

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA - INSTITUTO DE QUÍMICA - INSTITUTO DE  
INFORMÁTICA – ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA - PGMICRO

IVAN RODRIGO KAUFMANN

**Estabilização de Filmes Finos de Óxido de Germânio por  
Incorporação de Nitrogênio Visando Aplicações em Nanoeletrônica**

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

Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares  
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2013



## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, aos meus familiares, que de alguma forma sempre me incentivaram a seguir estudando e sempre acreditaram em mim. Em especial a algumas pessoas: meus pais Danilo e Bernadete, meus irmãos Cleiton (Michi) e Lize (Jefer), meus tios Zé, Vera, Lúcia e Avelino (que sempre que foi possível me deu carona nos 530 km que separam Porto Alegre até Salvador das Missões), meus primas(os) Marcell (e Tic) e Cármen (e Rafa), Micheli, o colorado Léo e o Jú. Também minha tia Adriana e a pequena Laura (minha afilhada). De maneira alguma posso esquecer do meu padrinho Eugênio e da Gislaine, que me ajudaram a enfrentar várias das dificuldades desde pequeno! Quero agradecer também meu querido avô (*in memoriam*) que sempre foi um exemplo de pessoa.

Aos meus amigos, em especial aqueles da CEFAV.

Aos colegas de laboratório: Nicolau, Guilherme, Silma, Eduardo, Taís e Samuel. Aos professores Claudio e Fernanda e ao meu orientador Gabriel. Todos vocês foram muito importantes na realização deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica: Eng. Agostinho, técnicos Borba, Miro e Kovalick e também a bolsista Michele.

Ao povo brasileiro, que na forma de impostos recolhidos pela União me proporcionou a bolsa de Mestrado. Espero que este e os próximos trabalhos possam retribuir todo o investimento feito.

A todos vocês, meu muito obrigado!

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>2</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>3</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>5</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>10</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>11</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>12</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1 PERSPECTIVA HISTÓRICA</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2 UTILIZAÇÃO DO Ge NA MICROELETRÔNICA</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3 INTERFACE GERMÂNIO-DIELÉTRICO</b> .....	<b>17</b>
1.3.1 ÓXIDO DE GERMÂNIO (GeO <sub>2</sub> ) .....	17
1.3.2 DIELÉTRICOS HIGH-K.....	19
1.3.3 CAMADAS INTERFACIAIS PASSIVANTES .....	21
<b>2 PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>23</b>
3.1.1 LIMPEZA DAS AMOSTRAS .....	23
3.1.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DE GeO <sub>2</sub> .....	25
3.1.3 OXINITRETAÇÃO TÉRMICA .....	26
3.1.4 RECOZIMENTO TÉRMICO .....	28
<b>3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>28</b>
3.2.1 PRINCÍPIOS FÍSICOS PARA ANÁLISE COM FEIXE DE ÍONS .....	28
3.2.1.1 Perda de Energia dos Íons .....	28
3.2.1.2 Fator Cinemático .....	30
3.2.1.3 Seção de choque de espalhamento .....	30
3.2.1.4 Canalização .....	33
3.2.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS) .....	34
3.2.3 ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR .....	36
3.2.3.1 Quantidade de <sup>18</sup> O .....	39
3.2.3.2 Quantidade de <sup>15</sup> N .....	41
3.2.3.3 Perfil de Concentração de <sup>18</sup> O .....	42
3.2.3.4 Perfil de Concentração de <sup>15</sup> N .....	44
3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIO-X (XPS) .....	45
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>54</b>

4.1	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO TÉRMICO RÁPIDO NA FORMAÇÃO DE $\text{GeO}_x\text{N}_y$ .....	54
4.2	ESTABILIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS RECOZIDAS TERMICAMENTE...	65
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	68
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ALD** – Deposição de Camadas Atômicas (*Atomic Layer Deposition*)
- ARXPS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford Resolvido em Ângulo (*Angle-resolved Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- CMOS** – Tecnologia Complementar Metal-Óxido-Semicondutor (*Complementar metal-oxide-semiconductor*)
- CVD** – Deposição Química a partir da fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition*)
- EOT** – Espessura do Óxido Equivalente (*Equivalent Oxide Thickness*)
- DI** – Água Deionizada
- ITRS** – *International Technology Roadmap for Semiconductors*
- LN<sub>2</sub>** – Nitrogênio Líquido
- MOS** – Metal-Óxido-Semicondutor
- MOSFET** – Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*)
- NRA** – Análise por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)
- NRP** – Perfilometria por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)
- PLD** – Deposição por Laser Pulsado (*Pulsed Laser Deposition*)
- RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- RBS-c** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (*Channeled Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- RTA** – Tratamento Térmico Rápido (*Rapid Thermal Annealing*)
- UHV** – Ultra-Alto Vácuo (*Ultra High Vacuum*)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu_n$  – mobilidade efetiva dos portadores de carga

$C_{ox}$  – capacitância do óxido por unidade de área

$D_{it}$  – densidade de estados de interface

$\kappa_{ox}$  – constante dielétrica do óxido de silício

$\kappa$  – constante dielétrica

$t_{ox}$  – espessura do óxido

$p$  – próton

$\alpha$  – partícula alfa

$\gamma$  – radiação gama

$E_R$  – energia de ressonância estreita

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: O aumento do número de transistores e a redução da espessura do dielétrico de porta ao longo dos últimos 40 anos para processadores Intel®. Adaptado de [4].</i>	14
<i>Figura 2: Esquema estrutural transversal simplificado de um dispositivo MOSFET.</i>	15
<i>Figura 3: Densidade da potência gerada por um CPU de computador em função do ano de fabricação. Adaptado de [9].</i>	16
<i>Figura 4: Mobilidade dos portadores de cargas em relação à banda proibida (bandgap) de alguns materiais semicondutores. Símbolos cheios representam mobilidade de elétrons, enquanto símbolos vazados representam mobilidade de lacunas. Adaptado de [11].</i>	17
<i>Figura 5: Figura esquemática do mecanismo de dessorção do GeO da estrutura GeO<sub>2</sub>/Ge. Reações de oxirredução a partir da interface GeO<sub>2</sub>/Ge geram espécies de difusão (vacâncias de oxigênio ou chamadas também de íons de Ge), que difundem através do filme de GeO<sub>2</sub> até a superfície. É somente na superfície que ocorre a dessorção do GeO. Adaptado de [19].</i>	19
<i>Figura 6: Imagem da seção transversal da estrutura Au/HfO<sub>2</sub>/GeO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Ge realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Retirado de [33].</i>	21
<i>Figura 7: a) Resultado de XPS do óxido residual após 30 segundos de limpeza química em NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O e água. Anterior a esta limpeza, foi feita a oxidação em meio à solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. b) Evolução da rugosidade RMS medida por AFM. Cada ciclo representa uma limpeza de 30 segundos. Adaptado de [27].</i>	23
<i>Figura 8: Esquema do procedimento da limpeza do Ge.</i>	24
<i>Figura 9: Ilustração do sistema de tratamento térmico utilizado neste trabalho.</i>	25
<i>Figura 10: Seção transversal de um módulo típico para realização de RTA. Um forno rápido de forma similar foi utilizado na oxinitreção das amostras. Adaptado de [36].</i>	26
<i>Figura 11: Fotografia do forno de tratamento rápido do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.</i>	27
<i>Figura 12: Gráfico mostrando a dependência da energia do íon incidente no poder de freamento.</i>	29
<i>Figura 13: Representação geométrica da seção de choque de espalhamento.</i>	31
<i>Figura 14: Sistema representando as colisões atômicas referentes a energias de incidência do íon no átomo do alvo. A energia do íon é aumentada da esquerda para a direita, representando cada caso de interação com o átomo do alvo.</i>	32
<i>Figura 15: Espectro de partículas α de 1 MeV retroespalhadas por uma amostra de Si com uma contaminação superficial de carbono (sinal da esquerda) e oxigênio (sinal intermediário). O sinal referente ao Si é o da direita. A canalização foi feita no canal &lt;110&gt; do cristal de Si. Adaptado de [41].</i>	33
<i>Figura 16: Representação experimental de RBS. No desenho, são indicados os ângulos referentes aos parâmetros da geometria experimental (θ e Φ) e do detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω.</i>	34
<i>Figura 17: Representação simplificada de um espectro de RBS correspondente a um sólido contendo os elementos A e B.</i>	35
<i>Figura 18: Representação da reação na qual um próton interage com um núcleo de <sup>18</sup>O. O resultado da reação é um núcleo composto <sup>19</sup>F instável, que acaba decaindo em um dos possíveis produtos da reação.</i>	36
<i>Figura 19: Curva da seção de choque diferencial como função da energia de incidência do feixe de íons para a reação <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N. Estão representadas as regiões de platô e de energia de ressonância estreita (E<sub>R</sub>), utilizadas respectivamente para as análises de quantidades totais e perfil de concentração de <sup>18</sup>O.</i>	37
<i>Figura 20: Ilustração do princípio da técnica de reação nuclear com ressonância estreita. A altura das setas é referente à energia do íon. A seta preta em destaque é referente à energia de ressonância estreita,</i>	

