

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GUILHERME KOSZENIEWSKI ROLIM

**Passivação da superfície de monocristais de
Ge pela incorporação de S**

Porto Alegre, Julho de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GUILHERME KOSZENIEWSKI ROLIM

**Passivação da superfície de monocristais de
Ge pela incorporação de S**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Claudio Radtke
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2012

Agradecimentos

Agradeço a Thor, sem o qual o mundo ainda estaria assolado por gigantes de gelo. Eles poderiam tornar meu trabalho bem mais difícil, talvez até impossível...

Agradeço também ao meu orientador (grande Claudião!). Sua incansável busca pela perfeição é admirável. Sua compreensão, exemplar.

Aos meus pais, devo meu mais profundo agradecimento. Seus exemplos me inspiram sempre. Obrigado por tudo!

Ao meu irmão, agradeço os profundos debates de filosofia e epistemologia da ciência.

À Adriana, seus beijos ajudaram no processo de elaboração do trabalho. Devolverei todos, com juros.

Aos camaradas e colegas, agradeço todo o suporte. A coisa toda seria monótona (e difícil) sem vocês!

E a você leitor. Obrigado por ler meu trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_C	Energia Cinética
h	Constante de Planck
ν	Frequência
E_L	Energia de Ligação
ϕ	Função Trabalho
I	Intensidade
I_0	Intensidade inicial
λ	Livre-caminho médio inelástico
γ	Tensão superficial
W_{SLV}	Trabalho de adesão
E_0	Energia inicial
E_f	Energia final
m	Massa
eV	Elétron volt
XPS	X ray photoemission spectroscopy
RBS	Rutherford backscattering spectrometry
LEIS	Low energy ion spectrometry
NRA	Nuclear reaction analysis
NRP	Nuclear reaction profile
TA	Temperatura Ambiente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema estrutural de um dispositivo MOSFET.	11
Figura 2 – Noção de quantidade de transistores nos processadores fabricados pela Intel. Disponível em: < http://www.intel.com/content/www/br/pt/silicon-innovations/moores-law-consumer- technology.html?wapkw=%28moore%29>, acesso em abril de 2012.	11
Figura 3 – Imagem de TEM de 77 Å HfO ₂ depositado em a) Ge(100) e b) Ge tratado com (NH ₄) ₂ S. O gráfico colorido representa um perfil elementar. Retirado de [FRANK, M. M. et al. 2006].	13
Figura 4 – Esquema do efeito fotoelétrico, adaptado de Watts, J. F. e Wolstenhome, J.	15
Figura 5 – Curva universal do livre caminho médio dos elétrons.	17
Figura 6 – Relação entre a profundidade e a geometria da análise. Nos extremos, temos a profundidade máxima, quando $\theta = 0^\circ$, e a profundidade mínima, quando $\theta = 80^\circ$. Adaptado de Vickerman, J. C. e Gilmore, I. S.	17
Figura 7 – Esquema de um experimento de XPS, retirado de Vickerman, J. C. e Gilmore, I. S.	19
Figura 8 – Componentes de tensão superficial das fases envolvidas. Amostra de Ge tratado com (NH ₄) ₂ S à temperatura ambiente, por 30 min.	20
Figura 9 – Esquema geométrico da colisão entre o íon e o alvo. θ é o ângulo de espalhamento. Adaptado de Feldman L. C.; Alford T. L.; Mayer J. W. 2007	21
Figura 10 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	23
Figura 11 – Esquema do procedimento de limpeza.	25
Figura 12 – Esquema do procedimento experimental.	25
Figura 13 – Ilustração representativa do processo de sputtering.	26
Figura 14 – Ilustração representativa do reator de atmosfera estática.	27
Figura 15 – Espectros de XPS na região do Ge 3d dos tratamentos realizados. As componentes relativas ao Ge, aos seus óxidos e ao GeS estão representadas em vermelho, azul e verde, respectivamente.	29
Figura 16 – Espectros de XPS na região do Ge 2p _{3/2} da amostra tratada durante 30 min à 40°C em diferentes geometrias de detecção.	30
Figura 17 – Espectro de XPS na região do Ge 2p _{3/2} da amostra limpa quimicamente.	31
Figura 18 – Espectro de LEIS para as amostras tratadas durante 30 min.	32
Figura 19 – Comparação entre os espectros de XPS obtidos para a região do Hf 4f das amostras de GeHfO ₂ , GeSHfO ₂ e SiHfO ₂	34
Figura 20 – Espectro de XPS na região do Si 2p. Análise realizada após desbaste superficial.	35
Figura 21 – Comparação entre os espectros de XPS na região do Ge 2p _{3/2} para as amostras de GeHfO ₂ e GeSHfO ₂ após o desbaste.	36
Figura 22 – Espectro de XPS na região do S 2p da amostra de GeSHfO ₂ após desbaste.	37
Figura 23 – Perfil de concentração de ^{18}O das amostras de Ge. A escala vertical corresponde a porcentagem da concentração de oxigênio em HfO ₂ estequiométrico.	39
Figura 24 - Perfil de concentração de ^{18}O das amostras de Si. A escala vertical corresponde a porcentagem da concentração de oxigênio em HfO ₂ estequiométrico.	39
Figura 25 – Espectro de XPS na região do S 2p da amostra de GeSHfO ₂ tratada à 500°C durante 30 min à 1 atm de ^{18}O , obtida após desbaste.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas análises de XPS	18
Tabela 2 – Condições de Deposição – filme estequiométrico de HfO ₂	27
Tabela 3 – Resultados de ângulo de contato	32
Tabela 4 – Espessuras dos filmes depositados	33
Tabela 5 – Resultado das análises de NRA das amostras tratadas durante 30 min à 1 atm de ¹⁸ O ₂	38

LISTA DE EQUAÇÕES

$E_C = h\nu - E_L - \varphi$ Eq. 1	14
$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cdot \cos\theta)}$ Eq. 2	16
$W_{SLV} = \gamma_{L-V} (1 + \cos\theta)$ Eq. 3	20
$K = E f E 0 = m22 - m12 \cdot \sin 2\theta + m1 \cdot \cos\theta m1 + m22$ Eq. 4	21

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE EQUAÇÕES	6
RESUMO	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO	10
3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	10
4 METODOLOGIA	14
4.1 Técnicas Analíticas:	14
4.1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X.....	14
4.1.2 Ângulo de Contato.....	19
4.1.3 Espectrometria de Espalhamento de Íons.....	20
4.1.4 Análises por Reações Nucleares.....	22
4.2 Limpeza e Passivação Química	24
4.3 Deposição do Dielétrico e Tratamentos Térmicos Oxidativos	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Passivação Química	28
5.2 Deposição do Dielétrico	33
5.3 Estabilidade a tratamentos térmicos	37
6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41

RESUMO

A passivação química da superfície do Ge é um importante passo para a utilização e o processamento desse material na indústria microeletrônica. No caso do Si, o processo de passivação da superfície é usualmente realizado expondo o Si a oxigênio sob alta temperatura, formando-se assim uma camada de óxido. A passivação é necessária para garantir, por exemplo, a ausência de ligações pendentes do Si, que podem comprometer o funcionamento do dispositivo. Além de uma camada passivante, esse óxido cumpre com a função de dielétrico de porta nos dispositivos metal-óxido-semicondutor (MOS). Tal abordagem não é apropriada para o Ge, uma vez que as características da camada de óxido formado (GeO_2) são incompatíveis com processos utilizados na indústria microeletrônica, como, por exemplo, sua solubilidade em água. Entre as alternativas para passivar a superfície do Ge, utiliza-se uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ visando à formação de uma camada de GeS, sobre a qual é depositado o material dielétrico de interesse. Dessa forma, pode-se escolher o material mais apropriado para cumprir o papel de camada dielétrica. Tal material deve cumprir com uma série de exigências para garantir o bom funcionamento do dispositivo, como por exemplo, a estabilidade a tratamentos térmicos.

Foram testados diversos tempos e temperaturas nos tratamentos do substrato de Ge com solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Essas amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e medidas de ângulo de contato. Após a incorporação de enxofre, foi realizada a deposição de uma camada dielétrica de HfO_2 . A estrutura resultante foi caracterizada por XPS e técnicas de espalhamento de íons. Foi testada também a resistência desse sistema a tratamentos térmicos em ambiente de O_2 .

Os resultados obtidos até então evidenciam que qualidade da passivação é dependente da temperatura de tratamento, e que a incorporação de S previamente a deposição do filme dielétrico não impede a oxidação do substrato durante a deposição, porém garante a estabilidade a tratamentos térmicos.

Palavras-Chave: Germânio, passivação, HfO_2 , XPS, análise por feixes de íons.

1 INTRODUÇÃO

O avanço científico nos levou a separar o conhecimento em áreas e disciplinas, a fim de facilitar a aprendizagem. Hoje, porém, torna-se cada vez mais difícil isolar-se em alguma ciência pura; A interdisciplinaridade está presente no cotidiano, desde a concepção, na ciência de base, à produção, na tecnologia aplicada. O presente trabalho tem esse caráter.

Dois grandes campos da ciência precisam estar trabalhando juntos para o desenvolvimento da tecnologia microeletrônica: físico-química e microeletrônica. Foi a partir do entendimento e controle das propriedades físico-químicas dos semicondutores que a microeletrônica pode utilizar esses materiais para a produção de seus dispositivos.

Assim, a microeletrônica logo se desenvolveu plenamente, buscando aperfeiçoar-se. A miniaturização dos transistores, unidades básicas dos processadores, permitiu a inserção de milhares deles em um mesmo circuito integrado, levando a uma revolução na informática.

Uma vez que a indústria microeletrônica passa a trabalhar em dimensões nanométricas, o funcionamento dos dispositivos depende dos fenômenos de superfície e interface, tanto para aumentar a qualidade quanto para torná-lo viável economicamente.

Logo, estudar processos como oxidação, passivação, deposição de filmes finos e caracterizar as interfaces formadas durante esses processos são extremamente necessários no desenvolvimento da tecnologia microeletrônica. Tal tecnologia desenvolveu-se nos últimos anos, baseando-se no Si, devido às características desse material, como a facilidade de passivação e o crescimento de seu óxido (SiO_2), por exemplo.

Dado que as propriedades do SiO_2 (óxido dielétrico amplamente utilizado desde a década de 50) apresenta limitações frente as miniaturizações previstas, novos materiais começam a ser estudados. Entre outras soluções, a substituição do Si pelo Ge tende a ser promissora, embora apresente dificuldades. Este trabalho tenta contribuir para solucionar as muitas dificuldades desse processo, buscando satisfazer essa necessidade da microeletrônica.

2 OBJETIVO

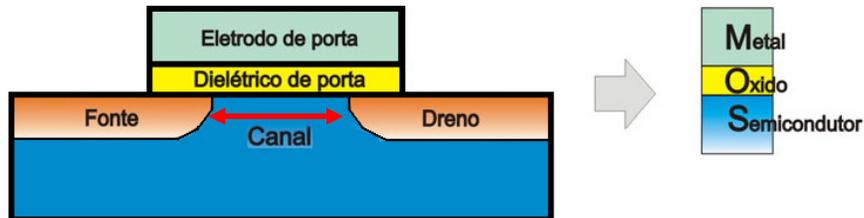
Este trabalho tem como objetivo investigar a influência das variáveis (tempo e temperatura) na passivação sulfúrica da superfície do germânio, verificar os efeitos desse tratamento na deposição de HfO_2 e testar a estabilidade da interface Ge/S/ HfO_2 frente a oxidações térmicas.

3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

Em 1947, foi desenvolvido o primeiro transistor, componente básico dos processadores dos circuitos integrados, a base de Ge. No entanto, esse dispositivo pode ser construído com qualquer material semicondutor. O silício, que é um material semicondutor, destacou-se na indústria microeletrônica, devido à sua característica mais interessante: possui um óxido passivante estável que pode ser crescido termicamente a partir do substrato, onde a interface Si/ SiO_2 formada apresenta baixíssima densidade de defeitos eletricamente ativos (tais defeitos prejudicam o funcionamento do dispositivo). Além disso, silício é um elemento abundante no planeta, que pode ser convertido em monocristais de alta pureza [KRUG, C.; BAUMVOL I. J. R., 2002].

