

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Passivação da Superfície do Germânio
Visando ao uso em Nanoeletrônica***

Jumir Vieira de Carvalho Júnior

Dissertação elaborada sob orientação do Prof.
Dr. Cristiano Krug, apresentada ao Instituto de
Física da UFRGS como requisito final à
obtenção do título de Mestre em Física.

PORTO ALEGRE

JULHO DE 2009

* Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq.

“Gente que coopera cresce!”

SICREDI®

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela benção e pela oportunidade que me foi dada e eu soube aproveitar bem. Em segundo lugar, sem hipocrisia, gostaria de agradecer ao contribuinte brasileiro, pois sem seu dinheiro, este trabalho e os frutos que eu colhi dele não seriam possíveis. Espero que um dia este trabalho tenha o poder de melhorar nossas vidas.

Gostaria de listar algumas pessoas que foram muito importantes pra mim e que gostaria que seus nomes aqui estivessem gravados. Agradeço:

- ao Prof. Dr. Cristiano Krug, um exemplo de vida, pela valorosa orientação, amizade e principalmente pela paciência durante a realização do trabalho;
- aos companheiros do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, em especial a Silma, Masahiro (massa), Nicolau (nico), Cristina (cris) e Ivan, sempre dispostos a ajudar;
- aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica Miro, Manoel e Borba e ao Engenheiro Agostinho, pela ajuda prestada nos experimentos com feixe de íons;
- aos integrantes dos Laboratórios de Magnetismo, em especial a Dr.^a Janaína Galho Borges; Laser e Óptica, em especial ao Dr. Marcelo Barbalho Pereira; e Microeletrônica, em especial ao Prof. Dr. Henri Boudinov e ao Dr. Rodrigo Palmieri, por disponibilizar os equipamentos e ajudar a operá-los;
- aos meus pais Jumar e Clarette, minha irmã Kátia, e meus padrinhos Renato e Marissol, pelo apoio prestado;
- a minha querida Jane, que me dedicou amor, carinho e compreensão;
- aos amigos André (gariba, bibiba, dedé), Bayard (badiá, bai-ahr), Daniel (f*****), Denis (paulista), Diefferson (Dieffe), Everton, Fabrício (dísus), Felipe (jornada), Franco, Guilherme (Iacraia), Jonas (bivs), Leandro (lêle), Leonardo W. (22),

Leonardo H. (heindmann), Leonardo (léo, cocotiiiiinha, cocots), Lucas (seninha), Lucas (sacul), Luciano (lulu, prince, voluntário), Magnus, Marco (marcolino), Pedro (dronis), Pedro (fredi ou pedro - o pop star), Thiago (dias), Tiago (tiaguim), Vicente “vidente, vidente, vincent, vichenzo ...”, Anelise (anne), Bruna, Deise (deisly), Diane (bala de fuzível), Fabiana (fabi, fabianI) e Ju. A explicativa da vida de um *lupus* seria um bocado ilusória sem vocês;

- aos amigos da sala M204 do prédio da pós-graduação do IF, Fabiano, Karen, Cláudia, Jose (rozezito), João (djóvem djoóm), Ismael e Márcia, além dos amigos das outras salas onde eu procurava serviços;
- aos amigos do Rio de Janeiro, em especial Jefferson e Eduardo, que me hospedaram durante os eventos em que eu apresentei os resultados deste trabalho;
- aos amigos do ap. 1504, Dione (alemão, dioneca ...), Thomas (cata, taguinho, tombudo...) e Pedro pelo companheirismo e fornecimento de gêneros alimentícios, além dos amigos em comum do curso de Agronomia;
- aos amigos da Engenharia, Conci, Sava, Ioannes e Jean;
- aos amigos da Casa do Estudante Universitário onde estive morando como visitante durante um tempo, em especial ao Sandro (massa) e ao Fabrício;
- e aos colegas de faculdade que dedicaram tanto tempo organizando confraternizações nos diretórios acadêmicos da Física, Geologia, Geografia e Química onde eu me descontrainha após as longas jornadas de trabalho.

A todos vocês, meu muito obrigado!

Sumário

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
1. Introdução.....	1
2. Passivação do Germânio	4
2.1. Limpeza Química do Substrato	4
2.2. Oxidação do Germânio.....	8
2.3. Nitretação e Oxinitretação do Germânio	12
3. Materiais e Métodos Experimentais	15
3.1. Preparação das Amostras.....	15
3.2. Técnicas de caracterização	17
3.2.1. <i>Espectroscopia de fotoelétrons produzidos com raios X (XPS)</i>	18
3.2.2. <i>Técnicas utilizando Feixe de Íons</i>	25
3.2.2.1. <i>Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)</i>	27
3.2.2.2. <i>Reações Nucleares Não-Ressonantes (NRA)</i>	28
3.2.2.3. <i>Reação Nuclear Ressonante (NRP)</i>	32
3.2.3. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	34
4. Limpeza Química do Substrato	38
4.1. Introdução.....	38
4.2. Resultados e Discussão	39
4.3. Conclusões Parciais e Perspectivas	46

5. Oxidação Térmica do Germânio.....	47
5.1. Introdução.....	47
5.2. Resultados e Discussão	49
5.3. Conclusões Parciais e Perspectivas	58
6. Tratamentos em Ambientes Reativos.....	60
6.1. Introdução.....	60
6.2. Resultados e Discussão	61
6.3. Conclusões Parciais e Perspectivas	68
7. Conclusões e Perspectivas Gerais	70
Bibliografia.....	72

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AFM – Microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*)

BGO – Germanato de Bismuto

ESCA – Espectroscopia de elétrons para análise química (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

IC – Circuito Integrado (*Integrated Circuit*)

IMEC – *Interuniversity Microelectronics Center*

MOS – Metal óxido semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor*)

MOSFET – Transistor de efeito de campo MOS (*MOS Field-Effect Transistor*)

NRA – Análise por reação nuclear não-ressonante (*Nuclear Reaction Analysis*)

NRP – Perfilometria por reação nuclear ressonante (*Nuclear Reaction Profile*)

PGA – Aquecimento pós-crescimento (*PostGrowth Anneal*)

RBS – Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

RTN – Nitretação térmica rápida (*Rapid Thermal Nitridation*)

RTO – Oxidação térmica rápida (*Rapid Thermal Oxidation*)

u.a. – Unidades arbitrárias

UHV – Ultra alto vácuo (*Ultra High Vacuum*)

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons produzidos com raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

BE – Energia de Ligação (*Binding Energy*)

θ – Ângulo de emissão

D_{it} – Densidade de estados eletrônicos na interface óxido/semicondutor

high-k – Alta constante dielétrica

Lista de Figuras

1.1. Evolução dos processadores Intel ao longo dos anos	2
2.1. Intensidade relativa do sinal XPS para superfície de Ge passivada com HF após exposição ao ar atmosférico.	9
2.2. Intensidade relativa do sinal XPS para superfície de Ge passivada com HF e mantida em vácuo	9
2.3. Espessura de óxido em função do tempo de oxidação (zero a 20 min) para pressão fixa em 1013 mbar de O ₂ seco.	10
2.4. Espessura do óxido em função do tempo de oxidação (zero a 800 min.) para pressão fixa em 1013 mbar de O ₂ seco.	10
2.5. Espessura do óxido em função do tempo de oxidação para temperatura de 550°C e diferentes pressões de O ₂ seco.	12
2.6. Espessura estimada de um filme de GeO _x N _y após vários processamentos térmicos rápidos juntamente com a razão entre a intensidade dos sinais N 1s e O 1s obtidos por XPS em função do ângulo de medida.....	14
3.1. Esquema ilustrando o forno de atmosfera estática.	16
3.2. Esquema do instrumento de XPS juntamente com a imagem da câmara de análise de superfícies do LASIS.	19
3.3. Espectro XPS largo de uma amostra de Ge coberta com óxido nativo.	20
3.4. Contribuição de fotoelétrons para a intensidade do sinal em XPS.	20
3.5. Probabilidade de escape elástico dos fotoelétrons em função da profundidade de análise.	22
3.6. Caminho livre médio inelástico em função da energia cinética dos fotoelétrons. .	22
3.7. Espectros XPS das regiões 3d e 2p _{3/2} do Ge comercial.	24
3.8. Geometria utilizada nas análises com feixe de íons.	25
3.9. Ilustração do aumento da espessura aparente da amostra quando em configuração de ângulo rasante	28

3.10. Esquema experimental utilizado nas análises de NRA.	29
3.11. Exemplo de espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	30
3.12. Curvas de seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. . .	31
3.13. Esquema exemplificando a técnica de NRP.	33
3.14. Esquema experimental utilizado nas análises de NRP.	34
3.15. Aparato experimental básico de um experimento de AFM.	36
3.16. Força exercida na ponta da sonda de AFM em função da distância de separação entre a ponta e a superfície da amostra.	36
3.17. Imagem de uma ponta e cantilever utilizada em AFM no modo contado.	37
4.1. Impurezas presentes na superfície do germânio comercial.	38
4.2. Deslocamento químico nas regiões 3d e 2p _{3/2} do espectro do Ge submetido a diferentes processos de limpeza química.	41
4.3. Sinal do Carbono 1s mostrando a diminuição da quantidade de Carbono na superfície do substrato de Ge.	42
4.4. Camada de transição entre GeO ₂ e o Ge cristalino do substrato.	42
4.5. Espectros XPS nas regiões 3d e 2p _{3/2} do Ge obtidos a partir das amostras tratadas com água deionizada associada com peróxido de hidrogênio.	43
4.6. Espectros XPS ilustrando as regiões 3d e 2p _{3/2} do Ge e 1s do C e O, obtidos a partir das amostras aquecidas em UHV após limpeza com HF seguida de jato de água.	45
4.7. Superfície da amostra antes e depois de submetida à limpeza química com HF seguida de jato de água.	45
5.1. Quantidade de ^{18}O incorporada em função da temperatura de oxidação para 120 min e 100 mbar.	49
5.2. Espectros RBS das amostras-prova de Si mostrando a presença de Ge após tratamento.	50
5.3. Regimes de pressão de O ₂ e temperatura para crescimento térmico de SiO ₂	51
5.4. Espectro XPS da amostra prova de Si colocada próxima ao Ge durante o tratamento de 550°C por 120 min.	52
5.5. Superfície das amostras de Ge tratadas durante 120 min e 400 a 550°C.	53
5.6. Espectros XPS na região 3d do Ge das amostras oxidadas acima de 450°C.	54
5.7. Quantidade de ^{18}O em função do tempo de oxidação 500°C e 100 mbar.	55

5.8. Espectros XPS na região 3d do Ge das amostras oxidadas a 500°C.	56
5.9. Superfície das amostras oxidadas a 500°C durante 90 a 150 min.	57
6.1. Espectro RBS canalizado da amostra 16.	62
6.2. Curvas de excitação e perfis de concentração dos elementos ^{18}O e ^{15}N	66
6.3. Espectros XPS das regiões 3d e $2p_{3/2}$ referente ao Ge e 1s referente ao N para a amostra 16-18-15.....	67

Lista de Tabelas

5.1. Relação de amostras preparadas no Capítulo 5.	48
5.2. Compilação dos resultados obtidos no Capítulo 5.	57
6.1. Relação de amostras preparadas no Capítulo 6.	61
6.2. Quantidade de ^{16}O , ^{18}O e ^{15}N nas amostras preparadas.	62

Resumo

Investigamos a passivação superficial do Germânio visando ao uso em Nanoeletrônica, que requer: (i) preparação de uma superfície plana e isenta de contaminantes e (ii) crescimento ou deposição de um dielétrico termodinamicamente estável em contato com o substrato nos ambientes e temperaturas usuais na fabricação de dispositivos. Na primeira etapa do estudo, testamos diferentes hidrácidos halogênicos associados com água deionizada (DI) e soluções oxidantes para remover o óxido de germânio nativo, invariavelmente formado quando da exposição do substrato ao ambiente. Utilizando espectroscopia de fotoelétrons, observamos que HF, HBr e HCl em alta concentração removem o óxido nativo, restando uma pequena quantidade de O e C sobre a superfície. Oxigênio foi removido com aquecimento em ultra-alto vácuo a 400°C durante 30 min, porém esse procedimento não eliminou completamente o C. Verificamos que H₂O₂ oxida a superfície, porém produz GeO_x ($x < 2$), e DI remove GeO₂, porém não remove GeO_x. O procedimento: (i) imersão em HF 40% durante 5 min e (ii) jato de DI produz superfície livre de óxido e com rugosidade aceitável para uso em nanoeletrônica. Na segunda etapa do estudo, partimos para oxidação térmica do Ge e tratamentos térmicos pós-oxidação em ambientes reativos (O₂ e NH₃) com vistas à formação de filmes finos dielétricos. Utilizando espectrometria de retroespalhamento Rutherford e microscopia de força atômica, observamos que oxidar o Ge em 100 mbar de O₂ seco e acima de 500°C provoca evidente sublimação do óxido. Análise com reações nucleares combinadas com tratamento térmico em ¹⁸O₂ evidenciou a existência de defeitos na superfície do óxido e junto à interface com o substrato; a nitretação proposta (120 mbar de ¹⁵NH₃ durante 120 min a 500°C) incorpora pequena quantidade de N ao longo de toda a espessura do óxido. Esses resultados, em particular no que se refere ao transporte atômico de O e N, contribuem para a compreensão dos processos potencialmente úteis do ponto de vista tecnológico, mas que na literatura existente são apresentados de modo bastante divergente.

Abstract

We investigated the surface passivation of Germanium aiming at applications in nanoelectronics, which requires: (i) the preparation of a clean and smooth surface and (ii) the growth or deposition of a dielectric that is thermodynamically stable in contact with the substrate in the temperatures and environments found in device fabrication. In the first part of this study, we tested different hydrogen halides associated with deionized water (DI) and oxidizing solutions to remove native germanium oxide, invariably formed due to substrate exposure to the ambient. Using photoelectron spectroscopy, we observed that HF, HBr, and HCl in high concentration remove the native oxide, leaving a small amount of residual O and C on the surface. Oxygen was removed by heating to 400°C for 30 min in ultra high vacuum; this procedure, however, did not eliminate C completely. We verified that H₂O₂ oxidizes the substrate surface, producing GeO₂ and GeO_x ($x < 2$), and DI removes GeO₂ but does not remove GeO_x. The procedure: (i) immersion in HF 40% for 5 min and (ii) DI rinse produces a surface that is free of oxide and whose roughness is acceptable for nanoelectronics. In the second part of this study, we did thermal oxidation and reactive post-oxidation thermal annealing in O₂ and NH₃ aiming at thin dielectric films. Using Rutherford backscattering spectrometry and atomic force microscopy we observed that oxidizing Ge under 100 mbar of dry O₂ above 500°C leads to sublimation of the oxide. Nuclear reaction analysis combined with thermal annealing in ¹⁸O₂ evidenced defects in the oxide surface and at the oxide/semiconductor interface; the proposed nitridation (120 mbar of ¹⁵NH₃ for 120 min at 500°C) introduces a small amount of N over the whole oxide thickness. These results, particularly with respect to the atomic transport of O and N, contribute to the mechanistic understanding of the processes that are potentially useful in technology but appear in a conflicting manner in the current scientific literature.

1. Introdução

A miniaturização dos dispositivos eletrônicos é tal que novos materiais e até mesmo novas arquiteturas são necessários para dar continuidade ao progresso histórico na Tecnologia da Informação. Neste contexto, estudamos a passivação superficial do germânio (Ge) com vistas à fabricação de transistores metal-óxido-semicondutor (MOSFET) de alto desempenho.

Os MOSFETs têm experimentado uma progressiva diminuição de tamanho ao longo dos anos em um processo correlacionado com a chamada “Lei de Moore”, enunciada [1] em 1965 por Gordon Moore, um dos fundadores da Intel. A “Lei de Moore” diz que a cada dois anos deve dobrar o número de MOSFETs que compõem os circuitos integrados (ICs) – dobrando, portanto, a capacidade de processamento dos computadores. A veracidade desta afirmação pode ser verificada na Figura 1.1, que ilustra a evolução dos microprocessadores Intel. Com a miniaturização, fabricam-se mais transistores em uma mesma área de substrato semicondutor, que historicamente é o silício (Si). Com mais transistores disponíveis, os processadores atuais atingem um desempenho que, para tecnologias anteriores, seria inimaginável. Porém, a miniaturização está atingindo seu limite. Isso se deve, em resumo, a problemas de resistência e capacitância parasíticas [2].

Com a aproximação do limite tecnológico do Si, muita pesquisa tem sido realizada visando a substituição pelo Ge como substrato semicondutor para fabricação de ICs de alto desempenho. Essa substituição, em princípio, está projetada pela indústria para 2013 [3], quando devem entrar em fabricação MOSFETs com dimensão característica abaixo de 32 nm. A substituição do Si pelo Ge representaria mais um marco na indústria microeletrônica, pois o Ge, que já teve relevância no passado e depois foi abandonado em favor do Si, voltaria a ter destaque ao possibilitar a continuidade da “Lei de Moore”.

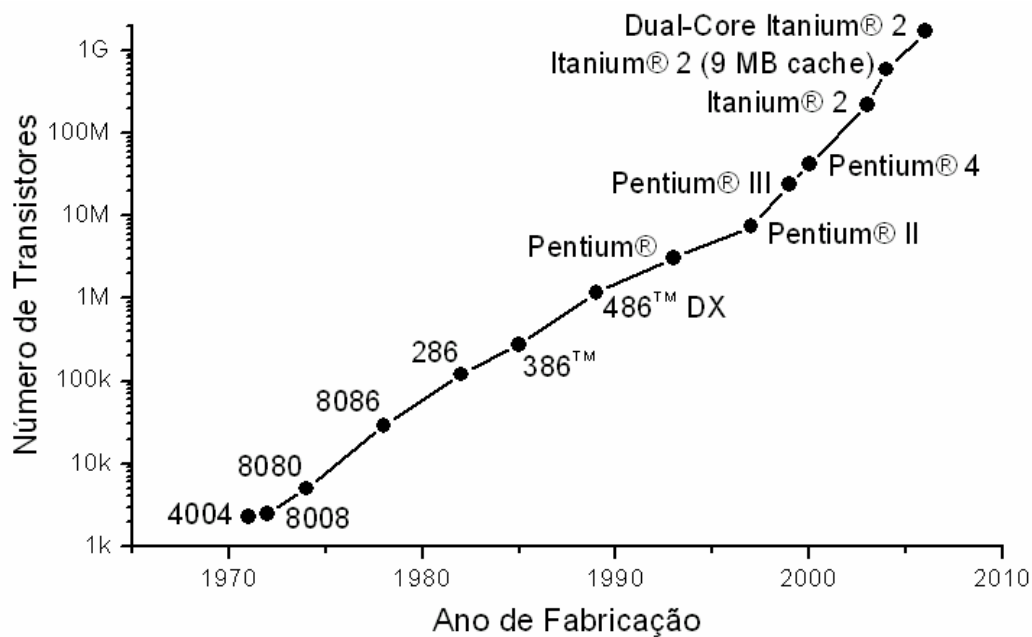


Figura 1.1. Evolução dos processadores Intel ao longo dos anos. Adaptado de [4].

O uso do germânio na indústria microeletrônica atual tem crescido, porém ainda é restrito. Destacam-se compostos da forma SiGe, utilizados em ICs de alta velocidade ou substituindo o arseneto de gálio (GaAs) em algumas aplicações em comunicação sem fio [5,6].

As principais razões para substituir o Si pelo Ge são:

- quando comparado ao Si, o Ge apresenta maior mobilidade para os portadores de carga; a mobilidade é aproximadamente duas vezes maior para elétrons e quatro vezes maior para lacunas [7]. Isso, na prática, tem o potencial de produzir circuitos integrados mais rápidos;
- o Ge possui menor banda proibida (*band gap*) que o Si. Essa característica reduz a tensão de alimentação necessária para o funcionamento dos dispositivos e, na prática, traduz-se como menor consumo de energia elétrica. O menor *gap* também facilita a integração opto-eletrônica dos dispositivos;
- os processos de fabricação empregados com o Si são adaptáveis ao Ge, desde que respeitadas suas características físico-químicas. Dessa forma, não seria necessário construir fábricas inteiramente novas para fabricar dispositivos em Ge, bastando adaptarem-se as já existentes.

Apesar das muitas vantagens do Ge frente ao Si, ainda há vários problemas em aberto no que tange ao seu uso como substrato semiconductor em larga escala na indústria. Dentre esses, destacam-se:

- fabricação do substrato cristalino. As reservas mundiais de Ge são muito menores que as de Si, tornando o substrato relativamente caro. Nesse ponto destacam-se propostas como os substratos do tipo GeOI (*Germanium-On-Insulator*) [8];
- formação de junções e contatos de baixa resistividade nos MOSFETs;
- passivação eletrônica da superfície do Ge (eliminação de estados eletrônicos energeticamente localizados na banda proibida) com um dielétrico apropriado para a fabricação de MOSFETs.

A passivação da superfície do Ge é o tema central desta dissertação, assim organizada: no Capítulo 2 apresenta-se uma revisão dos principais resultados divulgados na literatura científica; no Capítulo 3 descrevem-se os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho; nos Capítulos 4 a 6 discutem-se, respectivamente, os resultados obtidos quanto à preparação da superfície do Ge, oxidação térmica visando à formação de óxido de germânio e transporte atômico de oxigênio e nitrogênio em oxinitretos de Ge; o Capítulo 7 fornece as conclusões do trabalho e perspectivas científicas no tema de estudo.

2. Passivação do Germânio

A passivação superficial de um semicondutor envolve aspectos químicos e eletrônicos. Na tecnologia de dispositivos metal-óxido-semicondutor (MOS), a passivação é atributo de um filme fino dielétrico (o “óxido” na designação MOS) crescido ou depositado diretamente sobre o substrato. Passivação química refere-se a produzir um dielétrico termodinamicamente estável nas temperaturas necessárias à fabricação dos dispositivos e que previna reações químicas entre o substrato e, por exemplo, a atmosfera; a passivação eletrônica consiste em eliminar estados eletrônicos energeticamente localizados na banda proibida do semicondutor.

Desde os primórdios da microeletrônica, muitas abordagens para a passivação do Ge visando ao uso em dispositivos MOS têm sido reportadas na literatura. Neste capítulo destacaremos apenas algumas delas, com foco nos processos que deram origem aos resultados nos Capítulos 4, 5 e 6.

2.1. Limpeza Química do Substrato

Antes de crescer ou depositar o dielétrico, é necessário que a superfície do semicondutor apresente baixa rugosidade e esteja livre de impurezas. Os substratos adquiridos comercialmente passam, por exemplo, por um processo de polimento mecânico (com pasta de diamante) ou um corte diferenciado das lâminas usando implantação de H (processo *Smart Cut* da SOITEC), garantindo que a rugosidade da superfície é aceitável para deposição ou crescimento de filmes. Porém, esse processo não garante que a superfície do substrato esteja livre de óxido nativo, nem metais, moléculas orgânicas, vapor de água e outros contaminantes presentes no ar atmosférico, sendo necessário um procedimento de limpeza química imediatamente antes da deposição ou crescimento do dielétrico. Esse procedimento deve conferir ao substrato um grau de passivação química que previna a formação de uma nova camada de óxido nativo antes da preparação do dielétrico.

O óxido nativo, i.e., formado pela direta exposição do Ge a agentes oxidantes atmosféricos (O_2 e H_2O) em temperatura ambiente, é constituído de quatro tipos diferentes de óxido: dois estáveis (GeO [6%] e GeO_2 [84%]) e dois instáveis (Ge_2O_3 [6%] e Ge_2O [4%]) [9]. Como visto, o óxido mais presente na camada de óxido nativo é o dióxido de Germânio (GeO_2), encontrado nas formas amorfa, hexagonal ou tetragonal. Uma característica importante do GeO_2 é que o mesmo é bastante solúvel em água nas formas amorfa e hexagonal (0,5184 g/100 g de H_2O a 30°C e 0,4228 g/100 g de H_2O a 30°C, respectivamente) e muito pouco solúvel na forma tetragonal (0,00023 g/100 g de H_2O a 25°C), ao passo que GeO amorfo é insolúvel [10]. Assim, é usual utilizar água deionizada para remover, por simples dissolução, grande parte do GeO_2 nativo.

No caso do Si, o processo de limpeza mais utilizado para produzir uma superfície quimicamente passivada e livre de impurezas é o RCA [11] seguido de imersão em HF diluído. A sequência RCA remove metais e compostos orgânicos; HF remove SiO_2 residual. Esse procedimento não se aplica ao Ge, pois em uma de suas etapas utilizam-se, sob aquecimento, NH_4OH (65%) e H_2O_2 (30%) (poderoso agente oxidante) associados com água deionizada. Como verificado em nosso laboratório, essa mistura degrada severamente a superfície devido às características físico-químicas particulares do Ge: o GeO_2 formado por ação de H_2O_2 é instantaneamente removido através da ação de água deionizada numa taxa de ~ 220 nm/min [12], num processo lateralmente inomogêneo que resulta em grande rugosidade. Adaptações do processo RCA para uso com Ge, geralmente usando soluções oxidantes bastante diluídas, têm sido reportadas na literatura, porém ainda apresentam elevada taxa de ataque do Ge e baixa taxa de remoção de compostos orgânicos [12], além do que o uso de soluções oxidantes aumenta consideravelmente a rugosidade da superfície [13].

A abordagem mais comum para limpeza de Ge é o uso de soluções contendo hidrácidos halogênicos (HF, HCl, HBr e HI) diluídos em água deionizada. Diferentemente do caso do Si, em que somente HF remove SiO_2 , todos hidrácidos são capazes de dissolver GeO_2 . A diferença dá-se na taxa de remoção e na capacidade de dissolver subóxidos [14]. Onsia, Conard e de Gendt estudaram através de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) a influência desses tratamentos na superfície do germânio. Eles verificaram que o sinal correspondente a GeO_2 é facilmente removido com imersão em DI, porém permanece o sinal referente à presença de subóxidos (GeO_x , $x < 2$). Esses subóxidos, insolúveis em água, foram removidos após imersão em solução oxidante com posterior imersão em HBr concentrado ou HI concentrado seguido de DI.

Observaram também que HF e HCl concentrados removem GeO_2 , porém não se mostraram totalmente eficazes na remoção de GeO_x . Soluções de HCl e HF associados com água deionizada em diferentes concentrações foram investigadas com o intuito de remover metais contaminantes [15]. Os autores verificaram que imersão em HF/ H_2O até mesmo em baixas concentrações (0,5%) é eficaz para remoção de Ca, Ti, Fe, Ni e Zn, ao passo que HCl/ H_2O não é.

Após procedimento de limpeza, a superfície do Ge livre de metais e óxido é altamente reativa, reoxidando-se facilmente. Com o intuito de contornar esse problema, várias técnicas de passivação têm sido propostas na seguinte linha: deposição de uma camada protetora seguida de remoção *in situ* para preparação do dielétrico. O procedimento usual é crescer um filme protetor de óxido de Ge através de solução oxidante e aquecer o substrato em ultra-alto vácuo (UHV) até uma determinada temperatura em que seja possível sublimar o filme juntamente com contaminantes presentes. Com essa finalidade, Okumura *et al.* [16] propuseram o procedimento de limpeza: (i) diversos ciclos de oxidação da superfície através da imersão em H_2O_2 e remoção do óxido formado com HCl/ H_2O (1:4); (ii) crescimento de um óxido protetor através da imersão em $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (0,5:1:10) e (iii) sublimação do óxido formado através de aquecimento em UHV durante 30 min a 400°C . Segundo o autor, é possível obter uma superfície de baixa rugosidade (somente degraus atômicos), pronta para receber o dielétrico de interesse.

Outro problema na limpeza do Ge é a contaminação da superfície com carbono. Na limpeza do Si, a remoção de compostos contendo carbono (em grande parte hidrocarbonetos, sempre presentes no ar atmosférico) é usualmente feita com agentes oxidantes seguidos da remoção do óxido formado. Como visto acima, o uso dessa metodologia em Ge não é aconselhável, pois aumenta a rugosidade da superfície. Okumura *et al.* reportam que, a partir do procedimento descrito acima envolvendo sublimação em UHV, é possível obter superfície livre de carbono. Em um estudo semelhante realizado por Hovis, Hamers e Greenlief [17], os autores implementam o procedimento proposto Okumura *et al.* com uma pequena variação: após a limpeza inicial com HCl, transferiram o substrato o mais rápido possível para uma câmara onde promoveram oxidação por exposição a ozônio e radiação ultravioleta durante 15 min. Depois, sublimaram o óxido formado em UHV, com aquecimento a 300°C durante 5 h seguido de aquecimento ultra-rápido a 727°C . Mesmo após esse procedimento, os

autores ainda verificaram através de XPS a presença de carbono numa quantidade estimada em 0,02 a 0,03 monocamada.

