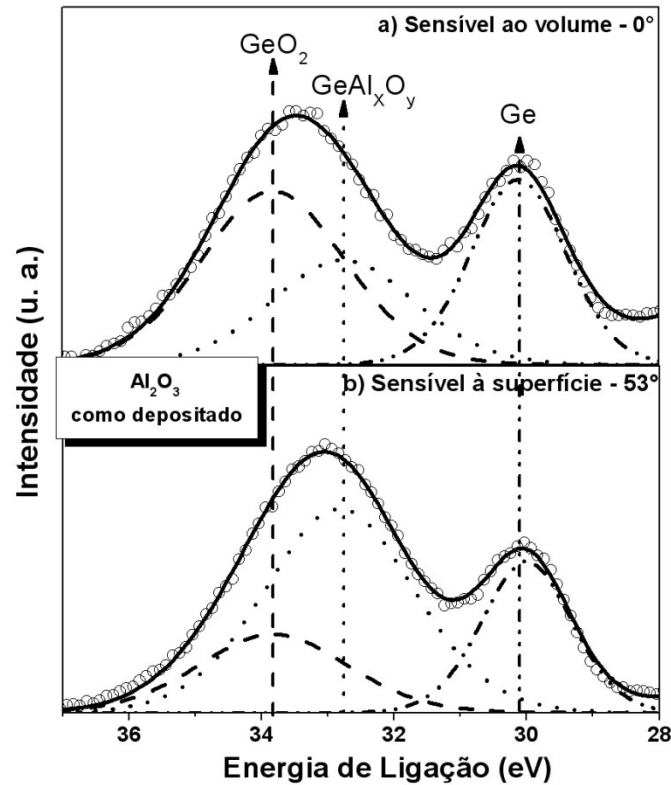


Figura 39: Espectros de XPS para fotoelétrons Ge 3d nos modos a) sensível ao volume do filme e b) sensível à superfície do filme, correspondendo a uma amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ na condição como depositada. Os estados de ligação do Ge associados a essas componentes estão indicados pelas flechas. Os pontos representam os dados experimentais.

A distribuição dos elementos Al e O foi investigada com técnicas de caracterização por reações nucleares. Os perfis de concentração, obtidos por NRP, mostram as diferenças na interação entre a camada de Al_2O_3 e o substrato. Essas análises também tiveram o papel de corroborar algumas conclusões obtidas por outras técnicas de caracterização. A Figura 40 mostra as curvas de excitação para a reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ e os perfis de concentração de Al correspondentes à simulação dessas curvas, resultantes das análises das estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. A amostra de Ge apresenta um perfil em forma de caixa, sugerindo uma transição abrupta entre a camada de Al_2O_3 e o substrato. Por outro lado, a amostra de Si apresenta uma transição gradual, indicando a formação de aluminatos intermediários.

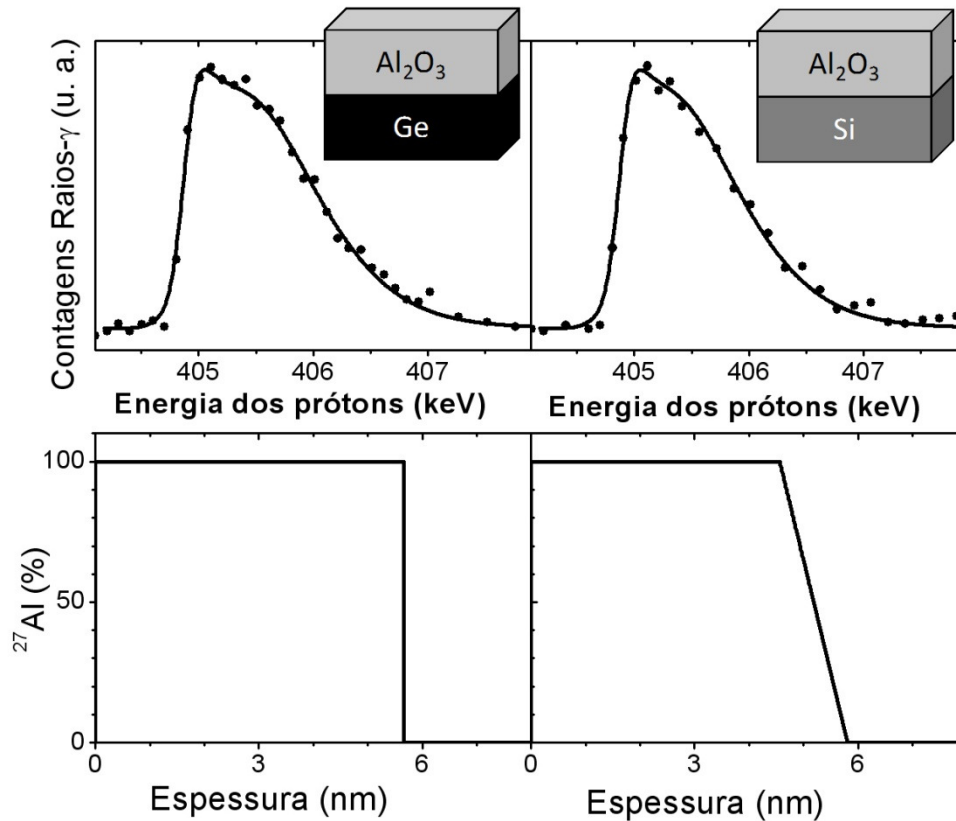


Figura 40: No alto, são mostradas as curvas de excitação (pontos) da reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ e as respectivas simulações, correspondentes às camadas Al_2O_3 depositadas sobre substratos de Ge e Si. Abaixo, os perfis de concentração de Al correspondentes.

Os perfis de concentração do isótopo ^{18}O , mostrados na Figura 41, novamente evidenciam diferenças associadas aos substratos semicondutores utilizados. Na amostra de Ge, o ^{18}O encontra-se em uma profundidade maior em comparação à amostra de Si. Esse fato indica a maior reatividade do Ge, que sofre oxidação durante o processo de *sputtering*, fato corroborado pelos dados de XPS (Fig. 39). Outro aspecto que pode ser observado é a diferença de altura dos perfis, significativamente maior no caso do Si. Tal peculiaridade reflete uma diferença expressiva entre as concentrações areais de ^{18}O nas duas amostras, determinadas por NRA: $2,55 \times 10^{16}$ átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ para o Si contra $1,72 \times 10^{16}$ átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ para o Ge. Fato semelhante foi reportado por Kita et al. [73], que verificou espessuras menores nas camadas de HfO_2 depositadas por *sputtering* sobre substratos de Ge, em comparação às depositadas sobre Si simultaneamente e sob às mesmas condições. Pequenas variações nas condições do processo de *sputtering* não explicam esse efeito, pois os filmes foram depositados simultaneamente sobre ambas as amostras, pelo mesmo período de tempo.

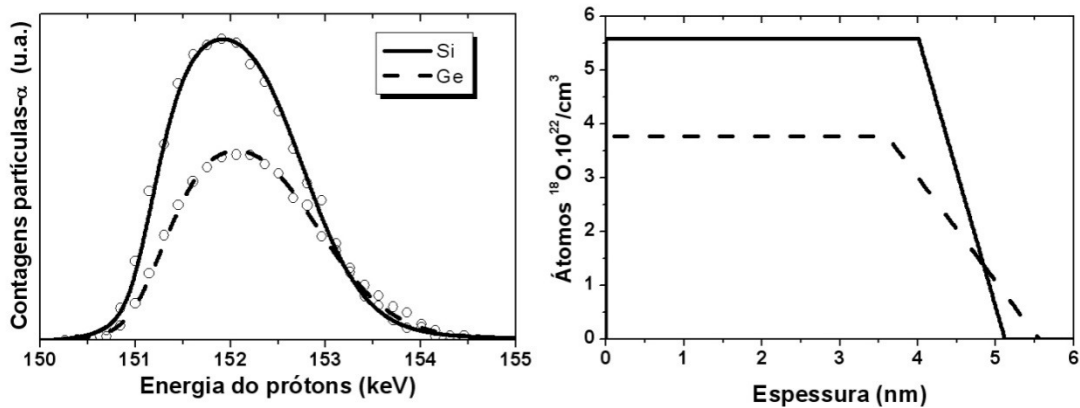


Figura 41: Análises de NRP referentes à distribuição do ^{18}O nos filmes de Al_2O_3 depositados sobre substratos de Ge e Si. As curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e as respectivas simulações aparecem no lado esquerdo. No lado direito, são mostrados os perfis de concentração do ^{18}O .