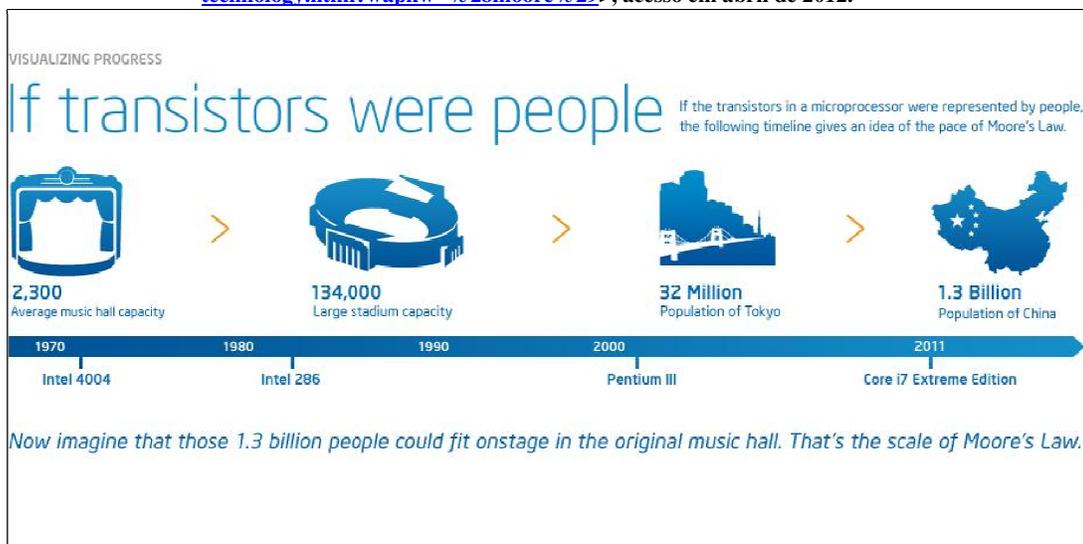
Um transistor metal-óxido-semicondutor (MOS) é construído a partir de um semicondutor, onde a passagem de portadores de cargas (elétrons ou lacunas) entre os eletrodos da fonte e dreno é controlada pelo campo elétrico aplicado por um eletrodo de porta, que deve ser separado do semicondutor por um óxido dielétrico (Fig.1). Quando o dispositivo permite ou não a passagem entre a fonte e o dreno (canal), temos os estados 0 e 1 correspondentes à lógica binária. O dielétrico cumpre a função de passar a superfície do semicondutor e isolar eletricamente o canal do eletrodo de porta [KANNAN K. 1998].

Figura 1 – Esquema estrutural de um dispositivo MOSFET.



Com o advento da tecnologia dos circuitos integrados, foi possível incorporar mais transistores em um mesmo processador, levando a miniaturização desses dispositivos, diminuindo a distância entre a fonte e o dreno (canal). Para podermos ter uma noção dessa miniaturização, a Fig. 2 mostra quantos transistores foram inseridos em um mesmo dispositivo em diferentes gerações. A tendência da miniaturização dos dispositivos foi prevista em 1965, por Gordon Moore, o então presidente da Intel. Ele enunciou que, a cada dois anos, o número de transistores em um circuito integrado iria dobrar.

Figura 2 – Noção de quantidade de transistores nos processadores fabricados pela Intel. Disponível em: < <http://www.intel.com/content/www/br/pt/silicon-innovations/moores-law-consumer-technology.html?wapkw=%28moore%29>>, acesso em abril de 2012.



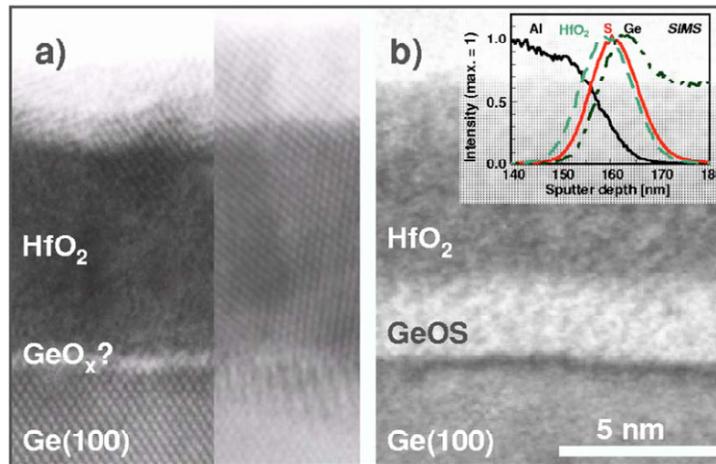
Porém, para o silício, essa tendência da indústria microeletrônica se tornou um problema: quando a espessura do óxido de porta apresenta dimensões próximas a 1 nm, o seu óxido (SiO_2) começa a apresentar efeitos de tunelamento quântico, o que leva à perda da função dielétrica no dispositivo [FELDMAN, L. C.; GUSEV, E. P.; GARFUNKEL, E., 1998]. Assim, a substituição do SiO_2 por outros materiais dielétricos tornou-se uma alternativa, já que dielétricos de maior constante dielétrica podem ser utilizados. Uma vez que agora se utilizam diferentes materiais na fabricação do dispositivo, podemos também pensar na substituição do semicondutor, visando à fabricação de dispositivos mais eficientes.

O Ge mostra-se mais uma vez promissor. Possui uma mobilidade de portadores cerca de três vezes maior que a do Si, o que representa uma grande vantagem, pois propicia a fabricação de dispositivos mais rápidos. Possui uma banda proibida menor, que resulta em economia de energia elétrica [PILLARISSETTY, R., 2011]. Além desses dois fatores, a atual indústria eletrônica precisaria de poucas adaptações para a produção de dispositivos utilizando o Ge.

Porém, a camada de óxido que pode ser crescida termicamente sobre o Ge não apresenta características desejáveis para o processo de fabricação de dispositivos, como no caso do óxido de Si. O óxido de Ge formado é solúvel em água. Além disso, são produzidas espécies voláteis (GeO) durante o processamento das estruturas em altas temperaturas, pois o GeO_2 reage com o Ge formando tais espécies [da SILVA S. R. M. *et al.* 2012].

Assim como nos dispositivos de Si mais atuais, a camada dielétrica deve ser depositada sobre o Ge. Diversos óxidos podem ser utilizados (como o HfO_2 , AlO_3 ou ZrO_2) [LEE, Y. *et al.* 2009, CAYMAX M. *et al.* 2006, BOM, N.M. *et al.* 2012, SIONCKE, S. *et al.* 2011], desde que apresentem características como altas constantes dielétricas e estabilidade termodinâmica além de formar uma interface com o substrato com baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. O HfO_2 apresenta as características descritas acima, sendo o material mais amplamente utilizado para o Si. Sua utilização para o Ge é possível, pois, assim como para o Si, atende as características necessárias [KAMATA, Y. 2008].

Figura 3 – Imagem de TEM de 77 Å HfO₂ depositado em a) Ge(100) e b) Ge tratado com (NH₄)₂S. O gráfico colorido representa um perfil elementar. Retirado de [FRANK, M. M. *et al.* 2006].



No entanto, é necessário que a superfície do Ge esteja livre da presença de óxidos nativos. Tais espécies podem modificar as propriedades dos filmes dielétricos dos dispositivos, comprometendo seu funcionamento. Dessa forma, demonstram-se a importância da investigação de diferentes técnicas de passivação na construção de dispositivos eletrônicos à base de Ge.

Durante o processo de fabricação, os dispositivos sofrem aquecimento à altas temperaturas, o que pode ser um empecilho. Gases difundem no material, reagindo com os diversos materiais componentes do dispositivo. O oxigênio pode difundir e oxidar o germânio, o que leva a formação de defeitos na interface dielétrico/Ge. A passivação química pode ajudar nesse processo, levando a formação de uma “barreira” à difusão de oxigênio nessa interface.

Dentre as alternativas para passivar a superfície do Ge [CARVALHO, V. J. 2009], a utilização de uma solução aquosa de (NH₄)₂S garante a eliminação do óxido nativo, formando uma camada de GeS que é estável ao ar e ao aquecimento de até 470 °C em vácuo [ANDERSON, G. W. *et al.* 1995, LYMAN, P. F. *et al.* 2000].

Portanto, a passivação química da superfície do Ge é um importante passo para a utilização e o processamento desse material na indústria microeletrônica. Este estudo vem com o propósito de determinar as melhores condições para a incorporação de S na superfície de cristais de Ge, visando à obtenção de uma superfície livre de espécies oxidadas. Após essa primeira etapa, serão investigados os efeitos da deposição de filmes dielétricos sobre essa superfície e posterior processamento da estrutura formada.

4 METODOLOGIA

As técnicas de análise utilizadas, a metodologia empregada na limpeza e passivação do material em estudo, a técnica de deposição do material dielétrico e a metodologia empregada no tratamento térmico estão descritas nesse capítulo.

4.1 Técnicas Analíticas:

4.1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X [Watts, J. F. e Wolstenhome, J. 2009]

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (em inglês, XPS) segue o princípio fotoelétrico: quando se incide um fóton com certa energia sobre a amostra, excitamos os elétrons, que podem ser emitidos do material. Tal princípio foi proposto por Einstein, em 1905, em decorrência dos experimentos de Hertz, anos antes. Einstein, então, percebe que a energia cinética do elétron (E_C) emitido é igual à energia incidente ($h\nu$) menos a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo (E_L), ou seja:

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \quad \text{Eq. 1}$$

Foi inserido, na eq. 1, a função trabalho (ϕ). A função trabalho consiste na barreira de potencial que existe entre o elétron e o mesmo em um determinado material. Como a amostra é aterrada ao aparelho, a dependência será relativa apenas à função trabalho do espectrômetro.

Irradiando a amostra com fótons de energia conhecida e determinando a energia cinética do elétron emitido, podemos determinar a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo. Essas energias de ligação, para determinadas camadas mais próximas ao núcleo, são características para cada elemento. Dessa forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitido, pode-se identificar os elementos presentes na amostra.

Figura 4 – Esquema do efeito fotoelétrico, adaptado de Watts, J. F. e Wolstenhorne, J.

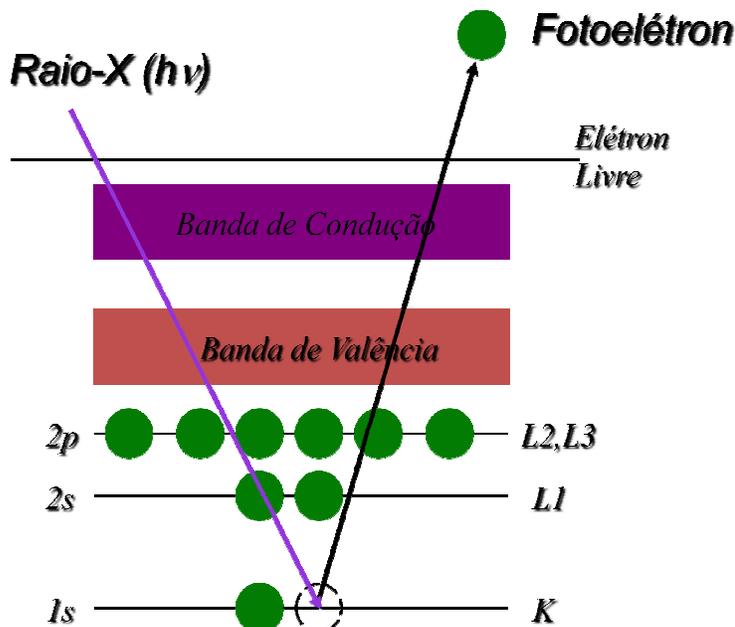


Fig. 1

Para analisar os dados de um espectro de XPS, devemos estar atentos para os fenômenos de deslocamento químico, acoplamento spin-órbita, shake-up e sinais satélites.