A estrutura cristalográfica do substrato de Ge (tipo diamante) é tal que a face (001) apresenta duas ligações pendentes (*dangling bonds*) por átomo na superfície. Esses defeitos podem ser sanados através da introdução de um elemento que se liga ao Ge; por exemplo, uma monocamada de um elemento do Grupo VI, que formaria duas ligações covalentes, passivando a superfície através da ocupação de um sítio ponte (*bridge-site*) na geometria (101). Estudos demonstram que uma monocamada de enxofre (S) depositado sobre Ge(001) em UHV gera esse arranjo previsto [18]. Esse comportamento também é observado quando a superfície é tratada em solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ após passar por processo de limpeza com HF diluído [19]. Os autores relatam que a passivação através de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ aquoso deixa pequenas quantidades de C e O e que o S é desorvido em temperaturas de 187°C a 477°C. Em estudo semelhante, Anderson, Hanf e Norton [20] relatam que o procedimento de passivação com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ aquoso acima descrito resulta em morfologia semelhante a da superfície original. A terminação da superfície do Ge com S, portanto, é apresentada como uma alternativa à preparação de uma camada de óxido sacrificial, i.e., para posterior sublimação.

Um último fator a ser considerado na passivação é o crescimento de óxido após a limpeza quando a superfície é exposta à atmosfera. Estudos mostram que limpeza através de imersão em HF seguido de água deionizada passiva a superfície com H, que elimina as ligações pendentes do Ge [21] de forma análoga ao caso do Si. Verifica-se que, transcorridos 30 dias do procedimento, a superfície apresenta uma camada de óxido com $\sim 0,5$ nm ao passo que o óxido nativo do substrato tinha 1,7 nm [22]. Estudo semelhante foi realizado por Pelissier *et al.* [23]. Os autores utilizaram lâminas de Ge (objeto do estudo) e de Si (para comparação), limpavam as amostras submergindo em água deionizada seguido de HF 2% durante 60 s e secaram com N_2 . As amostras permaneceram de 4 min até 2 meses expostas ao ar atmosférico e de 4 min até 6 dias em vácuo. Após determinado intervalo de tempo, as mesmas eram transferidas para uma câmara de UHV a fim de proceder à caracterização por XPS. As Figuras 2.1 e 2.2 resumem os resultados obtidos. Os autores reforçam a acentuada diferença entre a exposição do Ge e do Si ao ar atmosférico após proceder a passivação com HF. Enquanto o Si permaneceu 45 min exposto ao ar sem crescimento significativo de óxido, o Ge com apenas 4 minutos de exposição já apresenta evidente oxidação, estimada em 0,3 a 0,4 nm (uma monocamada).

2.2. Oxidação do Germânio

Em analogia com a tecnologia do Si, em que óxido de Si crescido termicamente sob condições controladas é tradicionalmente usado como dielétrico, a primeira (e recorrente) abordagem para a passivação do Ge é o uso de GeO_2 . Dentre os óxidos naturalmente existentes anteriormente descritos, o dióxido de germânio (GeO_2) é o óxido mais promissor devido a sua maior estabilidade termodinâmica (por simplicidade, a partir desse ponto utilizaremos somente “óxido de Ge” ou GeO_2 para nos referirmos ao dióxido de Ge). Muitos métodos de fabricação de filmes de GeO_2 sobre Ge têm sido relatados na literatura, dentre estes: oxidação química úmida [24], térmica [25, 26], com plasma produzido por ressonância ciclotrônica de elétrons [26], assistida por ultravioleta de vácuo [27] ou por plasma remoto [28]. Dentre esses métodos, a oxidação térmica do Ge é preferível, pois dispositivos MOS fabricados a partir de direta oxidação térmica do Ge possuem melhores características elétricas [12]; além disso, é uma técnica de fácil implementação e com custo inferior quando comparado com as demais.

Wang, Hu e Irene [26] estudaram o crescimento térmico de filmes de GeO_2 através de elipsometria *in situ*. As amostras, após passarem por processo de limpeza em HF seguido de água deionizada, foram preparadas usando 1013 mbar de oxigênio molecular seco em temperatura variando de 400 a 550°C para tempos de exposição de até 600 min. As Figuras 2.3 e 2.4 mostram as curvas de cinética de oxidação obtidas. Os autores concluíram que o óxido formado é composto de GeO_2 com uma pequena camada interfacial de Ge amorfo mais GeO_2 , e que o crescimento térmico do óxido segue uma cinética linear/parabólica semelhante àquela verificada para a oxidação térmica do Si (modelo de Deal e Grove [29]). Ambos os processos apresentam um regime inicial de crescimento rápido.

Hymes e Rosenberg [30] obtiveram curvas de cinética de oxidação para Ge em 1013 mbar de um gás composto de 25% O_2 e 75% N_2 para temperaturas de 550 e 600°C. Os autores relatam que o modelo de Deal e Grove não fornece uma boa descrição do comportamento observado devido a sublimação do GeO formado durante o tratamento. Ainda assim, os autores relatam que, para temperaturas de tratamento de até 600°C, somente filmes de baixa rugosidade superficial foram observados no microscópio óptico.

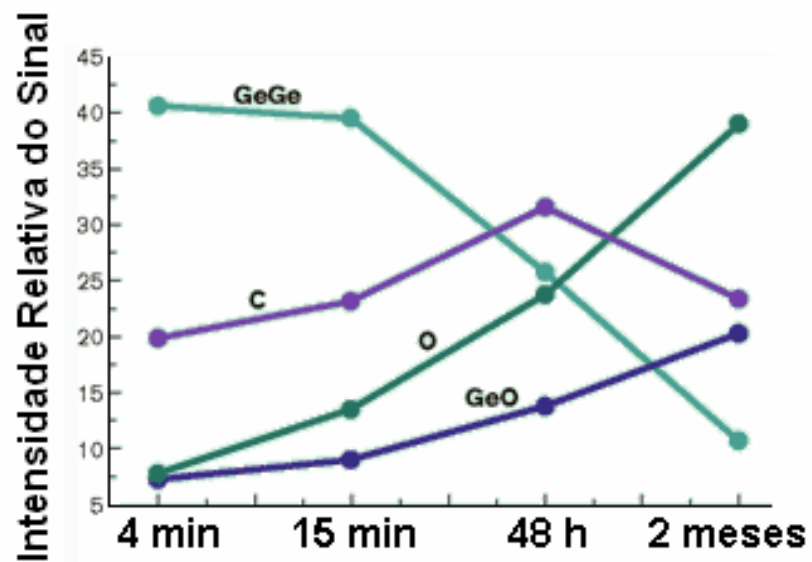


Figura 2.1. Resultados obtidos para superfície de Ge passivada com HF após exposição ao ar atmosférico. Adaptado de [23].

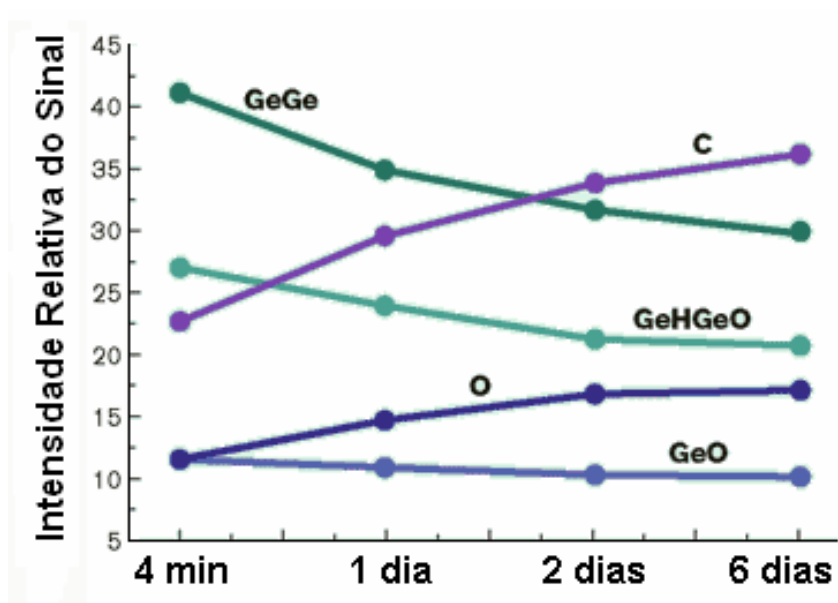


Figura 2.2. Resultados obtidos para superfície de Ge passivada com HF e mantida em vácuo. Adaptado de [23].

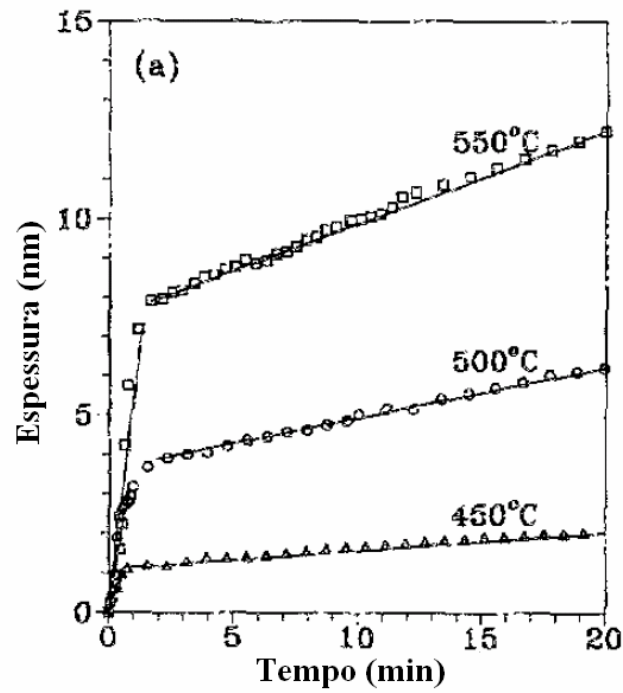


Figura 2.3. Espessura de GeO_2 em função do tempo de oxidação para diferentes temperaturas e pressão fixa em 1013 mbar de O_2 seco. As curvas foram obtidas em tempo real por elipsometria usando um modelo de camada única. Adaptado de [26],

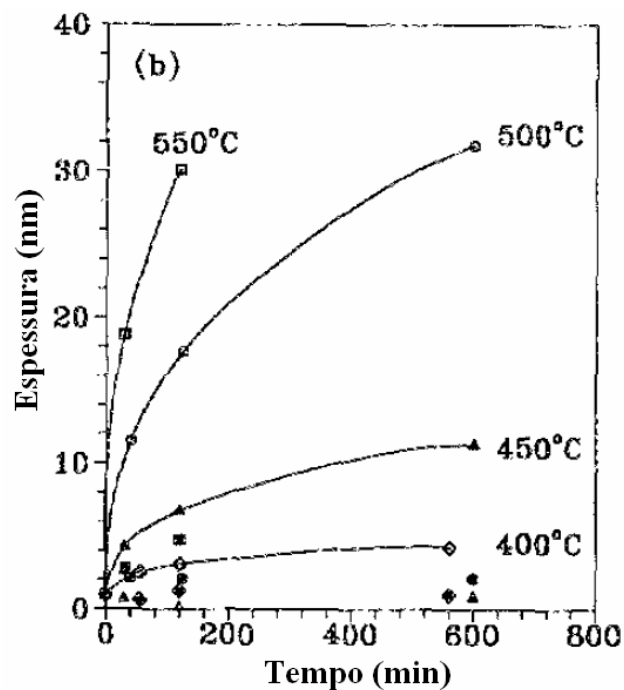


Figura 2.4. Espessura do óxido em função do tempo de oxidação para diferentes temperaturas e pressão fixa em 1013 mbar de O_2 seco. As curvas foram obtidas em tempo real por elipsometria usando um modelo de duas camadas, uma de GeO_2 e outra de Ge amorfo. Os símbolos preenchidos representam a espessura da camada interfacial; os abertos, a espessura total. Adaptado de [26].

O crescimento térmico de óxido de Ge também foi estudado para pressões muito maiores que 1013 mbar. Crisman, Ercil, Loferski e Stiles [31] estudaram através de elipsometria o crescimento de filmes de óxido de Ge para temperaturas de 550°C, pressões de 140 a 680 atm de O₂ e tempos de exposição de 14 a 120 min. Os autores relatam o insucesso em modelar os dados de cinética de oxidação, retratados na Figura 2.5, através de uma combinação de curvas linear e parabólica, de modo que os mesmos não parecem ter correlação com o modelo de Deal e Grove.

Os resultados experimentais da oxidação do germânio para pressões menores ou iguais a 1013 mbar presentes na literatura evidenciam que o crescimento de GeO₂, que se dá através da conversão de GeO em GeO₂, é governado pela sublimação de GeO, esta fortemente dependente da temperatura. Bernstein e Cubicciotti [32], e Law juntamente com Meigs [33] verificaram que, nesse regime de pressões, a quantidade de GeO sublimado para tempos suficientemente longos é inversamente proporcional à pressão e independente da orientação do cristal. A partir desse resultado, eles inferiram que as reações que estabilizam a taxa de conversão de GeO em GeO₂ ocorrem em número muito maior na interface gás/óxido que na interface óxido/semicondutor.

Kamata [10] relata que GeO em fase sólida pode existir em temperaturas de processamento usuais na fabricação de MOSFETs de Ge. Isto resulta da tendência para aumento da estabilidade do XO frente a XO₂ na sequência X = Si, Ge, Sn e Pb. O autor destaca que a reação química mais importante na fabricação de dispositivos de Ge é:



Portanto, GeO₂ consome Ge na interface entre os dois materiais, produzindo GeO sólido (que sublima a ~ 700°C) e GeO na fase gasosa. Isso ocorre em torno de 400°C, muito abaixo da temperatura de sublimação. Essa reação também é descrita por [34, 35] onde os autores afirmam que a mesma degradaria as propriedades elétricas da interface Ge/GeO₂.

Apesar das previsões catastróficas de Kamata (Centro de Pesquisa e desenvolvimento da Toshiba) quanto ao uso do GeO₂ como dielétrico em MOSFETs, muitos dispositivos têm sido reportados na literatura, sendo que muitos possuem características elétricas melhores que os análogos em Si [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43], com destaque para os fabricados pela equipe do IMEC (*Interuniversity Microelectronics*

Center) de Leuven, Bélgica. Tais resultados atestam a relevância de continuar a pesquisa em GeO_2 como dielétrico para tecnologia MOS com Ge.

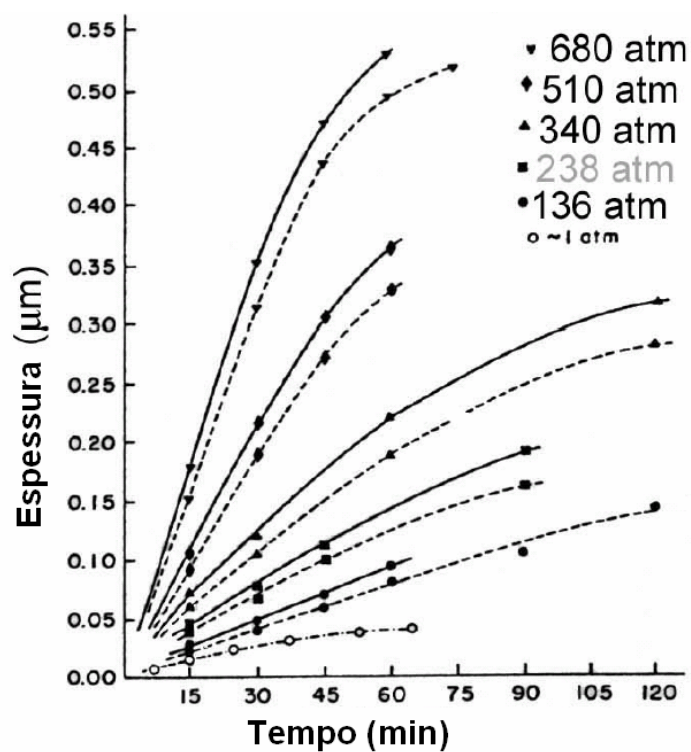


Figura 2.5. Curvas de espessura do óxido obtidas através de elipsometria em função do tempo de oxidação para temperatura de 550°C e diferentes pressões de O_2 seco. As curvas sólidas referem-se à orientação (111) da superfície do Ge, enquanto as tracejadas referem-se a (100). Para pressão de 1013 mbar não há diferença na cinética de oxidação quanto à orientação do cristal. Adaptado de [31].

2.3. Nitretação e Oxinitretação do Germânio

Uma possível forma de melhorar a estabilidade térmica e química do GeO_2 é convertê-lo em oxinitretos (GeO_xN_y). Novamente, temos muitas técnicas disponíveis, porém duas são principais: nitretação térmica [30] ou a plasma [44]. A técnica de nitretação térmica é mais usada porque é uma técnica de fácil implementação quando consorciada com oxidação térmica. O gás escolhido para nitretação geralmente é a amônia (NH_3), pois, em analogia com o caso do Si, a amônia incorpora mais N que óxido nitroso (N_2O) e óxido nítrico (NO) [45] sem promover crescimento adicional de óxido.

Hymes e Rosenberg [30] estudaram as propriedades físicas de filmes finos de oxinitretos de Ge. Os filmes foram fabricados primeiramente a partir de uma amostra de Ge submetida a procedimento de limpeza química com HCl, H₂O₂ e DI. O crescimento térmico de GeO₂ deu-se em 1013 de uma mistura de 25% de O₂ e 75% de N₂ a 600°C, resultando em um filme de 28,0 nm de espessura. Imediatamente após o crescimento de GeO₂, iniciou-se o processo de nitretação usando 1013 mbar de NH₃ a 600°C para tempos de tratamento de até 6 dias. Os filmes fabricados foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons e Auger, espectroscopia de infravermelho e elipsometria. Os autores concluíram que é possível fabricar filmes de GeO_xN_y organizados numa rede vítrea de Ge, O e N que corresponde à substituição parcial do O no GeO₂ por N, sendo que o primeiro forma duas e o último três ligações químicas. Longos tempos de nitretação resultam na formação de Ge₂N₂O estequiométrico e estável. Os autores verificaram também que a conversão de GeO₂ em nitreto de Ge (Ge₃N₄) não foi observada em qualquer dos tempos de tratamento a 600°C.

Crisman, Gregory e Stiles [46] estudaram a nitretação de filmes de óxido de Ge utilizando espectroscopia de infravermelho. Os filmes foram crescidos em 340 atm de O₂ a 650°C durante 10 min, resultando em 220 nm de óxido. Para proceder à nitretação dos filmes, os autores utilizaram 1013 mbar de H₂(5%)/N₂ e NH₃ em temperaturas de 550 a 700°C e diversos tempos de exposição. Os autores afirmam que a reação inicial entre NH₃ e o óxido de Ge a temperaturas menores ou iguais a 700°C deve-se a lacunas ou ligações pendentes entre o Ge do substrato e a camada do óxido. Esse comportamento não é observado nos tratamentos com H₂/N₂, indicando a necessidade de N atômico ou NH_x para promover a reação. Reportam também que a espessura do filme tratado em NH₃ durante 1430 min é cerca de 180 nm – menor que os 220 nm do óxido inicial – e que os filmes fabricados possuem espectros de infravermelho característicos de nitreto de Ge. Os autores concluem ainda que nos filmes nitretados, quando tratados em O₂ nas mesmas condições iniciais utilizadas no crescimento do GeO₂, o óxido cristalino formado na interface cresce seguindo o padrão estabelecido pelo óxido nitretado, resultando numa estrutura GeO_xN_y/GeO_x/Ge. Chui, Fumitoshi e Saraswat [47] estudaram as propriedades físicas e elétricas de filmes de GeO₂ submetidos à nitretação térmica rápida¹ (RTN). Os autores utilizaram amostras de Ge

¹ Processamento térmico rápido corresponde ao uso de fornos em que o aquecimento não é resistivo (feito Joule), mas com lâmpadas halógenas. O substrato é rapidamente aquecido pela radiação incidente, permanecendo frias as paredes do forno propriamente dito.

(100) tipo n , que, após procedimento de limpeza em $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:50) e DI, foram submetidas a oxidação térmica rápida (RTO) entre 500 e 600°C por 5 a 120 s em O_2 seco. Os oxinitretos foram fabricados através de posterior RTN em NH_3 por 1 a 5 min a 600°C. Algumas amostras receberam ainda um tratamento térmico *in situ* (PGA) que consistiu em aquecimento a 600°C durante 10 s em O_2 seco. A espessura do filme foi monitorada através de elipsometria, fornecendo os resultados da Figura 2.6. Os autores verificam que a espessura do filme após RTN decresce ~ 1 nm. Isso se daria devido à crescente coordenação entre os átomos durante a incorporação de N, que, como apontado acima, forma três ligações químicas frente a duas formadas pelo oxigênio. Longos tempos de RTN com NH_3 resultam numa coordenação densa que se assemelha ao caso da oxinitretação do Si, reportada em [48]. O tratamento PGA aumenta a espessura do filme de GeO_xN_y através da oxidação da superfície do Ge, diminuindo a concentração de N no filme. Usando XPS resolvida em ângulo (Seção 3.2.1), os autores obtiveram a distribuição em profundidade de N no filme monitorando a razão entre as intensidades dos sinais N 1s e O 1s antes e após PGA. A Figura 2.7 mostra o resultado obtido. Segundo os autores, o N acumula-se perto da interface $\text{GeO}_x\text{N}_y/\text{Ge}$ e não junto à superfície. Verificaram também que o tratamento PGA altera a distribuição de N no filme, pois há substituição parcial por O.

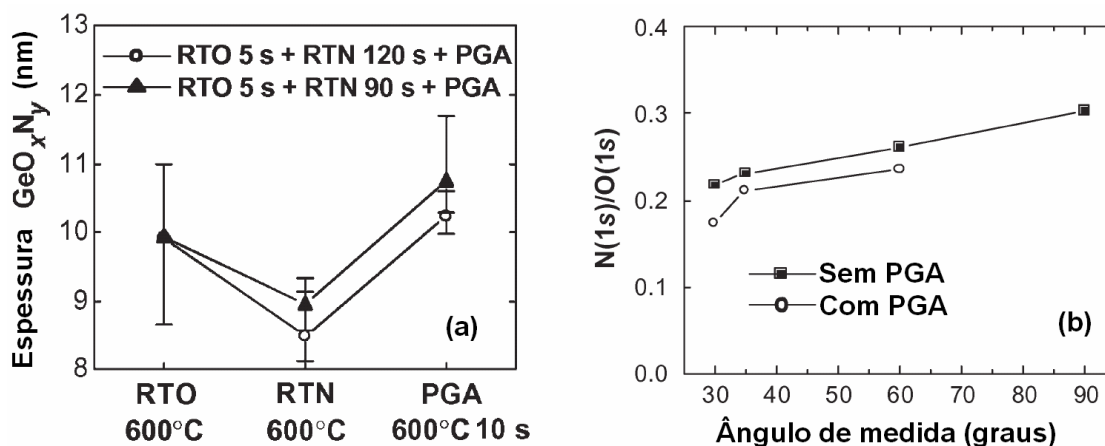


Figura 2.6. (a) Espessura estimada do filme de GeO_xN_y obtida através de elipsometria após vários processamentos térmicos rápidos. (b) Razão entre a intensidade dos sinais N 1s e O 1s obtidos por XPS em função do ângulo de medida; ângulos maiores correspondem a maior profundidade analisada (Seção 3.2.1). Os filmes foram crescidos através de RTO a 600°C por 5 s seguidos de RTN a 600°C por 120 s. Adaptado de [47].

3. Materiais e Métodos Experimentais

3.1. Preparação das Amostras

Durante todo estudo, utilizamos lâminas de duas polegadas de Germânio monocristalino tipo n com alto grau de pureza, adquiridas comercialmente da empresa Umicore. A orientação cristalográfica do substrato é (100) e sua resistividade é $0,375 \, \Omega \, \text{cm}$ (dopante: antimônio, Sb).

Para os estudos de limpeza química da superfície, foram utilizados os hidrácidos fluorídrico (solução aquosa concentrada com 40% em massa de HF), clorídrico (HCl, 38%) e bromídrico (HBr, 48%). Esses ácidos foram associados a peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) e diluídos com água deionizada. Os ácidos e o peróxido foram adquiridos da empresa MERCK e a água deionizada foi fornecida pelo Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. Conforme Seção 2.1, hidrácidos e água deionizada atuam como removedores do óxido nativo (i.e. formado por exposição prolongada do substrato a agentes oxidantes no ambiente, principalmente O_2 e H_2O); H_2O_2 atua como um agente oxidante. Lâminas do substrato foram separadas em pedaços de 10 mm x 10 mm no cortador (*dicing saw*) do Laboratório de Microeletrônica e as amostras foram preparadas tratando esses pedaços com as soluções descritas acima, conforme detalhado no Capítulo 4.

Imediatamente após o tratamento químico, as amostras foram secas em fluxo de nitrogênio e colocadas na pré-câmara do sistema de caracterização por espectroscopia de fotoelétrons (Seção 3.2.1). Aciona-se a bomba primária responsável pelo pré-vácuo na câmara e, após a pressão atingir cerca de 1 mbar, é acionada a bomba turbomolecular responsável por diminuir ainda mais a pressão. Quando a pressão atinge cerca de 3×10^{-5} mbar, as amostras podem ser transferidas para a câmara de ultra alto vácuo (UHV), utilizando movimentadores com acionamento magnético, a fim de proceder à caracterização.

Nesse trabalho, substratos de Ge foram submetidos a oxidação ou nitretação térmica no forno disponível no Laboratório de Traçagem Isotópica da UFRGS (LTI), ilustrado na Figura 3.1. Após passar pelo processo de limpeza, o substrato é colocado no porta-amostra de quartzo e então posicionado em uma das extremidades do tubo constituinte do forno, também de quartzo. Na outra extremidade, uma flange fecha o tubo isolando-o da atmosfera juntamente com a amostra e o porta-amostra. Com o tubo isolado, inicia-se o processo de bombeamento do gás no interior do tubo. Uma bomba mecânica é acionada até atingir-se 1 mbar de pressão, quando se pode acionar a bomba turbomolecular levando a pressão no interior do tubo a cerca de 1×10^{-6} mbar.

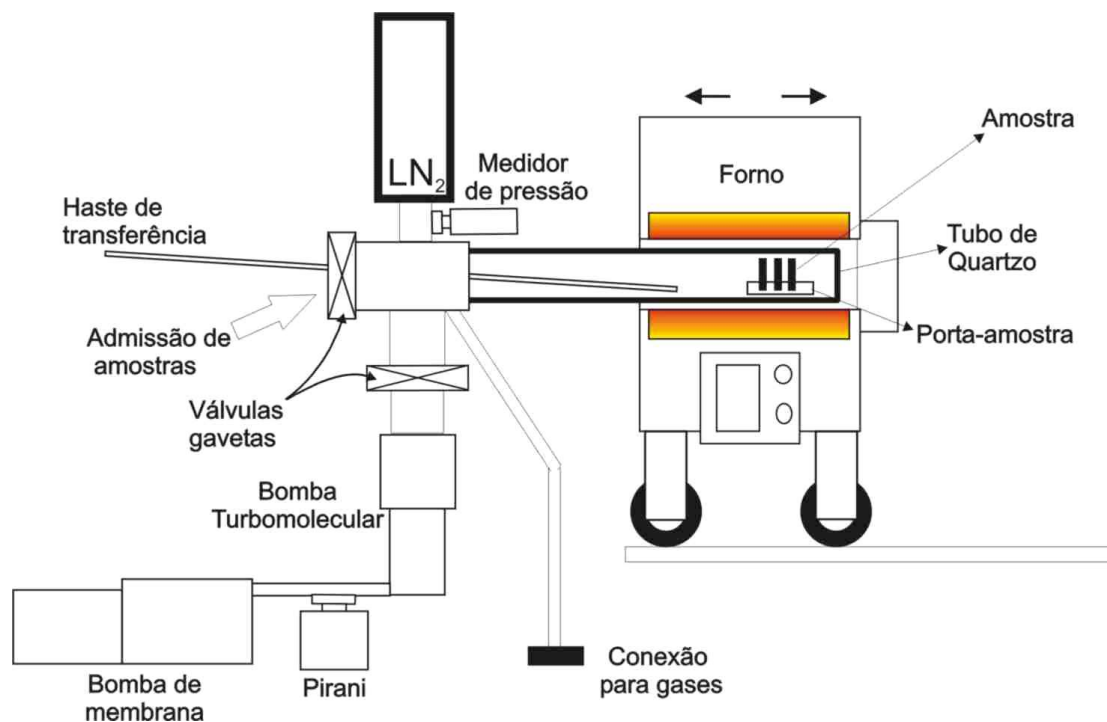


Figura 3.1. Esquema ilustrando o forno de atmosfera estática e os principais componentes do sistema de bombeamento [49].