Uma possível explicação para as discrepâncias observadas na concentração de ^{18}O nas camadas depositadas é a diferença de reatividade entre o Ge e o Si, como foi verificado pelos dados anteriores. A presença de uma pré-camada de óxido nativo sobre o substrato de Ge, formado pelo contato deste material com o ar, pode ocasionar disparidades no processo. Em primeiro lugar, diferenças no coeficiente de adesão entre o óxido e o semicondutor implicam em taxas de deposição diferentes, fator que torna-se mais significativo se considerarmos as pequenas espessuras envolvidas. Outra possibilidade é a ocorrência de troca atômica entre o oxigênio presente no óxido nativo (^{16}O) e o ^{18}O admitido na deposição. Esse processo pode influir nas quantidades medidas, considerando a seletividade das reações nucleares utilizadas.

Uma forma de testar a validade desta hipótese é eliminar a camada de óxido nativo antes da deposição, mas sem expor os substratos ao ar. Isso foi feito aquecendo os semicondutores a uma temperatura de 400°C por 10 minutos, dentro da própria câmara de sputtering, garantindo a eliminação do óxido. Uma ressalva a ser feita é que as demais amostras estudadas no decorrer deste trabalho não foram submetidas ao pré-aquecimento. Os filmes de Al_2O_3 depositados após esse procedimento foram analisados por NRP (Figura 42). Comparando esses novos resultados com aqueles mostrados na Fig. 41, fica claro que o pré-aquecimento induziu mudanças expressivas tanto no formato dos perfis quanto na concentração absoluta de ^{18}O . A distribuição se estende a espessuras menores do que no caso anterior, em ambos os substratos. Outra diferença é o perfil em forma de caixa da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, contrastando com a transição gradual da amostra de Ge. Esse fato é coerente com a maior reatividade do Ge, inferindo-se daí a ocorrência de trocas atômicas entre o substrato e o material depositado, mesmo sem a presença de uma camada de óxido nativo. Outra possível

explicação é o aumento da rugosidade da superfície do substrato de Ge como resultado da dessorção do óxido nativo, observado por Wang et al. [74]. A altura dos perfis é agora equiparável, de acordo com as concentrações areais mais próximas verificadas por NRA: $2,09 \times 10^{16}$ átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ para o Si, $1,89 \times 10^{16}$ átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ para o Ge. Visando a obter uma descrição física mais detalhada, deve ser realizado um estudo sistemático da deposição por *magnetron sputtering* reativo de filmes dielétricos sobre Ge.

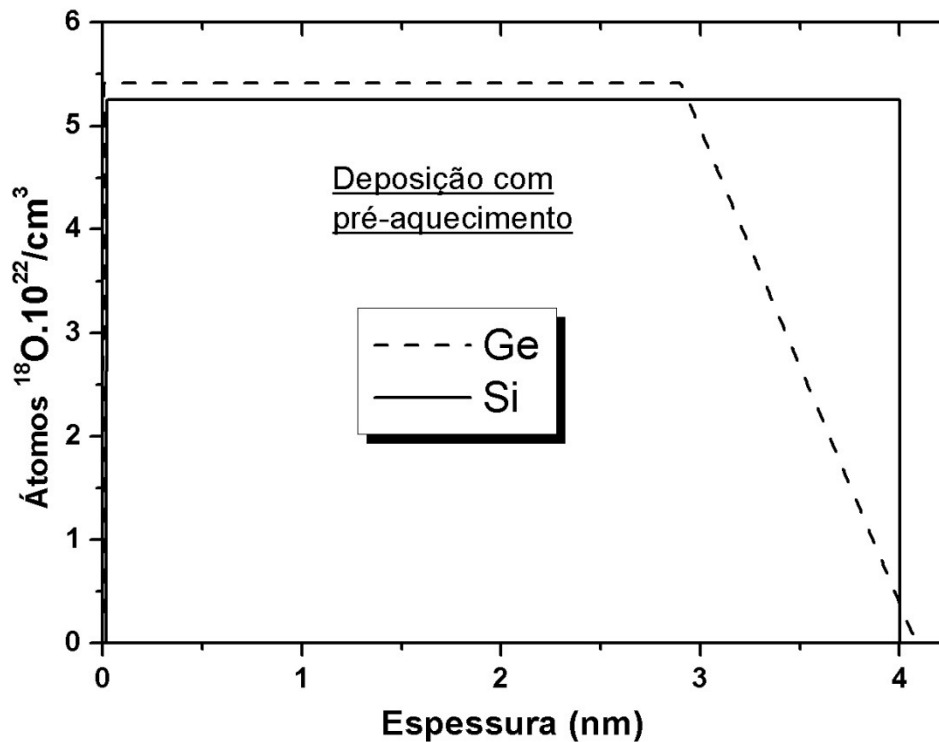


Figura 42: Perfis de concentração de ^{18}O em filmes de Al_2O_3 , depositados em substratos de Ge e Si submetidos a pré-aquecimento dentro da câmara de *sputtering*.

3.2 Estabilidade térmica dos filmes Al_2O_3 frente a tratamentos térmicos em atmosferas de Ar e FG.

Como já discutido na seção 1.3.2.1, estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ depositadas por ALD tiveram suas características elétricas aprimoradas após serem submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de FG, com significativa redução da D_{it} [44]. Como estudos teóricos demonstraram que a passivação das ligações pendentes do Ge pelo H é ineficiente [35], uma explicação alternativa proposta foi atribuir esse efeito à interação entre o H proveniente do FG e as hidroxilas remanescentes do processo de ALD, que ocasionaria a oxidação do substrato e a passivação da interface (ver seção 1.3.2.1). Contudo, não podemos desconsiderar o papel da temperatura, que pode contribuir de forma isolada para esse comportamento, aumentando a mobilidade atômica da estrutura e promovendo seu rearranjo. Logo, deve-se realizar um experimento que consiga avaliar separadamente a influência desses dois fatores - interação com H e temperatura - nas estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{semicondutor}$. No presente trabalho, isso foi realizado submetendo as camadas de $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$, depositadas sobre Si e Ge, a tratamentos térmicos em pressão atmosférica de Ar ou FG, a 350°C - temperatura usual para tratamentos em FG [7,44] - por 30 minutos. Um fator que deve ser levado em conta é que a deposição por *sputtering* não utiliza precursores contendo C e água (como é o caso do ALD), e é realizada em pressões de base na faixa de ultra-alto vácuo.

A Figura 43 mostra os perfis de concentração de ^{18}O , obtidos por NRP, das amostras submetidas aos tratamentos térmicos em Ar e FG. Os perfis correspondentes às amostras como depositadas também são mostrados para fins de comparação. As concentrações de ^{18}O foram normalizadas pelas concentrações das amostras como depositadas, de forma independente para cada semicondutor. É possível observar uma clara diferença entre o formato dos perfis, de acordo com o substrato considerado. Ambos os tratamentos térmicos tornaram as distribuições de ^{18}O mais rasas nas amostras de Ge. Por outro lado, nas amostras de Si foi verificado um alargamento dessas distribuições, acompanhados por um aumento na inclinação da região final do perfil. Isso indica uma transição mais gradual entre o filme dielétrico e o substrato de Si, ou seja, os tratamentos térmicos induzem a formação de silicatos de Al na interface entre o Al_2O_3 e o Si. A formação desses compostos já havia sido observada por Klein et al. [75] para camadas de Al_2O_3 depositadas sobre Si por deposição química em fase de vapor (CVD). No caso do Ge, a retração dos perfis evidencia a dessorção de parte das camadas de GeO_2 formadas durante o processo de deposição, independente da atmosfera empregada, fato coerente com a instabilidade térmica desses óxidos de Ge (ver seção 1.3).