O deslocamento químico acontece quando um átomo mais eletronegativo está ligado ao elemento de interesse. Observamos uma diminuição do efeito de blindagem eletrônica, ou seja, um aumento da energia de ligação. É graças a esse efeito que podemos diferenciar espécies oxidadas e caracterizar o ambiente químico.

Quando realizamos a análise, arrancamos os elétrons dos orbitais mais internos, que podem gerar estados finais com orbitais de configuração aberta. Sabemos da quântica que o momento magnético de spin pode acoplar com o momento angular do orbital e que, quando isso acontece, geramos dois estados de energias distintas, ou seja, teremos dois sinais de um mesmo elemento, que apresentaram uma relação de área proporcional à razão das degenerescências observadas. Tal desdobramento do sinal é conhecido como acoplamento spin-órbita.

O shake-up se dá quando o elétron emitido transmite parte de sua energia cinética para promover outras transições eletrônicas (ex: $\pi^* \leftarrow \pi$), alterando virtualmente sua energia de ligação.

Já os sinais satélites são decorrentes da falta de um monocromador, pois raios x de menor energia irradiados pelo anodo podem incidir sobre a amostra, fazendo com que o fotoelétron apareça em regiões de mais baixa energia cinética (alta energia de ligação).

Além desses fenômenos, devemos estar atentos para os efeitos do livre caminho médio dos elétrons e da geometria da análise.

Os raios-x penetram alguns micrometros na amostra. O livre caminho médio inelástico dos elétrons na matéria (λ) é da ordem de um nanômetro. Tal fato resulta na sensibilidade da técnica apenas às primeiras camadas do material. A lei de Beer, após uma pequena modificação, relaciona a variação da intensidade dos fotoelétrons em função da profundidade.

$$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cdot \cos\theta)} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde I_0 é a intensidade do fotoelétron, I a intensidade do fotoelétron após percorrido uma profundidade d na amostra e θ o ângulo entre a direção de detecção e a normal à superfície da amostra. Usualmente, consideramos que a profundidade de análise (quando $\theta = 0$) é 3λ . Tal profundidade corresponde a 95% do sinal observado.

Porém, para uma mesma geometria de análise, podemos ter diferentes λ , dependendo da energia do fotoelétron. Abaixo, temos a curva universal do livre caminho médio dos fotoelétrons (Fig. 5). Como podemos ver, λ varia com a E_C do fotoelétron. Sabemos da eq. 1 que quanto maior a E_L menor a E_C dos fotoelétrons. Logo, temos que λ é menor para elétrons oriundos dos orbitais mais internos (alta E_L), ou seja, os fotoelétrons desses orbitais são mais sensíveis à superfície do material. No caso inverso, os fotoelétrons oriundos de orbitais mais externos (baixa E_L) terão E_C maior, levando a um maior λ , o que permite que os fotoelétrons desse orbital sejam obtidos de uma camada um pouco mais profunda.

A análise de XPS pode ser conduzida através de diferentes ângulos θ , o que pode maximizar a profundidade da análise ou torna-la sensível a superfície. (Fig. 6).

próximos do núcleo. Além disso, a largura de linha do espectro de emissão do anodo deve ser estreita o suficiente (cerca de 1 eV), para que se a distinção dos estados químicos dos elementos presentes na amostra seja possível. No presente trabalho, foi utilizada a emissão $K\alpha$ do Al a qual possui uma energia de 1486,6 eV e uma largura de linha de 0,85 eV.

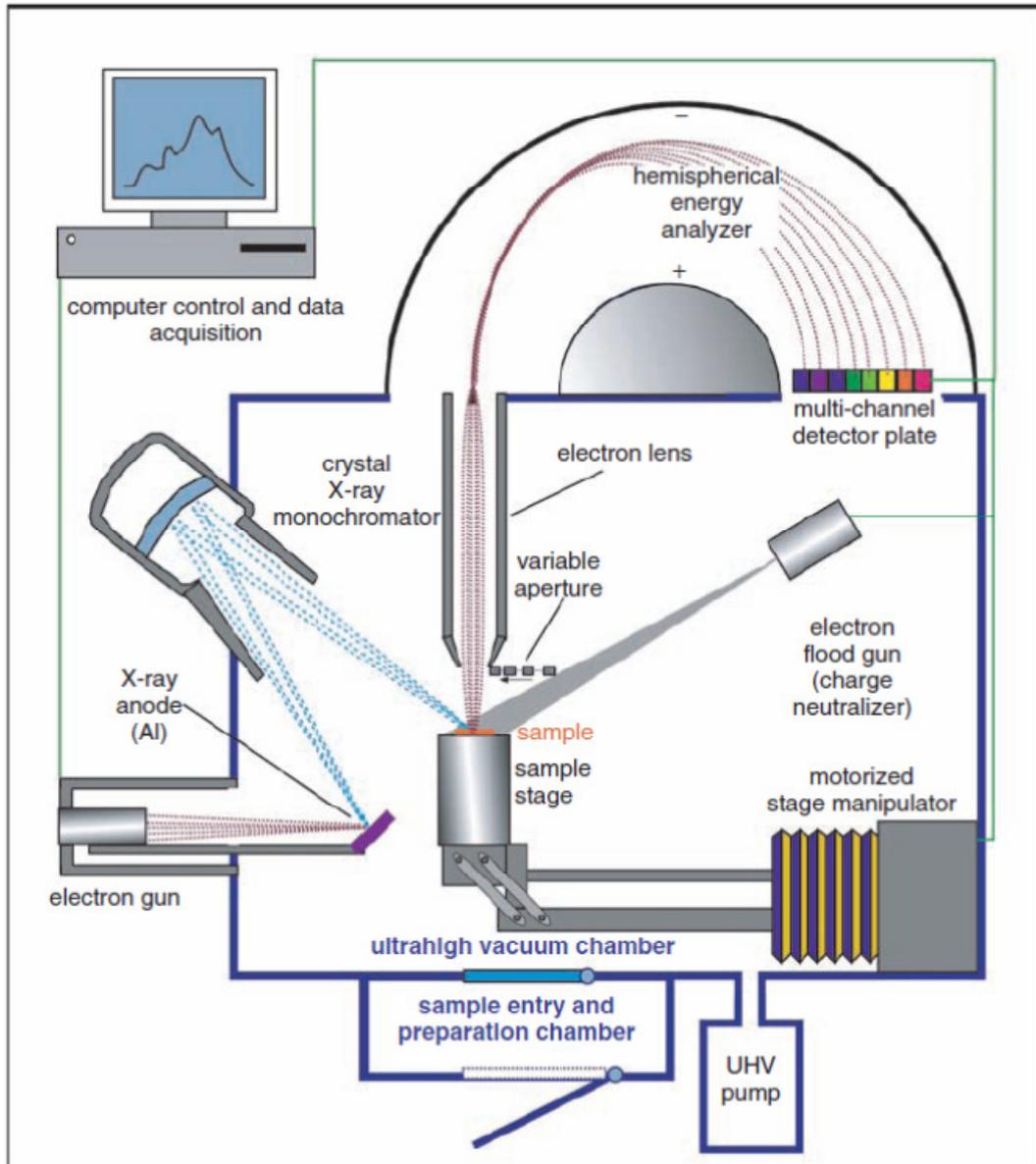
Definida a fonte de raios x, passamos para o sistema de detecção. Como podemos observar na Fig. 7, o sistema de detecção é dividido em três componentes: as lentes, o analisador hemisférico e o detector. As lentes são responsáveis por coletar os fotoelétrons, retardando-os ou acelerando-os. Esses fotoelétrons irão passar pelo analisador hemisférico, que consiste em duas calotas concêntricas que produzem um campo elétrico, a partir da diferença de potencial estabelecida entre elas. Assim, é possível selecionar os fotoelétrons de acordo com a energia de interesse, definindo-se o (*pass energy*). Dessa forma, seleciona-se a energia dos fotoelétrons que chegaram ao detector. Varrendo-se tal energia construímos o espectro.

Na tabela 1, são listados os parâmetros utilizados nas análises do presente trabalho. O modo de operação CAE (*Constant analyser energy*) permite fixar o *pass energy*, onde foram utilizados diferentes valores para a aquisição da varredura ampla (50 eV) e para as regiões específicas (10 eV).

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas análises de XPS

Parâmetros	Valores
Função trabalho	4500 eV
Abertura	3
Saída da Fenda	5x11mm
Anodo	Al $K\alpha$ (1486.6 eV)
CAE	10.0 ou 50.0 eV

Figura 7 – Esquema de um experimento de XPS, retirado de Vickerman, J. C. e Gilmore, I. S.



4.1.2 Ângulo de Contato

Toda substância tende a minimizar sua área superficial, a fim de diminuir sua energia livre de superfície. Ao depositarmos certo líquido sobre uma superfície sólida, temos um sistema de três interfaces, ou seja, três componentes de tensão superficial: líquido-vapor, líquido-sólido, e sólido-vapor.

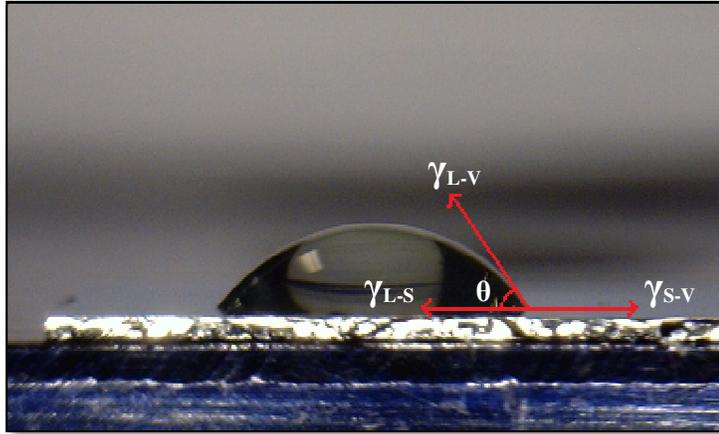


Figura 8 – Componentes de tensão superficial das fases envolvidas. Amostra de Ge tratado com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à temperatura ambiente, por 30 min.

Entendendo esse fenômeno, através da relação proposta por Young, chegamos a uma relação simples, que define o trabalho de adesão em função do ângulo θ , indicado na Fig. 8.

$$W_{\text{SLV}} = \gamma_{\text{L-V}} (1 + \cos\theta) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde percebemos que, em $\theta = 0^\circ$ temos o máximo trabalho de adesão, ou seja, no caso da água, a superfície é hidrofílica. Quando temos $\theta = 180^\circ$, o trabalho de adesão é igual à zero, ou seja, a superfície é hidrofóbica. Dessa forma, determinando-se o ângulo de contato, temos uma medida da hidrofobicidade de uma superfície.

Para realização das medidas de ângulo de contato, é necessária uma plataforma de nivelamento, na qual a superfície a ser testada fique nivelada horizontalmente. Uma gota de aproximadamente $2 \mu\text{L}$ é depositada na superfície e captura-se a imagem, utilizando uma câmera de alta resolução instalada com um ângulo de aproximadamente três graus de inclinação em relação à horizontal. Com o auxílio do programa *Surftens 3.0*, determinamos o ângulo de contato. A partir de uma média dos resultados encontrados para cada amostra, feitos em triplicata, podemos acompanhar o caráter hidrofóbico da superfície resultante.

4.1.3 Espectrometria de Espalhamento de Íons [Chu, W. 1978]

Rutherford observou o efeito do espalhamento de íons incidindo um feixe de partículas α sobre uma chapa delgada de ouro. As poucas partículas que se espalhavam

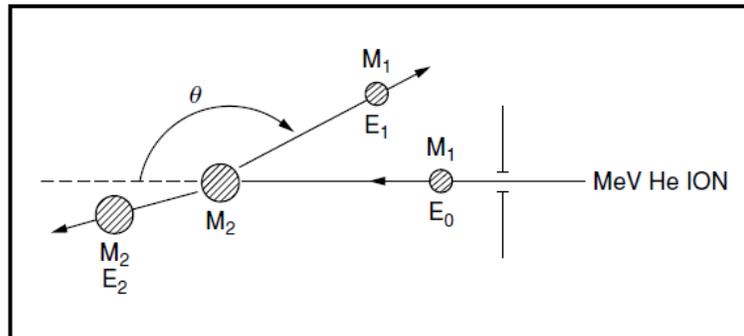
eram aquelas que haviam se “chocado” com o núcleo do átomo, demonstrando o quão pequeno era o mesmo.