Após atingido esse valor de pressão, pode-se adicionar nitrogênio líquido a uma armadilha criogênica para diminuir ainda mais a pressão parcial dos gases residuais após o bombeamento, chegando a uma pressão de cerca de 8×10^{-7} mbar (regime de alto vácuo). Nesse valor de pressão de base do sistema, fecha-se uma válvula que isola o tubo das bombas de vácuo, mantendo a pressão em cerca de 10^{-6} mbar para posterior

abertura da válvula de introdução do gás de tratamento ($^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$ ou $^{15}\text{NH}_3$ – vide descrição a seguir). Introduce-se o gás no tubo até que a pressão desejada seja atingida e então fecha-se essa válvula. Seleciona-se a temperatura de tratamento no controlador do forno e, após aquecimento do mesmo, desloca-se o forno para uma posição pré-determinada na direção do tubo com a finalidade de iniciar o tratamento. Transcorrido o tempo de tratamento desejado, desliga-se o forno e desloca-se ele para a posição original, aguardando então que o sistema esfrie. Uma vez que o tubo atinge a temperatura ambiente, pode-se dar início à recuperação do gás utilizado no tratamento.

Parte da garrafa em que o gás é acondicionado contém peneira molecular (*molecular sieve*) — um aluminossilicato de estrutura aberta capaz de adsorver gases. Essa parte da garrafa é imersa em nitrogênio líquido (-196°C) para que haja condensação do gás nos poros da peneira resfriada. Dessa forma, o gás no interior do tubo difunde para a garrafa de acondicionamento, onde fica retido. Espera-se até que a maior parte do gás presente no tubo condense na garrafa e fecha-se a válvula que conecta a garrafa ao forno. Pressuriza-se o forno com N_2 e, através da flange na extremidade do tubo, retira-se a amostra tratada.

Em várias de nossas amostras, o gás escolhido para oxidação foi $^{18}\text{O}_2$, oxigênio molecular seco (teor de H_2O inferior a 1 ppm) marcado com o isótopo estável de massa 18, cuja abundância na natureza é de apenas 0,2%. Assim é possível diferenciar, através de técnicas de análise por reação nuclear (Seção 3.2.2), o óxido formado por exposição à atmosfera (rica em $^{16}\text{O}_2$) do óxido crescido intencionalmente no forno. A pressão de trabalho foi fixada em 100 mbar devido à disponibilidade de $^{18}\text{O}_2$, que por ser raro e de difícil obtenção, é relativamente caro. Já o gás escolhido para nitretação do óxido foi a amônia marcada com o isótopo estável ^{15}N ($^{15}\text{NH}_3$), mais uma vez para possibilitar o uso de técnicas de análise por reação nuclear.

3.2. Técnicas de caracterização

O material a seguir tem o propósito de fornecer a mínima descrição necessária para compreensão do funcionamento das técnicas e sua utilização no estudo realizado. Detalhamento adicional pode ser obtido junto às referências indicadas no texto.

3.2.1. Espectroscopia de fotoelétrons produzidos com raios X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons produzidos com raios X (XPS) ou espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) é uma técnica utilizada para identificar os elementos presentes na amostra e seus respectivos estados químicos, i.e., a que outro(s) elemento(s) está(ão) ligado(s). No equipamento de XPS do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS (LASIS), retratado na Figura 3.2, a amostra é inserida em uma câmara de UHV ($\sim 10^{-10}$ mbar) onde há uma fonte de raios X com ânodos de Al e Mg. A incidência de radiação $K\alpha$ com energia da ordem de 1 keV provoca a emissão de elétrons a partir de níveis eletrônicos profundos dos átomos na amostra (efeito fotoelétrico). Os elétrons emitidos por ação dos raios X, chamados de fotoelétrons, passam por uma série de lentes eletrostáticas com o objetivo de focalizá-los e alterar sua energia cinética. Os fotoelétrons seguem para um analisador hemisférico concêntrico que procede a separação em energia. Os elétrons com energia cinética que satisfaça a condição de operação do analisador atingem um detector/multiplicador do tipo *Channeltron*. A intensidade do sinal coletado está relacionada à concentração do átomo emissor na amostra. A técnica limita-se a concentrações atômicas iguais ou superiores a 1%, com exceção de H e He, que são indetectáveis porque a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena.

A emissão de fotoelétrons ocorre somente quando a radiação incidente tem energia igual ou superior a um valor característico correspondente à energia de ligação do elétron ao átomo². Portanto, se a energia do fóton incidente estiver abaixo desse, não ocorre fotoemissão; se a energia for maior, o excedente é transmitido para os elétrons na forma de energia cinética. Podemos modelar a detecção de um fotoelétron através da seguinte equação de conservação de energia [50]:

$$h\nu = BE + KE + \phi_{\text{spec}}, \quad (1)$$

em que $h\nu$ é a energia do raio X incidente (1253,6 eV para Mg $K\alpha$ e 1486,6 eV para Al $K\alpha$), BE é a energia de ligação do elétron num átomo metálico em relação ao nível de

² Em se tratando de fotoemissão a partir de níveis profundos, como em XPS, é correto considerar o elétron como ligado a *um átomo*. Na fotoemissão a partir da banda de valência (caso usual na discussão do efeito fotoelétrico), fala-se da energia de ligação *ao material*.

Fermi, KE é a energia cinética dos fotoelétrons detectados e ϕ_{spec} é a função trabalho do espectrômetro.

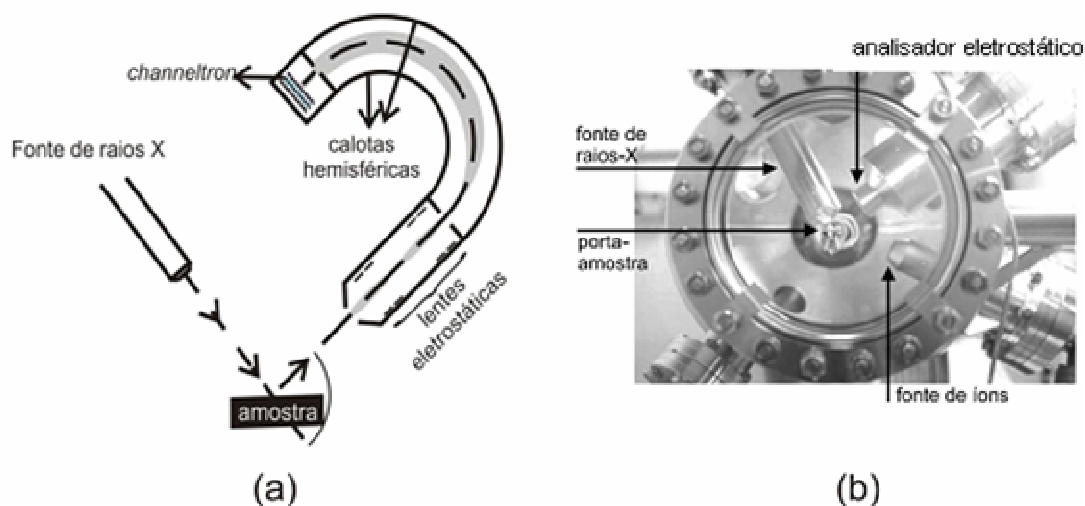


Figura 3.2. (a) Esquema do instrumento de XPS. (b) Imagem da câmara de análise de superfícies do LASIS mostrando seus principais componentes [49].

Como os valores de $h\nu$ e ϕ_{spec} são conhecidos e KE é determinado através do experimento, podemos determinar a energia de ligação BE . A partir de dados de BE obtidos na literatura, podemos identificar quais elementos estão presentes na amostra e em que estado químico. A Figura 3.3 mostra um exemplo de espectro XPS, com a identificação dos elementos de interesse.

Para análise dos espectros, concentramo-nos nas regiões referentes aos fotoelétrons emitidos a partir dos níveis 1s do C (284 eV [51]), 1s do O (531 eV [51]), 3d e 2p_{3/2} do Ge (29 e 1217 eV, respectivamente [51]) e eventualmente em outros elementos. Esses picos correspondem a fotoelétrons que não sofreram perda de energia por espalhamento inelástico no percurso do átomo emissor ao detector. Os fotoelétrons que sofrem perda de energia contribuem para as contagens de fundo do espectro, conforme a Figura 3.4.

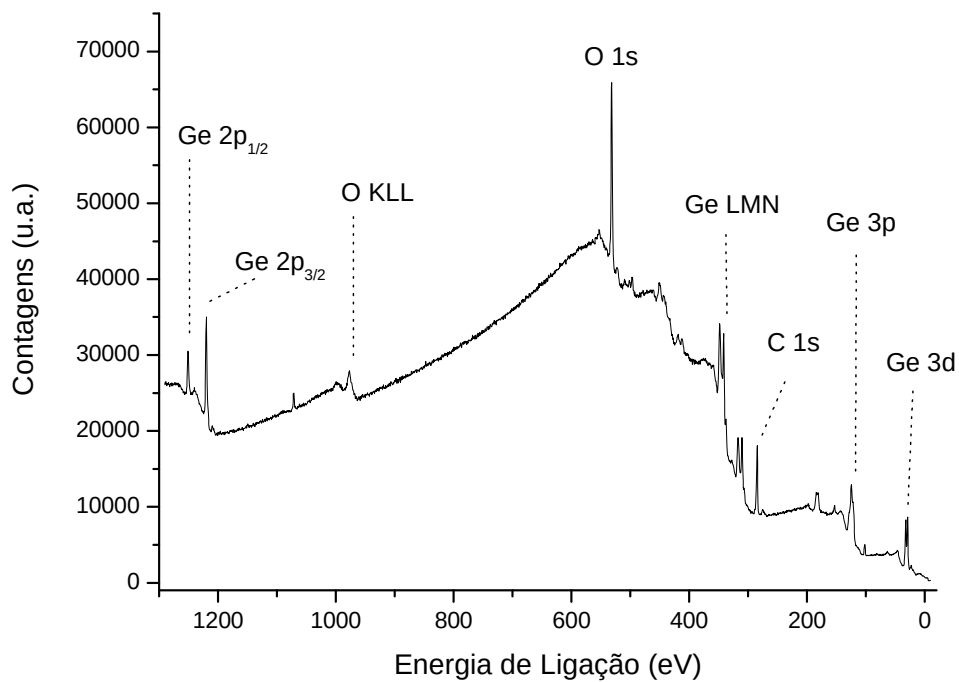


Figura 3.3. Espectro XPS obtido a partir de uma amostra de Ge coberta com óxido nativo. Identificaram-se os elementos de interesse através da energia de ligação dos fotoelétrons [51]. As designações “KLL” e “LMN” referem-se a elétrons Auger, detectados juntamente com fotoelétrons.

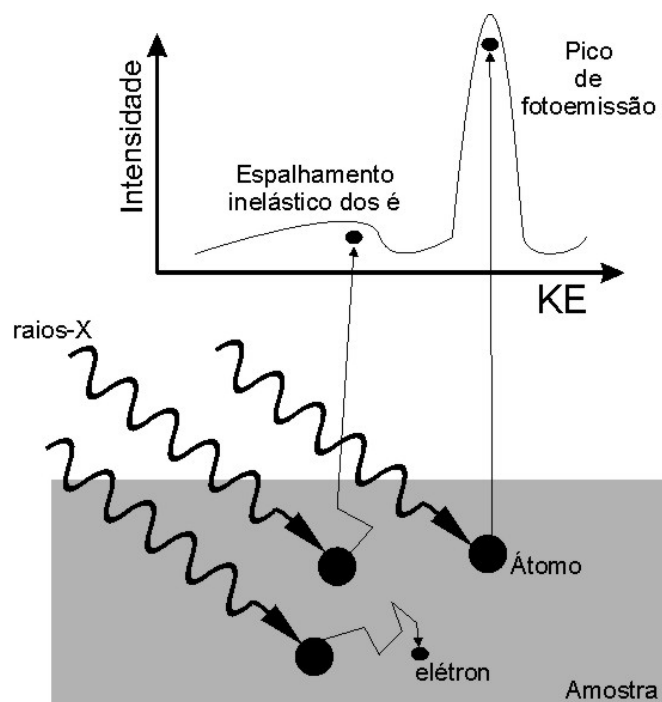


Figura 3.4. Ilustração da contribuição de fotoelétrons para a intensidade do sinal em XPS em razão da ocorrência ou não de espalhamento inelástico [52].

A probabilidade de o fotoelétron escapar sem perder energia decai exponencialmente com a profundidade da fotoemissão, conforme a seguinte equação:

$$P(x) = e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z)}\right)}, \quad (2)$$

em que $P(x)$ é a probabilidade de escape elástico de fotoelétrons emitidos a uma profundidade x e $\lambda(KE, Z)$ é o caminho livre médio inelástico (IMFP), que depende do número atômico do elemento analisado (Z) e da energia cinética do fotoelétron (KE). Como resultado, XPS é sensível apenas à região mais superficial da amostra (cerca de 10 nm em profundidade). Integrando a probabilidade de escape elástico, obtemos a quantidade de fotoelétrons emitidos de uma profundidade x :

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z) \cdot \cos \theta}\right)}, \quad (3)$$

em que $I(x)$ é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia provenientes de uma profundidade x , I_0 é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra, $\lambda(KE, Z)$ é o IMFP e θ é o ângulo entre a direção de detecção dos fotoelétrons e a normal à superfície da amostra.

A partir da Equação 3, é possível determinar que 95% dos fotoelétrons que contribuem para o espectro de XPS são provenientes de uma profundidade na amostra de até $3\lambda \cos(\theta)$, considerado o limite em profundidade da técnica, conforme Figura 3.5. O valor de λ pode ser obtido da literatura ou calculado com variável grau de exatidão [53, 54]. A Figura 3.6 ilustra o IMFP verificado em diferentes materiais elementares. Na região correspondente a Ge 2p_{3/2} excitado por Al K α , 95% dos fotoelétrons que chegam ao detector são provenientes de átomos de Ge localizados em uma profundidade de até $3\cos(\theta)$ nm da amostra; na região correspondente a Ge 3d, são fotoelétrons provenientes de até $6\cos(\theta)$ nm.

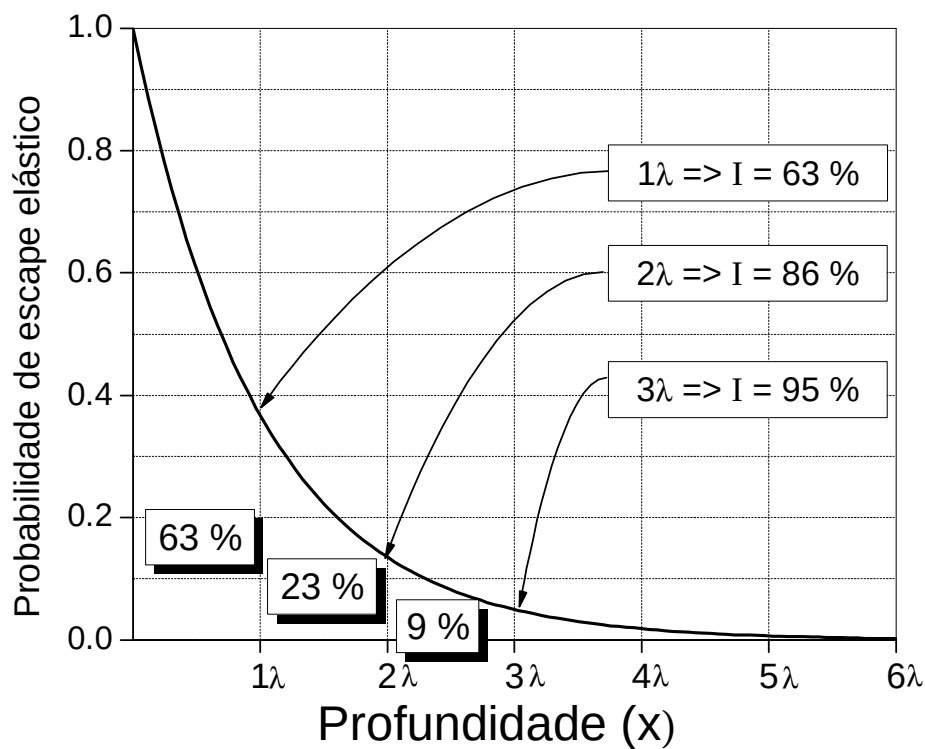


Figura 3.5. Probabilidade de escape elástico dos fotoelétrons em função da profundidade de análise para $\theta = 0^\circ$. Os valores abaixo da curva referem-se à probabilidade de escape integrada no intervalo de uma unidade de λ onde o valor se encontra, enquanto os valores acima indicam a probabilidade de escape integrada na profundidade indicada [49].

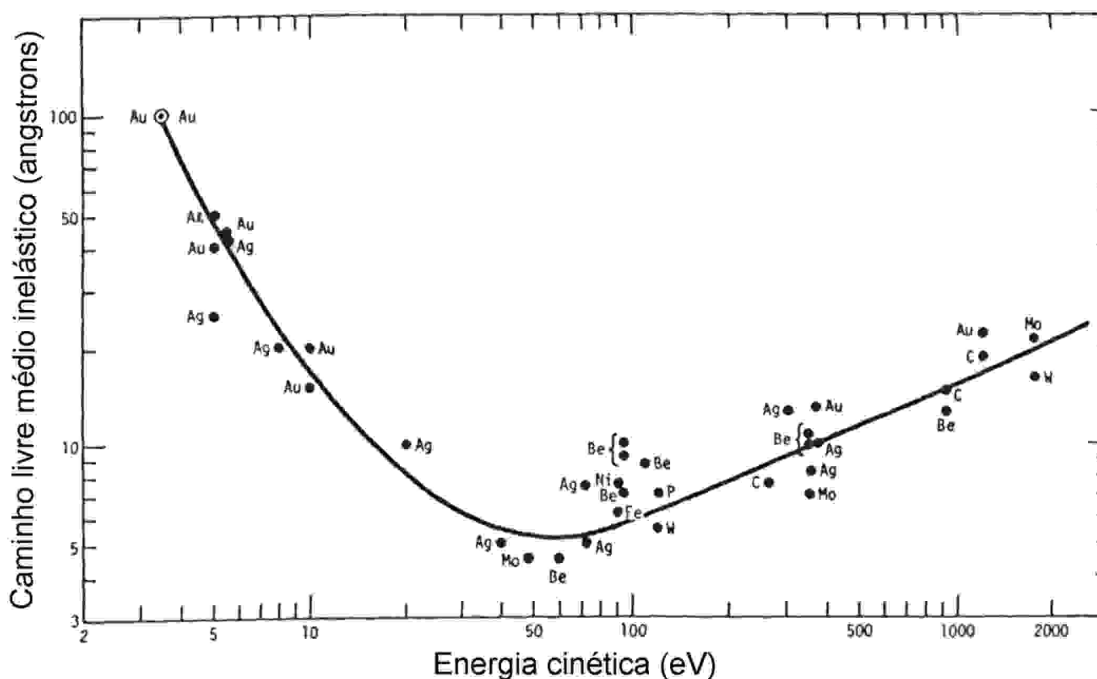


Figura 3.6. Caminho livre médio inelástico (λ) em função da energia cinética dos fotoelétrons correspondentes a diferentes materiais elementares. Adaptado de [55].

Na região 3d do espectro do germânio comercial (Figura 3.7), podemos identificar dois picos bem resolvidos: um centrado em 29,3 eV referente a Ge^0 (ligações Ge-Ge do substrato) e outro centrado em 32,6 eV referente a Ge^{4+} (ligações Ge-O no óxido nativo) [56]. Na região $2p_{3/2}$ (Figura 3.7) também podemos identificar dois picos bem resolvidos: um centrado em 1217 eV referente a ligações Ge-Ge do substrato e outro centrado em 1219,9 eV referente a Ge-O [57]. A observação de dois picos, cujo deslocamento em energia é chamado deslocamento químico, pode ser compreendido a partir da eletronegatividade dos átomos nas ligações químicas envolvidas.

No caso das ligações Ge-O, o oxigênio apresenta maior eletronegatividade que o germânio. Isto se traduz em um deslocamento na direção do oxigênio da densidade eletrônica (polarização) correspondente à ligação química. Em consequência, aumenta a energia de ligação *BE* para os elétrons do Ge em comparação com elétrons provenientes de Ge envolvido apenas em ligações Ge-Ge. O deslocamento químico, como se vê na Figura 3.7, é da ordem de poucos elétron-volts.

Além da composição da amostra, é possível também inferir a espessura de um óxido superficial através da técnica de XPS. Na Figura 3.7, é possível observar o pico referente a ligações Ge-Ge. Se supusermos que esses fotoelétrons são provenientes do substrato de Ge, os fotoelétrons referentes a óxido de Ge são necessariamente provenientes de uma espessura inferior à profundidade máxima de análise ($3\lambda\cos(\theta)$). A região 3d do espectro do Ge é a região acessível experimentalmente onde é possível obter fotoelétrons mais profundos da amostra.

Os espectros constantes nesse estudo foram obtidos utilizando-se um sistema Omicron de análise de superfícies. A fonte de raios X utilizada correspondeu a ânodo de Al, sem monocromador, que fornece primariamente fótons de energia 1486,6 eV com largura de linha de 1 eV [50] (transição $K\alpha_{1,2}$ do Al). O equipamento foi ajustado para que a energia de ligação fosse amostrada a cada 0,05 eV para os espectros de alta resolução e 0,5 eV para os espectros largos. O ângulo entre a normal à amostra e o eixo do analisador (ângulo de emissão θ) foi fixado em 53°. Os espectros foram simulados usando o programa CasaXPS com fundo do tipo Shirley e uma convolução da curva Gaussiana/Lorentziana na proporção 9:1.

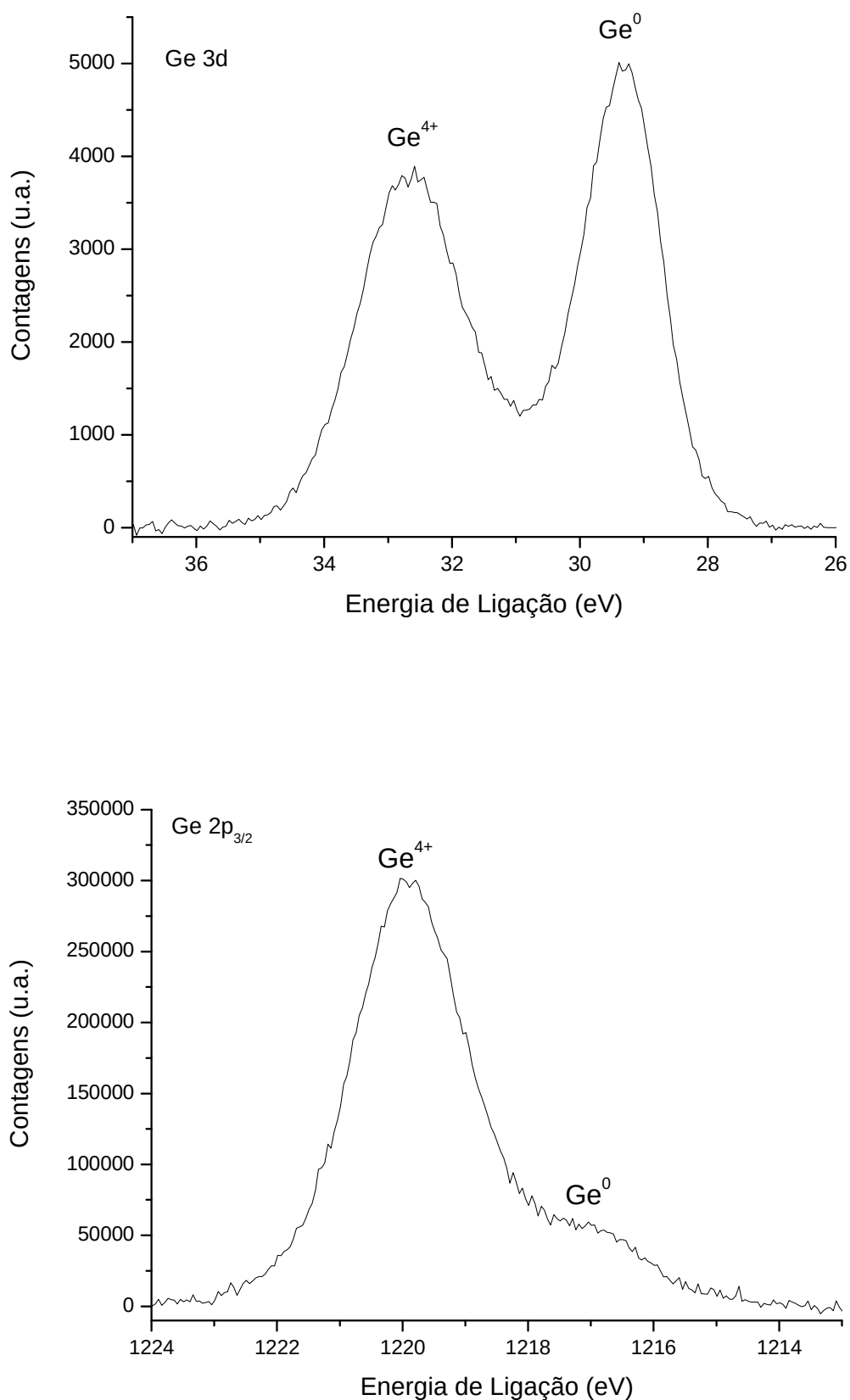


Figura 3.7. Espectros XPS das regiões 3d (acima) e $2p_{3/2}$ (abaixo) do Ge comercial indicando a presença de 2 picos: um referente ao sinal do substrato (Ge^0) e outro referente a GeO_2 (Ge^{4+}).

3.2.2. Técnicas utilizando Feixe de Íons

Nos estudos de passivação do Ge, utilizamos as técnicas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e análise por reação nuclear não-ressonante (NRA) e ressonante (NRP) com a finalidade de identificar e quantificar os elementos químicos presentes nas amostras, além de determinar sua distribuição em profundidade. As análises foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS usando os aceleradores *Single-ended* de 500 kV e Tandem de 3 MV, ambos da *High Voltage Enginneering Europa*. A montagem dos experimentos está representada na Figura 3.8.

Uma análise com feixe de íons consiste basicamente em incidir na amostra um feixe de íons, que devido a sua pequena dispersão em energia pode ser considerado monoenergético, e detectar os íons espalhados ou os produtos de reações nucleares gerados pela interação dos íons com os átomos da amostra. Esses, quando colidem com o detector, são contados gerando um sinal para ser processado pela eletrônica do sistema de modo que é possível determinar a energia e gerar um gráfico de contagens em função da energia (espectro).

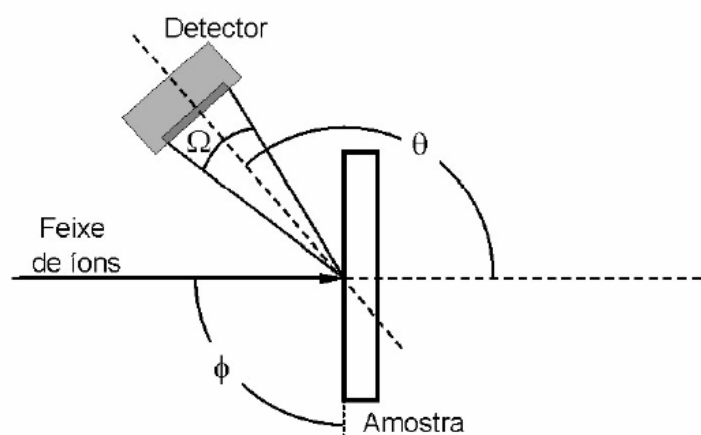


Figura 3.8. Esquema da geometria utilizada nas análises com feixe de íons. Ω representa o ângulo sólido de detecção, Φ o ângulo de incidência do feixe em relação à superfície da amostra e θ o ângulo de detecção com relação à incidência do feixe.

Ao penetrar na amostra, o feixe de íons interage com os átomos do material de diversas formas, porém dois processos são fundamentais: a perda de energia dos íons, caracterizada pelo poder de freamento, e o alargamento na distribuição de energia do feixe, conhecido como *energy straggling*.

O poder de freamento é definido como a perda de energia ΔE que os íons sofrem ao atravessar uma camada de espessura Δx no limite em que $\Delta x \rightarrow 0$:

$$\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} . \quad (4)$$

Esta quantidade é função da energia e da massa do íon, e da massa dos átomos presentes no meio juntamente com sua distribuição espacial. No regime de energias utilizadas nas nossas análises, é mais provável ocorrer perda de energia devido à interação dos íons com os elétrons do material, caracterizada pelo poder de freamento eletrônico $(dE/dx)_e$, podendo-se desprezar a perda de energia dos íons devido à interação com os núcleos no alvo.