Não há mudanças de inclinação na região final dos perfis dessas amostras. Porém, não pode ser descartada a formação de compostos do tipo GeAl_xO_y com espessuras menores do que é possível distinguir com a resolução em profundidade da técnica.

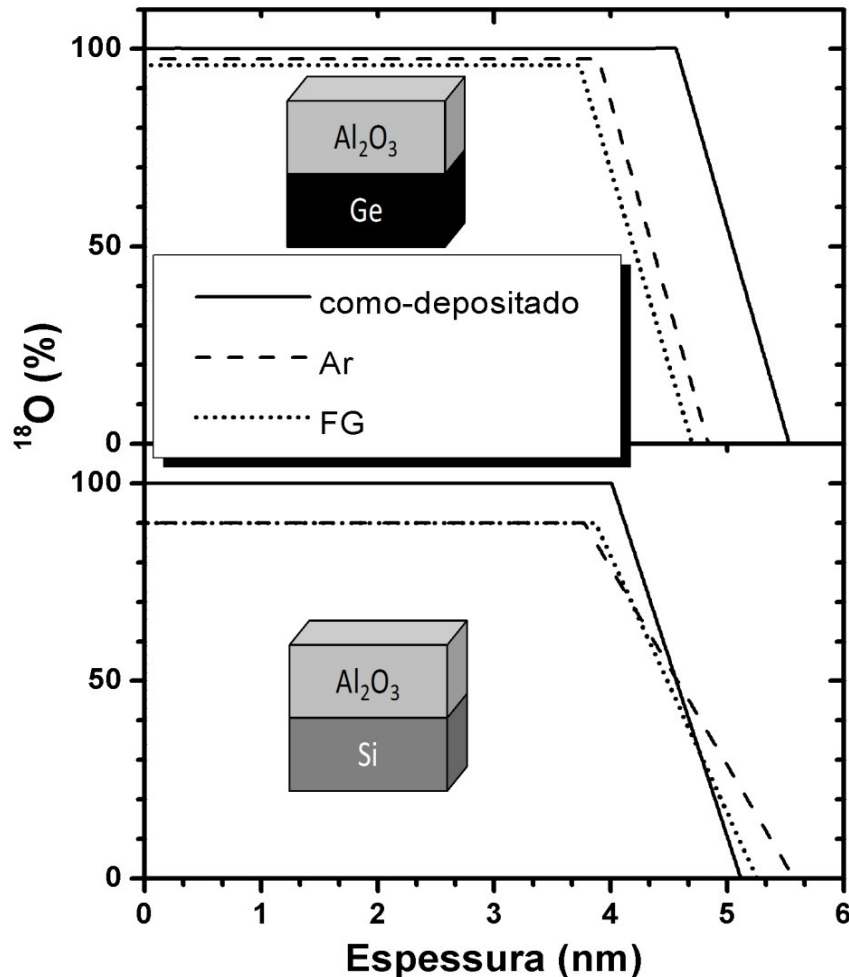


Figura 43: Perfis de concentração de ^{18}O de filmes $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ depositados sobre Ge e Si, nas condições: i) como depositada, e após tratamento térmico em ii) Ar e iii) FG.

Com o objetivo de investigar as alterações químicas que ocorrem na interface dielétrico/semicondutor após os tratamentos térmicos, as amostras foram analisadas por XPS. A Figura 44 mostra os espectros de XPS da região Ge 3d, correspondentes às amostras recozidas em atmosfera de Ar e FG, juntamente com os espectros associados à condição como depositada. No modo sensível ao volume do filme, é possível verificar que a componente relacionada ao GeO_2 , presente no espectro da amostra como depositada, desaparece após ambos os tratamentos térmicos, considerando a sensibilidade da técnica. Por outro lado, observa-se que a componente associada aos compostos GeAl_xO_y ainda permanece, mesmo

após os recozimentos. No modo sensível à superfície, também pode-se observar que a componente associada ao GeO_2 desaparece.

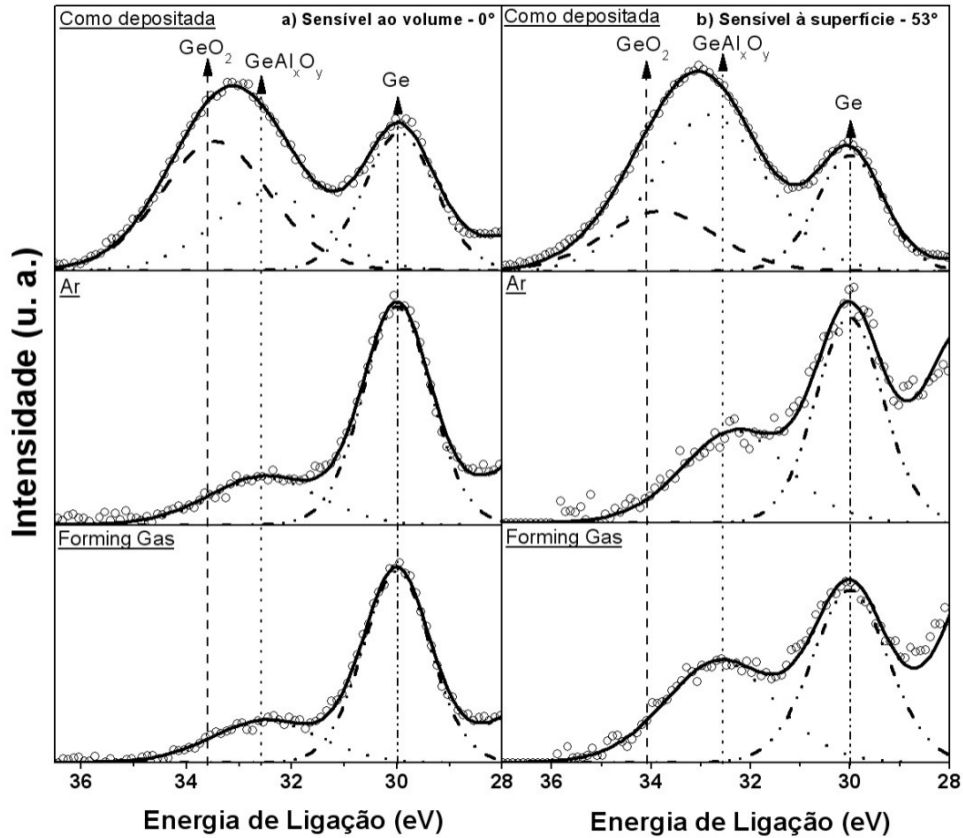


Figura 44: Espectros de XPS das regiões Ge 3d nos modos sensível ao a) volume e à b) superfície, correspondendo às camadas de Al_2O_3 nas condições como-depositada e tratada nas atmosferas de Ar e FG. As componentes associadas aos diferentes estados químicos do Ge estão indicadas pelas flechas. u.a. representa unidades arbitrárias.

Esses resultados evidenciam a formação de uma Ic de GeO_2 após a deposição do filme de Al_2O_3 e sua posterior remoção em decorrência dos tratamentos térmicos; corroborando as conclusões obtidas pelos resultados de NRP, inferidas do estreitamento dos perfis de concentração de ^{18}O das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$. Por outro lado, a presença de compostos GeAl_xO_y foi verificada em todas as condições analisadas, diminuindo de intensidade após os recozimentos. Os perfis de concentração de Al das amostras como depositadas (Fig. 40) evidenciaram transições abruptas entre o filme dielétrico e o substrato de germânio. Essa aparente incoerência pode ser explicada se considerarmos que a concentração desses compostos é muito pequena, além do limite de sensibilidade do NRP. Tal comportamento contrasta com o verificado para as amostras preparadas sobre Si, onde a concentração de silicatos resulta em uma transição gradual no perfil. Outro ponto importante: evidencia-se

uma maior estabilidade desses germanatos em comparação ao GeO_2 , hipótese sustentada pela presença das componentes GeAl_xO_y nos espectros de XPS mesmo após os tratamentos.