As técnicas de espalhamento de íons tornam-se poderosas ferramentas na quantificação e identificação de elementos presentes em uma amostra. A colisão dos íons de alta energia com a matéria segue as leis de colisão elástica. Através de relações da mecânica clássica, é possível determinar quais elementos estão presentes na amostra. A eq. 4 descreve o fenômeno:

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo K o fator cinemático (que é a razão entre a energia final (E_f) e inicial (E_0) do íon incidente), m_1 a massa do íon incidente e m_2 a massa do elemento presente no alvo. Conhecendo E_0 e detectando a E_f do íon espalhado, podemos determinar a m_2 , uma vez que conhecemos a geometria do experimento (Fig.9). θ é o ângulo de espalhamento do íon.

Figura 9 – Esquema geométrico da colisão entre o íon e o alvo. θ é o ângulo de espalhamento. Adaptado de Feldman L. C.; Alford T. L.; Mayer J. W. 2007



Assim, as técnicas de espalhamento de íons podem identificar os elementos de acordo com suas massas. Além disso, o espectro pode fornecer informações quanto à quantidade desses elementos e conhecendo-se a densidade dos materiais, podemos ainda determinar a espessura de filmes.

A área dos sinais do espectro é proporcional à quantidade do elemento presente.

Para quantificação, devemos estar atentos para outro fenômeno: a seção de choque. Ela está relacionada com a probabilidade da colisão entre o íon incidente e um

determinado elemento alvo da amostra. Calculando a secção de choque para cada elemento de uma dada condição de análise, podemos normalizar as áreas dos picos encontrados no espectro. Com auxílio de um padrão, analisado nas mesmas condições, podemos proceder com a quantificação dos elementos na nossa amostra. Sabendo-se a densidade do filme analisado, podemos ainda determinar a espessura do mesmo.

As análises são conduzidas em alto vácuo, em pressões próximas à 10^{-6} mbar. As partículas são aceleradas conforme a análise desejada. No caso do RBS, um acelerador de partículas incide íons com energia de 1 MeV. A detecção é feita por um detector de silício de estado sólido, que permite a detecção das partículas e de suas respectivas energias cinéticas.

Até aqui, descrevemos basicamente a técnica de retroespalhamento Rutherford (em inglês, RBS). As técnicas de espalhamento de íons sofrem algumas alterações conforme a energia do íon incidente. No caso da espectrometria de retroespalhamento de íons de baixa energia (em inglês, LEIS), as mesmas considerações físicas são válidas, porém deve-se estar atento a duas peculiaridades: i) a secção de choque não é mais Rutherford e ii) há uma grande probabilidade de os íons serem neutralizados quando interagem com a amostra. Como só partículas ionizadas são detectadas e somente aquelas espalhadas pelas primeiras camadas atômicas apresentam uma probabilidade razoável de não serem neutralizadas, a técnica torna-se sensível apenas às primeiras monocamadas do material.

Para análise de LEIS, um canhão de íons acelera as mesmas à energias de 1 keV. Tais análises foram conduzidas na mesma câmara de XPS.

4.1.4 Análises por Reações Nucleares

Quando uma partícula é emitida com energia suficiente para vencer as forças de repulsão coulombicas estabelecidas entre a partícula e o núcleo, ocorre uma reação de transmutação, onde o núcleo resultante, geralmente instável, decai, emitindo outras partículas e radiação. Nesse trabalho, utilizamos a seguinte reação:

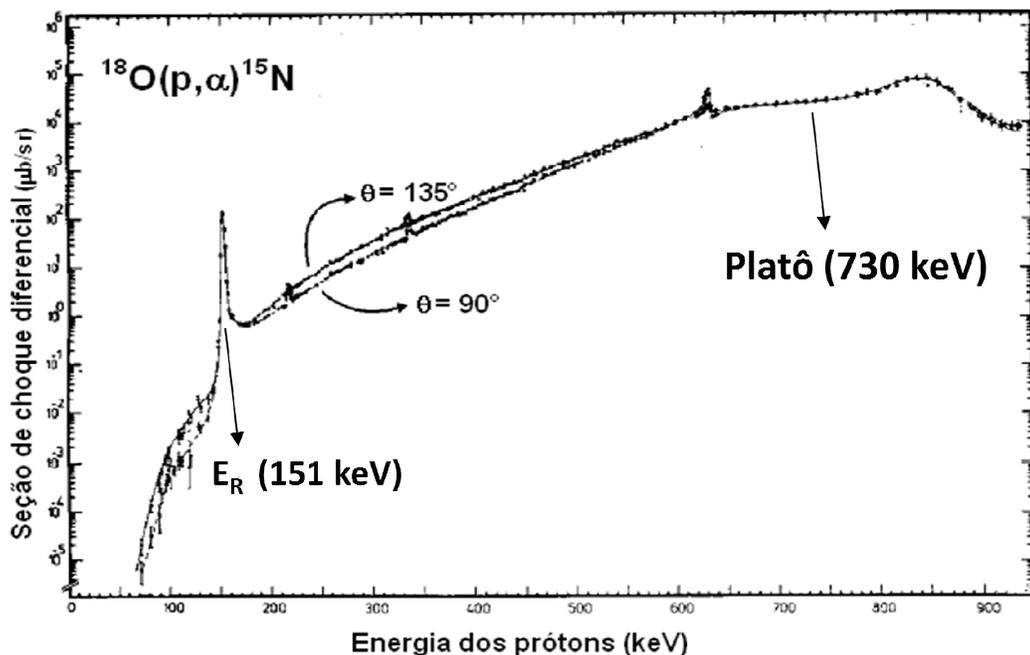


Ou seja, prótons incidem sobre os átomos de ^{18}O , gerando a espécie ^{19}F que decai rapidamente para a espécie ^{15}N , liberando uma partícula alfa, que é então detectada. Assim, sabendo que a quantidade de partículas alfa detectadas é proporcional

à quantidade de oxigênio presente na amostra, podemos determinar a concentração de oxigênio no filme. A secção de choque dessa reação é dependente da energia do próton incidente. Veremos a seguir como se pode utilizar desse fenômeno para realizar diferentes análises.

Podemos observar, na Fig. 10, que a curva de secção de choque apresenta um valor quase constante para o intervalo conhecido como platô (em torno de 730 KeV). Nessa região, mesmo que o próton perca energia conforme penetra na amostra, a secção de choque será praticamente constante. Assim, utilizando essa energia para o feixe de prótons, podemos determinar a concentração total de oxigênio presente na amostra, uma vez que a probabilidade da reação nuclear ocorrer é constante ao longo do filme de óxido. A esta técnica é dado o nome de análise por reação nuclear (em inglês, NRA).

Figura 10 - Curva da secção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.



Diferente do NRA, a perfilometria por reação nuclear (em inglês, NRP) utiliza a energia de ressonância ($E_R = 151 \text{ KeV}$) como energia do próton incidente.

Nessa energia, temos um pico de secção de choque. Quando o próton penetra na amostra, ele perde energia. Conforme podemos observar na figura 10, a secção de choque para energias menores que a da ressonância diminui imensamente. Assim, analisam-se apenas as primeiras camadas do material onde a secção de choque é alta.

Para a análise de regiões mais profundas na amostra, aumenta-se a energia do feixe incidente de tal forma que a energia da ressonância será atingida no interior da amostra analisada. Aumentando-se a energia o feixe progressivamente, podemos traçar um perfil da quantidade de oxigênio na amostra.

As análises por reação nuclear são conduzidas em alto vácuo. O feixe de íons é incidido por um acelerador de partículas, e as partículas alfa são detectadas por um detector similar ao utilizado nas análises de RBS. Quando o feixe de prótons incide sobre a amostra, outros fenômenos ocorrem, além da reação nuclear. Os prótons podem ser espalhados, por exemplo. Por isso, é necessária a utilização de um filme de Mylar, com espessura suficiente para impedir que prótons retroespalhados cheguem ao detector, permitindo apenas a passagem de partículas alfa oriundas da reação nuclear.

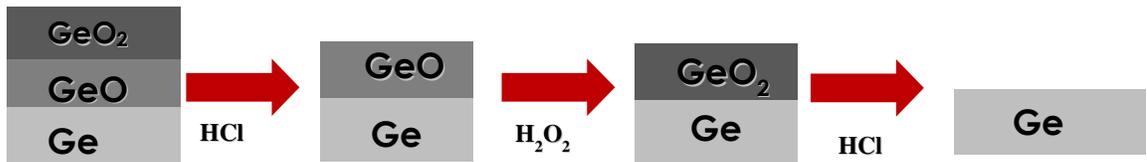
4.2 Limpeza e Passivação Química

A limpeza química é uma etapa importante; é necessária a eliminação de todos os óxidos nativos presentes na superfície do material, além de outros interferentes, como metais e compostos orgânicos, que podem estar presentes devido aos processos industriais de crescimento e corte do cristal. Esta etapa deve garantir uma superfície livre de tais interferentes e não deve acrescentar defeitos a superfície do material.

A limpeza do Ge foi conduzida de maneira a eliminar o óxido nativo, principalmente. Anteriormente ao ataque químico, as amostras de Ge são imersas em acetona e tratadas em ultrassom, a fim de eliminar os compostos orgânicos.

Baseando-se em [OKUMURA H.; AKANE T.; MATSUMOTO S. 1998], adaptamos o processo de limpeza; foram realizadas três etapas de imersão das amostras. Como dito anteriormente, o GeO_2 é solúvel em água. Na primeira etapa, uma solução de HCl 1:4 é utilizada para remover o óxido e complexar quaisquer metais presentes na superfície. Na segunda etapa, a amostra é imersa em H_2O_2 20%, onde o GeO e subóxidos são oxidados à GeO_2 : o crescimento de GeO_2 dessa etapa também garante que a superfície fique mais homogênea. Na terceira etapa, a amostra é novamente imersa na solução de HCl. A Fig. 11 exemplifica o procedimento tomado.

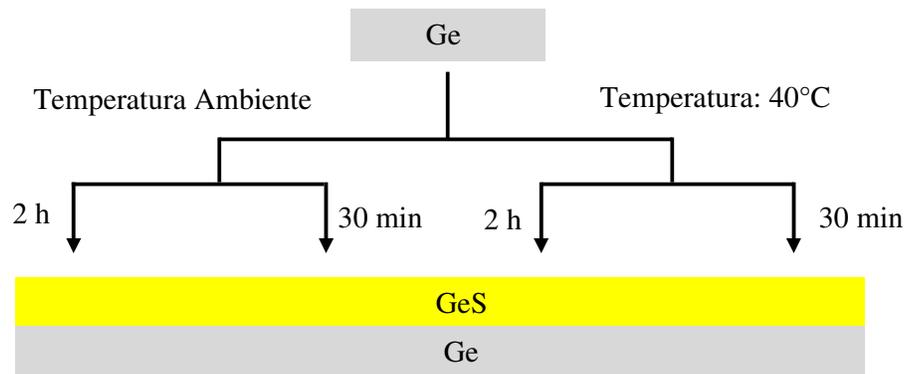
Figura 11 – Esquema do procedimento de limpeza.



A passivação química sulfúrica consiste em ocupar as ligações pendentes da superfície do Ge, criando uma monocamada que deve garantir que a superfície não seja novamente oxidada. Assim como a limpeza, esse processo não deve acrescentar defeitos à superfície.

Depois de realizada a limpeza, as amostras foram imersas em uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 20%. Foram testados diferentes tempos e temperaturas de tratamento. A figura 10 demonstra o processo sistemático utilizado.