Os íons incidentes possuem massa muito maior quando comparados com a massa dos elétrons, logo, a energia que o íon perde em cada colisão e a mudança da trajetória são pequenas e, conseqüentemente, sua fluência (número de íons por unidade de área de seção transversal do feixe) permanece aproximadamente constante ao longo da trajetória. Esse comportamento torna possível relacionar a profundidade que um íon penetra na matéria com a sua energia através do conhecimento do poder de freamento $(dE/dx)_e$. Os valores de dE/dx podem ser obtidos a partir de tabelas ou calculados com o auxílio de programas computacionais.

O *energy straggling* é o alargamento na distribuição de energia do feixe de íons devido às colisões com os elétrons dos átomos no alvo, pois cada colisão remove quantidade pequena, mas diferente de energia dos íons. Esse efeito pode ser modelado pelo parâmetro de dispersão S^2 , relacionado com a variância σ_e^2 da energia dos íons no alvo:

$$S^2 x = \sigma_E^2 \Big|_x = \frac{\sum_{i=1}^N (E_i - \underline{E})^2}{N-1} \Big|_x , \quad (5)$$

onde: x é a profundidade no alvo; E_i é a energia cinética do i -ésimo íon; $\underline{E}$ é a energia cinética média dos íons e N é o número de íons considerados. Com exceção de NRP (Seção 3.2.2.3), utilizamos uma função de distribuição normal ou Gaussiana, amplamente aceita nos regimes de energias utilizados [59].

A importância do *energy straggling* fica evidente quando lembramos que usamos o poder de freamento para determinar a penetração do íon na amostra. Dado o efeito de *energy straggling*, quanto mais profundamente o feixe de íons penetra, mais larga é a distribuição em energia. Como o poder de freamento é função da energia, maior é a incerteza na determinação da profundidade.

3.2.2.1. *Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)*

Neste trabalho, usamos RBS para identificar Ge numa amostra de Si, no Capítulo 5, e para determinar quantidades de ^{16}O nas amostras do Capítulo 6. Para isso, utilizamos o acelerador Tandem com um feixe de He^+ e energia de 2 MeV.

Em RBS, um feixe de íons incide na amostra onde os íons colidem elasticamente no campo nuclear dos átomos do material e são espalhados de modo que possam ser contados e sua energia determinada a partir de um detector. Quando a energia dos íons incidentes é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo, mas não é suficiente para gerar reações nucleares, a interação Coulombiana entre os íons e o alvo pode ser tratada classicamente como uma colisão elástica. Definindo o fator cinemático (K) como a razão entre a energia do íon detectado (E_f) e a energia do íon incidente (E_o), podemos obter a seguinte expressão a partir das leis de conservação de energia e momentum numa colisão elástica:

$$K = \frac{E_f}{E_o} = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2(\theta)} + m_1 \cdot \cos(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (6)$$

válida para $m_2 > m_1$, onde: m_1 é a massa do íon incidente; m_2 é a massa do elemento-alvo; θ é o ângulo de espalhamento (Figuras 3.8 e 3.9). Visto que conhecemos o ângulo θ , a massa m_1 , a energia E_o e E_f é obtido experimentalmente, podemos determinar a massa m_2 e, conseqüentemente, a identidade do elemento-alvo.

Na condição de $\theta=180^\circ$ (condição de retroespalhamento), temos a resolução máxima em massa. Porém, no caso dos nossos filmes cuja espessura é da ordem de poucos nanômetros, precisamos de maior resolução em profundidade. Para isso, o ângulo θ deve ser tão rasante à superfície da amostra quanto possível, pois íons

espalhados nessa condição percorrem um caminho maior na amostra, perdendo mais energia, conforme a Figura 3.9. Nos nossos experimentos, escolhemos $\varphi = 0^\circ$ e $\theta = 110^\circ$.

3.2.2.2. Reações Nucleares Não-Ressonantes (NRA)

Análise por reações nucleares não-ressonantes (NRA) foi utilizada nos Capítulos 5 e 6 para quantificação de ^{18}O através da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e de ^{15}N através da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, ambas realizadas no acelerador Tandem do IF-UFRGS. NRA é a técnica apropriada para essa análise devido à seletividade isotópica a um nuclídeo de interesse. Por exemplo, os prótons de 730 keV utilizados na reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ não induzem reações nucleares com os núcleos de ^{16}O , que podem ser constituintes majoritários da amostra.

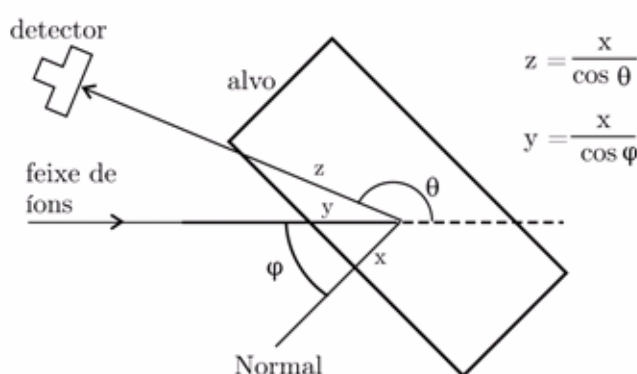


Figura 3.9. Esquema ilustrando o aumento da espessura aparente (z) da amostra utilizando a configuração de ângulo rasante.

NRA consiste basicamente em incidir um feixe de íons numa amostra e provocar reações nucleares sobre nuclídeos estáveis. A reação ocorre somente se o íon projétil for o adequado para a reação de interesse e tiver energia cinética suficiente para penetrar a barreira Coulombiana do núcleo. Os produtos das reações nucleares, geralmente prótons, partículas α , raios γ ou nêutrons, atravessam um filme de Mylar, cuja função é barrar os íons retroespalhados e diminuir as contagens de fundo do espectro, e são contados por um detector de estado sólido (Figura 3.10). O sinal gerado é processado eletronicamente, retornando um espectro de contagens em função da energia das partículas detectadas (Figura 3.11).

A partir do espectro, podemos determinar a quantidade do nuclídeo presente na amostra comparando a área do sinal gerado pelo experimento com a área do sinal gerado pela análise de uma amostra-padrão. Essa comparação só é possível porque temos a mesma probabilidade de reação para todos os átomos de ^{18}O ou ^{15}N da amostra, já que a perda de energia é suficientemente pequena para que a energia do íon permaneça no platô da curva de seção de choque obtida experimentalmente (Figura 3.12), visto que é difícil a determinação teórica. Dessa forma, todo nuclídeo presente na amostra tem igual probabilidade de reação e o número de produtos detectados é proporcional à quantidade total de ^{18}O ou ^{15}N no filme analisado.

Utilizando a técnica NRA, calculamos a quantidade total de ^{18}O , que é proporcional à espessura da amostra, supondo que a camada é plana e uniforme. No caso de filmes de GeO_2 crescidos termicamente sobre Ge, cuja densidade é de $4,25 \text{ g/cm}^3$ [58], utilizamos a relação:

$$10^{15} \text{ átomos de } ^{18}\text{O cm}^{-2} = 0,204 \text{ nm de GeO}_2. \quad (7)$$

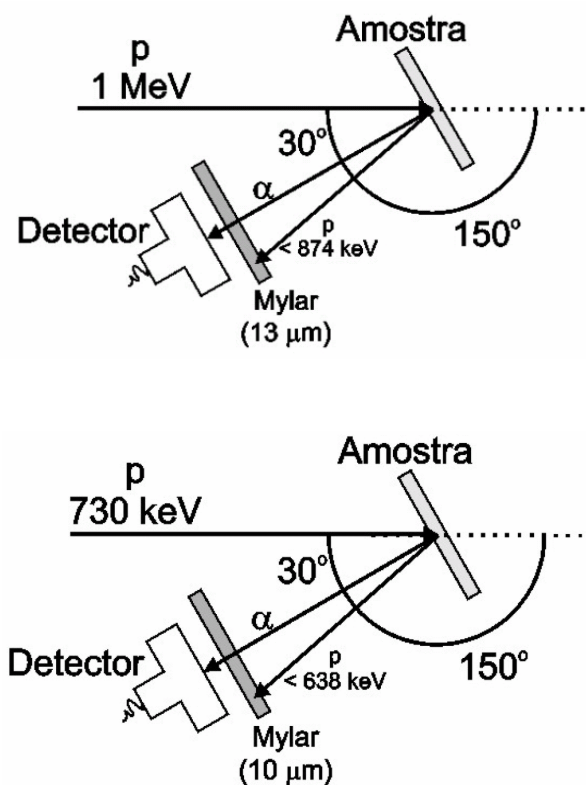


Figura 3.10. Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (acima) e $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ (abaixo). Nessas condições experimentais, o limite inferior de detecção é de 10^{13} átomos de $^{18}\text{O/cm}^2$.

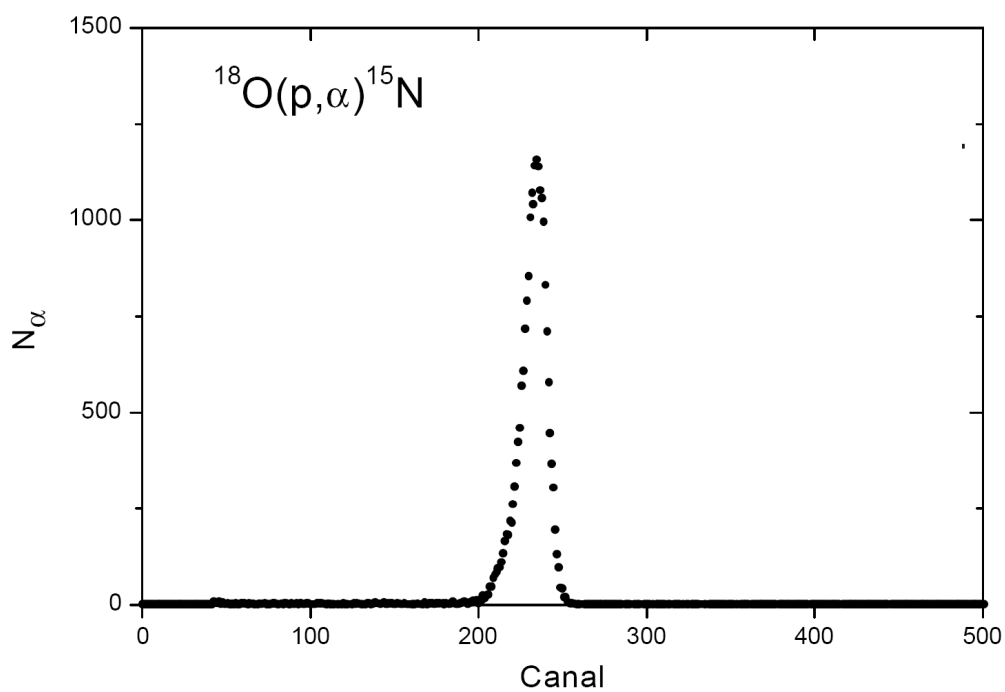


Figura 3.11. Exemplo de espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. O número do canal tem uma relação linear com a energia das partículas detectadas.

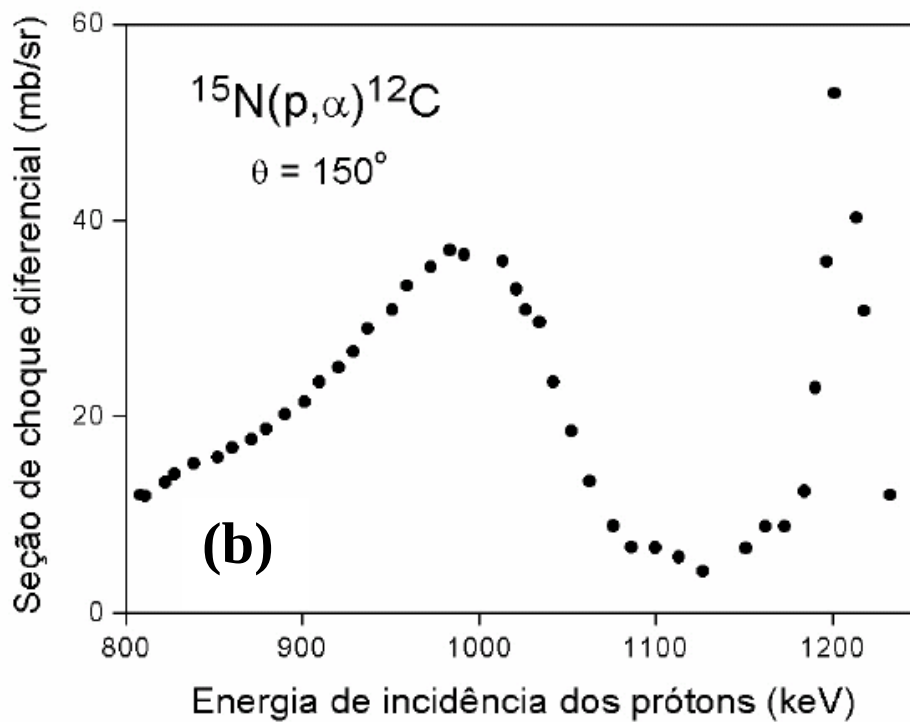
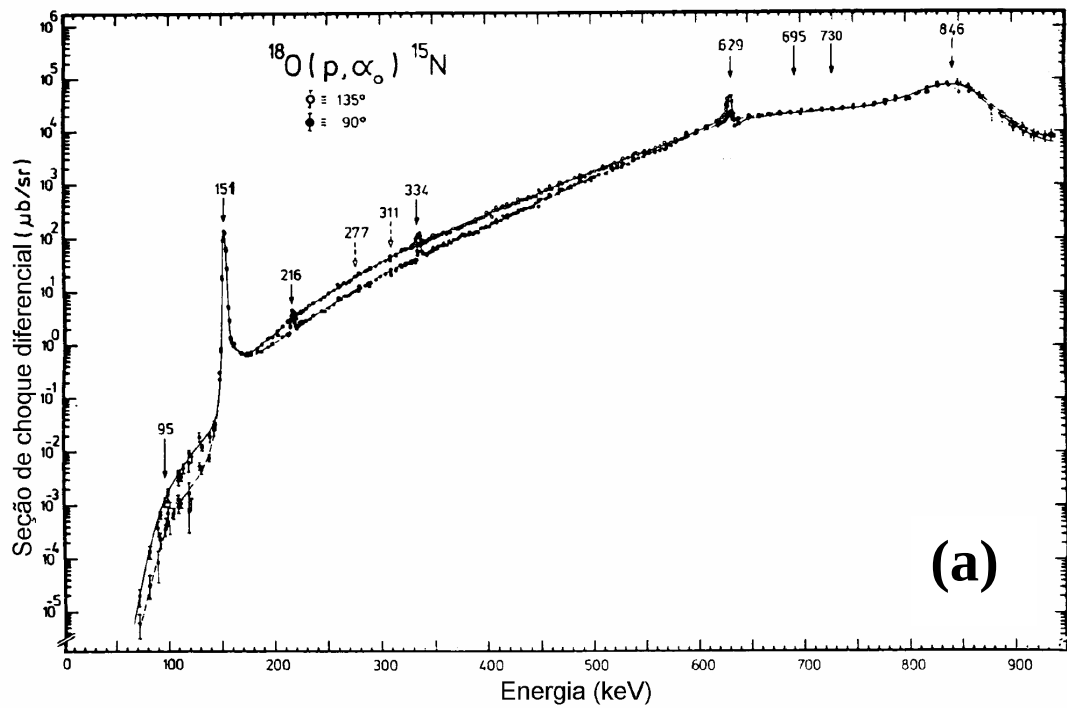


Figura 3.12. Curvas de seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ (a) e $^{15}\text{N}(p, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$ (b). Em 730 keV (a) e 1000 keV (b), temos um platô onde a seção de choque diferencial não sofre mudança significativa para valores de energia no entorno, sendo praticamente constante. Podemos observar que em (a), as duas curvas ($\theta = 135^\circ$ e $\theta = 90^\circ$) não diferem, revelando o caráter isotrópico da reação [52].

3.2.2.3. Reação Nuclear Ressonante (NRP)

Análise por reação nuclear ressonante (NRP) foi utilizada neste trabalho para investigar o transporte atômico de ^{18}O e ^{15}N em filmes de GeO_xN_y a partir da determinação de perfis de concentração. Utilizamos as reações $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ com prótons de 151 keV e $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a 429 keV, ambas realizadas no acelerador *Single-ended* de 500 kV. Como em NRA, NRP é uma técnica apropriada para essa análise devido à seletividade isotópica. Tal seletividade permite a realização de traçagem isotópica, bem como a análise de elementos leves sobre um substrato de elementos pesados, uma das maiores limitações dos métodos de espalhamento devido às contribuições do sinal do substrato.

Para explicar como NRP funciona, tomemos como exemplo a reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$, cuja curva de seção de choque apresenta uma ressonância isolada em 151 keV, conforme a Figura 3.12(a) (para outras reações, o procedimento é análogo, apenas mudam-se os parâmetros), e um filme fino contendo ^{18}O cuja distribuição ao longo da amostra é uma função da profundidade. Quando o feixe de prótons com energia de 151 keV atinge a superfície do filme, esse ocasiona reações nucleares nos átomos de ^{18}O presentes em uma camada muito fina da superfície, e o número de partículas α geradas é proporcional à concentração de ^{18}O nessa camada. Quanto maior a penetração do feixe na amostra, maior é a perda de energia ligada ao poder de freamento eletrônico. Em energias abaixo da energia da ressonância, a seção de choque é desprezível quando comparada com o valor na ressonância ($\sim 10^4$ vezes maior que os valores no entorno). Assim, a produção de partículas α em camadas mais profundas da amostra é desprezível, situação ilustrada na Figura 3.13.

Se aumentarmos a energia do feixe para valores acima da energia de ressonância, não induziremos reações nucleares na superfície, visto que a seção de choque acima da ressonância também é desprezível; entretanto, o feixe perderá energia ao penetrar na amostra e sua distribuição será alargada pelo efeito de *straggling*, atingindo 151 keV em uma camada mais profunda do filme. É nessa camada específica que agora ocorrerá a reação nuclear. Esse processo de aumentar a energia do feixe e contar as partículas α da reação em camadas mais internas continua até que as contagens na camada tendam a zero. Com os valores armazenados, podemos fazer um gráfico do número de partículas detectadas em função da energia dos íons incidentes,

chamado de curva de excitação, que contém informação sobre o perfil de concentração de ^{18}O .

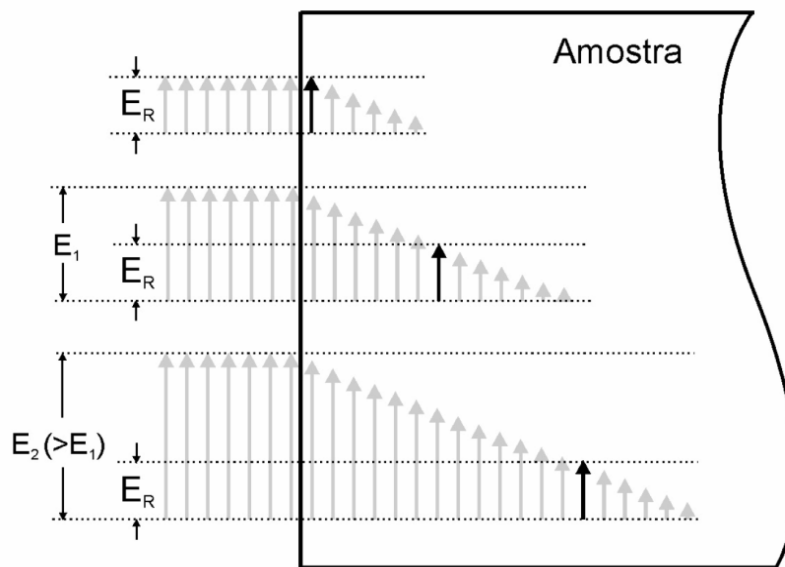


Figura 3.13. Esquema exemplificando a técnica de NRP. A altura das setas indica a energia do feixe de íons antes e após penetrar na amostra. São representados três diferentes energias para o feixe incidente: E_R (energia da ressonância), $E_1 > E_R$ e $E_2 > E_1$. Ao penetrar na amostra, os íons perdem energia atingindo a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito).

A partir da curva de excitação obtida experimentalmente, pode-se extrair o perfil de concentração de ^{18}O simulando a curva de excitação a partir de um perfil tentativo, arbitrado pelo analista. Esse é um processo iterativo e termina quando o perfil de concentração escolhido gera uma curva de excitação que concorda com a curva de excitação obtida experimentalmente. Para as simulações, foi utilizado um programa desenvolvido no grupo de pesquisa [59, 60]. Esse programa gera uma curva de excitação pela convolução do perfil de concentração tentativo com a largura da ressonância na curva de seção de choque, a distribuição em energia do feixe incidente, o alargamento correspondente a *straggling* no interior do alvo e o efeito Doppler devido à agitação térmica dos átomos no alvo. O perfil é obtido em unidades de concentração (átomos/ cm^3) versus massa por unidade de área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). A escala de massa por unidade de área pode ser convertida em espessura conhecendo-se (ou estimando-se) a densidade do material analisado.

A Figura 3.14 mostra o esquema experimental utilizado para obter as curvas de excitação. Como estamos tratando de filmes de espessura nanométrica, inclinamos a amostra em 60° para aumentar a espessura aparente (Figura 3.9). A ressonância estreita (largura à meia altura próxima de 100 eV) permite resolução em profundidade da ordem de 1 nm na região próxima à superfície do alvo. Nessa configuração, o limite de detecção é cerca de 10^{13} átomos de ^{18}O por cm^2 .

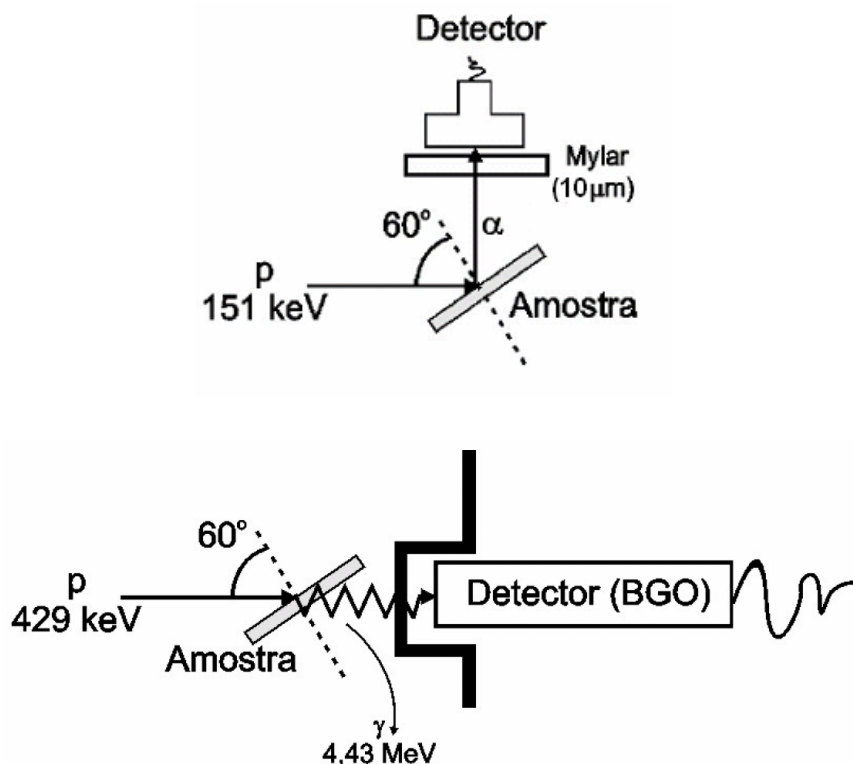


Figura 3.14. Esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (acima) e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ (abaixo). É importante observar que na reação do ^{18}O as partículas α são detectadas através de um detector de estado sólido coberto com Mylar. Já na reação envolvendo ^{15}N , são detectados os raios γ da reação através de um cintilador do tipo BGO.

3.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Usamos AFM no modo contato para revelar a topografia da superfície do Ge após processo de limpeza química descrito no Capítulo 4 e dos filmes de óxido discutidos no Capítulo 5. Para isso, utilizamos o sistema SPM Nanoscope IIIa pertencente ao Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS.

Um sistema de AFM é constituído basicamente por um conjunto de cantilever e ponta chamado sonda que fica em contato com a amostra; um sistema piezoelétrico, responsável por mover a amostra nos eixos x , y e z ; um sistema de laser e detector (fotodiodos) que registra variações na posição da sonda; e um computador com programa específico, para controlar todo o sistema, conforme Figura 3.15. Com AFM, é possível resolver estruturas da ordem de Ångstrom, de modo que sua resolução é aproximadamente 10^6 vezes superior àquela dos melhores microscópios ópticos.

As medidas de AFM podem ser feitas em três modos: contato, intermitente e não-contato. No modo contato, a imagem é gerada através da medida da força de repulsão entre a sonda e a amostra, através da deflexão da cantilever acoplada. A distância entre a amostra e a ponta é da ordem de 1 nm. Nesse regime, a força entre a ponta da sonda e os átomos da superfície da amostra pode ser modelada pela Força de van der Waals de longo alcance [50], representada na Figura 3.16.

Num procedimento de medida, o computador aproxima a sonda da amostra até que a ponta atinja uma posição pré-definida. Após, o computador envia um sinal para o sistema piezoelétrico e este começa a varrer a superfície da amostra com precisão de décimo de Ångstrom. Quando a ponta encontra uma elevação ou uma depressão na superfície da amostra, a cantilever é flexionada e o sistema piezoelétrico, controlado pelo computador, automaticamente movimenta a amostra no eixo z de modo a permitir que a cantilever retorne a sua posição original. Esses valores de subida e descida são armazenados pelo sistema de aquisição de dados, que os relaciona com a posição (x , y) e gera uma imagem 3D reconstruindo a superfície analisada. A deflexão da cantilever é medida por um sistema de fotodiodos através da reflexão de um laser incidente na parte superior da haste, opcionalmente recoberta com ouro. Conforme a cantilever é flexionada, a luz do laser é refletida para regiões diferentes do arranjo de fotodiodos, localizados ligeiramente acima da mesma. Medindo a diferença de intensidade do sinal gerado nas diferentes regiões dos fotodiodos, é possível determinar o deslocamento da cantilever para valores tão baixos quanto 0,1 Å. Com a deflexão e a constante elástica da haste, a força de interação fica definida.

A cantilever deve ter baixa constante elástica, para detectar as mínimas variações da ponta, e alta frequência de ressonância, para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas durante a varredura. As hastes mais comuns em AFM modo contato são feitas de Si_3N_4 , com comprimento de até 200 μm , espessura de 1 μm e

constante elástica variando de 0,06 a 0,58 N/m [61]. A Figura 3.17 mostra a imagem de uma cantilever e ponta semelhante à usada para obtenção das imagens nos Capítulos 4 e 5 utilizando o programa WSxM [62].

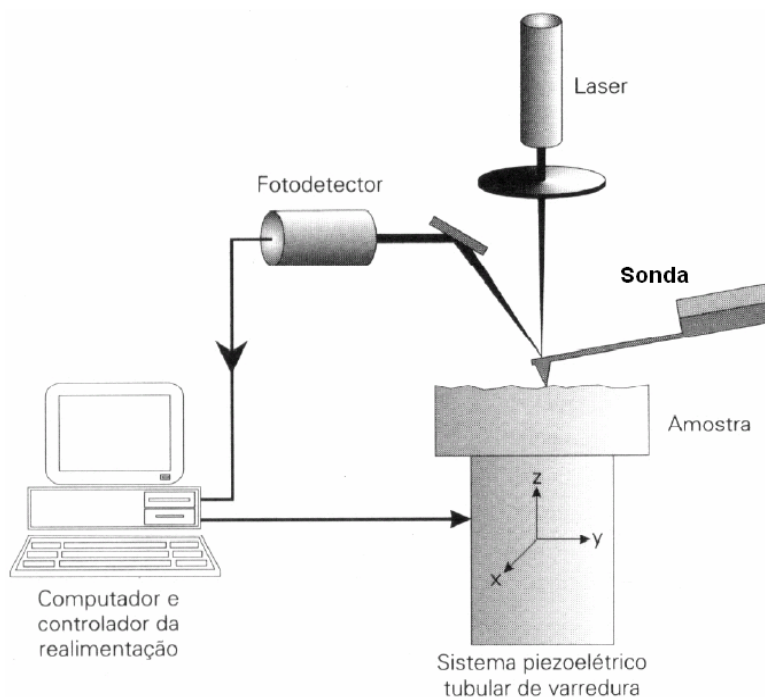


Figura 3.15. Ilustração do aparato experimental básico de um experimento de AFM mostrando os principais componentes do sistema.