Por fim, as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ foram caracterizadas por MEIS, técnica que permite verificar a distribuição em profundidade do Ge. Fazendo a comparação entre as condições como depositada e pós-recozimento em Ar (Figura 45), é possível observar um aumento na intensidade sinal na região entre o substrato e a superfície do filme. Isso indica a presença de Ge dentro do dielétrico. Tal fenômeno ocorreria devido ao transporte de GeO para o interior da camada de Al_2O_3 , como resultado da reação química entre o filme de GeO_2 e o substrato de Ge (ver equação 3) Essa questão é abordada mais detalhadamente na seção 3.3.

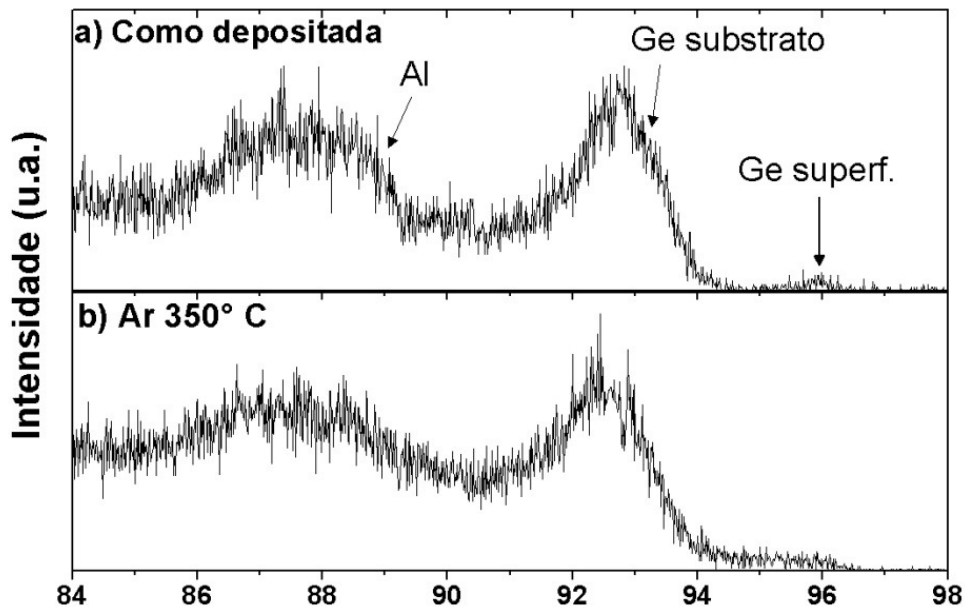


Figura 45: Espectros de MEIS para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ nas condições a) como-depositada e b) tratada em Ar. As flechas indicam as posições de energia dos íons H^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge (nesse caso, tanto na superfície quanto no interior do filme). u.a. representa unidades arbitrárias.

3.3 Efeitos dos contaminantes no comportamento físico-químico das estruturas Al₂O₃/Ge

Durante o processo de fabricação de dispositivos microeletrônicos, existe uma grande preocupação em minimizar a presença de contaminantes. Porém, certos gases residuais, como O₂ e vapor d'água, não conseguem ser totalmente eliminados do ambiente por meio de bombeamento. Além disso, o processamento costuma incluir etapas onde são realizados tratamentos térmicos em atmosferas de O₂. Por fim, se a técnica de ALD for usada na deposição de dielétricos, as hidroxilas remanescentes do processo (ver seção 1.3.2.1) podem reagir com o hidrogênio do FG e formar H₂O. Nesse contexto, a análise da influência do O₂ e do H₂O no recozimento de estruturas dielétrico/semicondutor torna-se relevante para aplicações tecnológicas. Assim, nesta etapa, as amostras Al₂O₃/Ge e Al₂O₃/Si foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas de ¹⁸O₂ (200 mbar) e H₂¹⁸O (10 mbar), nas temperaturas de 350 °C ou 500 °C, por 30 minutos.

A Figura 46 mostra os perfis de concentração de ¹⁸O dos filmes Al₂O₃ após os tratamentos em atmosferas oxidantes. Para ambos os substratos empregados, é indicada a posição da interface (baseada nos dados de TEM, ver Fig. 38), a fim de determinar as regiões da estrutura Al₂O₃/semicondutor onde há incorporação de ¹⁸O. Nos dados referentes às amostras de Ge (Figura 46a), é possível observar a influência da temperatura nos dois tratamentos: quanto mais alta a temperatura, maior a incorporação de ¹⁸O. Quanto ao gás empregado, evidenciam-se maiores quantidades de ¹⁸O nas amostras tratadas em H₂¹⁸O, em comparação aquelas tratadas em ¹⁸O₂ em uma mesma temperatura. Além disso, o ¹⁸O é incorporado em maiores profundidades após o tratamento em vapor d'água a 500 °C se comparado às demais condições. Como indicado no gráfico, a distribuição desse isótopo atinge regiões que ultrapassam a posição original da interface Al₂O₃/Ge. Esse fato sugere uma forte interação entre a água e o substrato de Ge, distinguindo-se significativamente dos outros tratamentos.

Os perfis de concentração referentes às amostras de Si, mostrados na Fig. 46b, apresentam comportamento semelhante aos verificados no caso do Ge: a incorporação de ¹⁸O é maior em maiores temperaturas de tratamento e em atmosfera de H₂¹⁸O. Porém, observa-se uma diferença fundamental associada à mudança de substrato: em todas as condições testadas foi verificada uma menor incorporação de ¹⁸O na região da interface. Se considerarmos, por exemplo, o caso específico da amostra tratada em atmosfera de vapor d'água a 500°C, a

concentração desse isótopo diminui em camadas mais profundas, diferentemente do que ocorre na amostra de Ge submetida às mesmas condições de tratamento. Essa observação indica a ocorrência de reações químicas na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$, que resultam na incorporação de ^{18}O i) junto a essa interface e ii) no volume da camada dielétrica.

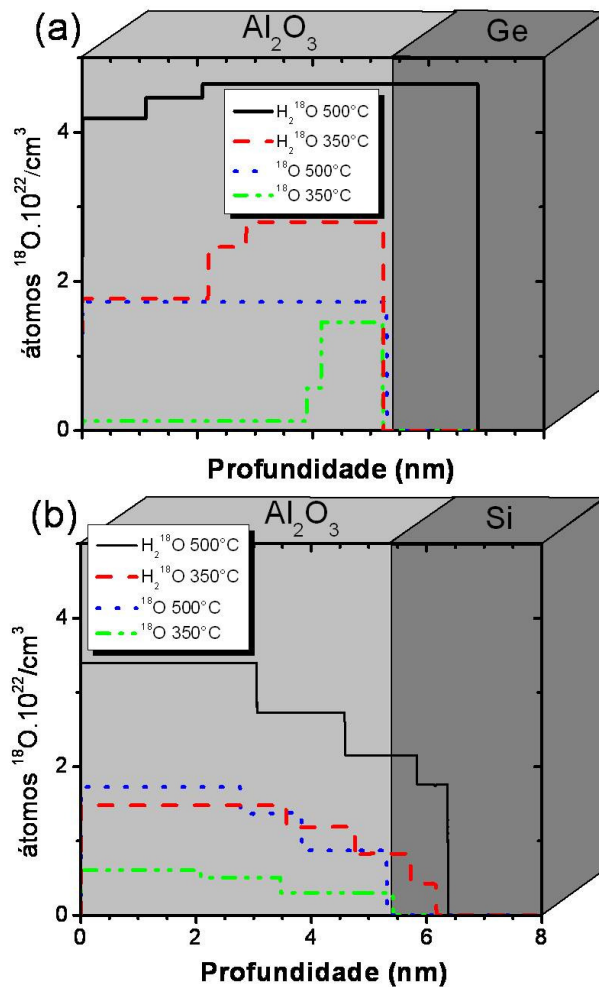


Figura 46: Perfis de concentração de ^{18}O para as estruturas (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, tratadas em $^{18}\text{O}_2$ ou H_2^{18}O , a 350 ou 500 °C, por 30 min. Em ambos os casos, a posição da interface está indicada.