Figura 12 – Esquema do procedimento experimental.



A eficiência desses tratamentos foi analisada por XPS e ângulo de contato. Definido que a superfície do Ge deve ser estar livre de óxidos (hidrofóbica) e que o máximo de ligações pendentes estejam ocupadas por átomos de S, o tratamento mais eficiente é aquele que apresentar o maior caráter hidrofóbico, maior incorporação relativa de enxofre e menor presença de óxidos.

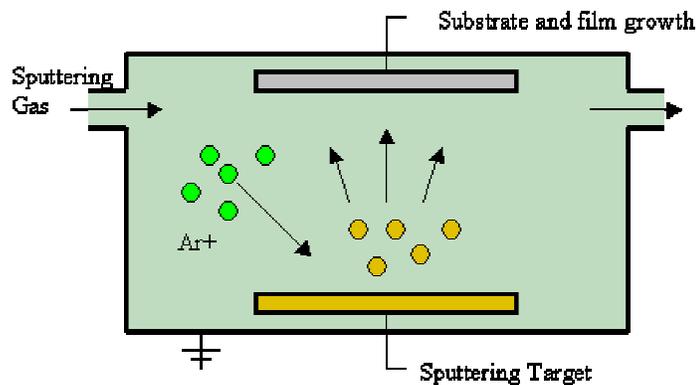
Dado que, como veremos posteriormente, a melhor condição de tratamento foi de 30 minutos à 40°C, todas as amostras com S utilizadas na deposição de dielétricos sofreram esse tratamento, após a limpeza.

4.3 Deposição do Dielétrico e Tratamentos Térmicos Oxidativos

A deposição do dielétrico foi realizada através da técnica de deposição por pulverização catódica (*sputtering*). Essa técnica nos permite depositar filmes finos estequiométricos sobre substratos.

A técnica consiste em acelerar íons gasosos de argônio contra um alvo, que, através de transferência de energia, ejeta átomo, moléculas e clusters desse alvo; essas partículas se depositam sobre o substrato, formando filmes finos sobre essa superfície (Fig.13).

Figura 13 – Ilustração representativa do processo de sputtering.



Neste trabalho, utilizou-se a técnica de sputtering reativo; As partículas ejetadas do alvo de Hf passavam por um fluxo de O_2 , oxidando e depositando-se no substrato. O fluxo de oxigênio e argônio é medido em unidades padrão de centímetro cúbico por minuto (em inglês, sccm). Isso gera uma pressão total de 3 mtorr na câmara. Uma fonte de radio frequência é usada para manter ionizado o argônio, com uma determinada frequência e potência.

Assim, deposita-se HfO_2 sobre a superfície das amostras. O equipamento utilizado foi o AJA Orion-8, e as condições de deposição de um filme estequiométrico de cinco nanômetros de HfO_2 encontram-se descritas na tabela 2 [Feijó, T. O.; Soares, G. V., 2011].

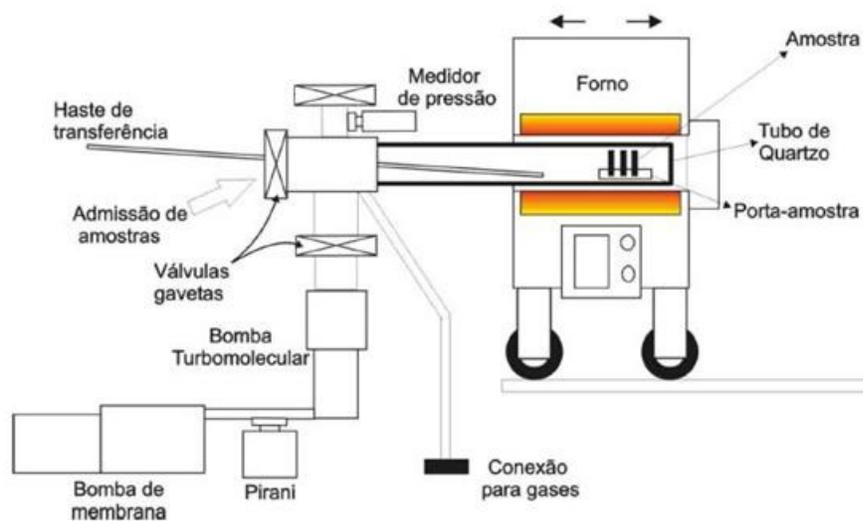
Tabela 2 – Condições de Deposição – filme estequiométrico de HfO_2

Parâmetros	Valores
Alvo	Hf
Tempo	30 s
Temperatura	Ambiente
Fluxo de Ar	20 sccm
Fluxo de O_2	1 sccm
Potência	100 w / DC pulsada
Frequência	5 kHz

Depois de depositado o filme sobre as amostras, realizou-se tratamentos térmicos. Esses tratamentos são realizados com o objetivo de simular etapas do processamento do material na indústria, testando a resistência do mesmo à oxidação. Além disso, podem-se utilizar gases enriquecidos isotopicamente, para podermos entender os mecanismos de transporte e incorporação, como será discutido mais adiante.

Os tratamentos foram realizados em reatores de atmosfera estática. A Fig. 14 exibe um esquema do reator utilizado.

Figura 14 – Ilustração representativa do reator de atmosfera estática.



As amostras foram carregadas dentro do tubo de quartzo, através da haste de transferência. A seguir, bombeamos o sistema de modo a obter uma pressão próxima à 10^{-7} mbar. Manuseando o sistema de válvulas, introduz-se a pressão desejada de O_2 para

o tratamento. No caso de utilizar $^{18}\text{O}_2$, após o tratamento, é possível a recuperação do mesmo, devido ao seu alto custo, através da utilização de zeólitas ativadas e N_2 líquido.

Neste trabalho, realizamos tratamentos de 30 minutos, à uma pressão de 1 atm de $^{18}\text{O}_2$, sendo testados duas temperaturas de tratamento, 350°C e 500°C . Através da análise de NRP podemos traçar o perfil de concentração de ^{18}O , e com análises de XPS verificamos o ambiente químico das interfaces formadas.

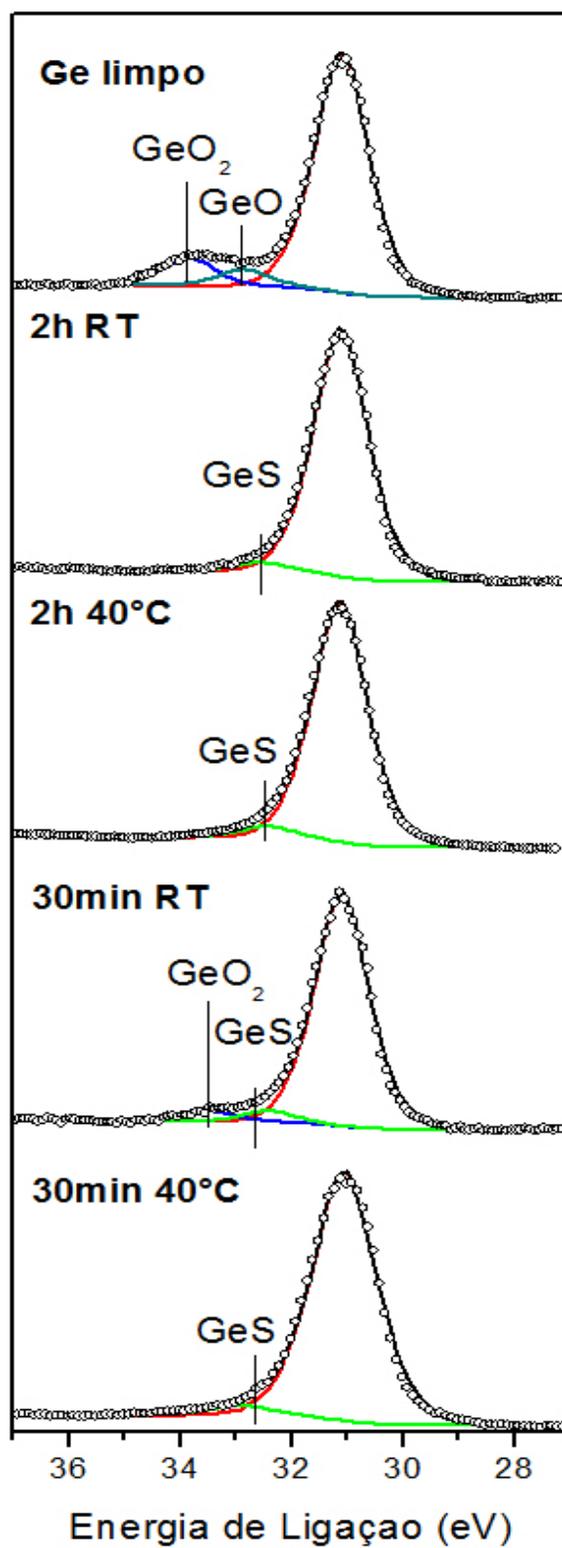
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho foi desenvolvido em três etapas: i) passivação química, ii) deposição do dielétrico e iii) resistência a tratamentos térmicos. A primeira evidenciará a melhor condição de passivação; a segunda, a caracterização das interfaces formadas durante a deposição do dielétrico e a terceira apresenta a estabilidade das amostras à tratamentos térmicos bem como a caracterização das interfaces resultantes.

5.1 Passivação Química

Visando à incorporação de enxofre após os tratamentos, foram utilizadas as técnicas de XPS e LEIS. As análises evidenciaram incorporação de enxofre em todas as condições testadas. As amostras tratadas durante 2h apresentaram incorporação semelhante (Fig. 15), independente da temperatura de tratamento. No caso das amostras tratadas durante 30min, a temperatura mostrou-se uma importante variável no processo. Como podemos observar na Fig. 15, o tratamento à 40°C durante 30min apresenta um ambiente químico muito próximo dos tratamentos de longa duração. No caso da amostra tratada à temperatura ambiente (TA) observa-se uma componente relativa aos óxidos de germânio. Ou seja, embora o tratamento incorpore enxofre, não satisfaz a condição de limpeza e passivação da superfície, tornando esse tratamento ineficiente.

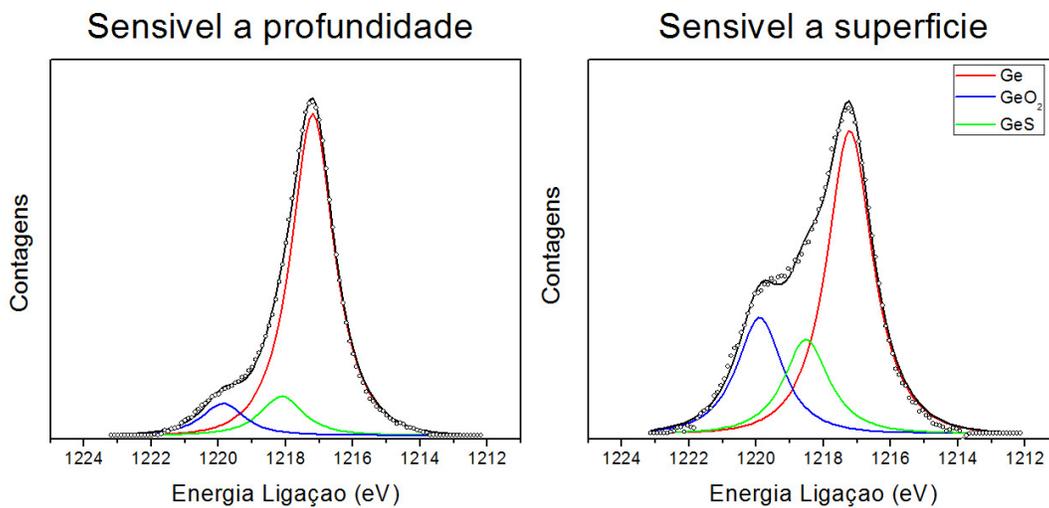
Figura 15 – Espectros de XPS na região do Ge 3d dos tratamentos realizados. As componentes relativas ao Ge, aos seus óxidos e ao GeS estão representadas em vermelho, azul e verde, respectivamente.