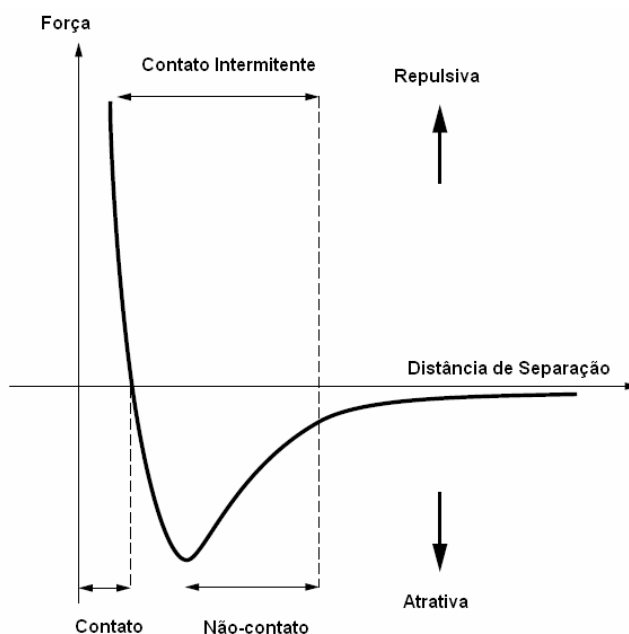


Figura 3.16. Força exercida na ponta da sonda de AFM em função da distância de separação entre a ponta e a superfície da amostra. As setas indicam os modos em que o microscópio é utilizado. Adaptado de [50].

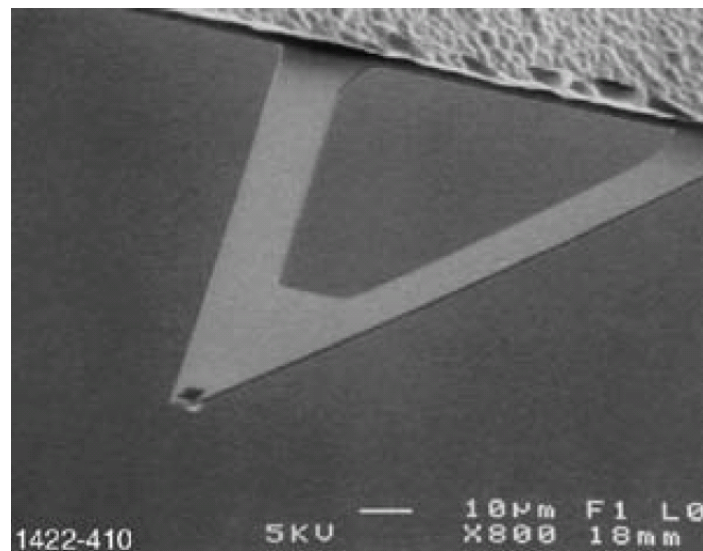


Figura 3.17. Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura de uma ponta e cantilever utilizada em AFM no modo contado.

4. Limpeza Química do Substrato

4.1. Introdução

O substrato de germânio adquirido comercialmente possui uma fina camada de óxido nativo (formada devido à exposição prolongada ao ambiente, conforme Seção 2.1) além de vários compostos adsorvidos na superfície (principalmente hidrocarbonetos e moléculas de água), esses caracterizando as impurezas presentes no substrato, conforme a Figura 4.1. Hidrocarbonetos e vapor de água estão sempre presentes no ar. Ao entrar em contato com a superfície do germânio ou óxido de germânio, estes se aderem à mesma contaminando-a. Limpar o substrato significa eliminar estas impurezas com a finalidade de obter uma superfície de germânio puro com baixa rugosidade.

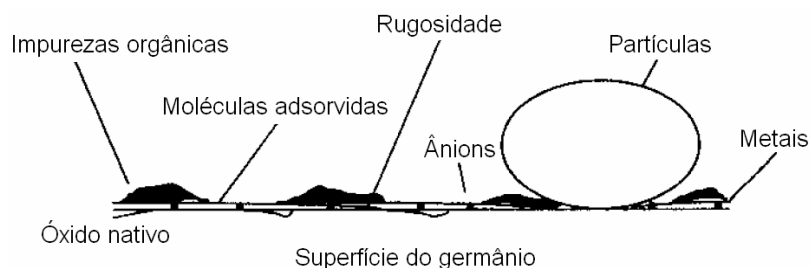


Figura 4.1. Impurezas presentes na superfície do germânio. Adaptado de [14]

Sempre que expomos germânio puro à atmosfera há o crescimento de uma fina camada de óxido, pois o oxigênio e o vapor de água presentes no ar reagem com o germânio formando uma camada de óxido termodinamicamente mais estável que a superfície do substrato e os agentes oxidantes da atmosfera. Esse óxido nativo formado é indesejável para fabricação de dispositivos, pois seu crescimento não é controlado e, em virtude de defeitos estruturais e eletrônicos (presença de subóxidos e ligações químicas distorcidas e pendentes na superfície do substrato), possui características

elétricas que diminuem o desempenho dos dispositivos fabricados podendo até impossibilitar seu funcionamento [63].

Na tentativa de remoção dessas impurezas, vários ácidos do grupo dos hidrácidos halogênicos (ácidos de elementos do grupo 17 que não contém oxigênio) vêm sendo utilizados, eventualmente associados com tratamentos oxidantes. Onsia e colaboradores [14] estudaram através da técnica de XPS a influência desses tratamentos na superfície do germânio. Eles verificaram que GeO_2 é facilmente removido com imersão em água deionizada (DI), porém permanece o sinal referente à presença de subóxidos (GeO_x , $x < 2$). Estes subóxidos, insolúveis em água, foram removidos após imersão em solução oxidante com posterior imersão em HBr concentrado ou HI concentrado seguido de DI. Onsia *et al.* observaram que HF e HCl concentrados removem GeO_2 , porém esses ácidos não se mostraram eficientes na remoção de GeO_x . Com base nesse artigo e em numerosas referências ao uso de hidrácidos diluídos para limpeza de Ge, algumas dessas discutidas no Capítulo 2, optamos por testar diferentes procedimentos de limpeza utilizando hidrácidos halogênicos.

4.2. Resultados e Discussão

As amostras foram preparadas na capela do Laboratório de Análise de Superfícies e Interfaces Sólidas (LASIS) e, imediatamente após, caracterizadas através da técnica de XPS no equipamento disponível no mesmo laboratório, conforme metodologia descrita no Capítulo 3.

Analisando as diferentes regiões dos espectros XPS obtidos, observamos uma diminuição dos picos correspondentes a ligações Ge-O e um aumento dos picos correspondentes a ligações Ge-Ge, tanto na região 3d como na região 2p_{3/2}, conforme a Figura 4.2. Esse comportamento confirma que os tratamentos propostos removem o óxido nativo do substrato. O pico referente aos fotoelétrons da região 1s do C também diminui (ver Figura 4.3), indicando que, além da remoção do óxido nativo, as soluções removem grande parte da contaminação com C. Após a limpeza, a intensidade do sinal de C nos espectros é aproximadamente a mesma, indicando que esta contaminação é proveniente de impurezas presentes na solução e do tempo em que as amostras ficaram expostas à atmosfera entre a retirada da solução e a introdução na câmara UHV do sistema XPS.

É possível observar a presença de GeO_x no óxido nativo através do sinal correspondente a Ge^{2+} nas regiões Ge 2p_{3/2} e Ge 3d. É importante salientar que os subóxidos estão sempre presentes na interface como uma camada de transição entre Ge e GeO_2 (ver Figura 4.4) devido à falta de O para completar as ligações químicas pendentes (*dangling bonds*) que, quando presentes em grande número, prejudicam sensivelmente o desempenho dos dispositivos MOS. Podem também estar presentes na forma de ilhas no óxido estequiométrico.

O sinal característico de GeO_x no espectro, identificado após o procedimento de limpeza com DI, desaparece após todas as limpezas utilizando hidrácidos com alta concentração. Não podemos afirmar conclusivamente que HF, HBr e HCl removem diretamente GeO_x , mas é pouco provável que sua presença catalise a conversão de GeO_x para GeO_2 e subseqüente remoção por H_2O .

A presença de GeO_x também é observada nas limpezas que utilizam H_2O_2 . Após a amostra ser submetida à limpeza com H_2O para remover somente o GeO_2 nativo, a mesma foi submergida em H_2O_2 para promover o crescimento químico de GeO_2 . Esse crescimento pode ser observado na Figura 4.5, onde há uma diferença na energia de ligação em relação ao pico do óxido nativo, este centrado em 32,9 eV para Ge 3d, concordando com os dados obtidos por [56, 57]. Após o tratamento com H_2O_2 , a amostra foi novamente submergida em H_2O . O espectro XPS obtido novamente mostra presença de GeO_x e em quantidade comparável ao tratamento anterior com DI, reforçando a hipótese da presença de uma camada interfacial de GeO_x onde $x < 2$.

Dentre as soluções testadas, adotamos como procedimento padrão para limpeza química de Ge no laboratório a limpeza com HF na concentração 40% seguido de um jato de água deionizada para remoção de resíduos. Escolhemos esse procedimento porque é o método de limpeza química testado que apresentou menor pico referente a ligações Ge-O na caracterização por XPS, tem custo inferior ao dos outros ácidos e estudos presentes na literatura mostram que a passivação com HF produz dispositivos MOS de Ge com características elétricas superiores, conforme o Capítulo 2.

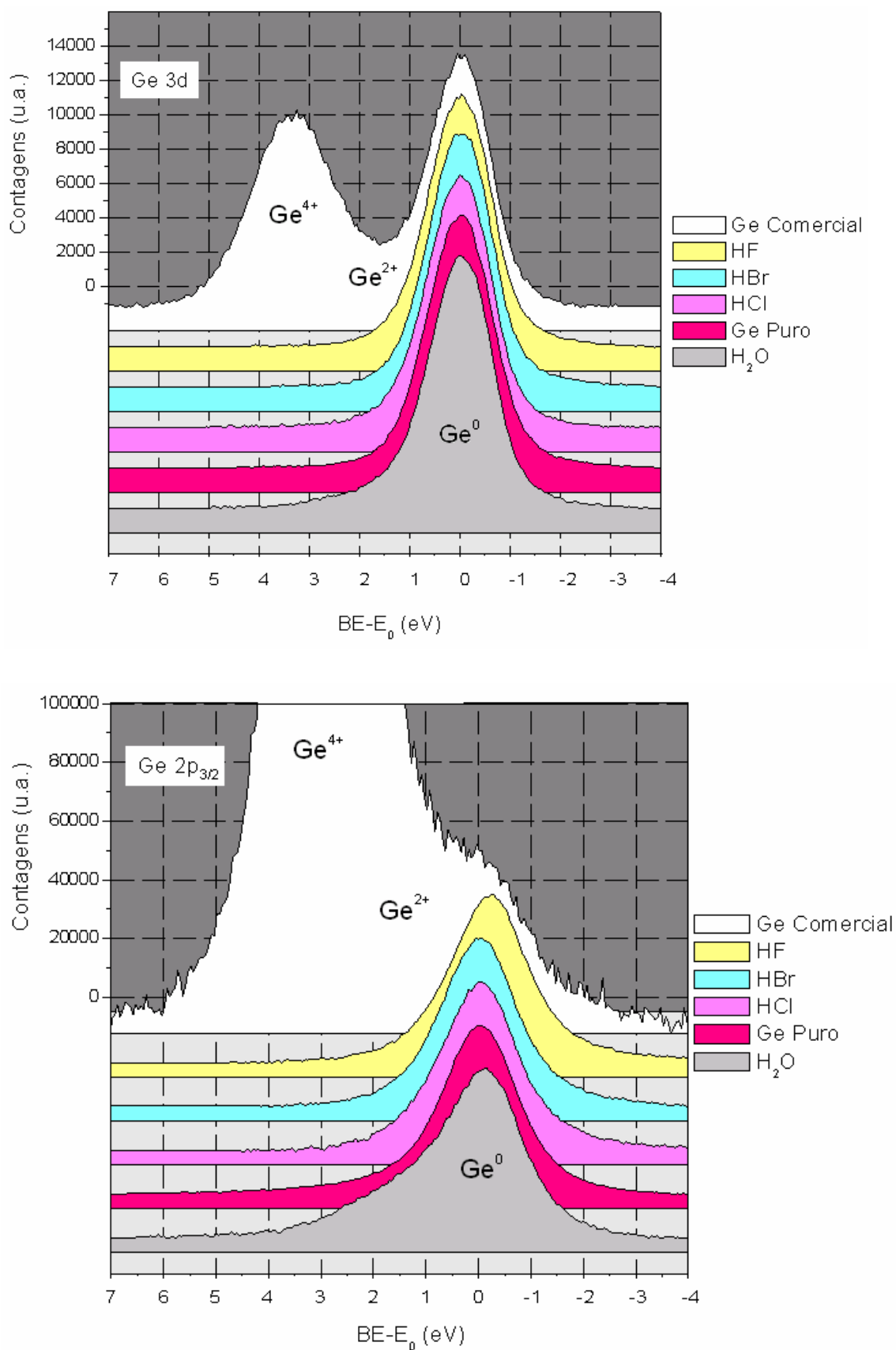


Figura 4.2. Deslocamento químico nas regiões 3d (acima) e 2p_{3/2} (abaixo) do espectro do Ge submetido a diferentes processos de limpeza química. Os estados de oxidação indicados (eixo X) são obtidos subtraindo-se a energia de ligação (BE) da energia referente ao pico das ligações Ge-Ge (E₀). Os valores de E₀ corresponde a 30,2 eV para região 3d e 1217,5 eV para região 2p_{3/2} conforme referência [57].

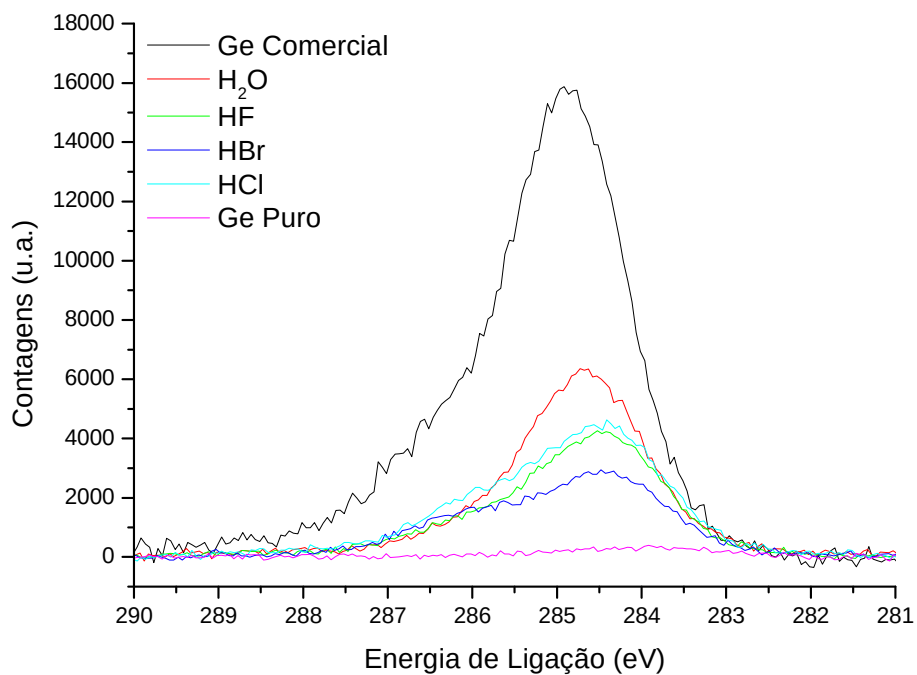


Figura 4.3. Sinal do Carbono 1s mostrando a diminuição da quantidade de Carbono na superfície do substrato de Germânio para os diferentes tratamentos. O pico mais intenso do C corresponde a carbono adventício ($284,7 \pm 0,2$ eV) segundo referência [64].

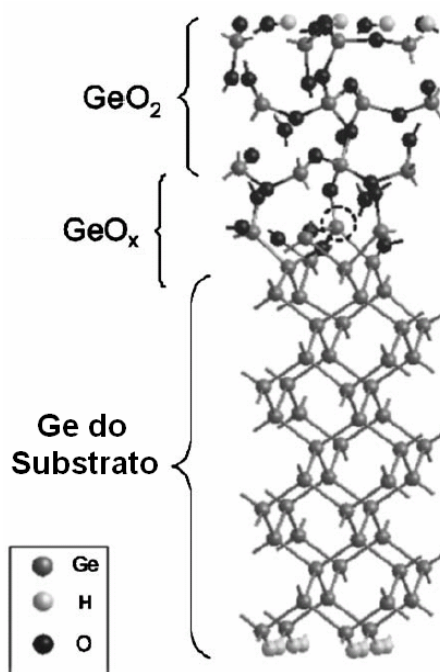
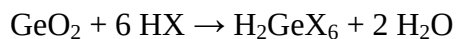
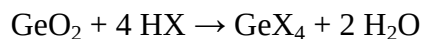


Figura 4.4. Representação esquemática da camada de transição entre GeO_2 e o Ge cristalino do substrato. Adaptado de [65].

A remoção de GeO_2 através da ação de HF e outros hidrácidos dá-se segundo os processos [66]:



em que X representa um halogênio.

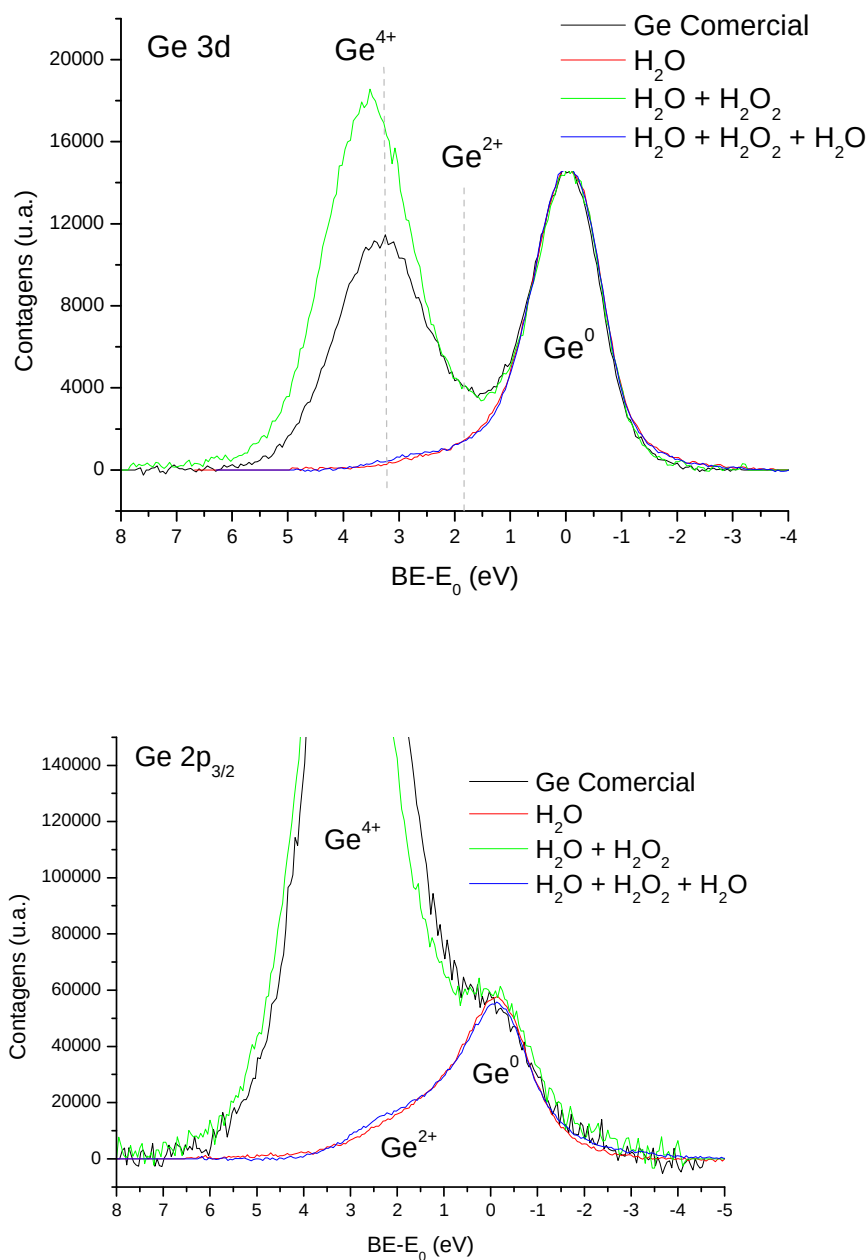


Figura 4.5. Espectros XPS nas regiões 3d e $2p_{3/2}$ do Ge obtidos a partir das amostras tratadas com água deionizada (H_2O) associada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A curva aparece cortada para enfatizar o pico Ge^0 .

Após termos um método químico eficiente para remoção de impurezas da amostra, partimos para o aquecimento da mesma em ultra-alto vácuo com o intuito de sublimar pequenas quantidades de óxido restantes e dessorver impurezas da superfície. Após consultar a literatura existente retratada no Capítulo 2 e uma análise da disponibilidade experimental, decidimos que as amostras limpas em HF 40% seguidas de um jato de água deionizada seriam aquecidas até aproximadamente 400°C durante 30 e 90 min, com posterior caracterização *in situ* por XPS. A Figura 4.6 mostra os resultados obtidos.

Os aquecimentos de 30 e 90 min produzem espectros muito semelhantes ao espectro obtido a partir de uma amostra de Ge com alta pureza, esta obtida através de desbaste com feixe de íons de baixa energia um UHV, servindo como referência para medidas de Ge. Essa semelhança de espectros mostra que o aquecimento produz uma superfície livre de óxido. O pico referente ao O diminui conforme o aquecimento, sendo comparável ao espectro Ge puro obtido a partir de desbastamento iônico; porém, não há total remoção de C. O aquecimento em UHV é um método eficaz para estudos *in situ* e para estabelecer padrões, mas não é praticável para a preparação das amostras discutidas nos Capítulos 5 e 6.

A Figura 4.7 mostra uma imagem da superfície da amostra obtida através de AFM antes e depois do tratamento de limpeza química em HF proposto anteriormente. Pode-se observar que a topografia da amostra, incluindo rugosidade RMS (*Root Mean Square*), não sofre mudanças significativas após passar pelo procedimento de limpeza, indicando que o procedimento anteriormente descrito não danifica a superfície da amostra. Dito de outra forma, o procedimento testado é altamente seletivo ao óxido frente ao substrato de Ge, atacando o primeiro sem afetar o segundo. Nosso resultado final em termos de rugosidade RMS é similar ao obtido por Sun e colaboradores [67], que observaram $0,6 \pm 0,1$ nm sobre áreas de $1 \mu\text{m}^2$ para amostras de Ge(100) tratadas em HF.

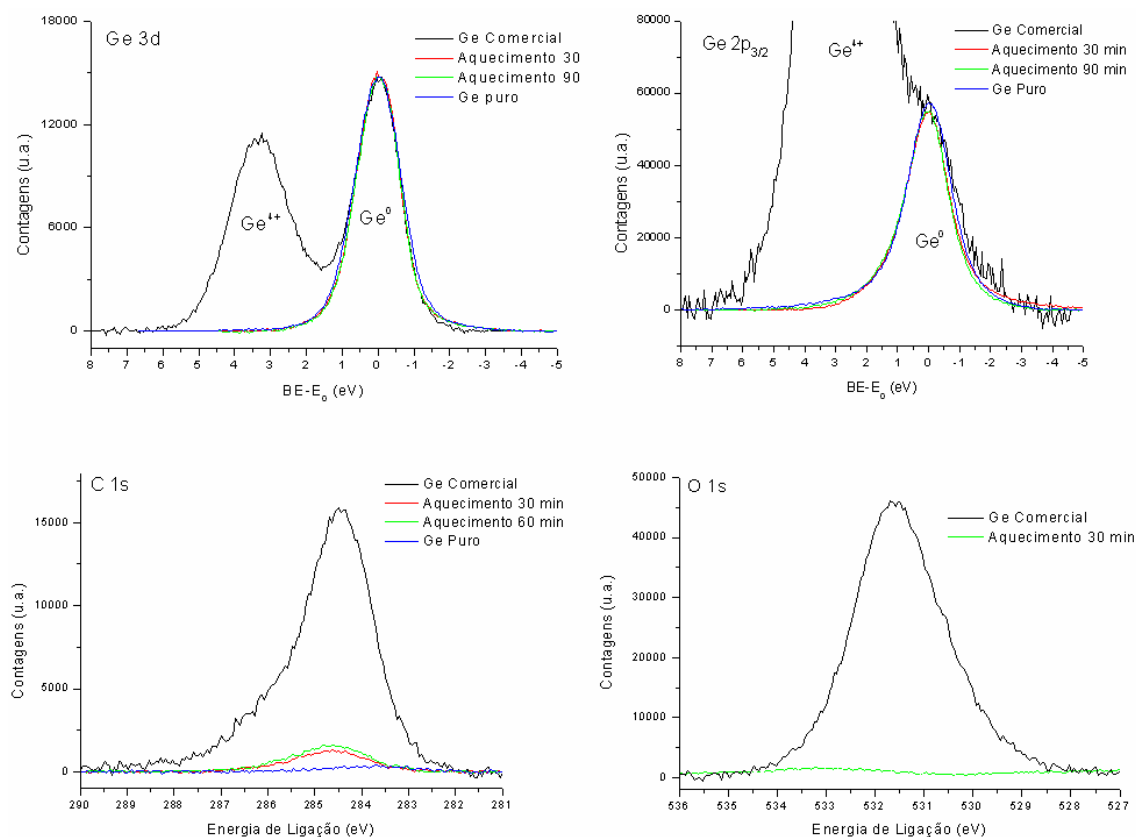


Figura 4.6. Espectros XPS ilustrando as regiões 3d e 2p_{3/2} do Ge e 1s do C e O, obtidos a partir das amostras aquecidas em UHV após limpeza química com HF seguida de jato de água deionizada. Dados para amostra aquecida durante 60 min na região O 1s não disponíveis.

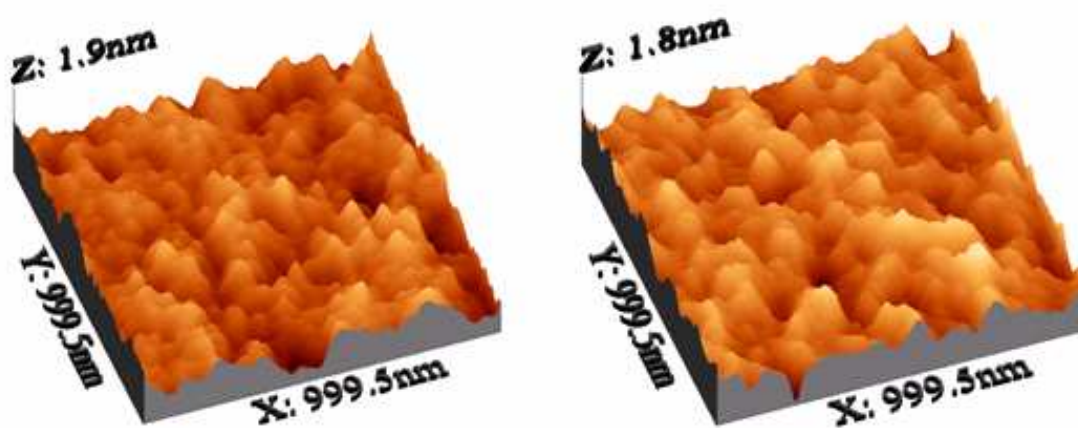


Figura 4.7. Imagens da superfície da amostra obtidas por AFM antes (esquerda) e depois (direita) de submetidas à limpeza química com HF seguida de jato de água deionizada. A rugosidade RMS obtida foi 0,195 nm para amostra antes da limpeza e 0,204 nm depois.

4.3. Conclusões Parciais e Perspectivas

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que todos os hidrácidos testados (HF 40%, HBr 48% e HCl 38%) removem o GeO_2 nativo do substrato. Em alta concentração, esses hidrácidos também removeram GeO_x , $x < 2$. Resíduos de ácidos remanescentes na superfície podem ser removidos com água deionizada. Tratamentos consorciados com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%) podem ser utilizados para promover o crescimento de GeO_2 , porém promovem também crescimento de GeO_x .

Após procedimento de limpeza, todas amostras apresentaram C e O na superfície, oriundos de contaminação por exposição ao ar atmosférico ou possíveis impurezas presentes nas soluções. O oxigênio restante foi facilmente removido através do aquecimento da amostra na temperatura de 400°C , próximo à temperatura da reação que transforma GeO_2 em GeO reportada no Capítulo 2, porém esse procedimento mostrou-se incapaz de remover completamente o C, como observado previamente num trabalho independente [17]. O carbono pode agir como impureza quando presente na interface Ge/dielétrico prejudicando o desempenho do dispositivo. Para contornar esse problema, estudos adicionais são necessários.