XPS foi utilizado para investigar o resultado da interação que ocorre entre as espécies oxidantes e o substrato de Ge, visando a estabelecer uma relação entre essas reações e a incorporação de ^{18}O . A Figura 47 mostra os espectros referentes às amostras nas condições como depositada e após as oxidações (exceto na condição ^{18}O - 350 °C), medidos no modo sensível ao volume do filme. As amostras submetidas aos tratamentos em H_2^{18}O a 350 °C e em ^{18}O a 500°C apresentaram diminuição na componente associada ao GeO_2 , em comparação à amostra como depositada. Em contrapartida, na amostra tratada na condição H_2^{18}O - 500 °C

foi observado um aumento dessa componente. Esse fato está de acordo com os resultados de NRP (Fig. 46), onde verifica-se que o ^{18}O distribui-se em regiões além da interface, resultando na oxidação do substrato de Ge. Baseando-se nos resultados de XPS, pode-se afirmar que as espécies oxidantes provenientes da fase gasosa reagem com o substrato de Ge quando o tratamento térmico é realizado em vapor d'água a 500 °C.

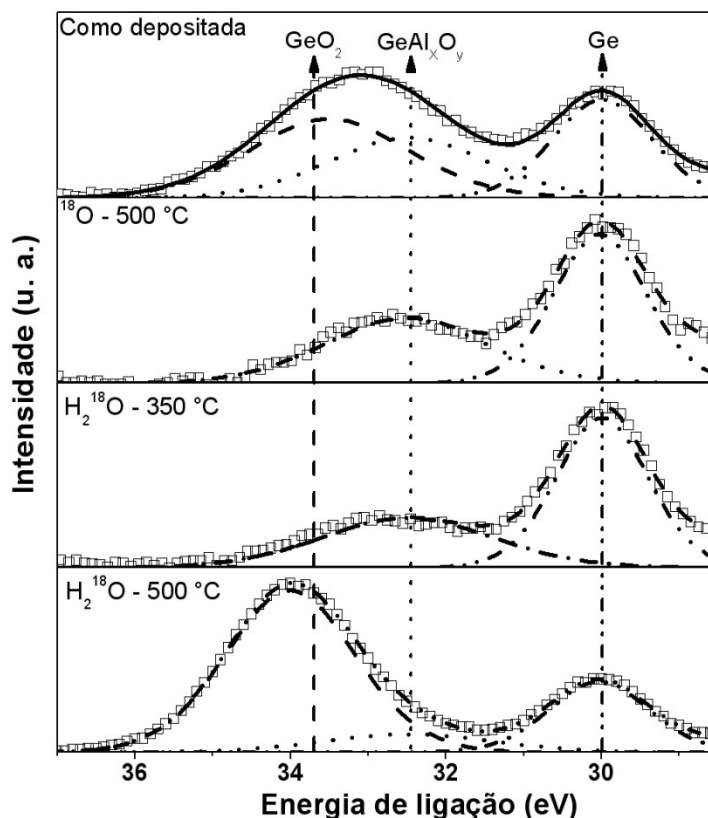


Figura 47: Espectros de XPS das regiões Ge 3d para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$, nas condições mostradas em cada espectro. As componentes associadas aos diferentes estados químicos do Ge estão indicadas pela legenda. u.a. representa unidades arbitrárias.

A técnica de LEIS foi usada para identificar os elementos presentes na superfície das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ antes e após as oxidações. A Figura 48 mostra espectros de LEIS correspondentes à amostra como depositada e àquelas tratadas em H_2^{18}O e $^{18}\text{O}_2$ (nesse último caso, apenas a 500 °C), normalizados pela intensidade do pico de Al. As flechas no gráfico indicam as posições de energia dos íons He^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge na superfície das amostras. O espectro referente à amostra como depositada mostra um pico de Ge de baixa intensidade, indicando que durante o processo de deposição são incorporadas pequenas quantidades de Ge sobre o dielétrico. Os espectros associados aos tratamentos nas condições H_2^{18}O -350 °C e ^{18}O -500 °C não apresentam mudanças significativas em relação à

intensidade do pico de Ge. Por outro lado, um cenário diferente é revelado pelo espectro referente à oxidação em H_2^{18}O a $500\text{ }^\circ\text{C}$, onde um intenso sinal de Ge é observado. Este fato pode ser explicado pela interação das espécies gasosas com substrato semiconductor de Ge, promovendo sua oxidação. De acordo com a equação 3 (ver seção 1.3), o GeO_2 em contato com o Ge se decompõe e desorve na forma de GeO. Assim, a formação de uma camada de GeO_2 na interface dielétrico/semiconductor durante o tratamento térmico, demonstrada por dados de NRP e XPS, desencadeia o processo que resulta no transporte de ^{18}O e Ge em direção a superfície da amostra.

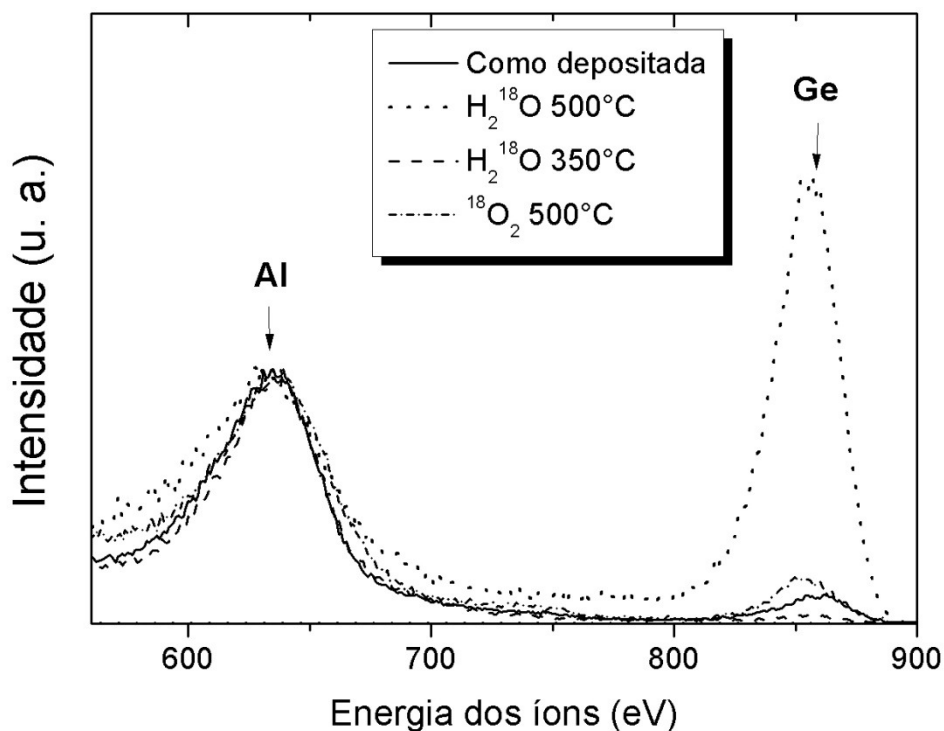


Figura 48: Espectros de LEIS para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ como depositada e seguindo os tratamentos térmicos nas condições mostradas na legenda. As flechas indicam as posições em energia dos íons He^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge na superfície das amostras. u.a. representa unidades arbitrárias.

A possível incorporação de Ge no volume do filme de Al_2O_3 , como decorrência da oxidação do substrato, foi investigada por MEIS. A Figura 49 mostra os espectros de MEIS para amostra como depositada e para aquelas submetidas a tratamentos em atmosfera de H_2^{18}O . As flechas no gráfico indicam as posições em energia dos íons H^+ espalhados por átomos de Al e Ge. A amostra como depositada (Fig. 49a) apresenta pequenas quantidades de Ge no interior do filme dielétrico. Nenhuma diferença significativa é verificada após o tratamento em vapor d'água a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 49b). Entretanto, o espectro da amostra tratada em vapor d'água a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 49c) revela que a concentração de Ge aumenta dentro da camada

de Al_2O_3 e na superfície da amostra. Esse resultado confirma o mecanismo proposto anteriormente. A difusão do GeO , resultante das reações químicas entre o GeO_2 e o Ge que ocorrem na interface dielétrico/semicondutor, explica o comportamento observado em relação ao transporte atômico do ^{18}O e do Ge . Contudo, a incorporação de Ge na superfície da amostra pode ser também ocasionada pela evaporação de GeO oriundo da parte traseira da amostra [76].