quando acontece a reação nuclear em quase sua totalidade. Os produtos da reação são detectados e com isso podemos obter o perfil em profundidade do elemento de interesse. ....	38
Figura 21: Pico das partículas $\alpha$ detectadas em função de suas energias (canal). No detalhe, o arranjo experimental de NRA utilizado. ....	40
Figura 22: Projeção do alcance de partículas alfa na folha de Mylar em função da energia de incidência. Adaptado de [44]. ....	40
Figura 23: Seção de choque diferencial da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ , obtida experimentalmente com um ângulo de detecção de $150^\circ$ em relação a direção do feixe de íons. Adaptado de [45]. ....	41
Figura 24: Desenho do esquema experimental utilizado para a realização do NRP $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . ....	42
Figura 25: Curvas obtidas a partir da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ na energia de 151 keV. A amostra em questão era de $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ termicamente crescida em Si e reoxidada em $^{18}\text{O}_2$ . Os pontos representam os dados experimentais da curva de excitação, enquanto a linha contínua a simulação realizada pelo programa SPACES Atualmente se utiliza o código numérico FLATUS, que inclui o programa SPACES e é mais completo. No detalhe, o perfil de concentração como função da profundidade no filme. Adaptado de [49]. ....	44
Figura 26: Arranjo experimental de NRP para a determinação do perfil de concentração do $^{15}\text{N}$ . ....	45
Figura 27: Esquema explicativo do Efeito Fotoelétrico. A onda eletromagnética, ao incidir na amostra e tendo energia suficiente, emite um elétron referente ao nível mais interno do átomo. Na figura, está mostrado o elétron emitido referente ao nível 1s do oxigênio. Adaptado de [50]. ....	46
Figura 28: Diagrama de bandas mostrando o alinhamento dos níveis de Fermi do Espectrômetro e a amostra. Também são indicados os outros parâmetros da equação de Einstein. ....	47
Figura 29: Diferença em energia de um pico de $\text{SiO}_2$ e outro referente a uma amostra que contém Si. Adaptado de [51]. ....	48
Figura 30: Esquema mostrando um espectro de XPS genérico, na qual é mostrado que somente os elétrons que não perdem energia no seu percurso até a saída da amostra contribuirão para o pico de fotoemissão. Os outros elétrons que perdem energia contribuirão para o espectro de fundo. ....	48
Figura 31: Gráfico referente à Lei de Beer-Lambert. Dado o livre caminho médio inelástico de um elétron em um material, a probabilidade de escape elástico é mostrada na figura. ....	50
Figura 32: “Curva universal” do caminho livre médio inelástico pela energia cinética dos fotoelétrons. No gráfico são apontadas medidas individuais de diversos elementos químicos. Adaptado de [52]. ....	50
Figura 33: Exemplo de medida de XPS para os ângulos de $0^\circ$ , $45^\circ$ e $75^\circ$ . A espessura real é de 80 angstroms, mas quando a normal da amostra não coincide com o eixo de detecção (ângulo de $0^\circ$ ), estamos realizando uma medida de XPS na qual a espessura aparenta ser menor. Ou seja, para ângulos diferentes de $0^\circ$ , a análise de XPS se dá mais superficialmente. Adaptado de [50]. ....	51
Figura 34: Fotografia do aparelho de XPS utilizado. Em vermelho, estão mostradas as principais partes do mesmo. ....	52
Figura 35: Esquema do analisador hemisférico eletrostático do tipo CHA. ....	53
Figura 36: Dados obtidos por RBS-c e NRA para as amostras oxinitretadas em $^{15}\text{NO}$ na temperatura de $400^\circ\text{C}$ . O símbolo ( $\blacktriangle$ ) indica a quantidade total de $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ , enquanto os símbolos ( $\bullet$ ) e ( $\blacksquare$ ) indicam a quantidade total de $^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}$ respectivamente. As linhas interligando os pontos experimentais são somente para guiar os olhos. ....	55
Figura 37: Perfil de Concentração do $^{18}\text{O}$ (a) e do $^{15}\text{N}$ (b) em função da espessura do filme para amostra de $400^\circ\text{C}$ . Os símbolos ( $\blacklozenge$ ), ( $\blacksquare$ ), ( $\blacktriangle$ ) e ( $\bullet$ ) indicam as amostras que foram oxinitretadas por 0 (ou seja, não foram oxinitretadas), 1, 2 e 5 minutos, respectivamente. ....	56
Figura 38: Curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao a) $^{18}\text{O}$ e b) $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a $400^\circ\text{C}$ . ....	56
Figura 39: Dados obtidos por RBS-c e NRA para as amostras oxinitretadas em $^{15}\text{NO}$ na temperatura de $500^\circ\text{C}$ . O símbolo ( $\blacktriangle$ ) indica a quantidade total de $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ , enquanto os símbolos ( $\bullet$ ) e ( $\blacksquare$ ) indicam a quantidade total de $^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}$ respectivamente. As linhas interligando os pontos experimentais são somente para guiar os olhos. ....	57
Figura 40: Perfil de Concentração do $^{18}\text{O}$ (a) e de $^{15}\text{N}$ (b) em função da espessura para as amostras de $500^\circ\text{C}$ . Os símbolos ( $\blacklozenge$ ), ( $\blacksquare$ ), ( $\blacktriangle$ ) e ( $\bullet$ ) indicam as amostras que foram oxinitretadas por 0 (ou seja, não foram oxinitretadas), 1, 2 e 5 minutos, respectivamente. ....	58
Figura 41: Curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao a) $^{18}\text{O}$ e b) $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a $500^\circ\text{C}$ . ....	58
Figura 42: Dados obtidos por RBS-c e NRA para as amostras oxinitretadas em $^{15}\text{NO}$ na temperatura de $600^\circ\text{C}$ . O símbolo ( $\blacktriangle$ ) indica a quantidade total de $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ , enquanto os símbolos ( $\bullet$ ) e ( $\blacksquare$ ) indicam a quantidade total de $^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}$ respectivamente. As linhas interligando os pontos experimentais são somente indicativas. ....	59

Figura 43: a) Perfil de Concentração do $^{15}\text{N}$ em função da profundidade e b) curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a $600^\circ\text{C}$ .	60
Figura 44: Dados obtidos por NRA do $^{15}\text{N}$ para as amostras oxinitretadas em $^{15}\text{NO}$ nas temperaturas de $500^\circ\text{C}$ e $600^\circ\text{C}$ .	60
Figura 45: a) Perfil de Concentração do $^{15}\text{N}$ em função da profundidade e b) curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a $550^\circ\text{C}$ .	61
Figura 46: Espectro de XPS para a amostra de $\text{GeO}_2$ , na região 3d do Ge para um ângulo de detecção de $37^\circ$ .	62
Figura 47: Espectro de XPS para as amostras de $400^\circ\text{C}$ (a), $500^\circ\text{C}$ (b) e $600^\circ\text{C}$ (c), nos tempos de 1 e 5 minutos. As medidas foram realizadas a região 3d do Ge, obtidas a partir do ângulo de detecção de $60^\circ$ (mais próximo da superfície) e $37^\circ$ (mais próximo da interface). As linhas verticais foram inseridas somente para representar onde estão os picos de $\text{GeO}_2$ , $\text{GeO}_x\text{N}_y$ e Ge.	64
Figura 48: Porcentagem da densidade areal do oxigênio em função da temperatura de recozimento térmico em Ar. O eixo vertical indica a % da densidade areal do oxigênio total, ou seja, da soma entre $^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}$ .	66
Figura 49: Porcentagem da densidade areal do oxigênio em função da temperatura de recozimento térmico em Ar. O eixo vertical indica a % da densidade areal do oxigênio total, ou seja, da soma entre $^{16}\text{O}$ e $^{18}\text{O}$ .	66

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Razão entre as áreas dos picos de <math>GeO_2</math> (<math>A_1</math>) e <math>GeOxNy</math> (<math>A_2</math>) para os espectros das amostras mostradas na Figura 47. ....</i>	<i>63</i>
---	-----------

## RESUMO

De maneira a melhorar o desempenho de um Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (MOSFET), o germânio (Ge) é um forte candidato para substituir o silício (Si) como semicondutor, devido a sua alta mobilidade dos portadores de carga. Contudo, o filme de dióxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ) sobre Ge é solúvel em água e suas propriedades elétricas inferiores. Nesse sentido, a proposta desta dissertação de Mestrado é oxinitretar termicamente filmes de  $\text{GeO}_2$  em atmosfera de óxido nítrico ( $^{15}\text{NO}$ ), de maneira a melhorar as propriedades elétricas e físico-químicas dessas estruturas. Inicialmente, as amostras foram limpas quimicamente usando uma mistura de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ácido clorídrico + água ( $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , 4:1). Os filmes de  $\text{GeO}_2$  foram crescidos termicamente sobre Ge usando atmosfera de oxigênio enriquecido 97% no isótopo de massa 18 ( $^{18}\text{O}$ ), com parâmetros na qual geraram um filme com espessura de ~5 nm. As oxinitreções foram realizadas em um forno térmico rápido com atmosfera de  $^{15}\text{NO}$ , nas temperaturas variando de 400-600°C, nos tempos de 1 a 5 minutos. O objetivo da oxinitreção foi criar um filme de oxinitreto de germânio ( $\text{GeO}_x\text{N}_y$ ) com propriedades físico-químicas satisfatórias para a indústria de microeletrônica. Também foram realizados recozimentos térmicos em atmosfera inerte com objetivo de testar a estabilidade térmicas dos filmes de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ .

Análise com Reação Nuclear (NRA) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (RBS-c) foram utilizadas para quantificar a quantidade total de oxigênio  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ , respectivamente. NRP também foi utilizada de modo a determinar o perfil de concentração em função da profundidade para as espécies de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$ . De modo a investigar a composição química das amostras, Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raio-X (XPS) foi utilizada.

Pelas análises por RBS e NRA do  $^{18}\text{O}$ , podemos observar que ocorre troca entre os isótopos de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  para todas das temperaturas de oxinitreção. Este resultado corrobora com estudos recentes da literatura. Para as amostras oxinitretadas em 5 minutos a 500°C e todas as amostras oxinitretadas a 550°C e 600°C, ocorre troca isotópica completa. Observamos ainda por NRP que o  $^{15}\text{N}$  é incorporado mais superficialmente para as temperaturas de oxinitreção até 550°C. Resultados de XPS indicam formação maior de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  próximos da superfície das amostras e para temperaturas e/ou tempos maiores. Testes de estabilidade térmica indicam que a incorporação de nitrogênio mais próximo das superfície da amostra inibe a dessorção das espécies de GeO. As amostras que não foram oxinitretadas acabam dessorvendo quase por completo o filme de  $\text{GeO}_2$  quando realizados os recozimentos térmicos. Este efeito do nitrogênio incorporado próximo da superfície tem grande potencial para uso em camadas interfaciais entre semicondutor e dielétricos de porta.