Dado que o tratamento à 40°C e 30min é eficiente na remoção dos óxidos e apresenta a componente de GeS semelhante aos tratamentos de longa duração, caracterizamos de forma mais detalhada as amostras resultantes dos tratamentos de curta duração. É importante frisar que temperaturas de tratamento mais altas não são adequadas, uma vez que a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ degrada-se à 40°C.

A fim de estudar as superfícies formadas, comparamos os espectros de XPS na região do Ge $2p_{3/2}$, em diferentes geometrias de detecção (Fig.16).

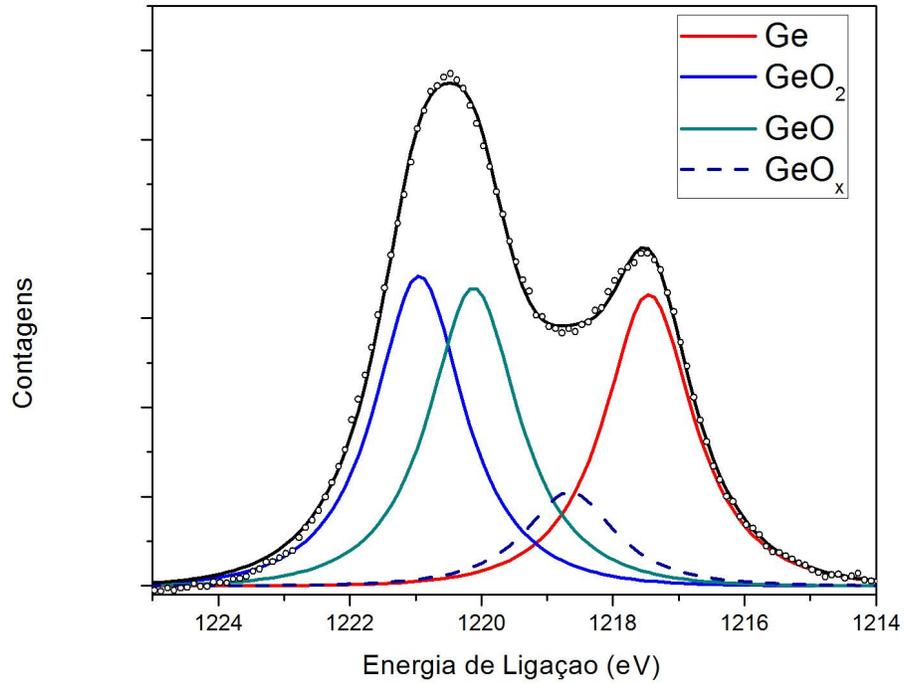
Figura 16 – Espectros de XPS na região do Ge $2p_{3/2}$ da amostra tratada durante 30 min à 40°C em diferentes geometrias de detecção.



Ao variarmos a sensibilidade da técnica a região superficial da amostra, percebemos a variação da intensidade dos componentes associadas a GeO₂ e GeS. Pode-se observar que mesmo produzindo-se a camada de GeS ainda há oxidação da amostra pela exposição da mesma ao ar.

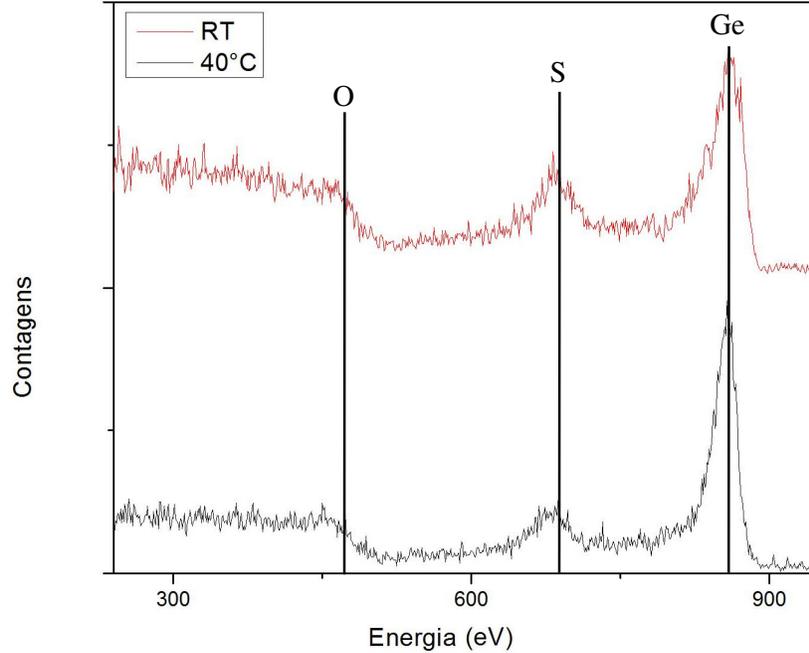
A atribuição das componentes do sinal de Ge $2p_{3/2}$ foi realizada pela análise do Ge limpo quimicamente, onde se observa a presença das componentes oxidadas (Fig. 17). Na literatura há dados que corroboram a análise [LEE C. H. *et al.* 2008].

Figura 17 – Espectro de XPS na região do Ge $2p_{3/2}$ da amostra limpa quimicamente.



Foram realizados também análises de LEIS desses tratamentos de curta duração. As análises confirmam que há incorporação de enxofre nas primeiras monocamadas do material (Fig. 18).

Figura 18 – Espectro de LEIS para as amostras tratadas durante 30 min.



A análise de LEIS ratifica as análises de XPS: os elementos encontrados na superfície do material estão de acordo com a formação de GeS na superfície do Ge a qual é parcialmente oxidada quando exposta ao ar. Os resultados apresentados sugerem que o S ocupa as ligações pendentes do Ge, formando uma monocamada no material [14].

Por fim, foram realizadas análises de ângulo de contato, para determinar se o tratamento tornava a superfície hidrofóbica. Quanto mais hidrofóbica a superfície, melhor a eficiência do tratamento, uma vez que a hidrofobicidade da superfície do Ge está relacionado com a quantidade de GeO_2 presente. A tabela 3 mostra os resultados obtidos.

Tabela 3 – Resultados de ângulo de contato

Tratamento	Ge limpo	Ge 40°C 30min	Ge RT 30 min
θ (em graus)	28,08	57,45	52,77

Assim, temos que o tratamento com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ incorpora enxofre na superfície do germânio. O tratamento à 30 minutos e 40°C foi o mais eficiente na incorporação de enxofre e remoção de óxidos.

5.2 Deposição do Dielétrico

Escolhidas as condições de tratamento mais adequadas a passivação da superfície do Ge, realizou-se a deposição do dielétrico. Foram realizadas três deposições de 5 nm de HfO₂: uma sobre Ge limpo quimicamente (GeHfO₂), outra sobre Si (SiHfO₂) e a terceira sobre Ge tratado com (NH₄)₂S à 40°C durante 30min (GeSHfO₂). Foram utilizadas as condições descritas no capítulo anterior, que garantem uma deposição de uma camada de HfO₂ estequiométrica [Feijó, T. O.; Soares, G. V., 2011].

Depositados os filmes, realizaram-se análises de RBS para determinar a espessura dos filmes formados. A tabela 4 apresenta as espessuras obtidas para os filmes depositados. As espessuras dos filmes foram, em média, próximas à 5,5 nm.

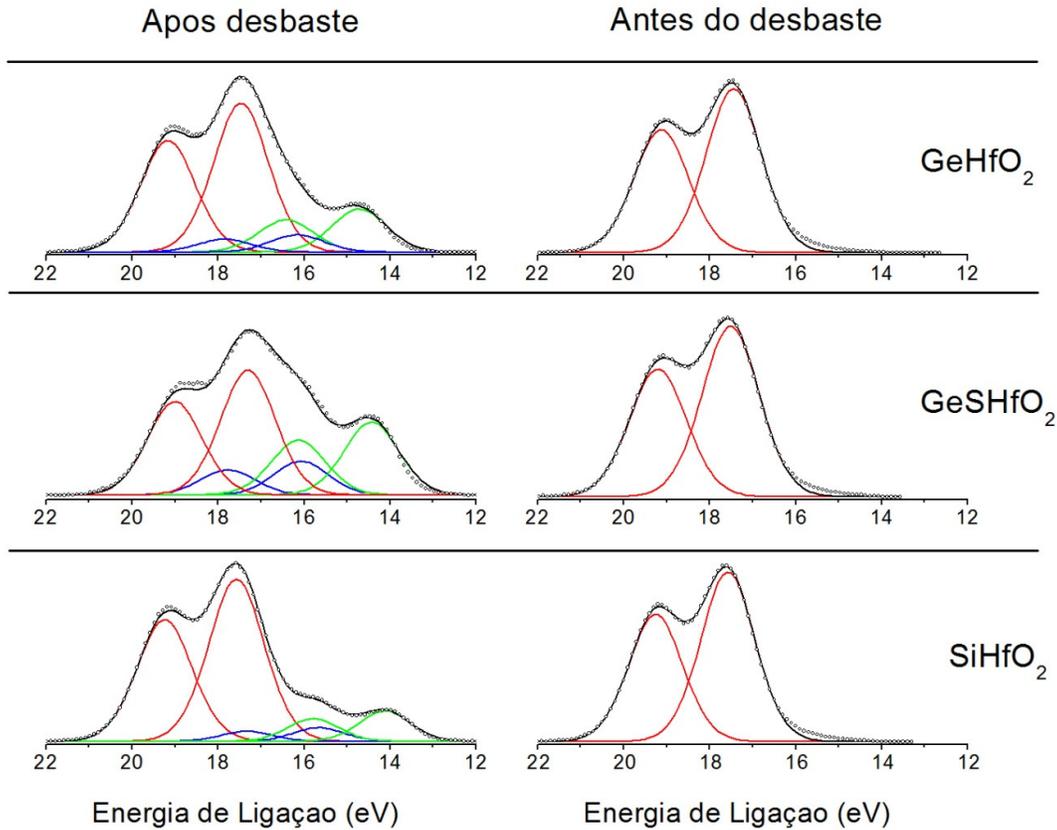
Após essa etapa, realizaram-se análises de XPS, a fim de caracterizar as interfaces formadas. Utilizando desbaste iônico com feixe de íons Ar⁺, foi possível determinar o ambiente químico presente na interface.

Tabela 4 – Espessuras dos filmes depositados

Amostras	Espessura (nm)
GeHfO ₂	5,4
SiHfO ₂	5,5
GeSHfO ₂	5,7

A metodologia utilizada foi a seguinte: realizando a análise de modo sensível a profundidade, determina-se o ambiente químico do óxido de háfnio. Após, é realizado um desbaste com o canhão de íons, onde se acelera Ar⁺ contra a amostra. Assim, a espessura do óxido é reduzida e podemos “observar” a interface. Quanto maior o tempo de desbaste iônico, mais fino é o filme remanescente e mais sensível ao ambiente químico da interface a análise se torna. Os resultados dessas análises apresentam-se na Fig. 19.

Figura 19 – Comparação entre os espectros de XPS obtidos para a região do Hf 4f das amostras de GeHfO_2 , GeSHfO_2 e SiHfO_2 .