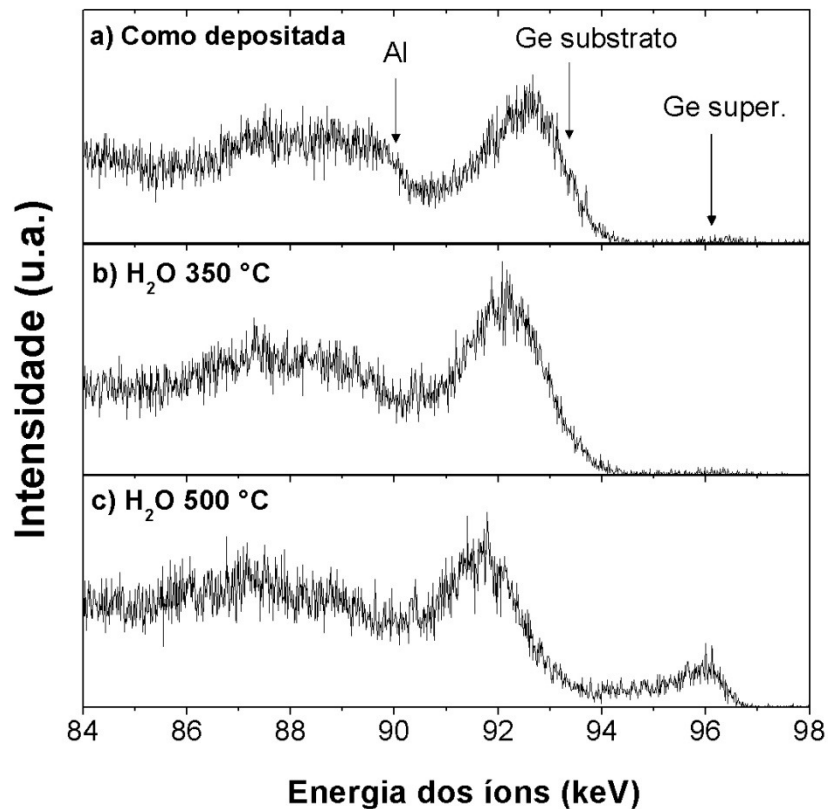


Figura 49: Espectros de MEIS para as amostras (a) como depositada, e submetidas ao tratamento em 10 mbar de H_2^{18}O a b) 350°C e c) 500°C . As flechas indicam as posições em energia dos íons H^+ espalhados pelos átomos de Al e Ge (no segundo caso, tanto na superfície quanto no interior do filme). u.a representa unidades arbitrárias.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Como síntese dos resultados obtidos no presente trabalho, observou-se que os filmes de Al_2O_3 , depositados sobre substratos de Ge e Si por *magnetron sputtering* reativo, formam filmes amorfos sobre esses semicondutores. Verificou-se que o Al_2O_3 reage com ambos os substratos durante a deposição. Contudo, foram constatadas diferenças significativas nas estruturas Al_2O_3 /semicondutor, dependendo do substrato utilizado. As amostras de Si apresentaram uma transição gradual entre o filme e o substrato, resultado da formação de compostos do tipo SiAl_xO_y , como resultado de reações ocorrendo entre os átomos da interface. Por outro lado, os filmes de Al_2O_3 depositados sobre Ge se mostraram praticamente abruptos, com pequena formação de compostos intermediários. Porém, foi constatada a presença de uma camada de óxido de Ge na interface dielétrico/semicondutor. Para investigar o papel desses compostos na estrutura final, os substratos foram submetidos a aquecimento previamente à deposição, visando a remover a camada de óxido nativo. Como resultado, evidenciou-se uma diferença nas concentrações de O nos filmes de Al_2O_3 , em comparação às deposições realizadas sem aquecimento prévio. Mais estudos são necessários para compreender os detalhes deste processo.

Na investigação sobre a estabilidade térmica dos filmes de Al_2O_3 , envolvendo tratamentos térmicos em atmosferas de Ar ou FG, demonstrou-se que o efeito da temperatura é preponderante. Independente das atmosferas usadas nos experimentos, os recozimentos tiveram o mesmo efeito no caso do Ge: a eliminação da camada de GeO_2 da interface dielétrico/semicondutor. Também foi verificado transporte de Ge para o interior do filme. Esses fatos indicam que a melhora nas propriedades elétricas das estruturas Al_2O_3 /Ge após tratamentos térmicos em FG, descrito na literatura, pode ser explicado, em parte, pelo efeito da temperatura. Já nas amostras de Si, os recozimentos não tiveram o mesmo efeito. Os perfis de concentração mostraram que a interface se torna ainda mais gradual. Ou seja, os tratamentos térmicos aumentam a mobilidade dos átomos do dielétrico e do substrato, favorecendo o aumento da camada de aluminatos intermediários.

No sentido de investigar o efeito dos principais contaminantes introduzidos pela técnica de ALD no comportamento físico-químico das estruturas Al_2O_3 /semicondutor, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas oxidantes. O estudo revelou que a incorporação de O aumenta com a temperatura e é maior quando o tratamento é feito em atmosfera de vapor d'água, em comparação ao O_2 . Em particular, na

oxidação realizada em ambiente de H_2^{18}O a 500 °C, as espécies oxidantes reagem com os átomos do substrato de Ge, ocasionando a formação de uma camada de GeO_2 . O contato dessa camada com o substrato de Ge desencadeia uma reação que tem como resultado a dessorção de GeO. Como consequências, observa-se i) a troca entre os átomos de O transportados da interface pelo GeO e aqueles localizados no dielétrico, e ii) o transporte de Ge através do filme em direção à superfície da amostra; ambas demonstradas por meio de perfis de concentração obtidos por NRP e MEIS. O comportamento descrito para as amostras de Ge não se repetiu nas amostras de Si. Nesse caso, não é observada a mesma atividade de transporte atômico associada à interação das espécies oxidantes com o substrato.

Como conclusão geral das três etapas do estudo, pode-se afirmar que tanto a temperatura de recozimento quanto a atmosfera empregada em tratamentos térmicos exercem forte influência nas propriedades físico-químicas das estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$. Esses resultados devem ser considerados no processo de fabricação de dispositivos baseados nesse semicondutor, de forma a evitar a degradação das propriedades elétricas do produto final. Para substratos de Si, contudo, tais efeitos não são relevantes.