**Palavras-Chave:** Germânio, dióxido de germânio, crescimento térmico, oxinitreção, RBS, NRA, NRP, XPS, recozimento térmico.

# Stabilization of Germanium Oxide films by nitrogen incorporation aiming at Applications in Nanoelectronics

## ABSTRACT

In order to improve the performance of Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET), germanium is a good candidate to replace silicon as semiconductor due to its higher charge carrier mobility. However, the germanium dioxide ( $\text{GeO}_2$ ) film over Ge is water soluble and produces poor electrical characteristics. In this way, this Master dissertation proposes thermal oxinitridation of the  $\text{GeO}_2$  films in nitric oxide ( $^{15}\text{NO}$ ) atmosphere in order to improve its electrical and physico-chemical characteristics. Samples were first cleaned using a mixture of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and hydrogen chloride + water ( $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , 4:1).  $\text{GeO}_2$  films were thermally grown on Ge using oxygen enriched in 97% in the isotope of mass 18, which generated ~5 nm thick film. Oxinitridation was performed in a rapid thermal furnace under  $^{15}\text{NO}$  atmosphere, at the 400-600°C temperature range, and 1-5 minutes time range. The goal was to form a germanium oxinitride film ( $\text{GeO}_x\text{N}_y$ ) with physico-chemical properties that are satisfactory for microelectronics industry. We also performed thermal annealing in inert atmosphere to test the thermal stability of  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  films.

Nuclear Reaction Analysis (NRA) and Rutherford Backscattering Spectrometry in channeled geometry (RBS-c) were used to quantify the total amount of oxygen  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$ , respectively. NRP was also performed to determine the  $^{18}\text{O}$  and  $^{15}\text{N}$  depth distribution. In order to investigate the chemical composition of the samples, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was performed.

RBS and NRA analysis showed isotopic exchange between  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$  for all temperatures investigated. This result corroborates previous literature studies. Samples oxynitrided in 5 minutes at 500°C and all the samples oxynitrided at 550-600°C showed complete isotopic exchange. We also observed by NRP that nitrogen incorporation occurs more superficially until 550°C. XPS results indicate more formation of  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  near the surface of the samples and for higher temperatures and/or time of oxinitredation. Thermal stability results indicated that the nitrogen incorporation near the sample surface inhibit the  $\text{GeO}$  desorption. On the other hand, samples that were not oxynitrided have almost all the  $\text{GeO}_2$  desorbed when thermal annealing is performed.

**Keywords:** Germanium, germanium dioxide, thermal grown, oxinitridation, RBS, NRA, NRP, XPS, thermal annealing.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 PERSPECTIVA HISTÓRICA

Podemos dizer que a evolução da sociedade de modo geral é devida principalmente pelo avanço científico e tecnológico. A pesquisa científica vinculada à tecnologia nos permite executar tarefas que no passado eram difíceis ou impossíveis. O avanço científico e tecnológico nos dias de hoje é totalmente interdisciplinar, ou seja, o que no passado era visto como sendo áreas separadas, hoje acaba se mesclando com as mais diversas áreas do conhecimento. Um exemplo claro disso é uma indústria, seja ela qual for. Nessa indústria, existem os mais diversos setores que acabam se comunicando e trabalhando juntos, sendo de extrema importância o compartilhamento de ideias e ações.

A área que engloba no mínimo quatro áreas de conhecimento é a Microeletrônica. Computação, Física, Química e Engenharias acabam interagindo entre si para poder tornar viável o avanço científico e tecnológico da Microeletrônica. E é nesse espaço que este trabalho de mestrado se encontra.

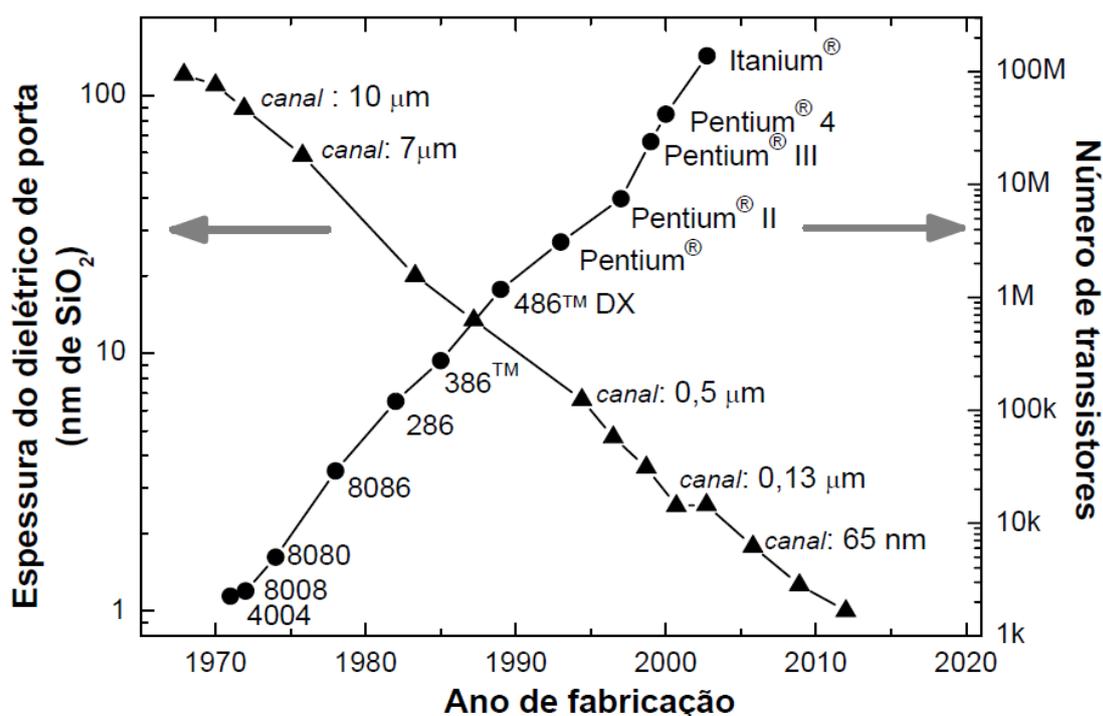
A microeletrônica desempenhou papel fundamental, criando um dos mais sofisticados e importantes dispositivos para que o avanço científico e tecnológico ocorresse. O nome desse dispositivo é o Transistor de Efeito de Campo Metal-Oxido-Semicondutor (MOSFET, na sigla em inglês). Em particular, o transistor teve surgimento no ano de 1947, com os físicos estadunidenses da *Bell Labs* John Bardeen e Walter Brattain (que foram agraciados com o Prêmio Nobel no ano de 1956, juntamente com William Shockley) [1]. A invenção do transistor é tida como um dos maiores inventos do século XX, que seria utilizada no futuro em quase todos os equipamentos eletrônicos.

No início o transistor utilizado era feito de Germânio (Ge). Mas como o transistor passava a ser utilizado cada vez mais (ainda mais depois da criação do primeiro circuito integrado, em 1958), a substituição do Ge pelo Silício (Si) foi empregada. Vários fatores contribuíram para essa substituição, entre eles podemos destacar:

- Maiores reservas de Si comparadas as de Ge: este é um ponto econômico de extrema importância na indústria microeletrônica, tornando o Si mais barato;
- Ge possui baixa solubilidade e rápida difusão dos dopantes tipo-n quando comparado ao Si, resultando em um menor controle quando se tem o interesse de formar junções rasas;
- O óxido nativo do Si ( $\text{SiO}_2$ ) possui excelentes características elétricas de isolamento e passivação, além da possibilidade de ser crescido termicamente. Já para o Ge, o óxido crescido termicamente não forma

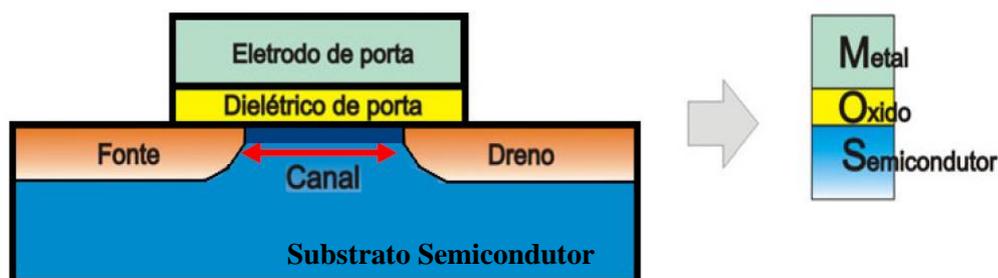
interfaces dielétrico/semicondutor de alta qualidade e também é solúvel em água e instável nas temperaturas típicas de fabricação de dispositivos [2].

Além das vantagens citadas acima, a criação da lógica complementar metal-óxido-semicondutor (CMOS) impulsionou de maneira promissora o mercado da microeletrônica. Dessa maneira a tecnologia acompanha a tendência de que se quer cada vez mais rapidez nos dispositivos eletrônicos a um custo menor. O gráfico da Figura 1 mostra a tendência de se usar cada vez mais transistores em um processador de computador. Gordon Moore, em 1965, fez a estimativa de que o número de transistores em um processador dobraria a cada 18-24 meses [3,4]. Essa tendência se manteve ao longo dos últimos 40 anos.



**Figura 1: O aumento do número de transistores e a redução da espessura do dielétrico de porta ao longo dos últimos 40 anos para processadores Intel®. Adaptado de [4].**

Porém, a constante miniaturização nos últimos anos levou a tecnologia do Si ao seu limite. O óxido de porta (SiO<sub>2</sub>) que cumpria a função de isolar o substrato semicondutor de Si do eletrodo de porta (conforme representado na Figura 2) já não é mais eficaz nesta função. A espessura desse óxido foi reduzido para valores próximos de 1 nm, onde a corrente de fuga devido ao tunelamento quântico já não é mais desprezível quando comparada com um óxido mais espesso [5].