O procedimento de imersão em HF 40% durante 5 min seguido de um jato de água deionizada para remoção de resíduos de ácido e outras possíveis impurezas produz uma superfície com rugosidade aceitável para fabricação de dispositivos e praticamente livre de contaminação, tendo sido adotado em nosso laboratório como procedimento padrão para limpeza de Ge. Testes com diferentes tempos de imersão e diferentes concentrações podem ser feitos visando a otimização e redução de custos do processo juntamente com estudos monitorando o crescimento do óxido depois da limpeza proposta.

5. Oxidação Térmica do Germânio

5.1. Introdução

Depois de desenvolvido um processo para limpeza da superfície que melhor se adaptou à realidade do laboratório, partimos para oxidação do Ge. O método de oxidação térmica foi escolhido porque, além de apresentar resultados bons em termos de densidade de estados eletrônicos na interface óxido/Ge (D_{it}), é um método de fácil execução e conciliável com posterior deposição de um isolante com alta constante dielétrica (*high-k*) [12, 68, 69]. Nessa etapa do trabalho, tivemos como objetivo original caracterizar o crescimento térmico de GeO_2 utilizando análise com reação nuclear.

O óxido de Ge pode ser encontrado em quatro formas na natureza: Ge_2O e Ge_2O_3 (óxidos instáveis cujos estados de oxidação correspondem a Ge^{1+} e Ge^{3+} , respectivamente), monóxido de Ge (GeO) e dióxido de Ge (GeO_2), estáveis, correspondentes a Ge^{2+} e Ge^{4+} [9]. O GeO tem seu uso em nanoeletrônica muito criticado na literatura, pois, apesar de ser uma forma estável, não possui as características físico-químicas desejadas para fabricação de dispositivos. O principal argumento é que a temperatura de sublimação é muito baixa para os processos recorrentes na fabricação de dispositivos — por exemplo, a ativação de dopantes — inviabilizando seu uso como dielétrico de porta em MOSFETs [10]. Por esse motivo, deseja-se uma camada uniforme de GeO_2 , cuja estabilidade térmica é mais elevada.

O processo de oxidação é verificado da seguinte forma: quando a primeira monocamada do cristal de Ge entra em contato com O_2 , quase que instantaneamente forma-se uma camada de óxido através da reação química dos elementos envolvidos. Dependendo das condições de temperatura, pressão parcial de gás e tempo de exposição da amostra, o oxigênio difunde através dessa camada e oxida o substrato na interface Ge/GeO_x , aumentando a espessura do óxido. Esse processo de difusão/oxidação continua até que uma situação estacionária seja estabelecida [26].

Há vários registros na literatura com curvas de cinética de oxidação do Ge que informam a espessura da camada de óxido em função do tempo de exposição das amostras para diferentes condições iniciais, retratados no Capítulo 2. Porém, vale destacar que nenhuma referência, da extensa busca bibliográfica efetuada, utiliza o valor de pressão de $^{18}\text{O}_2$ acessível no nosso laboratório, 100 mbar. Após esta consulta na literatura, decidimos que as condições iniciais retratadas na Tabela 5.1 seriam satisfatórias para um primeiro teste de oxidação do Ge.

As amostras foram preparadas nos fornos disponíveis no LTI em duas baterias, conforme método descrito no Capítulo 3. A primeira bateria teve a finalidade de identificar uma temperatura ótima para oxidação e a segunda a de obter a cinética de oxidação para esta temperatura e pressão de 100 mbar de oxigênio molecular.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de Oxidação (min)	Espessura de GeO_2 Esperada* (nm)
400-120	400	120	-
450-120	450	120	1
500-30	500	30	-
500-60	500	60	-
500-90	500	90	4
500-120	500	120	5
500-150	500	150	5
550-120	550	120	10

* A partir da referência [26], supondo válida para a oxidação do Ge a dependência da espessura de óxido com a pressão de O_2 encontrada na referência [70] para a oxidação do Si.

Tabela 5.1. Relação de amostras preparadas.

5.2. Resultados e Discussão

Primeiramente, fixamos o tempo de tratamento em 120 min e variamos a temperatura e, depois de preparadas as amostras, partimos para caracterização das mesmas. Utilizando a técnica NRA, calculamos a espessura aproximada dos filmes de GeO_2 sabendo que a quantidade de ^{18}O obtida experimentalmente é proporcional à espessura da amostra. Dessa forma é possível obter uma espessura supondo que o óxido é plano e uniforme. Em nossos cálculos, utilizamos a densidade de $4,25 \text{ g/cm}^3$ [58], que fornece $0,204 \text{ nm}$ de GeO_2 a cada $10^{15} \text{ at. de } ^{18}\text{O/cm}^2$ – ver Capítulo 3. A Figura 5.1 mostra os resultados experimentais sobre a incorporação de ^{18}O na amostra obtidos através da técnica NRA.

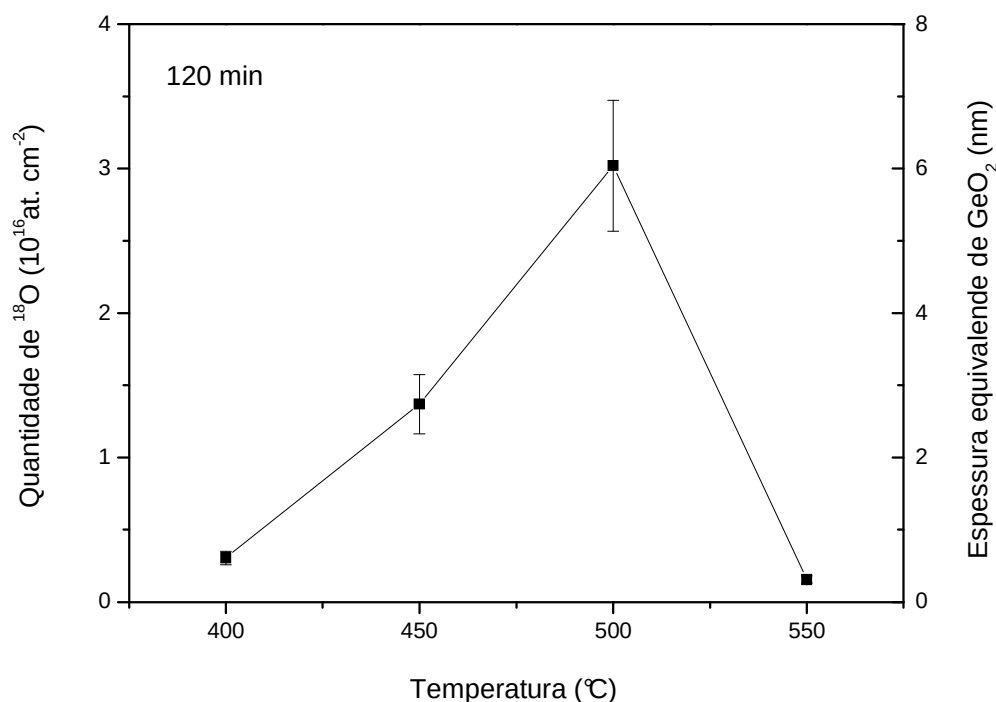


Figura 5.1. Quantidade de ^{18}O incorporada na amostra em função da temperatura de oxidação para tempo e pressão fixos em 120 min e 100 mbar, respectivamente. À direita temos a espessura de uma camada de GeO_2 idealmente plana e uniforme equivalente à quantidade de ^{18}O obtida. As barras de erro foram estimadas efetuando várias medidas de uma mesma amostra.

Podemos observar que, no regime de 400°C a 500°C , a espessura do óxido formado cresce linearmente com a temperatura de oxidação. A 400°C , há praticamente

nenhuma incorporação de ^{18}O na amostra, indicando um limiar para a oxidação do Ge nessa pressão de O_2 . Além de 500°C , temos uma queda abrupta na quantidade de ^{18}O incorporado, o que pode ser explicado a partir da sublimação do óxido formado. Segundo as referências [10, 34, 35], discutidas no Capítulo 3, devido à alta temperatura de tratamento, o óxido formado reage da seguinte forma:



A sublimação para temperaturas acima de 500°C também é evidenciada no resultado obtido pelas medidas de RBS das amostras-prova de Si, conforme espectro na Figura 5.2. Essas amostras passaram por uma limpeza RCA seguida de HF e, imediatamente após, foram colocadas no forno junto às amostras de Ge. Após oxidação, observa-se que a amostra correspondente a 550°C apresenta traços de Ge. Provavelmente este foi depositado sobre o Si oriundo da sublimação de GeO.

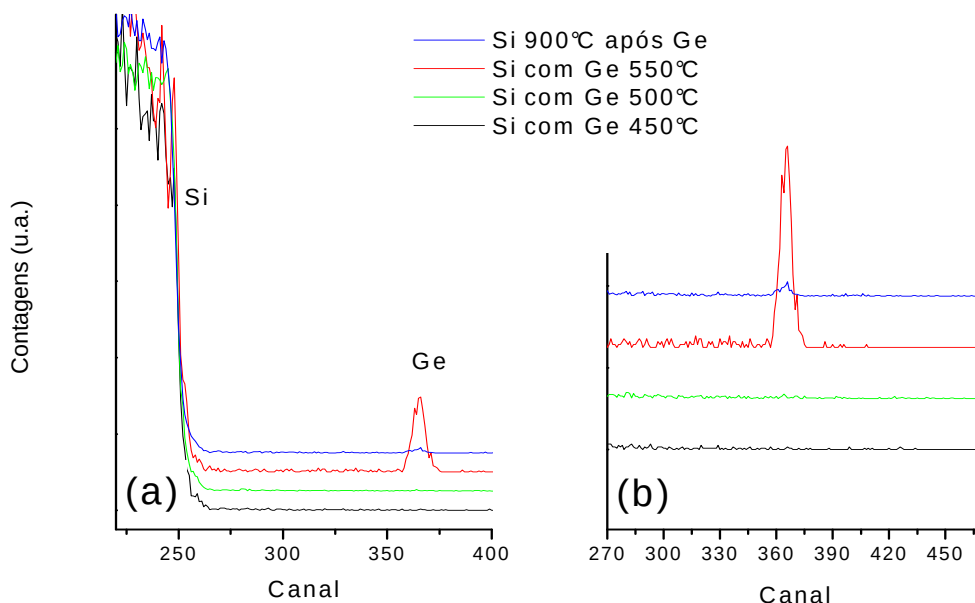


Figura 5.2. (a) Espectros RBS das amostras-prova de Si mostrando a presença de Ge após tratamento, antes ausente. (b) Espectro ampliado para melhor visualização. O eixo das coordenadas (Canal) possui uma relação linear com a energia das partículas detectadas.

A sublimação de óxido em condições de alta temperatura e baixa pressão relativas ocorre também para o silício, conforme a Figura 5.3 [71]. A diferença nos regimes de temperatura e pressão que resultam em sublimação para os substratos de Si e

Ge pode ser entendida a partir de grandezas como energia de ligação com oxigênio e ponto de fusão dos óxidos. Para espécies diatômicas em fase gasosa, as energias de ligação são 8,3 eV para Si-O e 6,8 eV para Ge-O; os pontos de fusão dos sólidos SiO e GeO são 1700 e 700°C, respectivamente [72].

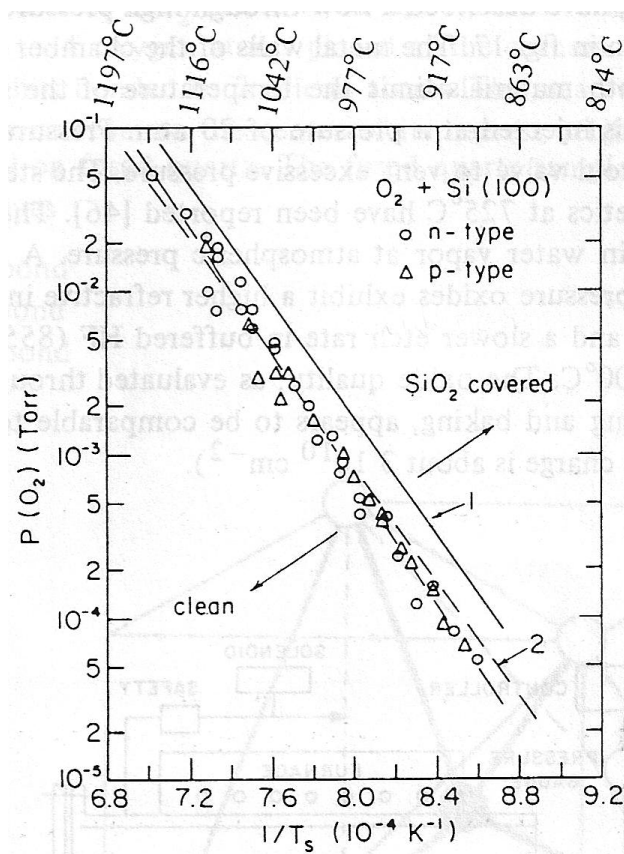


Figura 5.3. Regimes de pressão de O_2 e temperatura para crescimento térmico de SiO_2 . Condições à esquerda das linhas contendo pontos experimentais não produzem SiO_2 sobre o substrato [71].

O espectro XPS da amostra-prova de Si tratada a 550°C mostrado na Figura 5.4 indica que ela apresenta Ge na forma GeO_2 na superfície. Provavelmente o GeO , após sublimado, transforma-se em GeO_2 por ação de O_2 no forno ou mesmo O_2 e H_2O na atmosfera.

Após a primeira bateria de tratamentos, uma amostra-prova de Si foi oxidada a 900°C por 60 min com a intenção de avaliar o nível de contaminação do forno. Observa-se no espectro RBS da Figura 5.2(b) que a mesma possui traços de Ge, indicando que o Ge sublimado impregnou as paredes do forno, permanecendo após o

tratamento. Essa contaminação foi posteriormente removida do forno por aquecimento em alto vácuo durante 3 horas mantendo a temperatura em 900°C.

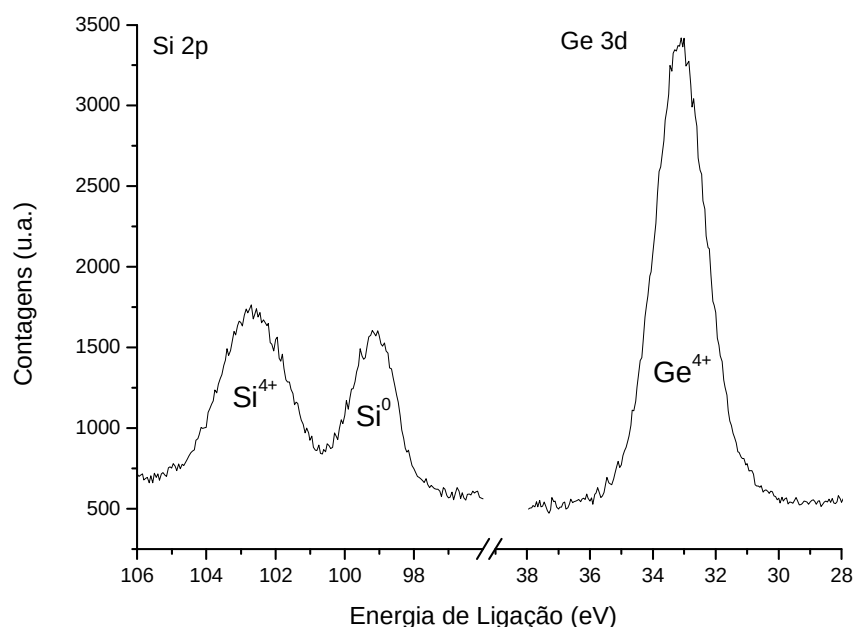


Figura 5.4. Espectro XPS da amostra prova de Si colocada próxima ao Ge durante o tratamento de 550°C por 120 min. Identifica-se claramente a presença de Ge na forma de GeO_2 .

Na Figura 5.5 temos imagens da superfície das amostras obtidas através de AFM em que é possível extrair informação sobre rugosidade superficial. Podemos observar na Figura 5.5(a) que, para a amostra tratada a 400°C, a superfície é rugosa e possui diversas protuberâncias, onde algumas chegam a atingir cerca de 60 nm de altura. Na amostra tratada a 450°C observou-se rugosidade RMS semelhante, porém possui estruturas aproximadamente hemisféricas que atingem cerca de 5 nm, não presentes na amostra tratada a 400°C. O mesmo comportamento é evidenciado na amostra tratada a 500°C, porém as estruturas hemisféricas são maiores. A diversidade encontra-se na amostra tratada a 550°C, em que é possível observar uma superfície bastante rugosa e com estruturas que chegam a 150 nm de altura, resultado da sublimação do óxido.

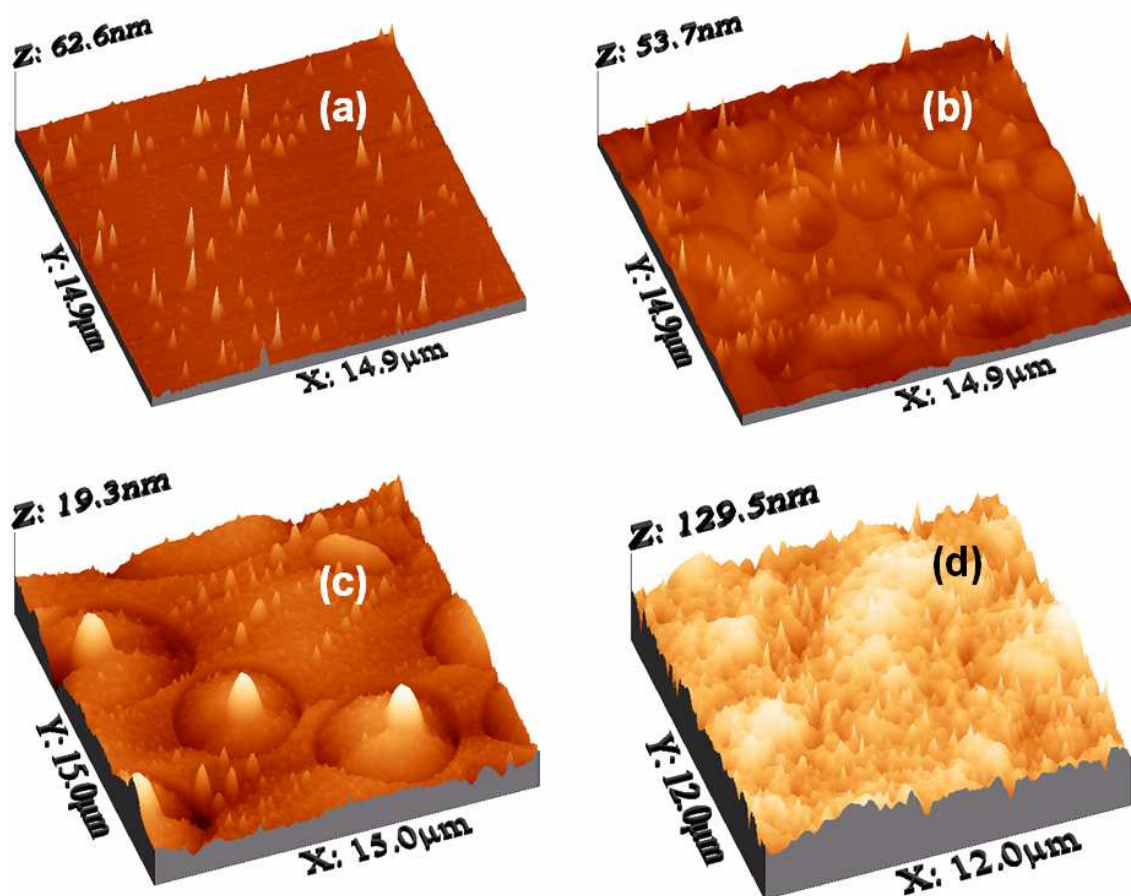


Figura 5.5. Imagens da superfície das amostras de Ge tratadas durante 120 min obtidas através da técnica de AFM. (a) Amostra de Ge oxidada a 400°C – rugosidade RMS 2,80 nm, (b) 450°C – rugosidade RMS 2,44 nm, (c) 500°C – rugosidade RMS 1,96 nm e (d) 550°C – rugosidade RMS 13,66 nm. Imagem de AFM da superfície logo após procedimento de limpeza e antes da oxidação disponível na Figura 4.7.

As amostras passaram por análise XPS, cujos espectros para fotoelétrons Ge 3d encontram-se na Figura 5.6. Para tais fotoelétrons, a profundidade de análise é da ordem de $3\lambda\cos(53^\circ) \approx 5$ nm onde $\lambda=2,65$ nm para GeO_2 [9]. Os espectros mostram que, para temperaturas de tratamento da ordem de 500°C, a maior parte do óxido formado (96 ± 1 %) é GeO_2 , contra apenas 4 ± 1 % de GeO ; a espessura de óxido inferida é da ordem de 5 nm. Para as temperaturas de 450°C e 550°C, observa-se praticamente a mesma quantidade de GeO (4 ± 1 % e 6 ± 1 % do sinal referente ao óxido, respectivamente), porém espessuras inferiores a 5 nm. Esse resultado discorda do resultado obtido por Molle, Spiga e Marco [9] onde eles observaram que apenas 85% do óxido formado era GeO_2 para óxido crescido através da direta exposição da amostra em oxigênio. Porém, os autores utilizaram oxigênio atômico gerado por uma fonte de radiofrequência com pressão parcial de O_2 mantida em 5×10^{-5} mbar sob 300°C durante 100 min. A

utilização de oxigênio atômico sob baixa pressão ao invés de oxigênio molecular sob relativamente alta pressão (100 mbar) pode explicar a diferença nos resultados obtidos.

A partir da Figura 5.1, é possível observar que a temperatura em que houve maior incorporação de ^{18}O foi 500°C. Nesta temperatura, obteve-se também a menor quantidade de GeO e menor rugosidade; portanto, escolhemos essa temperatura para a segunda bateria de oxidações. A partir da técnica de NRA, obtivemos para as amostras oxidadas a 500°C a cinética de oxidação apresentada na Figura 5.7.

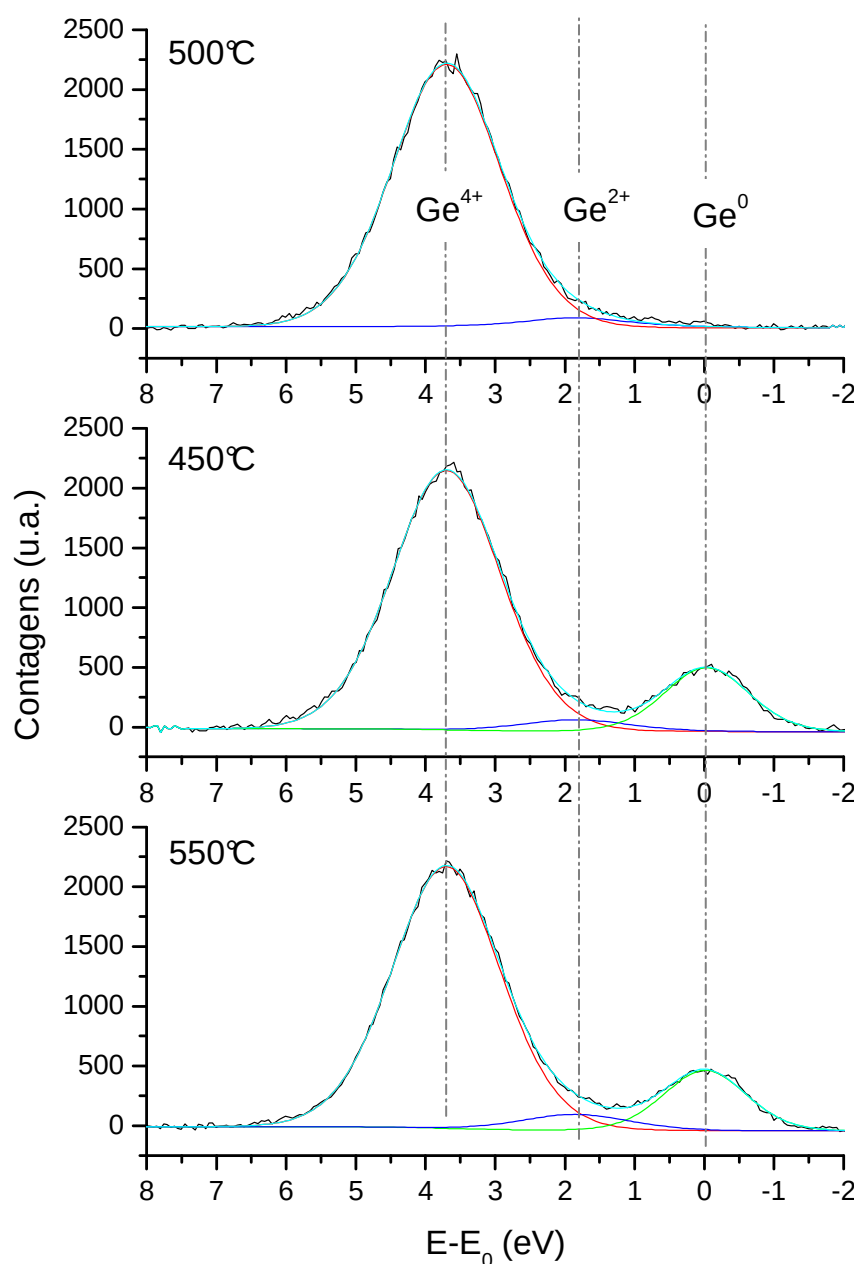


Figura 5.6. Espectros XPS na região 3d do Ge das amostras oxidadas acima de 450°C. O eixo das ordenadas indica o deslocamento químico em relação ao pico referente as ligações Ge-Ge.

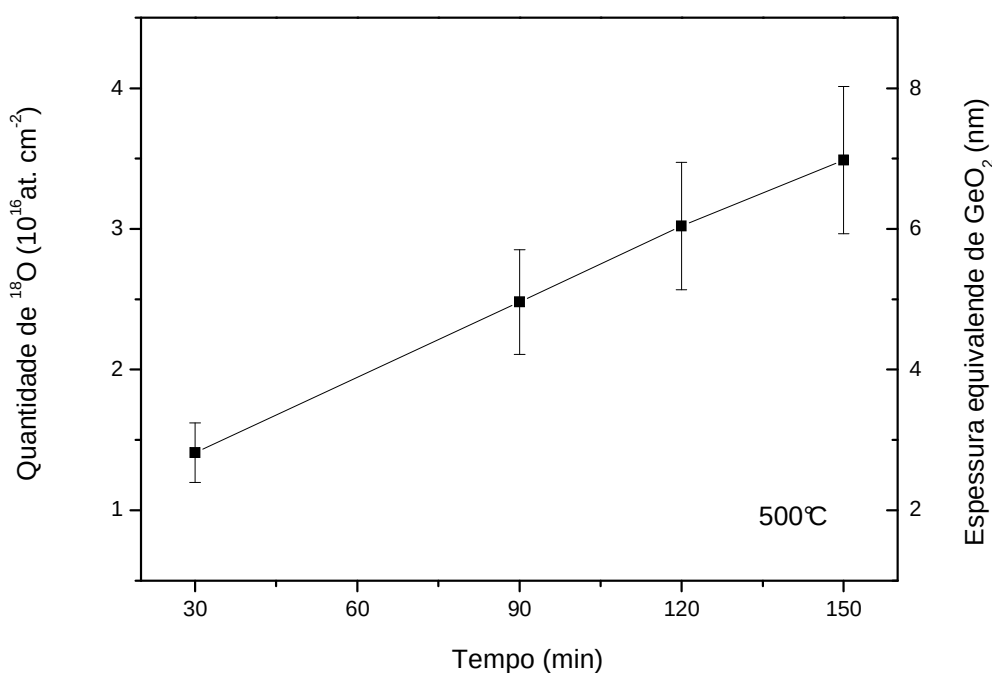


Figura 5.7. Quantidade de ^{18}O incorporada na amostra em função do tempo de oxidação para temperatura e pressão fixas em 500°C e 100 mbar, respectivamente. À direita temos a espessura de uma camada de GeO_2 idealmente plana e uniforme equivalente à quantidade de ^{18}O obtida. As barras de erro foram estimadas a partir de várias medidas de uma mesma amostra.

Embora seja matematicamente possível ajustar o modelo de Deal e Grove [29] à cinética de oxidação obtida [26], optamos em não fazê-lo porque tratamos das etapas iniciais do processo de oxidação. Esse regime foi originalmente excluído pelos próprios Deal e Grove, visto tratar-se de um transiente no qual não valem as premissas físicas para aplicação do modelo.

Os espectros XPS obtidos a partir da região 3d do Ge na Figura 5.8 mostram a composição do óxido formado para temperatura de 500°C e tempos superiores a 90 min. Em 90 min temos $(95 \pm 1) \%$ de GeO_2 e $(5 \pm 1) \%$ de GeO até a máxima profundidade de análise; em 120 min temos $(96 \pm 1) \%$ de GeO_2 e $(4 \pm 1) \%$ de GeO. Já em 150 min temos 100 % de GeO_2 . A ausência do pico referente às ligações Ge-Ge nas três amostras indica que a espessura do óxido formado depois dos tratamentos é superior a 5 nm, em boa concordância com os dados de NRA.