Quanto às perspectivas de continuação deste trabalho, pretende-se estudar em maiores detalhes o processo de deposição por *sputtering* de dielétricos sobre Ge. Como já mencionado, são verificadas certas diferenças nas propriedades nos filmes de Al_2O_3 , dependendo do substrato utilizado na deposição. Os resultados aqui apresentados revelam alguns destes aspectos. Contudo, é necessário um estudo mais sistemático para avaliar a extensão destas discrepâncias, de forma a apontar possíveis relações causais entre material utilizado e as propriedades observadas. Assim, estruturas dielétrico/semicondutor serão estudadas com variações dos seguintes parâmetros: tempo de deposição, substrato utilizado e filme depositado. Por fim, visando a compreender o papel do H nos processos investigados no presente trabalho, a incorporação desse elemento será estudada em condições experimentais semelhantes às já empregadas. A caracterização será realizada por meio técnicas de reação nuclear, que permitem obter tanto sua concentração total quanto seu perfil de concentração.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]: M. KAJI; *D. I. Mendeleev's concept of chemical elements and the principles of chemistry*; Bulletin for the History of Chemistry, v. 27, n. 1, p. 4-16 (2002).
- [2]: E.E. HALLER; *Germanium: From its discovery to SiGe devices*; Materials Science in Semiconductor Processing, v. 9, p. 408–422 (2006).
- [3]: R.P. GRAHAM, J. MACNAMARA, I.H. CROCKER, R.B. MACFARLANE; *The isotopic constitution of germanium*; Canadian Journal of Chemistry, v. 29, n. 1 p.89-102 (1950).
- [4]: L. HODDESON, E. BRAUN, J. TEICHMANN, S. WEART; *Out of the crystal maze*; New York, Oxford: Oxford University Press (1992).
- [5]: A.P. RITENOUR; *Design, Fabrication, and Characterization of Germanium MOSFETs with High-k Gate Dielectric Stacks Based on Nitride Interfacial Layers*; Tese, Massachusetts Institute of Technology (2007).
- [6]: C. KRUG, I.J.R. BAUMVOL; *Ultrathin dielectrics films for Si-based microelectronic devices*; HandBook of Thin Film Materials, V.3, p. 169-229. Academic Press, London, England (2002).
- [7]: Y. KAMATA; *High-K/Ge MOSFET'S for future nanoelectronics*; Material Today, v. 11, n. 1-2 (2008).
- [8]: G.E. MOORE; *Cramming more componentes onto integrated circuits*; Electronics, v. 38, n. 8, p. 114-117 (1965).
- [9]: Intel Corporation. Moore's Law. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>>.
- [10]: R.H. DENNARD, F.H. GAESSLEN, H. YU, et al; *Design of ion-implanted MOSFET'S with very small physical dimensions*; IEEE Journal of Solid-State Circuits, v. Sc-9, n. 5, p. 256-268 (1974).
- [11]: C.A. DRIEMEIER; *Físico-química do hidrogênio em óxidos e silicatos de háfnio para aplicação como dielétrico de porta*; 107 f. Tese (Doutorado em Física) Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre (2008).
- [12]: K. SARASWAT, C.O. CHUI, T. KRISHNAMOHAN, D. KIM, A. NAYFEH, A. PETHE; *High performance germanium MOSFETs*; Materials Science and Engineering B, v. 135, p. 242–249 (2006).
- [13]: M.S. LUNDSTROM; *On the mobility versus drain current relation for a nanoscale MOSFET*; IEEE Electron Device Letters, v. 22, n. 6, p. 293-295 (2001).
- [14]: M.S. LUNDSTROM; *Elementary scattering theory of the Si MOSFET*; IEEE Electron Device Letters, v. 18, n.7, p. 361-363 (1997).
- [15]: A. LUBOW, S. ISMAIL-BEIGI, T.P. MA; *Comparison of drive in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors made of Si, Ge, GaAs, InGaAs, and InAs channels*; Applied Physics Letters, n. 96, 122105 (2010).
- [16]: M.V. FISCHETTI, S.E. LAUX; *Band structure deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys*; Journal of Applied Physics, v. 80, n. 4, p. 2234-2252 (1996).
- [17]: C. KITTEL; *Introduction to solid state physics*, 7 ed.; Wiley, New York, EUA (1996).
- [18]: E. SIMOEN, C. CLAEYS; *Gemanium-based technologies: from materials to devices*, Cap. 8; Elsevier, Oxford, Reino Unido (2007).
- [19]: S. TAKAGI, M. TAKAYANAGI, A. TORIUMI; *Impact of electron and hole inversion-layer capacitance on low voltage operation of scaled n- and p-MOSFET's*; IEEE Transactions on Electron Devices, v. 47, n. 5, p. 999-1005 (2000).
- [20]: A. MOLLE, S. SPIGA, M. FANCIULLI; *Stability and interface quality of GeO₂ films grown by atomic oxygen assisted deposition*; The Journal of Chemical Physics, v. 129, 011104 (2008).

-
- [21]: N.N. GREENWOOD, A. EARNSHAW; *Chemistry of the elements*, 2 ed; Pergamon, Oxford, Reino Unido (1997).
- [22]: O.J. GREGORY, L.A. PRUITT; *Native oxides formed on single-crystal germanium by wet chemical-reactions*; Journal of Electrochemical Society, v.135, n.4, p. 923-929 (1988).
- [23]: F. BELLENGER, M. HOUSSA, A. DELABIE, V. AFANASIEV, T. CONARD, M. CAYMAX, M. MEURIS, K. DE MEYER, M.M. HEYNS, *Passivation of Ge(100)/GeO₂/high-k gate stacks using thermal oxide treatments*; Journal of the Electrochemical Society, v. 155, n. 2, p. G33-G38 (2008).
- [24]: D. KUZUM, T. KRISHNAMOHAN, A.J. PETHE, A.K OKYAY, Y. OSHIMA, Y. SUN, J.P. MCVITTIE, P.A. PIANETTA, P. MCINTYRE, K.C. SARASWAT; *Ge-interface engineering with ozone oxidation for low interface-state density*; IEE Electron Device Letters, v. 29, n.4, p. 328-330 (2008).
- [25]: C.H. LEE, T. NISHIMURA, N. SAIDO, K. NAGASHIO, K. KITA, A. TORIUMI; *Record-high electron mobility in Ge n-MOSFETs exceeding Si universality*; Electron Devices Meeting (IEDM) 2009, p. 457-460.
- [26]: F. BELLENGER, B. DE JAEGER, C. MERCKLING, M. HOUSSA, J. PENAUD, L. NYNS, E. VRANCKEN, M. CAYMAX, M. MEURIS, T. HOFFMAN, K. DE MEYER, M. HEYNS, *High FET performance for a future CMOS GeO₂-based technology*; IEEE Electron Device Letters, v. 31, n. 5, p. 402-404 (2010).
- [27]: *International technology roadmap for semiconductors – ITRS*. Disponível em: www.itrs.net/Links/2010/Home2010.htm.
- [28]: C.O. CHUI, H. KIM, D. CHI, P.C. MCINTYRE K. C. SARASWAT; *Nanoscale germanium MOS dielectrics - part II: high-k gate dielectrics*; IEEE Transactions on Electron Devices, v. 53, n. 7, p. 1509-1516 (2006).
- [29]: J. ROBERTSON; *Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices*; Journal of Vacuum Science & Technology, n. 18, v. 3, p. 1785-1791 (2000).
- [30]: D.R. LIDE; *CRC Handbook of chemistry and physics*; CR C Press, Baton Rouge, EUA (1994).
- [31]: B. ONSIA, T. CONARD, S. DE GENDT, M. HEYNS, I. HOFLIJK, P. MERTENS, M. MEURIS, G. RASKIN, S. SIONCKE, I. TEERLINCK, A. THEUWIS, J. V. STEENBERGEN, C. VINCKIER, *A Study of the influence of typical wet chemical treatments on the germanium wafer interface*, Solid State Phenomena, v. 103-104, p. 27-30 (2005).
- [32]: H. OKUMURA, T. AKANE, S. MATSUMOTO; *Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE*; Applied Surface Science, v.125, p. 125-128 (1998).
- [33]: N. LU, W. BAI, A. RAMIREZ, C. MOULI, A. RITENOUR, M.L. LEE, D. ANTONIADIS, D.L. KWONG; *Ge diffusion in Ge metal oxides Semiconductor with chemical vapor deposition HfO₂ dielectric*; Applied Physics letters, v. 87, 051922 (2005).
- [34]: A. DIMOULAS, E. GUSEV, P.C. MCINTYRE, M. HEYNS; *Advanced gate stacks for high-mobility semiconductors*, Cap. 6; Springer, Berlin, Alemanha (2007).
- [35]: J.R WEBER, A. JANOTTI, P. RINKE, C.G. VEN DE WALLE; *Dangling-bond defects and hydrogen passivation in germanium*; Applied Physics Letters, v. 91, 142101 (2007).
- [36]: G.D MILK, R.M. WALLACE, J.M. ANTHONY; *High-k gate insulators: current status and materials properties considerations*; Journal of Applied Physics, v. 89, n. 10, p. 5243-5275 (2001).