**Figura 2: Esquema estrutural transversal simplificado de um dispositivo MOSFET.**

Nesse sentido, a busca por novos dielétricos de porta e o estudo de semicondutores alternativos ao Si estão sendo pesquisados. Além de serem pesquisados os semicondutores de arseneto de gálio (GaAs), antimoneto de índio (InSb), fosfeto de índio (InP) [2], heterojunções de SiGe [6], entre outros, também existe a possibilidade da volta do Ge como substrato semicondutor. O item 1.2 trata do funcionamento do MOSFET e também das vantagens e problemáticas apresentadas pelo Ge como possível substituto do Si.

## 1.2 UTILIZAÇÃO DO Ge NA MICROELETRÔNICA

O Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (MOSFET), representado na Figura 2, tem como base o substrato semicondutor, que em sua grande maioria é de Si. Ainda, existem as regiões de fonte e dreno, que são dopadas ou do tipo p ou do tipo n, contrárias sempre à dopagem do substrato semicondutor. Acima do substrato, entre a fonte e o dreno, temos o dielétrico de porta, que ao longo de quase toda a tecnologia microeletrônica foi o  $\text{SiO}_2$ . Nos dias de hoje já encontramos dispositivos que utilizam uma camada de alta constante dielétrica (*high-k*) devido aos problemas apresentados pela reduzida espessura do  $\text{SiO}_2$  [5]. Acima do dielétrico de porta temos o eletrodo de porta, usualmente polissilício ou metal.

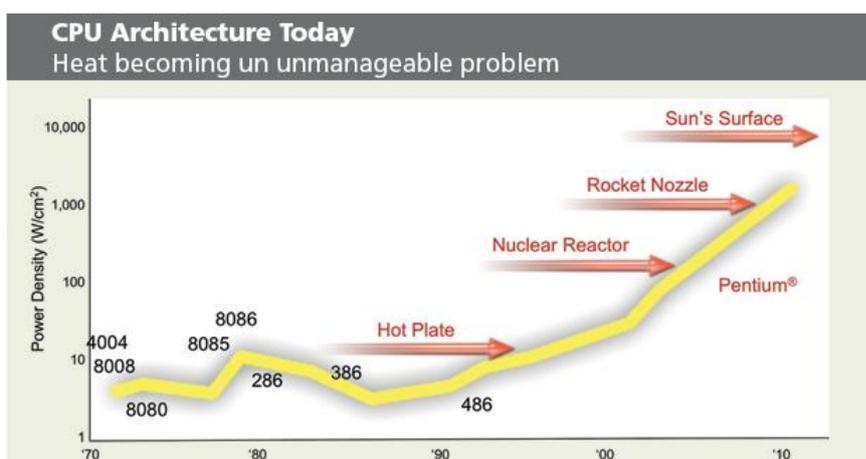
O funcionamento de um MOSFET se baseia em fazer o chaveamento do dispositivo. Esse funcionamento depende basicamente das tensões aplicadas no dispositivo, dopagem do substrato semicondutor e das regiões de fonte e dreno, largura do canal e espessura do dielétrico de porta. As tensões aplicadas são referentes às tensões no eletrodo de porta ( $V_G$ ), no dreno ( $V_D$ ), na fonte e no corpo do substrato semicondutor (estes dois últimos em geral são submetidos à mesma tensão,  $V_{SB}$ , criando um curto-circuito entre eles). Suponhamos que o substrato semicondutor seja dopado do tipo p (falta de elétrons, chamadas de lacunas) e aplicarmos uma tensão positiva no eletrodo de porta. Como temos um capacitor formado pelo Metal-Óxido-Semicondutor, a tensão positiva no metal irá atrair elétrons para a interface dielétrico/substrato. Uma vez que o semicondutor é dopado do tipo p, as regiões de fonte e dreno devem ser dopadas do tipo n (excesso de elétrons). Dessa maneira, conforme a tensão  $V_G$  for aumentando, surge um acúmulo de elétrons cada vez maior na região de interface dielétrico/substrato. Esse acúmulo de cargas leva o nome de camada de inversão. Uma vez que a camada de inversão tiver acúmulo de cargas suficiente, acontece a criação de um canal ligando fonte-dreno. Aplicada uma tensão positiva no terminal do dreno em relação a fonte,

surge uma corrente de deslocamento de elétrons partindo da fonte para o dreno. Este comportamento caracteriza o MOSFET no estado ligado [7,8]. O estado desligado, no nosso exemplo, seria a ausência de passagem de portadores pelo canal. A corrente no canal é modulada conforme a equação a seguir, quando na região de saturação de funcionamento:

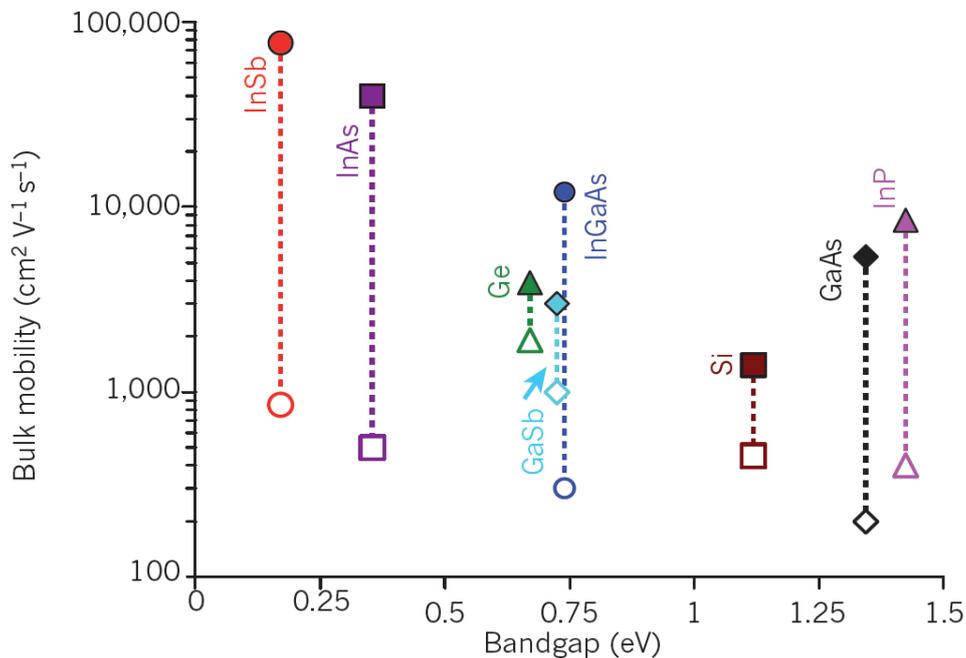
$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \left( (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad (1)$$

na qual  $I_D$  é a corrente no canal,  $\mu_n$  é a mobilidade efetiva dos portadores de cargas,  $C_{ox}$  é a capacitância do óxido por unidade de área,  $W$  é a largura do eletrodo de porta,  $L$  é o comprimento do canal,  $V_{GS}$  é a tensão do eletrodo de porta com relação à fonte,  $V_{th}$  é a tensão limiar que diz respeito a tensão necessária no eletrodo de porta para a criação da camada de inversão e  $V_{DS}$  é a tensão do dreno em relação à fonte.

Como a camada de  $\text{SiO}_2$  chegou a espessuras limites [5], a utilização de *high-k* como dielétrico de porta apareceu como uma alternativa para a melhoria do desempenho dos dispositivos MOSFET. Nos dias atuais, o problema já não é qual o melhor dielétrico para ser usado sobre o Si, mas sim a densidade de potência gerada pelo dispositivo fabricado. Na Figura 3 podemos ver um gráfico da densidade de potência em função do ano de fabricação de CPU's de computadores [9]. Atualmente, essa densidade de potência é tão alta que nenhum sistema de refrigeração barato e adaptável a um computador pode cumprir a função de refrigeração do dispositivo. O comprimento do canal já não pode mais ser diminuído (apresentando problemas de tunelamento e alta densidade de corrente nessas dimensões), de modo que o aumento da mobilidade se apresenta como uma proposta para a melhoria do desempenho do MOSFET. Uma solução já apresentada na tecnologia dos 90 nm (largura do canal) em 2003 foi o uso de Si tensionado [10]. Também outra alternativa é o uso do Ge, que possui maior mobilidade, tanto de lacunas, como de elétrons, em comparação ao Si. Ainda, tratando-se da mobilidade de lacunas entre os semicondutores com alta mobilidade, o Ge é o que possui maior mobilidade, como podemos ver na Figura 4 [11]. Esse fato tem relação com a estrutura de bandas do Ge, na qual estudos teóricos mostram que a massa efetiva das lacunas é aproximadamente a metade da do Si [12].



**Figura 3: Densidade da potência gerada por um CPU de computador em função do ano de fabricação. Adaptado de [9].**



**Figura 4: Mobilidade dos portadores de cargas em relação à banda proibida (*bandgap*) de alguns materiais semicondutores. Símbolos cheios representam mobilidade de elétrons, enquanto símbolos vazados representam mobilidade de lacunas. Adaptado de [11].**

Além da vantagem de se ter um MOSFET de Ge com mobilidade de portadores maior que a do Si, a baixa temperatura de ativação dos dopantes também é uma vantagem. O ponto de fusão do Ge é abaixo de 1000°C [13] e a ativação dos dopantes se dá em torno de 500-600°C [14]. Isso facilita a utilização de outros eletrodos de portas e de outros dielétricos, que não eram estáveis nas temperaturas de ativação do Si (~1100°C). O consumo de energia elétrica tende a ser menor nos dispositivos fabricados com Ge, uma vez que o Ge possui banda proibida menor que o Si, 0,66 eV e 1,12 eV respectivamente. Dessa maneira, a tensão aplicada no eletrodo de porta diminui, de maneira que a potência consumida pelo dispositivo diminui em um fator de quatro vezes. Isso se deve ao fato de que a potência consumida pelo dispositivo ser proporcional ao quadrado da tensão aplicada no eletrodo de porta. De maneira geral, indústrias já consolidadas que trabalham com o Si como substrato semiconductor podem adaptar seus métodos de produção para o Ge. O crescimento de *wafers* com diâmetros comparáveis ao Si já estão disponíveis no mercado e a dopagem dos mesmos é similar ao Si. Porém, existem alguns problemas que precisam ser resolvidos antes que o Ge seja utilizado na indústria microeletrônica.