A Figura 5.9 mostra imagens obtidas através de AFM. Podemos observar que, mesmo para processamento na temperatura de 500°C , permanecem as estruturas

circulares e a rugosidade elevada. A ausência de Ge nas amostras-prova de Si sugere que não há sublimação significativa de GeO nessa temperatura. Nesse caso, uma hipótese para a topografia observada nas amostras é a nucleação e crescimento de estruturas de GeO_2 formadas pela aglomeração de espécies com elevada mobilidade superficial. Os padrões esféricos observados são típicos de sistemas que tendem a minimizar a razão entre superfície e volume. O teste dessa hipótese requer estudos adicionais.

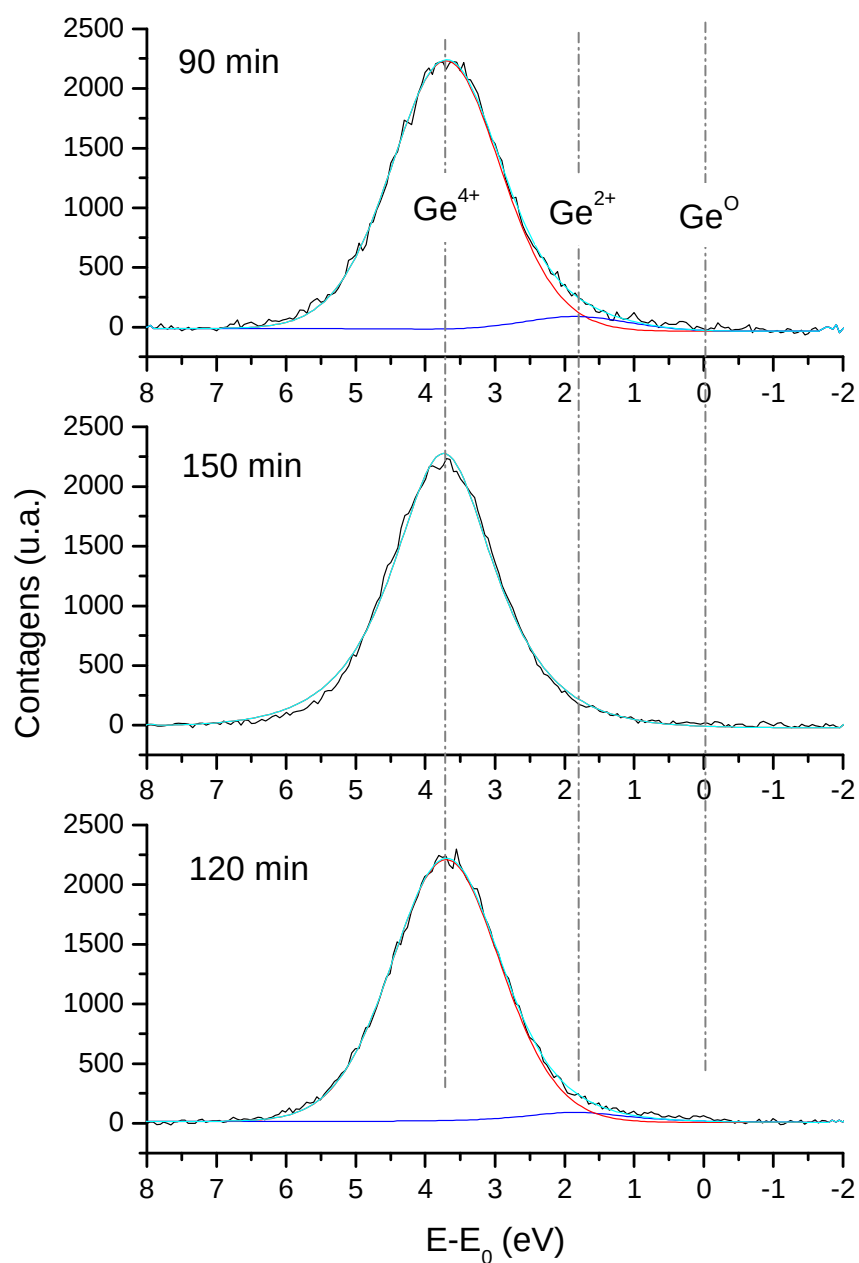


Figura 5.8. Espectros XPS na região 3d do Ge das amostras oxidadas a 500°C. O eixo das ordenadas indica o deslocamento químico em relação ao pico referente às ligações Ge-Ge.

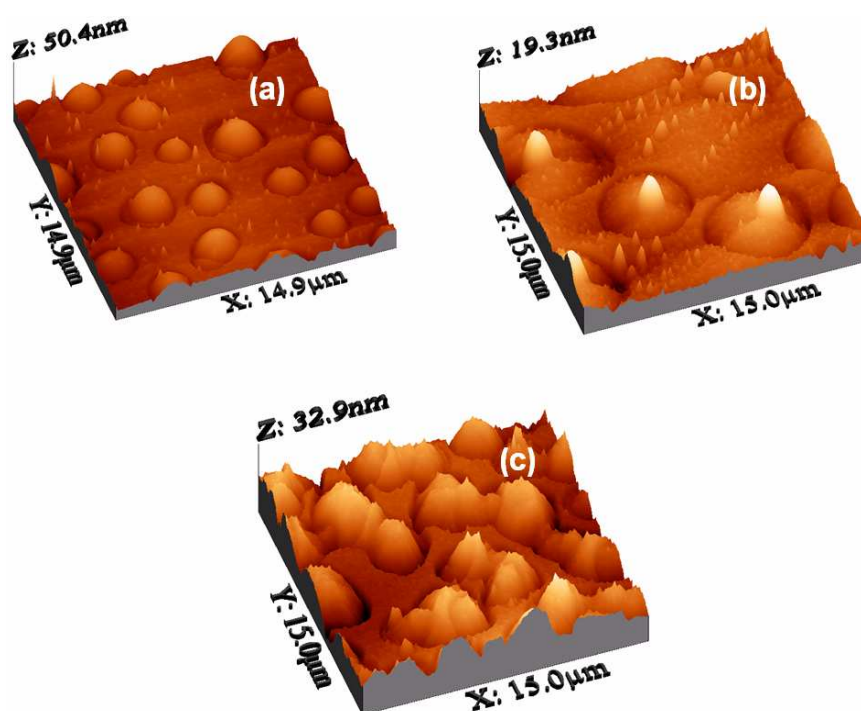


Figura 5.9. Imagens da superfície das amostras oxidadas a 500°C. (a) 90 min – rugosidade RMS 3,03 nm, (b) 120 min – rugosidade RMS 1,96 nm e (c) 150 min – rugosidade RMS 4,80 nm. A amostra (b) corresponde à mesma amostra da Figura 5.5 (c), repetida para efeitos de comparação.

Os dados obtidos podem ser visualizados na Tabela 5.2, resumindo os resultados.

Amostra	T (°C)	Δt (min)	Espessura (nm)			Rugosidade RMS(nm)	Abundância Relativa (%)	
			NRA	XPS	Esperada		GeO ₂	GeO
400-120	400	120	0,6	-	<1	2,8	-	-
450-120	450	120	2,8	< 5	1	2,4	94	6
500-30	500	30	2,8	-	< 4	-	-	-
500-90	500	90	5,0	> 5	4	3,3	95	5
500-120	500	120	6,0	> 5	5	2,0	96	4
500-150	500	150	7,0	> 5	5	4,8	100	-
550-120	550	120	0,4	< 5	10	13,7	94	6

Tabela 5.2. Compilação dos resultados obtidos.

Podemos verificar que a espessura medida através da técnica de NRA e a espessura inferida através de XPS concordam razoavelmente. A diferença está na espessura esperada, calculada a partir da referência [26], supondo válida para a oxidação do Ge a dependência da espessura de óxido com a pressão de O_2 encontrada na referência [70] para a oxidação do Si. A tendência geral dos dados é que as espessuras obtidas através da quantidade total de ^{18}O medida com NRA estão ligeiramente acima dos valores esperados, salvo a amostra oxidada em $550^\circ C$ onde houve evidente sublimação do óxido. Esse resultado indica que não podemos supor que a dependência da espessura de óxido com a pressão de O_2 para a oxidação do Ge é a mesma para a oxidação do Si. A rugosidade RMS, que em muitos casos é semelhante à espessura obtida para o óxido, exige cautela na interpretação dos dados.

5.3. Conclusões Parciais e Perspectivas

A partir dos dados obtidos, fica evidente que o processo de oxidação do Ge sob temperaturas superiores a $500^\circ C$ se dá através da concorrência entre o processo de oxidação do Ge e a sublimação do óxido formado, conforme reportado nas análises feitas nas amostras-prova de Si. Porém, a ausência de Ge nas referidas amostras-prova para temperatura de $500^\circ C$ sugere que não há sublimação significativa de GeO . As estruturas hemisféricas observadas na superfície dessas amostras, típicas de sistemas que tendem a minimizar a razão entre superfície e volume, podem ser decorrência da nucleação e crescimento de estruturas de GeO_2 formadas pela aglomeração de espécies com elevada mobilidade superficial. O teste dessa hipótese requer experimentos adicionais.

O processo de nucleação concomitantemente com a sublimação de GeO são responsáveis pela elevada rugosidade RMS da superfície. Essa impede que as técnicas usuais de caracterização de filmes finos possam informar valores exatos para as espessuras dos filmes crescidos, estes de dimensões nanométricas, sendo necessárias técnicas mais apuradas. Apesar da dificuldade em medir a espessura utilizando as diferentes técnicas disponíveis, vemos que o método de obter a quantidade total de ^{18}O através da medida NRA e calcular a espessura através da relação descrita na Seção 3.2.2.2 produz resultados semelhantes aos reportados na literatura, o que pode ser entendido como um bom método. Essa concordância deve-se ao fato que, quando obtemos a relação descrita na Seção 3.2.2.2, supomos uma camada plana e uniforme de

GeO_2 , e pode-se observar que, mesmo após exposição à atmosfera, cerca de 95% do óxido formado é constituído de GeO_2 , óxido estável e desejável para uso em nanoeletrônica. Esse resultado justifica utilizar o método descrito na Seção 3.2.2.2 para obter a espessura do óxido. Porém, apesar de obtermos resultados semelhantes, as estruturas formadas possuem elevadas alturas, o que introduz incerteza na medida da espessura usando as técnicas convencionais. Essa rugosidade elevada impossibilita a deposição de *high-k* ou outro material dielétrico e, conseqüentemente, a construção de dispositivos como o MOSFET, sendo necessários estudos mais apurados com o intuito de diminuir a rugosidade da superfície para que esta tecnologia possa ser usada na indústria microeletrônica.

O método de oxidar uma amostra prova de Si ao lado da amostra de Ge e a posterior caracterização através das técnicas de RBS e XPS mostrou-se eficiente para observar sublimação do óxido de Ge, visto que não é possível usar diretamente um espectrômetro de massas, pois a pressão de trabalho é muito elevada. Com esse método, simples, porém eficaz, poder-se-ia montar um diagrama de fases em que é possível determinar com razoável precisão a temperatura e a pressão de oxigênio molecular em que ocorre a sublimação de óxido.

6. Tratamentos em Ambientes Reativos

6.1. Introdução

Tratamentos térmicos em ambientes reativos após o crescimento ou deposição de dielétricos têm fundamental importância na fabricação de dispositivos. Além de aumentar a estabilidade térmica³ dos filmes dielétricos [47], diminuem a densidade de estados eletrônicos na interface GeO₂/Ge, melhorando a passivação da mesma [73, 74, 75]. Tratamentos térmicos em ambientes reativos também podem, possivelmente, eliminar as instabilidades identificadas nas amostras do Capítulo 5. Nosso objetivo é identificar o transporte atômico de oxigênio e nitrogênio em um filme de óxido de Ge após passar por tratamentos térmicos pós-oxidação do substrato.

Para promover os tratamentos térmicos, escolhemos os gases ¹⁸O₂ e ¹⁵NH₃; o óxido original foi crescido em ¹⁶O₂. Os gases utilizados nos pós-tratamentos são marcados com isótopos raros (¹⁸O e ¹⁵N) e permitem a utilização das técnicas de análise com feixe de íons descritas no Capítulo 3. Em particular, o uso sequencial de ¹⁶O₂ e ¹⁸O₂ permite distinguir o oxigênio incorporado às amostras durante tratamento térmico daquele originalmente existente nos filmes de GeO₂.

As amostras foram preparadas nos fornos disponíveis no LTI em duas baterias, em analogia com o Capítulo 5. A primeira bateria teve a finalidade de crescer uma camada espessa de GeO₂ sobre quatro pedaços do mesmo substrato de Ge cristalino utilizado nos Capítulos anteriores. Para isso, aumentamos a pressão de tratamento para 1200 mbar com a finalidade de aumentar a disponibilidade de oxigênio molecular. Escolhemos ainda a temperatura de 550°C e um intervalo de tratamento de 30 min. Essas condições iniciais permitem, segundo Wang. *et al* [26], crescer uma camada de GeO₂ com 15 nm de espessura. A segunda bateria teve a finalidade de promover de fato os tratamentos em ambientes reativos, conforme a Tabela 6.1 a seguir:

³ Entende-se por estabilidade térmica a capacidade de o filme manter a composição química e quantidade total de elementos depois de submetido a aquecimento até uma dada temperatura.

Amostra	Pós-Tratamento	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo de Exposição (min)
16	-	550	1200	30
16-15	Amônia marcada ($^{15}\text{NH}_3$)	500	120	120
16-18	Oxigênio marcado ($^{18}\text{O}_2$)	500	120	120
16-18-15	Oxigênio marcado seguido de amônia marcada	500	120 (O_2), 100 (NH_3)	120

Tabela 6.1. Relação de amostras preparadas com as respectivas condições iniciais de tratamento.

Para evitar possíveis efeitos da umidade nos filmes formados, visto que sabemos da solubilidade do GeO_2 em água, as amostras preparadas foram guardadas em dessecador sob pressão reduzida, evitando ao máximo o contato com o ar atmosférico.

6.2. Resultados e Discussão

Determinamos a quantidade total dos nuclídeos de interesse nas amostras acima listadas pelas técnicas NRA (^{18}O e ^{15}N) e RBS (^{16}O) através da comparação com padrões, conforme descrito no Capítulo 3. A Tabela 6.2 resume os resultados obtidos.

Diferentemente das amostras tratadas em gases marcados, a amostra somente oxidada em ^{16}O foi analisada através da técnica de RBS. Uma alternativa seria a reação nuclear $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, que no entanto não pode ser realizada no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS devido a questões de proteção radiológica. A Figura 6.1 mostra o espectro obtido com o sinal de interesse. Determinando a quantidade de ^{16}O através da comparação do sinal de oxigênio com o sinal de uma amostra padrão de Bi implantado em Si, foi possível obter um valor aproximado para a espessura através

da relação entre quantidade de O e espessura de GeO₂ obtida no Capítulo 3. A espessura obtida foi de 12 nm. Esse valor concorda razoavelmente com o obtido por Wang nas mesmas condições de crescimento.

Amostra	Quantidade (10 ¹⁵ at./cm ²)		
	¹⁶ O	¹⁸ O	¹⁵ N
16	82,0 ±2,0	-	-
16-15	*	-	0,80 ±0,08
16-18	*	5,1 ± 0,6	-
16-18-15	*	1,5 ± 0,2	0,50 ±0,04

* difícil determinação devido à baixa relação sinal/ruído na medida.

Tabela 6.2. Quantidade de ¹⁶O, ¹⁸O e ¹⁵N nas amostras preparadas. A incerteza relativa na medida foi calculada através da expressão $N^{1/2}/N$, em que N corresponde à área do sinal em RBS ou NRA.

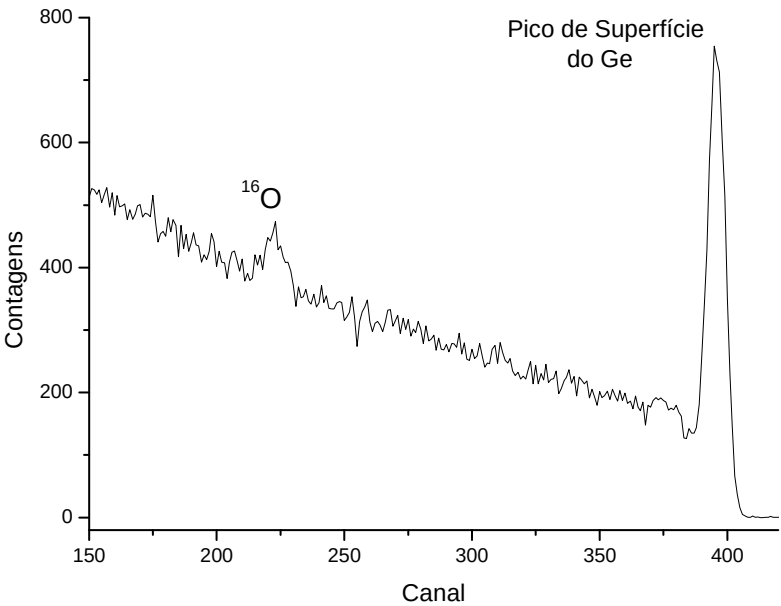


Figura 6.1. Espectro RBS da amostra 16 em situação de canalização dos íons incidentes (alinhamento da direção de incidência com um eixo cristalográfico do substrato de Ge). O eixo das ordenadas (Canal) possui uma relação linear com a energia. Espectro obtido usando a técnica de *Channeling* que consiste em aproveitar o canal existente na estrutura cristalina do substrato para diminuir as contagens de fundo.

No que diz respeito a ^{18}O , não é possível afirmar com base unicamente nos dados da Tabela 6.2 se a incorporação ocorre por simples oxidação do substrato de Ge ou envolve troca, ainda que parcial, do ^{16}O originalmente existente na amostra. A Tabela 6.2 deixa claro, contudo, que a incorporação de ^{15}N ocorre com uma redução significativa da quantidade de ^{18}O pré-existente, sugerindo um processo de troca entre N e O. Observa-se ainda a diferente quantidade de ^{15}N presente nas amostras 16-15 ($0,8 \times 10^{15}$ at./cm²) e 16-18-15 ($0,5 \times 10^{15}$ at./cm²) para tratamento em $^{15}\text{NH}_3$. Essa diferença pode ser explicada pela menor pressão de gás durante o segundo pós-tratamento quando comparada com o primeiro (120 mbar contra 100 mbar). A menor pressão é resultado da dificuldade em recuperar todo o $^{15}\text{NH}_3$ depois de efetuado um tratamento (Seção 3.1), resultando em perda progressiva de gás para tratamentos subsequentes.

A partir da técnica de NRP, obtivemos os perfis de concentração dos elementos ^{18}O e ^{15}N após o óxido crescido na primeira bateria de amostras passar pelos pós-tratamentos listados na Tabela 6.1. Os perfis foram obtidos através da simulação das correspondentes curvas de excitação, conforme metodologia descrita no Capítulo 3. A Figura 6.2 resume os resultados obtidos.

Após o óxido crescido passar pelo pós-tratamento em $^{18}\text{O}_2$ descrito na Seção 6.1, observa-se que o perfil obtido apresenta uma concentração inicial de $5,3 \times 10^{21}$ $^{18}\text{O}/\text{cm}^3$ e uma queda abrupta até $1,2 \times 10^{21}$ $^{18}\text{O}/\text{cm}^3$ na profundidade de 2 nm. Esse comportamento pode ser explicado pelo caso análogo do pós-tratamento de SiO_2 em $^{18}\text{O}_2$. A oxidação inicial do Si deixa defeitos na superfície do óxido, sendo que no tratamento posterior há incorporação de oxigênio exatamente nesses sítios [76]. Até 4,5 nm, a concentração permanece constante e, a partir desse valor, cresce até 8×10^{21} $^{18}\text{O}/\text{cm}^3$ (cerca de 20% da concentração de O calculada para GeO_2) em 15 nm. Esse resultado indica, primeiramente, que o tratamento realizado não forma uma camada de $\text{Ge}(^{18}\text{O})_2$ na interface com o substrato. Além disso, a incorporação de ^{18}O ao longo de todo o filme de GeO_2 sugere que a oxidação em $^{16}\text{O}_2$ foi de certo modo parcial, formando GeO_x e deixando no filme ligações Ge-Ge, ligações pendentes e outros defeitos, principalmente na interface (próximo aos 15 nm).

Como discutido nos Capítulos anteriores, a interface entre GeO_2 e Ge cristalino não é abrupta, havendo uma camada de transição. O pós-tratamento em O_2 pode fazer com que o O preencha essa camada de transição próxima da interface, melhorando a qualidade do óxido e supostamente as características elétricas dos dispositivos MOS

assim fabricados. É preciso considerar também que os defeitos acumulados na interface podem ser formados durante o tratamento: a temperatura relativamente elevada (500°C) somada à baixa pressão (120 mbar, menor que a pressão inicial de crescimento do óxido, 1200 mbar) e relativa longa duração (120 min) ocasionariam a reação descrita no Capítulo 2, em que GeO_2 reage com Ge do substrato produzindo GeO. Tal GeO, na presença de $^{18}\text{O}_2$, seria convertido em GeO_2 , gerando o perfil de acumulação de ^{18}O na interface sem contudo formar uma camada contínua de $\text{Ge}(^{18}\text{O})_2$.

Na amostra tratada somente em $^{15}\text{NH}_3$ (16-15), obtivemos um perfil que permanece constante até 12 nm com concentração de $7 \times 10^{20} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^3$. Esse resultado difere do resultado obtido na referência [47], em que os autores observam que o N acumula-se perto da interface $\text{GeO}_x\text{N}_y/\text{Ge}$ e não junto à superfície. O fato de o perfil não se estender até os 15 nm observados para ^{18}O é discutido abaixo. Conforme outros autores (Capítulo 2), uma combinação apropriada de pressão de NH_3 , tempo e temperatura de tratamento deveria permitir a conversão de GeO_2 em $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ [46] e mesmo Ge_3N_4 [31]. A distribuição notavelmente distinta de ^{15}N e do ^{18}O discutido acima indica que, pelo menos na temperatura estudada, a maior parte dos defeitos passíveis de interação com $^{18}\text{O}_2$ não responde a $^{15}\text{NH}_3$. Nesse sentido, pós-tratamentos em O_2 poderiam ser mais eficazes que em NH_3 .

Na amostra tratada em $^{18}\text{O}_2$ seguida de $^{15}\text{NH}_3$ (16-18-15) observa-se um comportamento interessante na profundidade de penetração. Para a amostra 16-18, o perfil de ^{18}O simulado atinge a profundidade máxima de 15 nm, ao passo que para a amostra 16-18-15 tanto o perfil de ^{18}O como o de ^{15}N atingem a profundidade máxima de 12 nm. Supondo que ^{15}N e ^{18}O estão distribuídos ao longo de todo o filme, temos uma clara redução da espessura com o pós-tratamento. Para tempos de nitretação suficientemente longos, o resultado é um filme de GeO_xN_y com espessura menor que a do filme de GeO_x inicial. Essa redução da espessura do filme também pode ser observada na amostra 16-15. Embora a diminuição da espessura tenha sido verificada na literatura por incorporação de nitrogênio ao GeO_2 (Capítulo 2), os perfis obtidos com NRP, por estarem baseados numa escala de massa por unidade de área, evidenciam sublimação durante os tratamentos térmicos.

O perfil de concentração de ^{15}N na amostra 16-18-15 assemelha-se muito com o da amostra 16-15, porém para o mesmo tratamento em $^{15}\text{NH}_3$ observa-se menor incorporação de ^{15}N . Esse comportamento pode ser explicado pela menor pressão de gás

discutida anteriormente. A diversidade maior encontra-se no perfil de ^{18}O após a nitretação, em que visivelmente a área da curva referente à amostra 16-18-15 é menor que a área da curva referente a 16-18. Essa diminuição, em acordo com os resultados independentes apresentados na Tabela 6.2, indica perda de ^{18}O no tratamento em $^{15}\text{NH}_3$. A região de alta concentração observada anteriormente para profundidade da ordem de 1 nm e atribuída às ligações de ^{18}O na superfície some, e a quantidade de ^{18}O junto à interface com Ge diminui substancialmente. Esse resultado deve ocorrer parcialmente devido à substituição de O por N, conforme discutido no Capítulo 2 e acima. Entretanto, dada a diferença entre as quantidades de ^{15}N incorporado e ^{18}O eliminado, esse mecanismo apenas não é capaz de explicar os perfis observados. É possível que haja perda de ^{18}O devido à sublimação de Ge^{18}O , mas não é claro por que esse processo modificaria apenas a *intensidade* e não a *forma* da distribuição na Figura 6.2 numa comparação entre 16-18 e 16-18-15. Esse ponto requer investigação adicional e motivou a caracterização dessa amostra por XPS.

A Figura 6.3 mostra os espectros XPS da amostra 16-18-15. Observa-se que houve incorporação de N, porém em pequena quantidade, dada à baixa relação sinal/ruído que é evidente. Esse resultado qualitativo está de acordo com os resultados de NRA ($5 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$) e NRP. Por esse motivo, os espectros obtidos a partir das regiões $2p_{3/2}$ e $3d$ do Ge podem ser bem ajustados apenas com picos de GeO , GeO_2 e Ge, ou seja, sem considerar ligações Ge-N. Pode-se observar a partir do espectro que analisa regiões mais profundas da amostra (Ge $3d$) que grande parte do constituinte do filme é GeO_2 e um pouco de GeO , não sendo observado sinal referente a ligações Ge-Ge. Porém, quando partimos para análise mais próxima à superfície (Ge $2p_{3/2}$), percebemos que a contribuição de GeO e Ge torna-se significativa. Isso significa que na superfície há mais defeitos no óxido, i.e., ligações incompletas nos átomos de Ge não oxidados e os indesejáveis subóxidos, possivelmente causados por sublimação ou pelos mecanismos de incorporação de ^{18}O e ^{15}N . Com base nos dados disponíveis até o momento, não é possível oferecer conclusivamente uma descrição dos processos que levariam à formação de GeO e Ge na superfície da amostra.

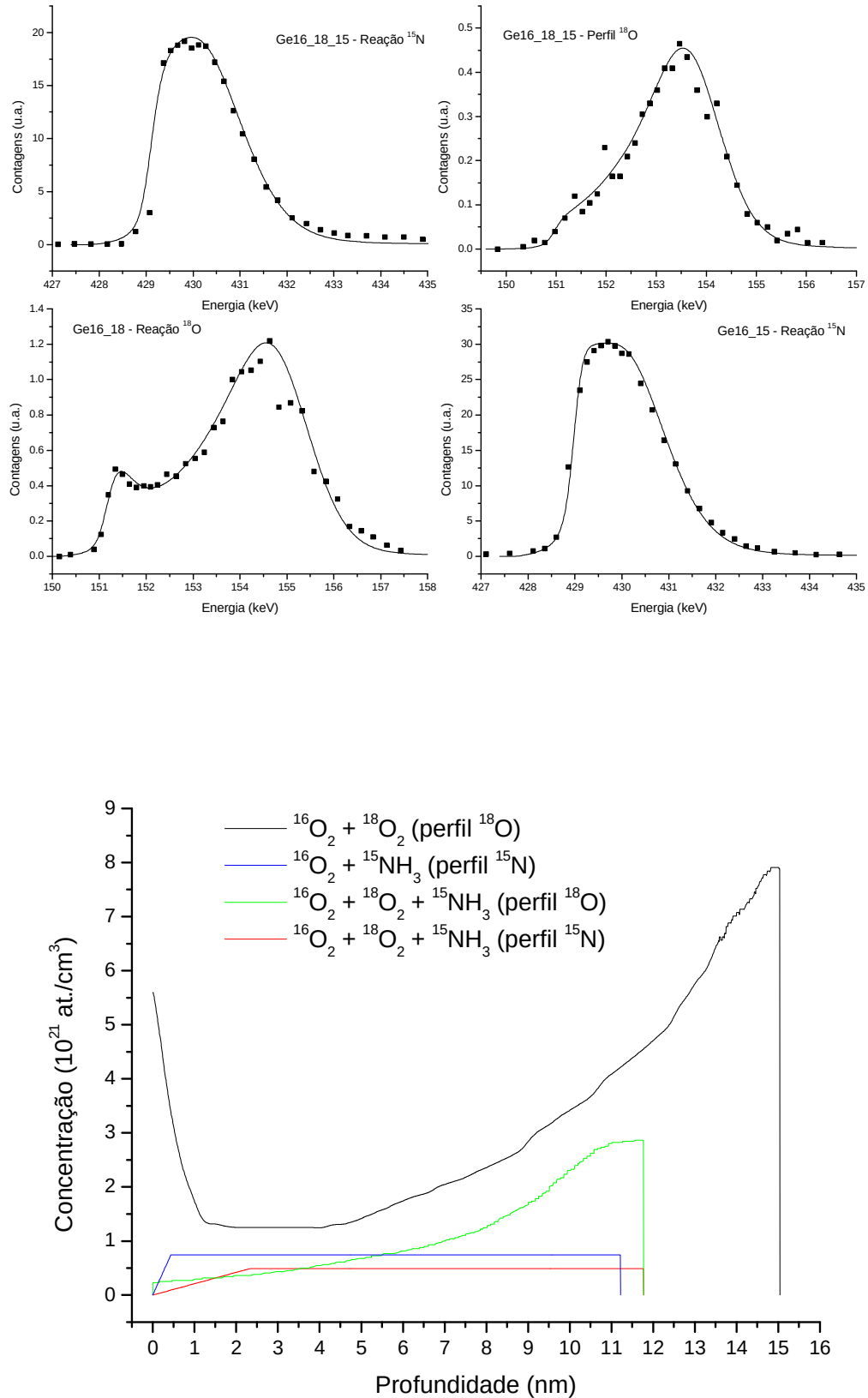


Figura 6.2. Curvas de excitação (acima) onde os pontos representam os dados experimentais e as linhas contínuas representam a simulação das curvas de excitação a partir dos respectivos perfis de concentração dos elementos ^{18}O e ^{15}N (abaixo).