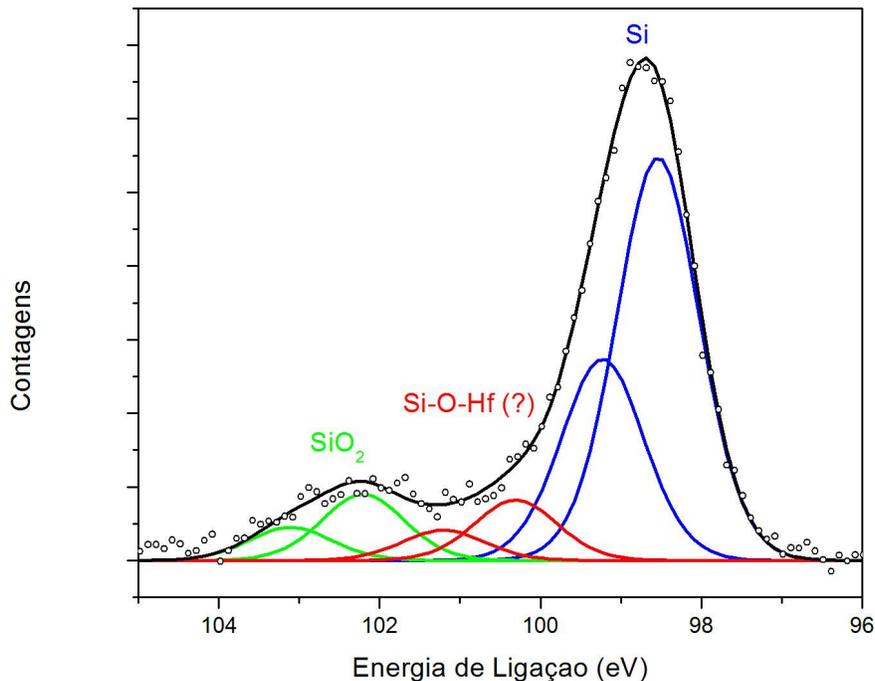
Antes de realizarmos o desbaste, percebemos que as componentes relativas ao óxido de háfnio aparecem em todas as amostras. Após o desbaste, a análise é mais profunda, permitindo analisar a interface do sistema.

Na Fig. 19, a interface apresenta basicamente três ambientes químicos diferentes. Em vermelho, as componentes referentes à ligação Hf-O do HfO_2 ; em verde, as componentes relativas à ligação Hf-Hf. Tal ligação pode ser atribuída à formação de *clusters* de Háfnio durante a deposição por *sputtering*. Essas componentes estão presentes nas três amostras [Sahin D. *et al.* 2010]. É válido lembrar que devido ao acoplamento spin-órbita, teremos duas linhas para cada ambiente químico, referentes ao sinal $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$.

As componentes representadas em azul são referentes a um deslocamento químico intermediário as características da ligação Hf-Hf e Hf-O. Para poder caracterizá-la, é necessário utilizar-se das informações expressas nas análises de outras

regiões de aquisição da amostra. No caso do silício, foi realizada a análise na região do Si 2p (Fig. 20).

Figura 20 – Espectro de XPS na região do Si 2p. Análise realizada após desbaste superficial da amostra de SiHfO₂.

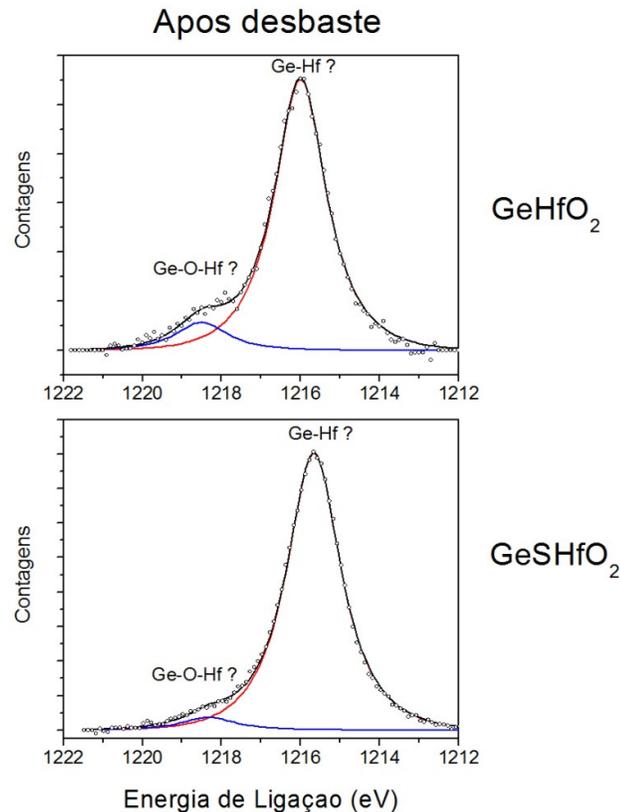


Podemos observar que o substrato de silício foi oxidado durante a deposição. As componentes indicadas no gráfico sugerem a presença de SiO₂ além de apresentar componentes intermediárias, entre as ligações Si-Si e Si-O. Assim, pode-se sugerir o deslocamento químico causado por segundos vizinhos, como no caso de estruturas do tipo Si-O-Hf.

Seguindo esse raciocínio, a análise da amostra de silício após desbaste na região do Hf 4f (Fig.19) mostra-se em concordância. O deslocamento intermediário entre as ligações Hf-Hf e Hf-O sugere as estruturas Si-O-Hf [SAHIN D. *et al.* 2010, WANG H. *et al.* 2011].

No caso das amostras de Ge, as mesmas componentes são observadas, o que levaria a supor a mesma estrutura. Para conferir essa suposição, o mesmo procedimento feito para o silício foi repetido: analisaram-se as informações expressas nas análises de outras regiões de aquisição da amostra. No caso do Ge, utilizamos a região do Ge 2p_{3/2}. A Fig. 21 apresenta tal análise.

Figura 21 – Comparação entre os espectros de XPS na região do Ge 2p_{3/2} para as amostras de GeHfO₂ e GeSHfO₂ após o desbaste.



No caso do Ge, também ocorre oxidação durante a deposição. Podemos observar que a amostra previamente passivada com S sofre um menor grau de oxidação.

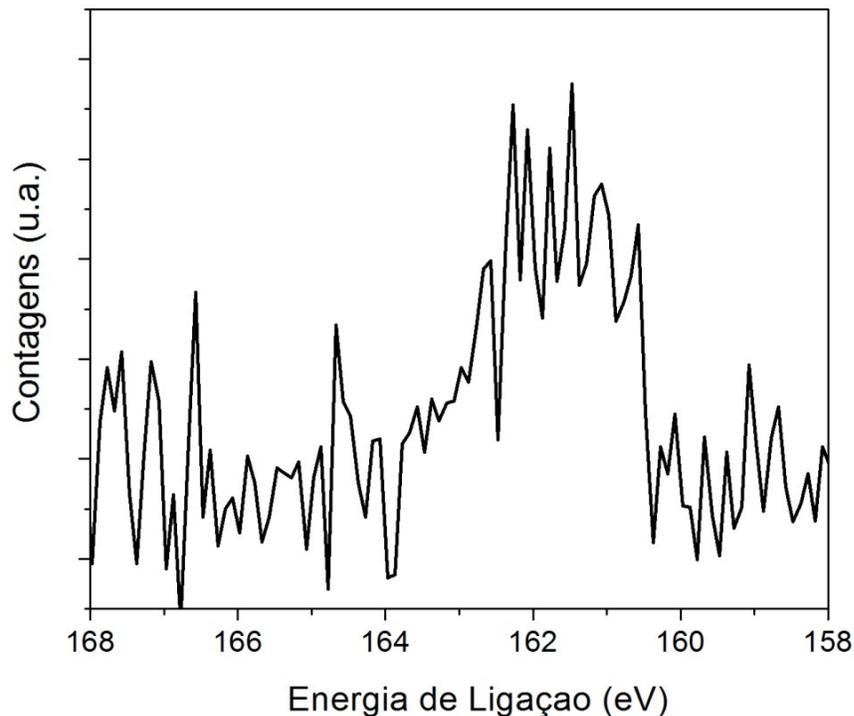
Diferente do Si, esse espectro nos apresenta uma componente com valor de energia de ligação inferior a ligação Ge-Ge. Dado que a eletronegatividade do Si é muito próxima a do Ge (~1,8 eV), e sabemos que é possível a formação de silicetos (Si-Hf) e silicatos (Si-O-Hf) [SAHIN D. *et al.* 2010, WANG H. *et al.* 2011, Kim, H. 2004] podemos supor a formação de germanetos (Ge-Hf) e germanatos (Ge-O-Hf) durante a deposição do dielétrico, uma vez que existem diversas formas com a qual um óxido dielétrico pode se ligar com o Ge. Na literatura [Kim, H. 2004], encontramos diagramas de fases entre Ge, O e Zr, por exemplo. Esses diagramas evidenciam a possibilidade de formação de germanatos e germanetos de Zr. Uma vez que o comportamento do diagrama de fases de Hf/O/Ge é similar ao sistema Ge/O/Zr, é possível a existência das ligações de germanato e germaneto de Háfnio. Pela análise da Fig. 20, podemos sugerir

a formação de silicatos. Porém, para o Ge (Fig.21), sugere-se também uma ligação de menor energia de ligação, como o germaneto. A região do Hf 4f (Fig.19), sugere que os ambientes químicos para as amostras de Ge e Si seriam similares.

Assim, podemos sugerir que, ao depositar Hf ocorre a formação de aglomerados metálicos de Hf metálico na interface, bem como a formação de silicatos e germanatos. Nas amostras com germânio, foi evidenciada uma energia de ligação para o Ge 2p_{3/2} menor que a esperada para o Ge-Ge, que poderia ser resultado da ligação Ge-Hf.

Outra informação que pode ser retirada da análise de XPS é apresentada na Fig. 22. Mesmo após a deposição, foi evidenciada a presença de S na interface.

Figura 22 – Espectro de XPS na região do S 2p da amostra de GeSHfO₂ após desbaste.



5.3 Estabilidade a tratamentos térmicos

Depositado o dielétrico, as amostras foram submetidas à tratamentos térmicos, a fim de determinar a estabilidade das mesmas frente a tais processos. Para tanto, as amostras de GeHfO₂, SiHfO₂ e GeSHfO₂ foram carregadas no forno de atmosfera estática, onde realizaram-se tratamentos de 350 e 500°C, durante 30 min à uma pressão de 1 atm de ¹⁸O₂. Esta metodologia permite que se quantifique apenas o oxigênio

incorporado durante o tratamento, uma vez que as técnicas de NRA e NRP são seletivas ao ^{18}O e os filmes de HfO_2 foram depositados utilizando-se gás de ^{16}O .

Foi determinada a quantidade de ^{18}O incorporado em cada tratamento, realizando-se análises de NRA.

Tabela 5 – Resultado das análises de NRA das amostras tratadas durante 30 min à 1 atm de $^{18}\text{O}_2$

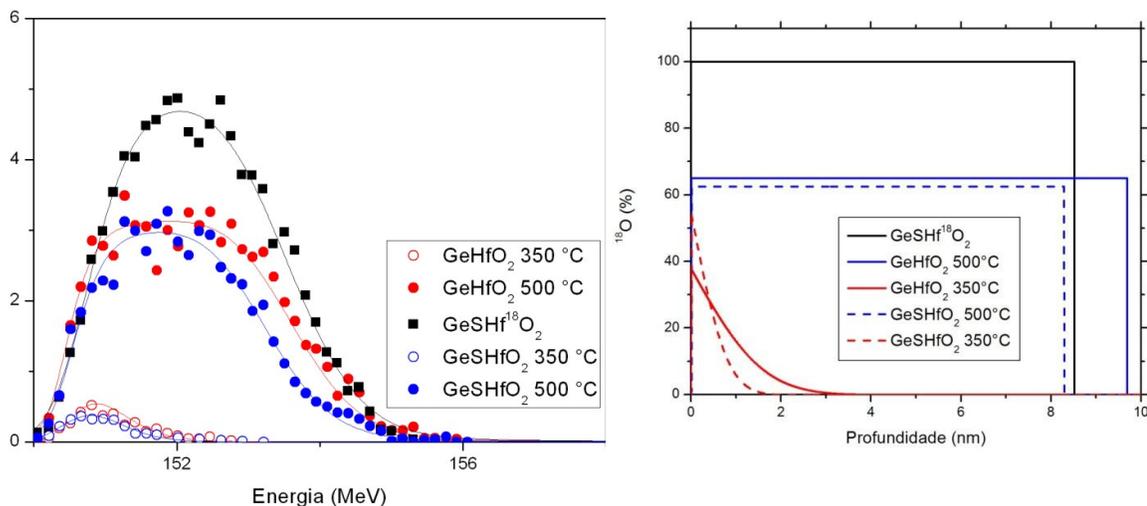
Amostras	Temperatura do tratamento ($^{\circ}\text{C}$)	Quantidade de ^{18}O incorporado ($\times 10^{16}$ átomos)
GeHfO ₂	500	15,15
SiHfO ₂	500	15,04
GeSHfO ₂	500	12,91
GeHfO ₂	350	1,31
SiHfO ₂	350	1,34
GeSHfO ₂	350	1,07

Como podemos notar na tabela 5, os valores obtidos para as amostras de Si e Ge não passivado nas duas temperaturas de tratamento foram muito próximos. A amostra que foi previamente passivada apresentou uma incorporação menor de ^{18}O , o que leva a sugerir que o tratamento também apresenta algum efeito frente a tratamentos em atmosfera oxidante.