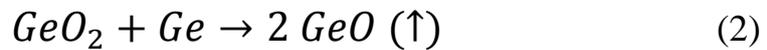
## 1.3 INTERFACE GERMÂNIO-DIELÉTRICO

### 1.3.1 ÓXIDO DE GERMÂNIO (GeO<sub>2</sub>)

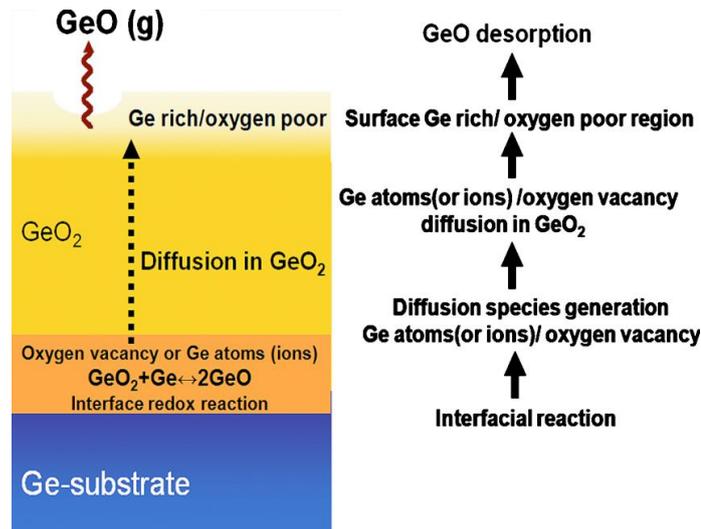
A descoberta do dielétrico de SiO<sub>2</sub> sobre Si com pouca densidade de estados de interface ( $D_{it}$ ) pelo grupo de pesquisa da *Bell Laboratories* em 1959 foi talvez a mais importante descoberta na física de dispositivos semicondutores desde a origem do transistor [15]. Já para o caso do Ge, o óxido nativo é instável e se decompõem em

diferentes subóxidos. Esse comportamento acaba degradando o funcionamento do MOSFET [2,16].

Além de um alto valor de  $D_{it}$ , problemas referentes o espalhamento dos portadores de cargas também ocorre quando o MOSFET está no modo ligado. A interface  $GeO_2/Ge$  acaba não sendo tão abrupta e bem definida como no caso do  $SiO_2/Si$ . Esse fato tem causa na instabilidade do  $GeO_2$ , que pode reagir na interface com o Ge conforme a seguinte reação[17,18]:



O  $GeO_2$  reage com o Ge na região interfacial e o resultado é a produção de GeO. A produção de GeO a partir da reação com o Ge do substrato acaba promovendo a dessorção destas espécies químicas, como mostrado esquematicamente na Figura 5. Basicamente, o processo é mediado pela geração das chamadas vacâncias de oxigênio, criadas a partir da reação na interface  $GeO_2/Ge$ . Dessa maneira, o GeO próximo da região interfacial acaba sendo oxidado de maneira a formar o  $GeO_2$  novamente, e a região que forneceu o oxigênio (uma camada mais acima da região interfacial) agora é deficiente em oxigênio. Esse processo vai acontecendo ao longo de toda a camada de  $GeO_2$ , de modo que quando o GeO é formado na superfície, este acaba sendo dessorvido da superfície [19]. Estudos anteriores mostram que para temperaturas recozimentos acima de  $550^\circ C$  a dessorção é inevitável e prejudicial para o dispositivo [19,20]. O processo de dessorção ainda é mais evidente quando a temperatura de oxidação é alta (acima de  $500^\circ C$ ) e a pressão de oxidação é baixa ( $< 200$  mbar) [20]. Uma vez que a reação mostrada na equação (2) ocorre a temperaturas a partir de  $400^\circ C$  e a ativação de dopantes se dá na faixa de temperatura que varia de  $500-600^\circ C$ , o  $GeO_2$  fica praticamente inviável para utilização como dielétrico de porta. Como relatado na literatura [21,22], resultados satisfatórios foram obtidos com camadas de  $GeO_2$  relativamente espessas, que acabam excedendo os valores projetados pela *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) [23] para as próximas gerações de dispositivos. Dessa forma, a busca de dielétricos alternativos para o Ge acaba sendo de extrema importância para a microeletrônica.



**Figura 5:** Figura esquemática do mecanismo de dessorção do GeO da estrutura GeO<sub>2</sub>/Ge. Reações de oxirredução a partir da interface GeO<sub>2</sub>/Ge geram espécies de difusão (vacâncias de oxigênio ou chamadas também de íons de Ge), que difundem através do filme de GeO<sub>2</sub> até a superfície. É somente na superfície que ocorre a dessorção do GeO. Adaptado de [19].

### 1.3.2 DIELÉTRICOS HIGH-K

A parte central do dispositivo MOSFET é a estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor). Como já discutido nos tópicos anteriores, o dielétrico de porta que sempre foi utilizado no Si, o SiO<sub>2</sub> já não cumpre mais seu papel de isolar eletricamente o eletrodo de porta do substrato semicondutor. A necessidade de outro dielétrico de porta se faz necessária. Mas para continuar cumprindo os objetivos estabelecidos pela ITRS, o escalonamento do dielétrico de porta deve ser acompanhado. A medida da capacitância de um dispositivo MOS, de uma estrutura de Metal/SiO<sub>2</sub>/Si, é dada pela equação que é aproximada para um capacitor de placas paralelas:

$$C_{ox} = \frac{A\epsilon_0\kappa_{ox}}{t_{ox}} \quad (3)$$

onde  $A$  é a área do capacitor,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade elétrica no vácuo,  $\kappa_{ox}$  é a constante dielétrica relativa ao material utilizado e  $t_{ox}$  é a espessura do óxido. Já para uma tecnologia que se utiliza um *high-k* como dielétrico de porta, a capacitância deve continuar a mesma. Nesse caso, na equação (3), a constante dielétrica é outra e a espessura do *high-k* também muda. *High-k* nada mais é, na tradução para o português, do que um material com uma constante dielétrica elevada. Quando queremos então uma espessura equivalente para o *high-k* com relação ao que seria utilizado para o SiO<sub>2</sub>, a capacitância não deve mudar, de modo a preservar as tensões que são aplicadas no dispositivo. Dessa maneira, igualamos as duas equações e temos como resultado da Espessura do Óxido Equivalente (EOT, do inglês *Equivalent Oxide Thickness*) sendo:

$$EOT = \frac{\kappa_{ox}}{\kappa_{high-k}} t_{high-k} \quad (4)$$

onde  $\kappa_{high-k}$  e  $t_{high-k}$  são referente à constante dielétrica e da espessura do high-k, respectivamente. Quando se tem, por exemplo, uma espessura de SiO<sub>2</sub> de 1 nm e se quer ter uma EOT para o óxido de háfnio (HfO<sub>2</sub>), a espessura deverá ser de 5 nm, uma vez que  $\kappa$  do HfO<sub>2</sub> é de 20 (sendo que  $\kappa_{ox}$  é de 4). Nessa espessura, o tunelamento quântico já é bem menor (<0,3 nA) [31]. Nos dias de hoje, as tecnologias de microprocessadores já estão utilizando *high-k* de HfO<sub>2</sub> sobre Si, uma maneira de continuar na linha prevista por Moore (Figura 1).

As principais técnicas para deposição de filmes *high-k* são Deposição de Camadas Atômicas (ALD, na sigla em inglês) [24], Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD, na sigla em inglês) [25], Deposição por Laser Pulsado (PLD, na sigla em inglês) [26] e Deposição por *Sputtering* [24]. Um dos problemas de se utilizar alguma dessas técnicas é a incorporação de impurezas dentro do filme *high-k* [24-26]. Além do mais, o efeito da pressão e temperatura do processo de deposição pode modificar a maneira da formação do filme de *high-k*.

As condições que foram requeridas para o caso de *high-k*/Si e que também são requeridas no caso *high-k*/Ge são [2]:

- Alta permissividade;
- *Bandgap* moderado e alinhamento de bandas com o substrato;
- Estabilidade térmica;
- Baixa rugosidade (< 1 nm);
- Baixos estados de interfaces (na ordem de 10<sup>10</sup>/cm<sup>2</sup>.eV);
- Compatibilidade com os materiais usados ou que virão a ser usados nos processos de dispositivos MOS complementar (CMOS);
- Compatibilidade no processo;
- Reprodutibilidade.

Vários estudos foram feitos para determinar qual seria o dielétrico de porta mais adequado para a tecnologia baseada no Ge. Entre eles podemos destacar os óxidos binários, tais como ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre outros. Assim como no caso do Si, o mais promissor dos *high-k* estudados é o HfO<sub>2</sub>. Mas a deposição direta do HfO<sub>2</sub> sobre o Ge apresenta instabilidades na interface. Isso acontece porque o Ge é altamente reativo, ou seja, por mais que se tenha uma superfície livre de contaminantes, a direta exposição ao ambiente já causa o crescimento de um óxido não desejado. Já é sabido que o GeO<sub>2</sub> (ver seção 1.3) não poderá ser utilizado devido a problemas em termos de escalabilidade e não ser estável termicamente [21,22].

O problema da limpeza superficial é um dos mais importantes e mais delicados processos no uso do Ge como substrato semiconductor. No caso do Si, o uso de HF é a solução mais adequada capaz de remover o óxido de silício. Já no caso do Ge, o HF acaba deixando subóxido (GeO<sub>x</sub>, x < 2) na superfície do Ge. Em um estudo publicado por Okumura, Akane e Matsumoto [27], a limpeza do Ge é proposta da seguinte maneira:

- 1) Repetição do ciclo de oxidação química por meio de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e sequência de limpeza química do óxido por meio de ácido clorídrico com água ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ , 4:1);
- 2) Formação de uma camada de óxido protetor por meio de oxidação química em  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:2:20);
- 3) Dessorção térmica do óxido protetor em Ultra-Alto-Vácuo (UHV).