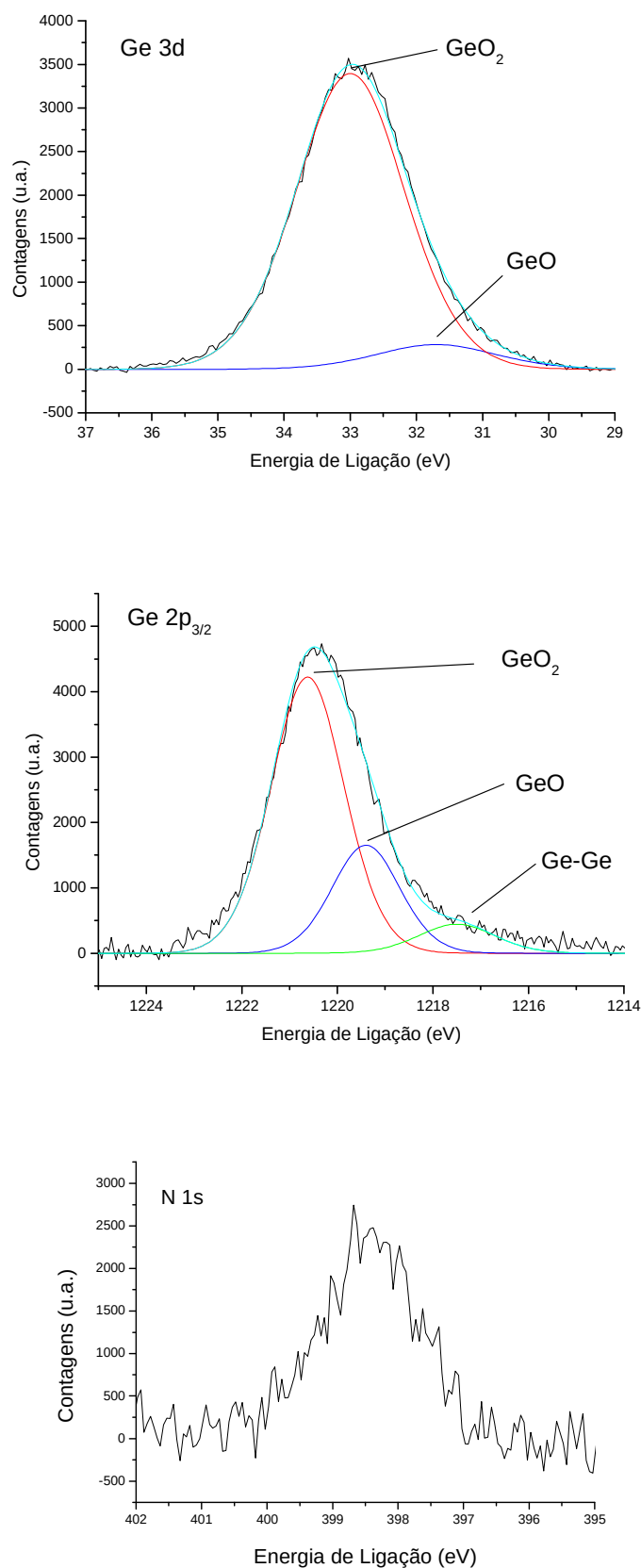


Figura 6.3. Espectros XPS das regiões 3d e 2p_{3/2} referente ao Ge e 1s referente ao N para a amostra 16-18-15. A localização dos sinais de GeO₂, GeO e Ge concorda com os valores obtidos por [56, 57] para a região 2p_{3/2} e [57] para a região 3d.

6.3. Conclusões Parciais e Perspectivas

O pós-tratamento em $^{18}\text{O}_2$ preenche defeitos presentes principalmente na superfície do óxido e junto à interface. A eliminação de defeitos contribui para a passivação do substrato e para a qualidade do GeO_2 como isolante elétrico. A julgar por nossos resultados, portanto, um pós-tratamento em O_2 seria benéfico para a fabricação de dispositivos MOS em Ge. Dada a possibilidade de sublimação, não podemos afirmar categoricamente que o pico de concentração de $^{18}\text{O}_2$ presente na superfície da amostra 16-18 e ausente na amostra 16-18-15 seja resultado do tratamento em $^{15}\text{NH}_3$, embora resultados semelhantes tenham sido reportados para o sistema SiO_2/Si [77]. No que diz respeito ao transporte de O, seria interessante realizar o experimento inverso: oxidação de Ge em $^{18}\text{O}_2$ de forma a produzir uma camada espessa de GeO_2 estequiométrico e posterior tratamento térmico em $^{16}\text{O}_2$. A complementaridade dos dois experimentos permitiria uma melhor descrição dos defeitos no sistema GeO_2/Ge .

O tratamento de nitretação proposto (120 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ durante 120 min sob 500°C) incorpora pequena quantidade de N no óxido crescido inicialmente. Não há evidência de formação de Ge_3N_4 na interface, pois todos os perfis de concentração de N terminam antes ou junto dos perfis de O.

A espessura do filme formado diminui após o tratamento com $^{15}\text{NH}_3$, conforme já reportado na literatura, porém não podemos atribuir esse efeito somente à coordenação dos átomos, visto que existe a possibilidade de concorrente sublimação. Uma alternativa para evitar a sublimação seria diminuir a temperatura de tratamento, visto que a reação química atribuída à formação de GeO é fortemente dependente da temperatura [10, 34, 35]; porém, diminuir a temperatura de tratamento, segundo reportado na literatura retratada no Capítulo 2, compromete severamente a incorporação de N. Outra potencial alternativa para evitar a sublimação nesse regime de temperatura é utilizar tratamentos térmicos rápidos (RTN) conforme utilizado por Chui [47], pois os tratamentos duram tipicamente dezenas de segundos e, mesmo em caso de sublimação, o efeito seria menor. Aumentar a pressão de NH_3 mantendo a temperatura constante seria uma alternativa viável para incorporar mais N, porém não é eficaz, pois, como visto, a reação química atribuída à formação de GeO é fortemente dependente da temperatura. Outra alternativa é a nitretação térmica com NO ou N_2O , apesar da literatura consultada relatar que no caso análogo do Si os gases descritos incorporam menor quantidade de N quando comparados com NH_3 . Através do pós-tratamento em

NO_x , a incorporação simultânea de N e O poderia resultar em um oxinitreto de melhor qualidade.

Como reportado no Capítulo 5, compreender os mecanismos de sublimação do óxido de Ge mostra-se essencial para compreensão da incorporação de N e O em filmes de GeO_2 , tema em que a literatura existente é pequena e bastante divergente com relação aos resultados obtidos.

7. Conclusões e Perspectivas Gerais

Nesse trabalho, investigamos a passivação superficial do Germânio visando ao uso em Nanoeletrônica, que requer: (i) preparação de uma superfície plana e isenta de contaminantes e (ii) crescimento ou deposição de um filme dielétrico termodinamicamente estável nos ambientes e temperaturas usuais na fabricação de dispositivos.

Na etapa (i) do estudo (Capítulo 4), procuramos obter, através de limpeza química úmida, uma superfície pouco rugosa, livre de carbono e óxido nativo de Ge, este invariavelmente formado quando expomos o substrato ao ambiente e não desejável para uso em Nanoeletrônica devido a defeitos estruturais (presença de GeO_x , $x < 2$) e baixa estabilidade termodinâmica. Para isso, testamos diferentes hidrácidos halogênicos associados com água deionizada (DI). As amostras preparadas foram caracterizadas usando XPS, que confirmou ser uma poderosa técnica para esse tipo de análise.

Propusemos o seguinte procedimento de limpeza: (i) imersão em HF 40% durante 5 min (ii) jato de água deionizada. Verificamos através de XPS e AFM que, seguindo o procedimento proposto, é possível obter uma superfície com rugosidade aceitável para fabricação de dispositivos e praticamente livre de contaminação, tendo sido adotado em nosso laboratório como procedimento padrão para limpeza de Ge.

Na etapa (ii) do estudo, procuramos promover a oxidação térmica do Ge (Capítulo 5) e tratamentos térmicos pós-oxidação em ambientes reativos (Capítulo 6) com vistas à formação de filmes finos dielétricos.

Utilizando RBS e AFM, obtivemos clara evidência experimental que oxidar o Ge em 100 mbar de O_2 seco e acima de 500°C provoca sublimação do óxido. Visto que essa temperatura é bem abaixo da reportada na literatura para sublimação do GeO ($\sim 700^\circ\text{C}$), atribuímos a sublimação à reação que degrada o GeO_2 , transformando-o em GeO na fase sólida ou gasosa sob temperaturas de $\sim 400^\circ\text{C}$. Esse resultado possui importância tecnológica, pois fornece base científica para desenvolvimento de

processos de fabricação de dispositivos em Ge usando GeO_2 , tecnologia esta com grande potencial de uso na indústria microeletrônica.

Quando Ge foi oxidado a 500°C , observamos através de XPS que mais de 95% do filme de óxido formado é GeO_2 , desejável para uso em nanoeletrônica devido a suas propriedades físico-químicas e elétricas, porém com elevada rugosidade para certas aplicações, esta atribuída a espécies de elevada mobilidade visto que não observamos significativa sublimação de GeO. Estudos mais apurados de cinética de oxidação a 100 mbar podem ser feitos para verificar a coerência da oxidação do Ge com a equação de Kardar-Parisi-Zhang [78].

O pós-tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ combinado com análise usando NRA e NRP evidenciou a existência de defeitos na superfície do óxido e junto à interface com o substrato, óxido este crescido a 550°C e 1200 mbar de O_2 seco. Propusemos o seguinte pós-tratamento térmico visando a incorporação de N no óxido e conversão do GeO_2 em GeO_xN_y : 120 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ durante 120 min a 500°C . Verificamos que a nitretação proposta incorpora pequena quantidade de N ao longo de toda a espessura do óxido. Esses resultados, em particular no que se refere ao transporte atômico de O e N, contribuem para a compreensão mecanística de processos potencialmente úteis do ponto de vista tecnológico, mas que na literatura existente são apresentados de modo bastante divergente.

Além das perspectivas de trabalho listadas ao longo do texto (essencialmente, (i) expansão das condições de tempo, pressão e temperatura em que se realizaram as oxidações e (ii) alternância da sequência de isótopos nos experimentos de tratamento em gases reativos), caberiam (iii) a fabricação e caracterização elétrica de capacitores MOS sobre Ge e (iv) estudos envolvendo materiais *high-k* sobre Ge. Uma primeira tentativa de fabricar capacitores $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}$ em cooperação interna com o Laboratório de Microeletrônica da UFRGS foi levada a cabo mas não teve êxito a julgar pelas características elétricas dos dispositivos. A possibilidade de deposição de *high-k* sobre Ge está sendo avaliada em parceria com diferentes grupos de pesquisa

Bibliografia

- [1] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, New York, v. 38, n. 8, p. 114-117, 1965.
- [2] KRUG, C. De micro a nanoeletrônica: quatro décadas de miniaturização na tecnologia do silício. In: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro de Nanociência e Nanotecnologia. Tópicos em nanociência e nanotecnologia. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2008. p. 35-45.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors – ITRS. Disponível em: <<http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/Home2007.htm>>. Acessado em 15 de Maio de 2009
- [4] Intel Corporation. Moore's Law. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>>. Acessado em 15 de Maio de 2009.
- [5] Geological Survey (2008). "Germanium—Statistics and Information". U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/>>. Acessado em 15 de Maio de 2009.
- [6] WASHIO, K. SiGe HBT and BiCMOS technologies for optical transmission and wireless communication systems. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50: 656, 2003.
- [7] SZE, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*, v. 2, 1981.
- [8] AKATSUA, T.; DEGUETB, C.; SANCHEZB, L.; ALLIBERTA, F.; ROUCHONB, D.; SIGNAMARCHEIXA, T.; RICHTARCHA, C.; BOUSSAGOLA, A.; LOUPB, V.; MAZENB, F. R.; HARTMANNB, J-M.; CAMPIDELLIC, Y.; CLAVELIERB, L.; LETERTREA, F.; KERNEVEZB, N.; MAZUREA, C. Germanium-on-insulator (GeOI) substrates - A novel engineered substrate for future high performance devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 9, pg. 444–448, 2006.
- [9] MOLLE, A.; SPIGA, S.; FANCIULLI, M. Stability and interface quality of GeO₂ films grown on Ge by atomic oxygen assisted deposition. *The Journal of Chemical Physics*, n. 011104, p.129, 2008.
- [10] KAMATA, Y. High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics. *Materials Today*. v. 11, n. 1-2, p. 30-38, 2008.

-
- [11] KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, p.187, 1970.
- [12] BRUNCO, D. P.; DE JAEGER, B.; ENEMAN, G.; MITARD, J.; HELLINGS, G.; SATTA A.; TERZIEVA, V.; SOURIAU, L.; LEYS, F. E.; POURTOIS, G.; HOUSSA, M.; WINDERICKX, G.; VRANCKEN, E.; SIONCKE, S.; OPSOMER, K.; NICHOLAS, G.; CAYMAX, M.; STESMANS, A.; VAN STEENBERGEN, J.; MERTENS, P. W.; MEURIS, M.; HEYNS, M. M. Germanium MOSFET Devices: Advances in Materials Understanding, Process Development, and Electrical Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, p. 155, n. 7, 2008.
- [13] AKANE, T.; OKUMURA, H.; TANAKA, J.; MATSUMOTO, S. New Ge Substrate Cleaning Method for $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ MOMBE Growth. *Thin Solid Films*, n. 294, p. 153-156, 1997.
- [14] ONSIA, B.; CONARD, T.; DE GENDT, S.; HEYS, M.; HOFLIJK, I.; MERTENS, P.; MEURIS, M.; RASKIN, G.; SIONCKE, S.; TEERLINCK, I.; THEUWINS, A.; VAN STEENBERGEN, J.; VINCKER, C. A Study of the Influence of Typical Wet Chemical Treatments on the Germanium Wafer Surface. *Solid State Phenomena*, v. 103-104, p. 27-30, 2005.
- [15] SIONCKE, S.; ONSIA, B.; STRUYS, K.; RIP, J.; VOS, R.; MEURIS, M.; MERTENS, P.; THEUWIS, A. *ECS Trans.*, v. 1, n. 3, p. 220, 2005.
- [16] OKUMURA, H.; AKANE, T.; MATSUMOTO, Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE. *Applied Surface Science*, p. 125-128, n. 125, 1998.
- [17] HOVIS, J. S.; HAMERS, R. J.; GREENLIEF, C. M. Preparation of clean and atomically flat germanium(001) surfaces. *Surface Science*, n. 440, p. L815–L819, 1999.
- [18] ISHIZAKA, A.; SHIRAKI, Y. *J. Electrochem. Soc.* 133 (4) (1986) 666.
- [19] MAEDAA, T.; TAKAGIA, S.; OHNISHIC, T.; LIPPMAAC, M. Sulfur passivation of Ge (001) surfaces and its effects on Schottky barrier contact. *Materials Science in Semiconductor Processing*, n. 9, p. 706–710, 2006.
- [20] ANDERSON, G. W.; HANF, M. C.; NORTON, P. R.; LU, Z. H.; GRAHAM, M. J. The S-passivation of Ge(100)-(1x1). *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 9, p. 1123-1125, 1995.
- [21] LOSCUTOFF, P. W.; BENT, S. F. Reactivity of the Germanium Surface: Chemical Passivation and Functionalization. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 57, p.467-495, 2006.
- [22] DEEGAN, T.; HUGHES, G. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge(111) and Ge(100) surfaces. *Applied Surface Science*, v. 123/124, p. 66-70, 1998.

-
- [23] PELISSIER, B.; KAMBARA, H.; GODOT, E.; VERAN, E.; LOUP, V.; BENSACHEL, D.; JOUBERT, O. Controlling Germanium Oxidation With a Vacuum Substrate Carrier. *Semiconductor International*, 3/1/2007.
- [24] GREGORY, O. J.; CRISMAN, E. E., PRUITT, L.; HYMES, D. J.; ROSENBERG, J. J. Electrical characterization of some native insulators on germanium. *In Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 76, p. 307-311, 1987.
- [25] JACK, M. D.; LEE, J. Y. M.; LEFEVRE, H. DLTS measurements of a germanium M-I-S interface. *Journal of Electronic Materials*, v. 10, n. 3, pg. 571-589, 1981.
- [26] WANG, Y.; HU, Y. Z.; IRENE, E. A. Electron-cyclotron-resonance plasma and thermal oxidation mechanisms of germanium. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, n. 12, v. 4, pg. 1309-1314, 1994.
- [27] CRACIUN, V.; BOYD, I. W.; HUTTON, B.; WILLIAMS, D. Characteristics of dielectric layers grown on Ge by low temperature vacuum ultraviolet-assisted oxidation. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 9, pg. 1261-1263, 1999.
- [28] JOHNSON, R. S.; NIIMI, H.; LUCOVSKY, G. New approach for the fabrication of device quality Ge/GeO₂/SiO₂ interfaces using low temperature remote plasma processing. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 18, n. 4, pg. 1230-1233, 2000.
- [29] DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General relationship of the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, v.36, n. 12, p. 3770, 1965.
- [30] HYMES, D. J.; ROSENBERG, J. J. Growth and Materials Characterization of Native Germanium Oxynitride Thin Films on Germanium. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 134, n. 4, p. 961-965, 1988.
- [31] CRISMAN, E. E.; ERCIL, Y. M.; LOFERSKI, J. J.; STILES, P. J. The Oxidation of Germanium Surfaces at Pressures Much Greater Than One Atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 129, n. 8, p. 1845-1848, 1982.
- [32] BERNSTEIN, R. B.; CUBICCIOTTI, D. J. *Am. Chem. Soc.*, 73, 4112, 1951.
- [33] LAW, J. T.; MEIGS, P. S., Proceedings of the Conference on the Physics of Semiconductor Surfaces, Philadelphia, PA, June 4-6, 1956 "Semiconductor Surface Physics" R. H. Kingston, Editor, U. Penn. Press (1957).
- [34] KUZUM, D.; KRISHNAMOHAN, T.; PETHE, A. J.; OKYAY, A. K.; OSHIMA, Y.; SUN, Y.; MCVITTIE, J. P.; PIANETTA, P. A.; MCINTYRE, P. C.; C. SARASWAT, K. C. Ge-Interface Engineering With Ozone Oxidation for Low Interface-State Density. *IEEE Electron Device Letters*, v. 29, n. 4, 2008.

-
- [35] PRABHAKARAN, K.; MAEDA, F.; WATANABE, Y.; OGINO, T.; Distinctly different thermal decomposition pathways of ultrathin oxide layer on Ge and Si surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, n. 16, p. 2244–2247, 2000.
- [36] KUZUM, D.; PETHE, A. J.; KRISHNAMOHAN, T.; OSHIMA, Y.; SUN Y.; MCVITTIE, J. P.; PIANETTA, P. A.; MCINTYRE, P. C.; SARASWAT, K. C. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, n. 723, 2007.
- [37] KITA, K.; SUZUKI, S.; NOMURA, H.; TAKAHASHI, T.; NISHIMURA, T.; TORIUMI, A. *ECS Trans.*, 11_4_, 461 (2007).
- [38] TAKAHASHI, T.; NISHIMURA, T.; CHEN, L.; SAKATA, S.; KITA, K.; TORIUMI, A. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, 2007, 697.
- [39] BELLENGER, F.; HOUSSA, M.; DELABIE, A.; AFANASIEV, V.; CONARD, T.; CAYMAX, M.; MEURIS, M.; DE MEYER, K.; HEYNS, M. M. Passivation of Ge(100)/GeO₂/high-*k* Gate Stacks Using Thermal Oxide Treatments. *J. Electrochem. Soc.*, v. 155, n. 2, G33-G37, 2008.
- [40] RITENOUR, A.; KHAKIFIROOZ, A.; ANTONIADIS, D. A.; LEI, R. Z.; TSAI, W.; DIMOULAS, A.; MAVROU, G.; PANAYIOTATOS, Y. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 132107 (2006).
- [41] DE JAEGER, B.; BONZOM, R.; LEYS, F.; RICHARD, O.; VAN STEENBERGEN, J.; WINDERICKX, G.; VAN MOORHEM, E.; RASKIN, G.; LETERTRE, F.; BILLON, T. *et al. Microelectron. Eng.*, 80, 26 (2005).
- [42] YAMAMOTO, T.; YAMASHITA, Y.; HARADA, M.; TAOKA, N.; IKEDA, K.; SUZUKI, K.; KISO, O.; SUGIYAMA, N.; TAKAGI, S.-I. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, (2007), 1041.
- [43] TERASHIMA, K.; TANABE, A.; NAKAGAWA, T.; MORI, K.; IKARASHI, T.; NAKATSURU, J.; DATE, H.; IKEMOTO, M.; TATSUMI, T. Fabrication of Ge-channel MOSFETs by using replacement gate process and selective epitaxial growth. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 6165–6167, 2008.
- [44] SUN, Z. Q.; LIU, C. R. Plasma anodic-oxidation and nitridation of Ge(111) surface. *Semiconductor Science and Technology*, v. 8, n. 9, pg. 1779-1782, 1993.
- [45] UCHIYAMA, A.; FUKUDA, H.; HAYASHI, T.; IWABUCHI, T.; OHNO, S. High Performance dual-gate sub-halfmicron CMOSFETs with 6 nm-thick nitride SiO₂ films in an N₂O ambient. *IEDM Tech. Dig.*, p. 425- 428, 1990.
- [46] CRISMAN, E. E.; GREGORY, O. J.; STILES, P. J. The Nitridation of Thick Germanium Oxide Films on Single-Crystal Germanium. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 131, n. 8, p. 1896-1900, 1984.

-
- [47] CHUI, C. O.; ITO, F.; SARASWAT, K. C. Nanoscale Germanium MOS Dielectrics – Part I: Germanium Oxynitrides. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 53, n. 7, p. 1501-1507, 2006.
- [48] MOSLEHI, M. M.; HAN, C. J.; SARASWAT, K. C.; HELMS, C. R.; SHATAS, S. Compositional Studies of Thermally Nitrides Silicon Dioxide (Nitroxide). *Journal of The Electrochemical Society*, v. 132, n. 9, p. 2189-2197, 1985.
- [49] SOARES, G. V. *Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC*. 2009. Tese (Doutorado em Microeletrônica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, 2009.
- [50] ALFORD, T. L.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. Fundamentals of nanoscale film analysis, 2007.
- [51] BOMBEN, K.D.; MOULDER, J. F.; SOBOL, P. E.; STICKLE W. F. PHI Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1992.
- [52] RADTKE, C. *Crescimento térmico de filmes dielétricos sobre SiC e caracterização das estruturas formadas*. 2003. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2003.
- [53] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal*, v. 1, p. 2-11, 1979.
- [54] NIST Standard Reference Database 71.
- [55] SEAH, M. P. Quantification of AES and XPS. In: BRIGGS, D.; SEAH, M.P. (Eds.). *Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. New York: John Wiley, 1985. p. 189.
- [56] SCHMEISSER, D.; SCHNELL, R. D.; BOGEN, A.; HIMPSEL, F. J.; RIEGER, D.; G. LANDGREN, G.; MORAR, J. F. Surface oxidation states of germanium. *Surface Science*, v. 172, p. 455-465, 1986.
- [57] PRABHAKARAN, K.; OGINO, T. Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces: an UPS and XPS study. *Surface Science*, v. 325, p. 263-271, 1995.
- [58] Web of elements. Disponível em: <http://www.webelements.com/compounds/germanium/germanium_dioxide.html>. Acessado em 15 de Maio de 2009.
- [59] PEZZI, R. P. *Perfis de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes: automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais*. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio

Grande do Sul, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2004.

- [60] Ionscattering.org. Disponível em: <<http://www.ionscattering.org>>. Acessado em 15 de Maio de 2009.
- [61] Veeco Instruments Inc. A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy SPM. 2005
- [62] HORCAS, I.; FERNANDEZ, R.; GOMEZ-RODRIGUEZ, J.M.; COLCHERO, J.; GOMEZ-HERRERO, J.; BARO, A.M.; *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007).
- [63] CAYMAX, M.; HOUSSA, M.; POURTOIS, G.; BELLENGER, F.; MARTENS, K.; DELABIE, A.; VAN ELSHOCHT, S. Interface control of high-*k* gate dielectrics on Ge. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 6094-6099, 2008.
- [64] BARR, T. L.; SEAL, S.; Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 13, n. 3, p. 1239-1246, 1995
- [65] HOUSSA, M.; POURTOIS, G.; CAYMAX, M.; MEURIS, M.; HEYNSB, M. M. First-principles study of the structural and electronic properties of (100)Ge/Ge(M)O₂ interfaces (M=Al, La, or Hf). *Applied Physics Letters*, v. 92, 242101, 2008.
- [66] PASCAL, P. Nouveau Traité de Chimie Minérale. Vol. 8. Paris: Masson, 1970.
- [67] SUN, S.; SUN, Y.; LIU, Z.; LEE, D.; PETERSON, S.; PIANETTA, P. Surface Termination and Roughness of Ge(100) cleaned by HF and HCl Solutions. *Applied Physics Letters*, n. 88, p. 021903, 2006.
- [68] MATSUBARA, H.; SASADA, T.; TAKENAKA, M.; TAKAGIA, S. Evidence of low interface trap density in GeO₂/Ge metal-oxide-semiconductor structures fabricated by thermal oxidation. *Applied Physics Letters*, v. 93, 032104, 2008.
- [69] DELABIE, A.; BELLENGER, F.; HOUSSA, M.; CONARD, T.; VAN ELSHOCHT, S.; CAYMAX, M.; HEYNS, M.; MEURIS, M. Effective electrical passivation of Ge(100) for high-*k* gate dielectric layers using germanium oxide. *Applied Physics Letters*, v. 91, 082904, 2007.
- [70] DE ALMEIDA, R. M. C.; GONÇALVES, S.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. *Physical Review B*, v. 61, n. 19, 12992, 2000.
- [71] SMITH, F. W.; GHIDINI, G.; *J. Electrochem. Soc.* v. 129, p. 1300, 1982.
- [72] KERR, J. A. CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000, CRC Press, Boca Raton, 81st edition, 2000.
- [73] XIR, R.; HE, W.; YU, M.; ZHU, C. Effects of fluorine incorporation and forming gas annealing on high-*k* gated germanium metal-oxide-semiconductor with GeO₂ surface passivation. *Applied Physics Letters*, n. 93, 073504, 2008.

-
- [74] MAEDA, T.; NISHIZAWA, M.; MORITA, Y.; TAKAGI, S. Role of germanium nitride interfacial layers in HfO_2 /germanium nitride/germanium metal-insulator-semiconductor structures. *Applied Physics Letters*, v. 90, 072911, 2007.
- [75] SIGNAMARCHEIX, T.; ALLIBERT, F.; LETERTRE, F.; CHEVOLLEAU, T.; SANCHEZ, L.; AUGENDRE, E.; DEGUET, C.; MORICEAU, H.; CLAVELIER, L.; RIEUTORD, F. Germanium oxynitride GeO_xN_y as a back interface passivation layer for Germanium-on-insulator substrates. *Applied Physics Letters*, v. 93, 022109, 2008.
- [76] GANEM, J.-J.; TRIMAILLE, J. I.; ANDRE, P.; RIGO, S.; STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. *J. Appl. Phys.*, v. 81, 8109, 1997.
- [77] BAUMVOL, I. J. R., *Surface Science Reports*, v. 36, 1, 1999.
- [78] KARDAR M.; PARISI G.; ZANG, Y.-C., *Phys. Rev. Lett.* vol. 59, p. 889, (1986).