-
- [37]: M.M. FRANK, S.J. KOESTER, M. COPEL, J.A. OTT, V.K. PARUCHURI, H. SHANG; *Hafnium oxide gate dielectrics on sulfur-passivated germanium*; Applied Physics Letters, n. 89, 112905 (2006).
- [38]: F. GAO, S.J. LEE, J.S. PAN, L.J. TANG, D. KWONG; *Surface passivation using ultrathin AlN_x films for Ge-metal-semiconductor devices with hafnium oxide gate dielectric*; Applied Physics Letters, n. 86, 113501 (2005).
- [39]: K.H. KIM, R.G. GORDON, A. RITENOUR, D.A. ANTONIADIS; *Atomic layer deposition of insulating nitride interfacial layers for germanium metal oxide semiconductor field effect transistors with high-k oxide/tungsten gate stacks*; Applied Physics Letters, v. 90, 212104 (2007).
- [40]: C.H. LAI, A. CHIN, B.F. HUNG, C.F. CHENG, W.J. YOO, M.F. LI, C. ZHU, S.P. MCALISTER, D. KWONG; *A novel program-erasable high-k AlN-Si MIS capacitor*; IEE Electron Devices Letters, v. 26, n. 3, p. 148-150 (2005).
- [41]: L.A. RAGNARSSON, N.A. BOJARCZUK, M. COPEL, E.P. GUSEV, J. KARASINSKI, S. GUHA; *Physical and electrical properties of reactive molecular-beam-deposited aluminum nitride in metal-oxide-silicon structures*; Journal of Applied Physics, v. 93, n. 7, p. 3912-3919 (2003).
- [42]: C. RADTKE, C. KRUG, G.V. SOARES, I.J.R. BAUVOL, J.M.J. LOPES, E. DURGUN-OZBEN, A. NICHAU, J. SCHUBERT, S. MANTL; *Physicochemical and electrical properties of LaLuO₃/Ge(100) structures submitted to postdeposition annealings*; Electrochemical and Solid-State Letters, v. 13, v. 5, p. G37-G39 (2010).
- [43]: C. CHENG, C. CHIEN, G. LUO, J. LIU, C. KEI, D. LIU, C. HSIAO, C. YANG, C. CHANG; *Characteristics of atomic-layer-deposited Al₂O₃ high-k dielectric films grown on Ge substrates*; Journal of Electrochemical Society, v. 155, n.10, p. G203-G208 (2008).
- [44]: S. SWAMINATHAN, M. SHANDALOV, Y. OSHIMA, P. MAINTYRE; *Bilayer metal oxide gate insulators for scaled Ge-channel metal-oxide-semiconductor devices*; Applied Physics Letters, v. 96, 082904 (2010).
- [45]: C. CHENG, C. CHIEN, G. LUO, C. LIN, H. CHEN, J. LIU, C. KEI, C. HSIAO, C. CHANG; *Junction and device characteristics of gate-last Ge p- and n-MOSFETs with ALD-Al₂O₃ gate dielectric*; IEEE Transactions on Electron Devices, v. 56, n. 8, p. 1681-1689 (2009).
- [46]: W. KERN, D.A. PUOTINEN; *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*; D.A. RCA Review, v. 31, n. 2, p. 187-206 (1970).
- [47]: K. SESHAN (editor); *Handbook of thin film deposition processes and techniques*; William Andrew Publishing, Norwich, EUA (2002).
- [48]: M. OHRING; *Materials science of thin films: deposition and structure*; Academic Press, EUA (2001)
- [49]: O processo de Sputtering explicado em forma de animação está disponível em:
<<http://www.ajaint.com/whatis.htm>>
- [50]: F. C. STEDILE; *Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente*; Tese (Doutorado em ciências) Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre (1993).
- [51]: D. DEPLA, S. MAHIEU; *Reactive sputter deposition*; Science-Verlag, Berlin and Heidelberg, Alemanha (2008).
- [52]: L. G. PARRATT; *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*; Physical Review, v. 95, n.2, p. 359-369 (1954).

-
- [53]: I. KOJIMA, B. LI; *Structural characterization of thin films by X-ray reflectivity*; Rigaku Journal, v.16, n.2, p. 31-41 (1999)
- [54]: S.K. SINHA, E.B. SIROTA, S. GAROFF, H.B. STANLEY; *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*; Physical Review B, v.38, n.4, p. 2297-2311 (1988).
- [55]: Manual Shimadzu X-ray Diffractometer XRD-6000. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/raios-x/xrd/xrd-6000.aspx>>
- [56]: T.L. ALFORD, L. C. FELDMAN, J.W. MAYER; *Fundamentals of nanoscale films analysis*; Springer Science+Business Media, New York, EUA (2007).
- [57]: H. HAKEN, H.C. WOLF; *The physics of atoms and quanta: introduction to experiments and theory*; 7ª ed., Spring-Verlag, Berlin and Heidelberg, Alemanha (2004).
- [58]: D. BRIGGS, M.P. SEAH, (Eds.); *Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*; John Wiley: New York, EUA (1985).
- [59]: M. COPEL; *Medium-energy ion scattering for analysis of microelectronic materials*; IBM Journal of Research and Development, v. 44, n. 4, p. 571-582 (2000).
- [60]: Programa SRIM, desenvolvido por J.F. ZIEGLER, M.D. ZIEGLER e J.P. BIRSACK. Disponível em: <<http://www.srim.org/#SRIM>>
- [61]: H.R. VERMA; *Atomic and nuclear analytical methods*, Spring-Verlag, Berlin and Heidelberg, Alemanha (2007).
- [62]: G. AMSEL, J. NADAI, E. D'ARTEMARE, D. DAVID, E. GIRARDI, J. MOULIN; *Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaf*, Nuclear Instruments and Methods, v. 92, n. 4, p. 481-498 (1971).
- [63]: J. TESMER, M. NASTASI, *Handbook of modern ion beam analysis*, Pittsburg:MRS (1995).
- [64]: G. BATTISTING, G. AMSEL, E. D'ARTEMARE, I. VICKRIDGE, *A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV : application to isotopic tracing. II. High resolution depth profiling of ^{18}O* , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 66, p. 1-10 (1992).
- [65]: E.B.O. DA ROSA, C. KRUG, F.C. STEDILE, J. MORAIS, I.J.R. BAUMVOL; *Narrow nuclear resonance profiling of Al with subnanometric depth resolution*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 190, p. 538-542 (2002).
- [66]: B. MAUREL, G. AMSEL, J.P. NADAI; *Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use*; Nuclear Instruments and Methods, v.197, p. 1-13 (1982).
- [67]: C. DRIEMEIER, L. MIOTTI, R.P. PEZZI, K.P. BASTOS, I.J.R. BAUMVOL; *The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 249, p. 278-285 (2006).
- [68]: B. MAUREL; *Theorie Stochastique de la perte d'énergie dans la matiere des particules chargées. Application aux courbes d'excitation autour de resonances nucleaires étroites et la mesure de profils de concentration pres de la surface de solides*; Tese de doutorado (Doutorado em física), Grupe de Physique des Solides, Université Paris 7, Paris (1980).
- [69]: Programa FLATUS, desenvolvido por R.P. PEZZI. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/~pezzi/flatus>>
- [70]: I.C VICKRIDGE; *Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling*; Current Applied Physics, v.3, p. 51-55 (2003).

-
- [71]: C.R. BRUNDLE, C.A. EVANS JR, S. WILSON; *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*; Butterworth-Heinemann, Massachusetts, USA (1992).
- [72]: JEM 2010 Electron Microscopy Instructions.
- [73]: K. KITA, K. KYUNO, A. TORIUMI; *Growth mechanism difference of sputtered HfO₂ on Ge and on Si*; Applied Physics Letters, v. 85, n.1, p. 52-54 (2004).
- [74]: S.K. WANG, K. KITA, C.H. LEE, T. TABATA, T. NISHIMURA, K. NAGASHIO, A. TORIUMI; *Desorption kinetics of GeO from GeO₂/Ge structure*; Journal of Applied Physics, v. 108, n. 5, 054104 (2010).
- [75]: T.M. KLEIN, D. NIU, W.S. EPLING, W. LI, D.M. MAHER, C.C. HOBBS, R.I. HEDGE, I.J.R. BAUMVOL, G.N. PARSONS; *Evidence of aluminum silicate formation during chemical vapor deposition of amorphous Al₂O₃ thin films on Si(100)*; Applied Physics Letters, v.75, n. 25, p. 4001-4003 (1999).
- [76]: G. LIU, C. LI, H. LAI, S. CHEN; *Ge incorporation in HfO₂ dielectric deposited on Ge substrate during dry/wet thermal annealing*; Journal of Electrochemical Society, v. 157, n. 6, p. H603-H606 (2010).