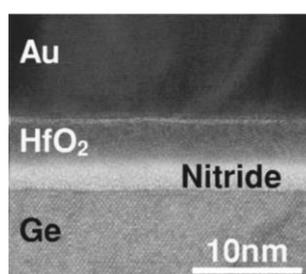
Mesmo após a limpeza e a deposição do *high-k*, as características elétricas não são adequadas. Valores de  $D_{it}$  ficaram em torno de  $10^{11}$  e  $10^{12}/\text{cm}^2\cdot\text{eV}$  [28,29], muito longe dos valores de  $\sim 2 \times 10^{10}/\text{cm}^2\cdot\text{eV}$  que foram obtidos para estruturas de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Dessa maneira, o estudo de camadas interfaciais entre o Ge e o *high-k* se faz necessária, como abordada a seguir.

### 1.3.3 CAMADAS INTERFACIAIS PASSIVANTES

Dentre os estudos feitos a respeito de camadas interfaciais entre o *high-k* e o semicondutor, podemos destacar dois deles: o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o oxinitreto de germânio ( $\text{GeO}_x\text{N}_y$ ).

O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é um ótimo candidato, uma vez que possui excelente estabilidade térmica, grande banda proibida ( $\sim 8,8$  eV para a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cristalina), constante dielétrica moderada ( $k \sim 9$ ) e *offset* da banda de condução adequado em relação ao Ge [30]. Uma dissertação de mestrado no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, do Instituto de Física da UFRGS, já concluída, tratou justamente do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como camada interfacial. Como conclusão deste trabalho, a temperatura de recozimento (*annealing*) e a atmosfera empregada em tratamentos térmicos exercem forte influência nas propriedades físico-químicas das estruturas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esses resultados não devem ser negligenciados quando considerados no processo de fabricação de dispositivos baseados no Ge, a fim de evitar a degradação das propriedades elétricas do produto final.

Uma camada interfacial deve ser capaz de diminuir a  $D_{it}$  a valores consideráveis; servir de barreira contra a difusão entre *high-k* e o substrato; ser estável termicamente e evitar a cristalização do dielétrico. Nesse sentido, alguns estudos foram direcionados para a formação de uma camada interfacial formada por  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  [28,31,32,33], pois a oxinitreção transforma o  $\text{GeO}_2$  em um dielétrico de maior estabilidade térmica. Além do mais, promissores resultados foram obtidos para  $D_{it}$  quando comparados com estudos anteriores ( $D_{it} = 1,8 \times 10^{11}/\text{cm}^2\cdot\text{eV}$ ), conforme pode ser observado na referência 33. Uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão do trabalho da referência 33 é mostrada na Figura 5, onde podemos identificar as camadas de nitreto e o dielétrico de porta *high-k* de  $\text{HfO}_2$ .



**Figura 6: Imagem da seção transversal da estrutura Au/ $\text{HfO}_2$ / $\text{GeO}_x\text{N}_y$ /Ge realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Retirado de [33].**

## 2 PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS

Este trabalho irá versar sobre o estudo do Ge como substrato semiconductor juntamente com a formação de camadas de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  sobre Ge. Dessa maneira, temos a seguinte proposta de trabalho:

1. Limpeza química e posterior oxidação térmica do Ge;
2. Tratamento rápido em atmosfera de óxido nítrico (NO) em diferentes temperaturas e tempos de tratamento;
3. Recozimento térmico;
4. Análise das amostras com diferentes técnicas de caracterização

Como objetivos desta proposta, podemos destacar os seguintes:

- Buscar camadas de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  com elevada estabilidade térmica;
- Investigar o transporte atômico do oxigênio e do nitrogênio promovidos em diferentes tempos e/ou temperaturas de tratamento rápido em NO;
- Observar os efeitos dos diversos tratamentos térmicos nas estruturas dos filmes de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ ;
- Identificar a influência da incorporação de N na estabilidade térmica.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

##### 3.1.1 LIMPEZA DAS AMOSTRAS

A limpeza do substrato semiconductor é de extrema importância, uma vez que qualquer contaminante presente no produto final da fabricação pode comprometer o pleno funcionamento do dispositivo final. Além do mais, as lâminas de Ge que originam as amostras deste trabalho possuem uma camada de óxido nativo com espessura desconhecida.

No caso deste trabalho, se está interessado em remover todo e qualquer óxido nativo da superfície, uma vez que este não é controlável. Como já é bem estabelecido na tecnologia do Si, o ácido fluorídrico (HF) é capaz de remover o óxido nativo do Si. Porém, para o caso do Ge, o HF pode remover o  $\text{GeO}_2$ , mas os subóxidos ( $\text{GeO}_x$ ,  $x < 2$ ) ainda estarão presentes na amostras [34]. Nesse sentido, a proposta de Okumura, Akane e Matsumoto [27] é mais eficaz: repetições de ciclos de oxidação em peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e remoção do óxido com ácido clorídrico (HCl).

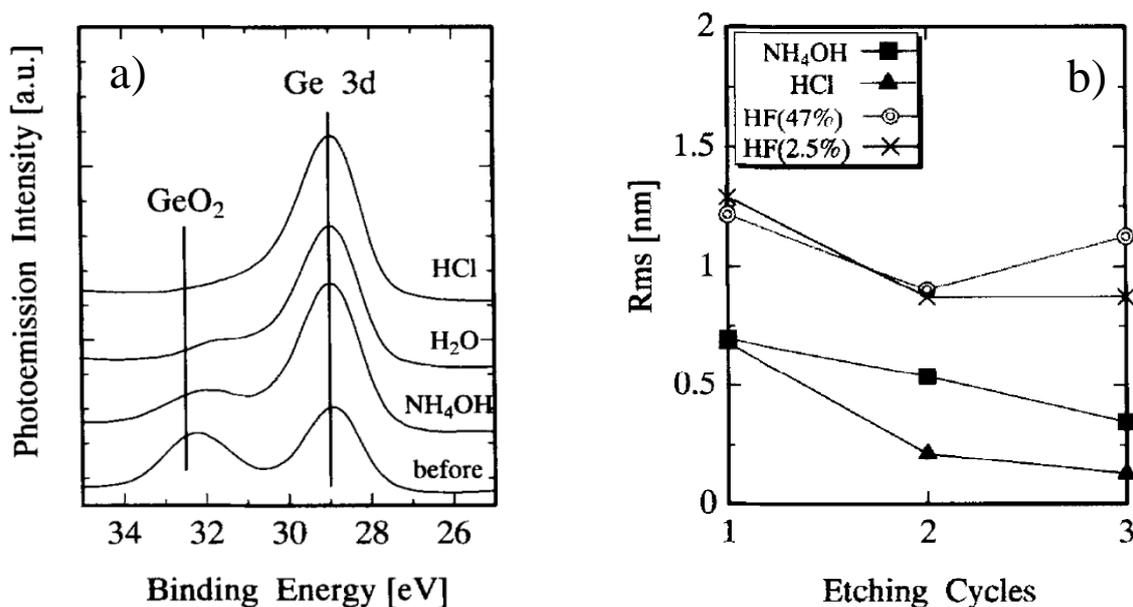


Figura 7: a) Resultado de XPS do óxido residual após 30 segundos de limpeza química em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e água. Anterior a esta limpeza, foi feita a oxidação em meio à solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . b) Evolução da rugosidade RMS medida por AFM. Cada ciclo representa uma limpeza de 30 segundos. Adaptado de [27].

Na Figura 7 a), o espectro de Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raio-X (XPS) (ver seção 3.2.4) mostra o óxido remanescente da limpeza química com diferentes soluções. O HCl se mostra eficiente na remoção do  $\text{GeO}_2$ . Além disso, resultados de Microscopia de Força Atômica foram obtidos para determinação da rugosidade média nas amostras (Figura 7 b)). Novamente o HCl se mostra mais promissor, deixando a superfície do Ge com uma rugosidade média menor, sendo ainda mais reduzida quando se aumenta o número de ciclos. Já o HF em maior concentração parece que pode aumentar a rugosidade média quando se aumenta o número de ciclos de limpeza.

As amostras utilizadas neste trabalho foram de Ge com orientação cristalográfica (100), adquiridas da empresa Umicore®, dopadas tipo-p com Ga, com resistividade variando entre 0,24 e 0,47 ohm.cm.

Inicialmente, um *wafers* de Ge tem depositado sobre ele um *photoresist*. Este serve para proteger o Ge de contaminantes e ainda serve como proteção quando se deposita Si na face não polida do Ge. A deposição de Si na parte de trás do substrato do Ge serve para inibir o GeO que por ventura viria a desorver em um eventual processo térmico subsequente ao crescimento do óxido. Após o corte, a amostra (medindo em torno de 1×1 cm) é levada ao banho de ultrassom com acetona. Dessa maneira, o *photoresist* acaba dissolvendo na solução e por fim temos somente o Ge com o óxido nativo formado sobre ele. Em seguida, a amostra é levada para limpeza em  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 30 segundos e posteriormente 30 segundos em solução de HCl +  $\text{H}_2\text{O}$  DI (na proporção de 4:1). Esse ciclo é repetido por 3 vezes e então um jato de água DI é direcionado na superfície da amostra a fim de retirar o excesso de HCl remanescente. Um jato de nitrogênio é usado para secagem da amostra. Em seguida, a amostra é inserida no forno de atmosfera estática (seção 3.1.2).