Para a obtenção de um perfil de concentração de ^{18}O , foram realizadas análises de NRP (Fig. 23). Para tanto, foram depositados filmes de Hf^{18}O_2 utilizando-se oxigênio enriquecido no isótopo ^{18}O . Dessa maneira, temos um referencial de concentração de oxigênio e de profundidade para a análise das amostras do presente estudo.

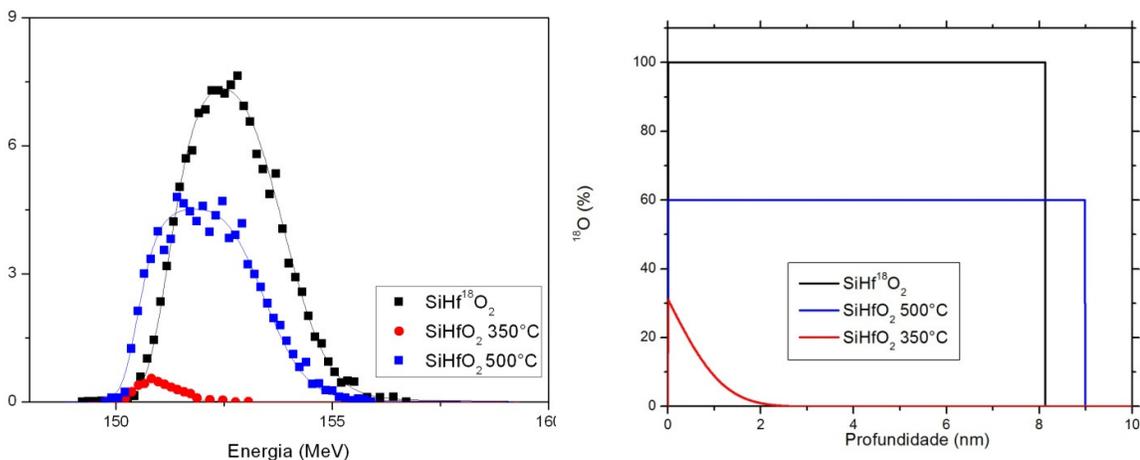
Podemos observar que a incorporação de ^{18}O nas amostras tratadas à 350°C é superficial, incorporando-se nos primeiros nanômetros da amostra (Fig. 23 e 24). Para as temperaturas de 500°C , o ^{18}O incorpora-se de forma mais pronunciada em profundidades maiores. No caso da amostra sem a passivação com S, o ^{18}O é observado em profundidades maiores que a posição original da interface dielétrico/Ge, sugerindo uma possível oxidação do substrato de Ge. No caso da amostra passivada, ^{18}O não é detectado em profundidades maiores que a posição que a posição original dessa interface, sugerindo o efeito de barreira à difusão proporcionado pela incorporação de S.

Figura 23 – (a) Curvas de excitação obtidas e (b) Perfil de concentração de ^{18}O das amostras de Ge. A escala vertical corresponde a porcentagem da concentração de oxigênio em HfO_2 estequiométrico.



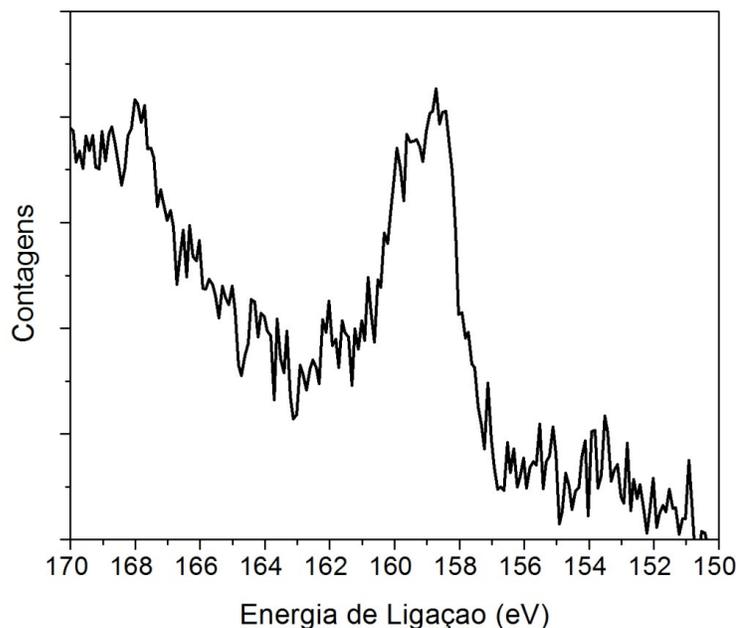
Para o Si, observou-se o mesmo comportamento do Ge não passivado (Fig. 24), onde a incorporação de ^{18}O ocorre avançando sobre o substrato cerca de 1 nm.

Figura 24 - (a) Curvas de excitação obtidas e (b) Perfil de concentração de ^{18}O das amostras de Si. A escala vertical corresponde a porcentagem da concentração de oxigênio em HfO_2 estequiométrico.



Uma observação importante feita por análises de XPS é que o S continua presente mesmo após a oxidação (Fig. 25). Tal observação ratifica o papel do S, o qual atua como uma barreira frente à difusão de espécies oxidantes.

Figura 25 – Espectro de XPS na região do S 2p da amostra de GeSHfO2 tratada à 500°C durante 30 min à 1 atm de ^{18}O , obtida após desbaste.



6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, foi possível determinar a condição de passivação sulfúrica para a superfície do Ge. Como os resultados evidenciaram, o tempo e a temperatura são importantes variáveis no processo de passivação. Atendendo à exigência de proteção contra oxidação e limpeza da superfície, o tratamento de 30 min à 40°C em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ mostrou-se o mais promissor.

Foi possível observar o ambiente químico das interfaces formadas na etapa de deposição do dielétrico. Podemos inferir que o substrato de germânio apresenta componentes relativas a ligações Ge-O-Hf e Ge-Hf. Também se pode sugerir a formação de aglomerados metálicos de Hf durante a deposição por sputtering.

Após os tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio enriquecido isotopicamente, foi possível analisar a estabilidade das estruturas dielétrico/Ge frente a tal processamento. Tal análise evidenciou a oxidação do substrato não passivado. A formação da camada de GeS mostrou-se eficaz na proteção da interface frente a condições oxidativas.

REFERÊNCIAS

- Anderson, G. W.; Hanf, M. C.; Norton, P. R.; Lu, Z. H. e Graham M. J. **The S-passivation of Ge (100)-(1x1)** *Appl.Phys. Lett.* 1995, 66 (9).
- Bom, N.M.; Soares, G.V.; Krug, C.; Baumvol, I.J.R.; Radtke, C. **Probing the stability of Al₂O₃/Ge structures with ion beams** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 273 2012 146–148
- Carvalho, V. J. **Passivação da superfície do germânio visando o uso em nano eletrônica**; Dissertação (mestrado em física) Instituto de Física, UFRGS, POA 2009.
- Caymax M.; Van Elshocht S.; Houssa M.; Delabie A.; Conard T.; Meuris M.; Heyns M.M.; Dimoulas A.; Spiga S.; Fanciulli M.; Seo J.W.; Goncharova L.V. **HfO₂ as gate dielectric on Ge: Interfaces and deposition techniques** *Materials Science and Engineering B* 135 2006 256–260
- Chu, W. **Rutherford backscattering spectrometry** New York : Academic Press, 1978.
- da Silva S. R. M.; Rolim G. K.; Soares G. V.; Baumvol I. J. R.; Krug C.; Miotti, L.; Freire, F. L.; da Costa, M. E. H. M.; Radtke C. **Oxygen transport and GeO₂ stability during thermal oxidation of Ge** *Applied physics letters* 100 2012 191907
- Feijó, T. O.; Soares, G. V. ANAIS DO VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA FÍSICA, **Determinação dos parâmetros de deposição de filmes de HfO₂ depositados sobre Si por sputtering** v. 1 2011 n. 1
- Feldman, L. C.; Gusev, E. P.; Garfunkel, E.; **Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices.** Kluwer, 1998
- Feldman L. C.; Alford T. L.; Mayer J. W. **Fundamentals of nanoscale film analysis.** Springer Science, 2007
- Frank, M. M.; Koester, S. J.; Copel, M.; Ott, J. A.; Paruchuri V. K.; Shang, H. **Hafnium oxide gate dielectrics on sulfur-passivated germanium** *Applied physics letters*, 89, 2006
- Kamata, Y. **High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics** *Materialstoday*, 11 2008 30-38
- Kano K.; **Semiconductor Devices**, Prentice Hall, 3° Ed.

- Krug, C.; Baumvol I. J. R. **ULTRATHIN GATE DIELECTRIC FILMS FOR Si-BASED MICROELECTRONICS DEVICES** *Handbook of Thin Films Materials*, 2002, Vol. 3, Chapter 3
- Kim, H. **Nano-scale zirconia and hafnia dielectrics grow by atomic layer deposition: Crystallinity interface structures and electrical properties.** Dissertação (Ph.D.), Stanford University, Stanford, CA 2004
- Lee C. H.; Lin T. D.; Tung L. T.; Huang M. L.; Hong M. **Molecular beam epitaxy grown Ga₂O₃(Gd₂O₃) High-k dielectrics for germanium passivation-x-ray photoelectron spectroscopy and electrical characteristics** *American Vacuum Society B* 26(3) 2008 1128-1131
- Lee, Y.; Park, K.; Im, K. T.; Lee, J. Y.; Im, S.; Lee, J. H.; Yi, Y.; Lim S. **Effect of Ge surface termination on oxidation behavior** *Applied Surface Science* 255 2009 7179–7182
- Lyman, P. F.; Sakata, O.; Marasco, D. L.; Lee, T. L.; Breneman, K. D.; Keane D. T. e Bedzyk, M. J. **Structure of a passivated Ge surface prepared from aqueous solution** *Surface Science*. 2000, 462, 594.
- Okumura H.; Akane T.; Matsumoto S. **Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE** *Applied Surface Science* 125 1998, 125-128
- Pillarisetty, R.; **Academic and industry research progress in germanium nanodevices** *Nature* 479 2011 324-328
- Sahin D.; Yildiz I.; Gencer I.; Aygun G.; Slaoui A.; Turan R. **Evolution of SiO₂/Ge/HfO₂(Ge) multilayer structure during high temperature annealing** *Thin Solid Films* 518 2010 2365–2369
- Sioncke, S.; Lin, H.C.; Brammertz, G.; Delabie A.; Conard, T.; Franquet, A.; Meuris M.; Struyf, H.; De Gendt, S.; Heyns, M.; Fleischmann, C.; Temst, K.; Vantomme, A.; Müller, M.; Kolbe, M.; Beckhoff, B e Caymax, M. **Atomic Layer Deposition of High-k Dielectrics on Sulphur-Passivated Germanium** *Journal of The Electrochemical Society*, 158 2011 H687-H692
- Vickerman, J. C.; Gilmore, I. S. **Surface Analysis**. Willey, 2^oed 2009
- Wang H.; Wu P.; Li X.F; Chen S.; Zhang S.P.; Song B.B. **Study of reactions between HfO₂ and Si in thin films with precise identification of chemical states by XPS** *Applied Surface Science* 257 2011 3440–3445

- Watts, J. F.; Wolstenhome, J. **An introduction of surface analysis by XPS and AES.** Willey, 2003