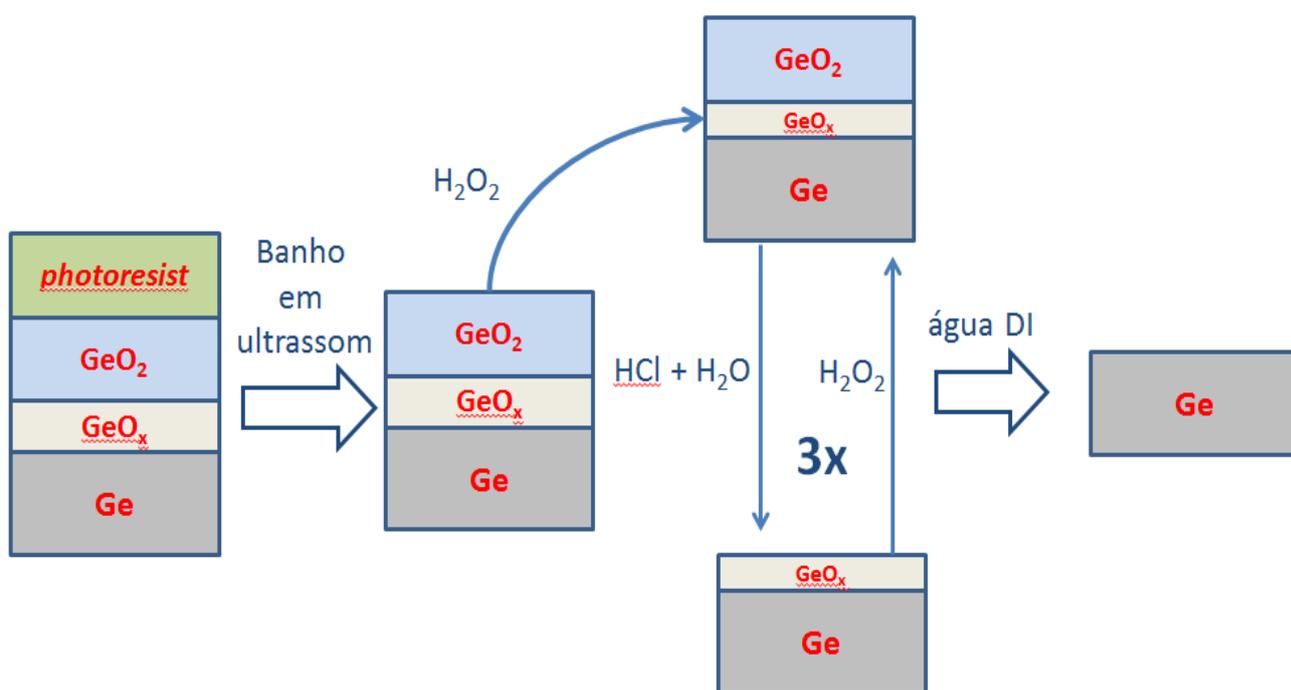


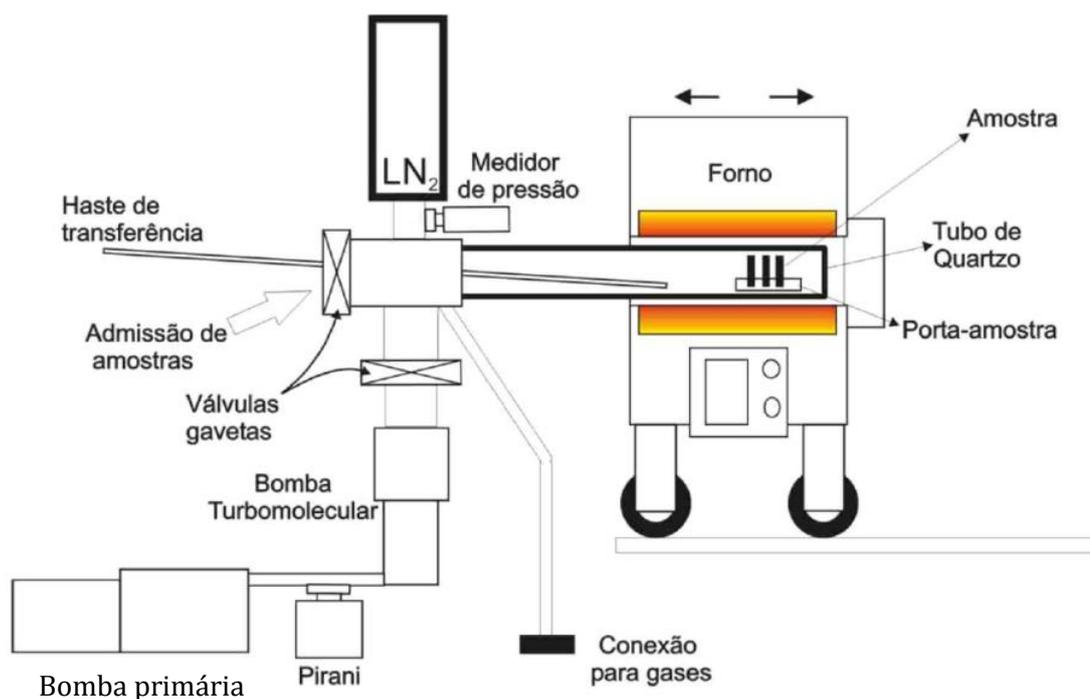
Figura 8: Esquema do procedimento da limpeza do Ge.

Como é explicado no artigo da referência [27], a função do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é oxidar as espécies que não obedecem a estequiometria do  $\text{GeO}_2$ . Ou seja, os subóxidos presentes nas amostras irão ser oxidados a fim de permanecer com a estequiometria do dióxido de germânio. A função do  $\text{HCl}$  é simplesmente remover o  $\text{GeO}_2$ . São feitos 3 ciclos, alternando entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , para a completa remoção dos subóxidos presentes na superfície do germânio.

### 3.1.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DE $\text{GeO}_2$

Conforme o que já está estabelecido na tecnologia do Si, o crescimento térmico do óxido se dá por meio de fornos pressurizados com a atmosfera de interesse. No nosso caso, a oxidação das amostras de Ge foi realizada logo após a limpeza dos mesmos, em um forno de atmosfera estática (diferenciando dos tradicionais fornos de Si que usam fluxo contínuo de gás). O equipamento, ilustrado na Figura 9, está disponível no Laboratório de Traçagem Isotópica, no Instituto de Química da UFRGS. Este consiste basicamente em um sistema de vácuo formado por:

- uma bomba primária: que consegue chegar em uma pressão em torno de 1 mbar;
- uma bomba turbomolecular: acionada somente após a bomba primária ter chegado ao seu limite, alcançando uma pressão de base na ordem de  $10^{-6}$  mbar (regime de alto-vácuo);
- uma armadilha criogênica: consiste em um *trap* com nitrogênio líquido ( $\text{LN}_2$ ), capaz de condensar principalmente as moléculas de água remanescentes presentes no sistema.



**Figura 9: Ilustração do sistema de tratamento térmico utilizado neste trabalho.**

Após atingir a pressão de alto vácuo ( $\sim 10^{-7}$  mbar), o sistema de vácuo é isolado do tubo de quartzo onde as amostras se encontram para realização do crescimento térmico do  $\text{GeO}_2$ . A isolação é feita fechando a válvula gaveta, e logo em seguida, o sistema é pressurizado com o gás de interesse até a pressão de tratamento desejada. Importante ressaltar que a armadilha criogênica é utilizada tanto antes, durante e após o tratamento térmico. Ajustados os parâmetros de pressão, temperatura e tempo, o crescimento térmico do  $\text{GeO}_2$  acontece para espessuras previamente planejadas.

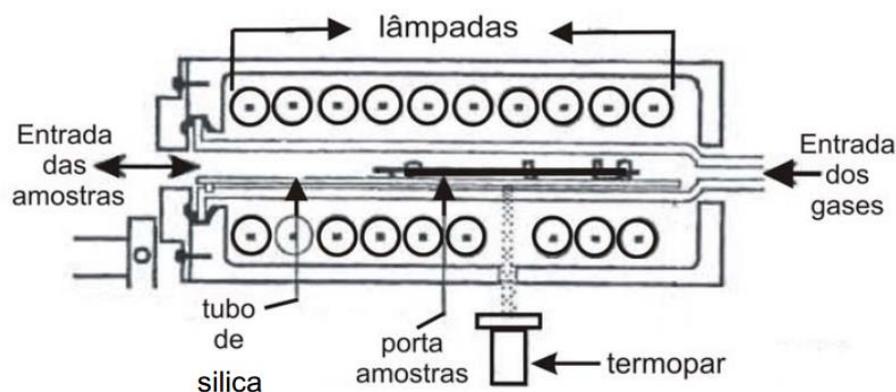
As condições de crescimento térmico utilizadas foram de atmosfera de oxigênio enriquecido a 97% no isótopo raro (abundância natural de 0,2 %) de massa 18 ( $^{18}\text{O}_2$ ), na pressão de 200 mbar, na temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , no tempo de 2 horas. Isso resulta em uma espessura de  $\sim 5$  nm. O  $^{18}\text{O}$  é utilizado pois nos permite utilizar técnicas de caracterização sensíveis ao isótopo de interesse (seção 3.2.3). A escolha da oxidação térmica como método de fabricação das amostras é devido ao fato de se obter melhores características elétricas quando comparadas com outras técnicas [35], além de também ser um processo de fácil implementação e com custos inferiores.

Após o processo de oxidação térmica, o  $^{18}\text{O}_2$  é recuperado por meio de resfriamento de sua garrafa com  $\text{LN}_2$ , auxiliado por um reservatório de zeólita previamente ativa.

### 3.1.3 OXINITRETAÇÃO TÉRMICA

Usualmente, o sistema utilizado nesse trabalho para a realização da oxinitretação térmica, é usado na tecnologia do Si para ativação de dopantes, densificação de filmes ou até mesmo reparação de danos causados pela implantação iônica. Esse processo se chama Tratamento Térmico Rápido - RTA (na sigla em inglês: *rapid thermal annealing*). Esses são processos que requerem uma temperatura alta ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) por curtos períodos de tempo (1 – 100 segundos) [36].

Com a extensa proposta de melhoria do filme de  $\text{GeO}_2$  através da nitretação [32,33,37,38], este trabalho trata de uma mudança na forma de nitretação do filme, utilizando justamente para isso um forno de tratamento rápido. A Figura 10 mostra de forma simplificada as principais partes deste forno.



**Figura 10: Seção transversal de um módulo típico para realização de RTA. Um forno rápido de forma similar foi utilizado na oxinitretação das amostras. Adaptado de [36].**

Com o sistema utilizado se consegue uma pressão de base na ordem de  $10^{-6}$  mbar, se fazendo necessária a mesma configuração de bombeamento da oxidação térmica. Após se atingir a pressão de base, o tubo de quartzo contendo a amostra é isolado do sistema de vácuo. Pressuriza-se o tubo com o gás de interesse e em seguida são definidos os parâmetros a serem executados por um programa de computador ligado ao sistema do forno. Dessa maneira, potência e tempo são controlados de forma automática. O controle de temperatura (e consequentemente da potência aplicada nas fontes de calor) é feito por um termopar, também ligado ao programa de computador. Como fonte de calor, o forno rápido trabalha com um conjunto de lâmpadas halógenas com filamento de tungstênio, situadas em torno do tubo de quartzo, conforme Figura 10. Uma fotografia do sistema utilizado (em funcionamento) pode ser visto na Figura 11. Esse sistema se encontra no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, no Instituto de Física da UFRGS.

Para a oxinitreção das amostras deste trabalho, utilizamos diferentes tempos e diferentes temperaturas de tratamento (ver seção 4). O gás utilizado foi o óxido nítrico enriquecido no isótopo raro (abundância natural de 0,37 %) do nitrogênio de massa 15,  $^{15}\text{NO}$ . A pressão foi de 200 mbar. Após o tratamento, o  $^{15}\text{NO}$  foi recuperado com  $\text{LN}_2$ .

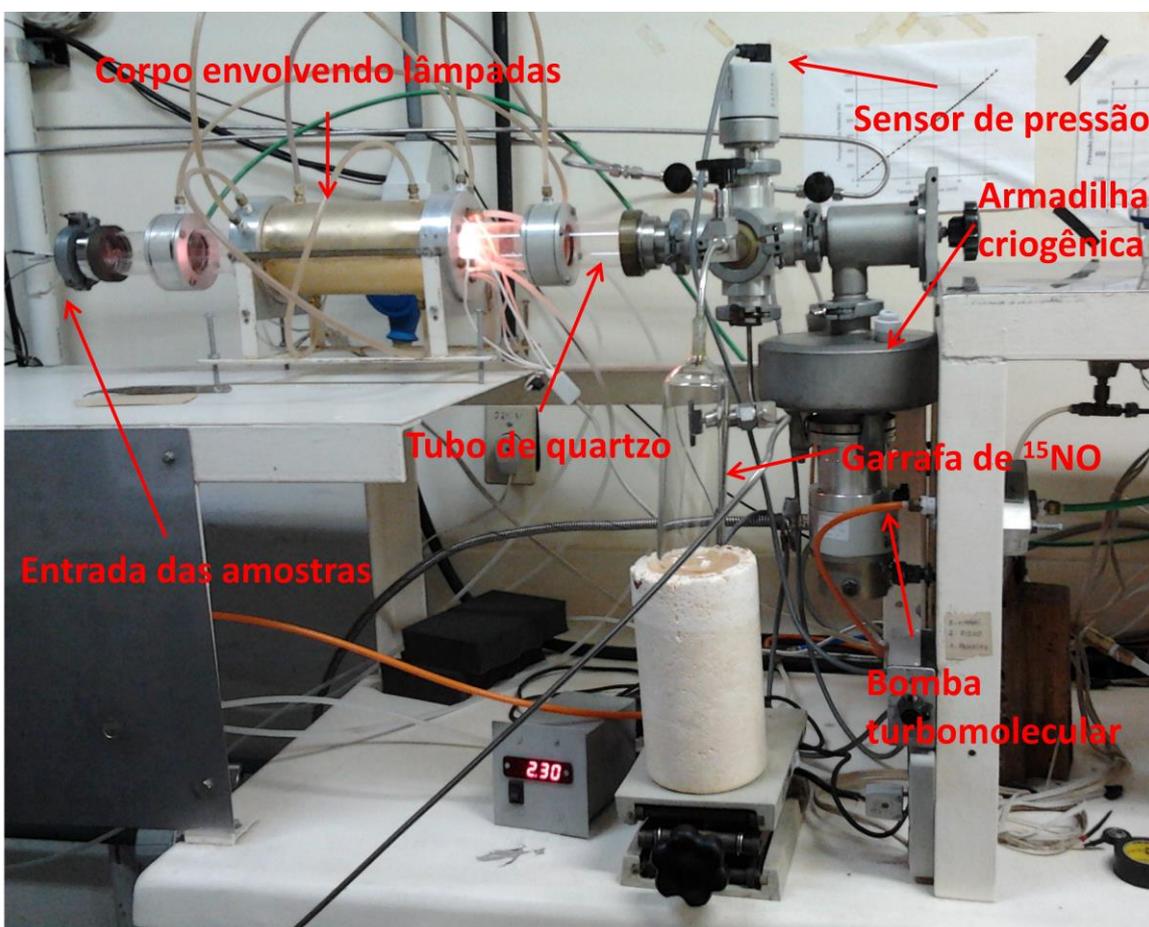


Figura 11: Fotografia do forno de tratamento rápido do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.

### **3.1.4 RECOZIMENTO TÉRMICO**

No sentido de testar a estabilidade térmica das estruturas de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  formadas, foram feitos recozimentos térmicos das amostras. As condições utilizadas foram gás de Argônio (Ar), pressão de 1 atm, temperaturas de 400, 500 e 550°C, por 30 minutos. O equipamento utilizado para a realização do recozimento térmico foi o mesmo forno utilizado para as oxidações térmicas (Figura 9).

## **3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

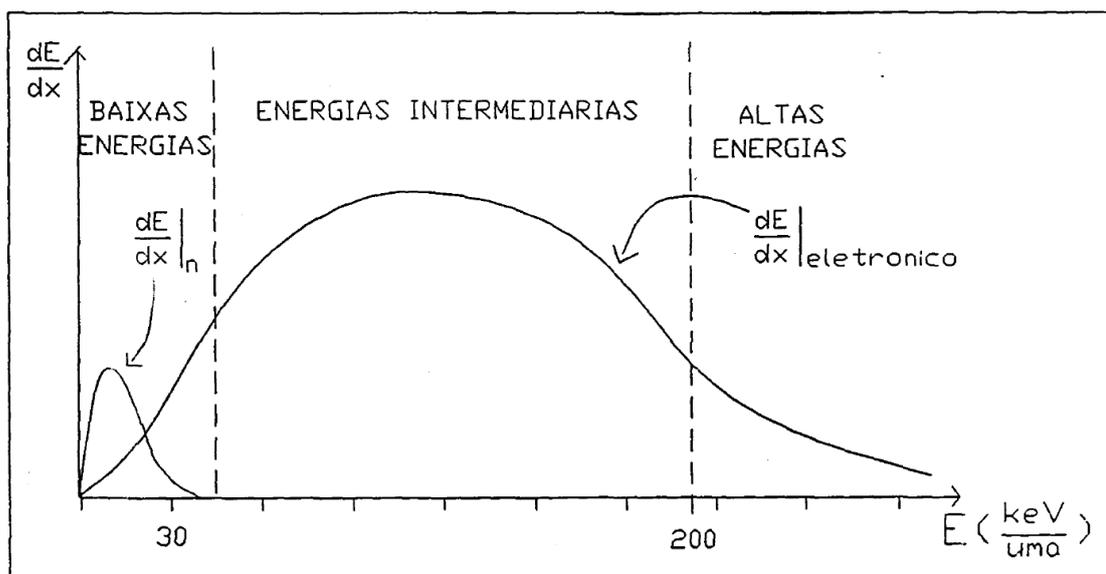
É apresentada nesta seção da dissertação uma breve descrição das técnicas utilizadas para realização das análises das amostras. Informações adicionais podem ser encontradas nas referências.

### **3.2.1 PRINCÍPIOS FÍSICOS PARA ANÁLISE COM FEIXE DE ÍONS**

Para interpretação dos dados obtidos a partir das análises com feixe de íons, é importante entender os princípios físicos básicos que estão presentes nestes experimentos. Desta maneira, iremos tratar de alguns deles apresentados a seguir.

#### **3.2.1.1 Perda de Energia dos Íons**

O íon, quando acelerado em direção a uma amostra, penetra no material da amostra e irá perder parte de sua energia conforme o atravessa. Esse fenômeno de perda de energia quando o íon penetra no material é chamado de freamento, podendo ser eletrônico e/ou nuclear. O poder de freamento eletrônico é referente à perda de energia do íon incidente devido a colisões inelásticas que ocorrem com as nuvens eletrônicas dos átomos do alvo, dominante em energias intermediárias (entre 50 e 200 keV). Já o poder de freamento nuclear é causado pela perda de energia do íon devido às colisões elásticas com os núcleos dos átomos do alvo, dominante em baixas energias (até 50 keV). A Figura 12 mostra o gráfico da perda de energia,  $dE/dx$ , pela energia incidente dos íons.



**Figura 12: Gráfico mostrando a dependência da energia do íon incidente no poder de freamento.**

O poder de freamento é caracterizado pela perda média da energia ( $\Delta E$ ) por um certo caminho percorrido pelo íon através da amostra ( $\Delta x$ ). Matematicamente, temos que:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E) \quad (5)$$

sendo que estamos interessados em filmes de espessuras na ordem de micrômetros ou menores. Uma vez que o detector e a direção do feixe de íons não estejam localizados na linha da direção da normal da amostra, o caminho percorrido pelo íon no interior do filme será maior e, portanto irá perder mais energia.

Devido à perda de energia do íon dentro da matéria, temos como resultado diferenças, por exemplo, entre a energia de um íon espalhado próximo da superfície do filme com a energia do íon espalhado mais profundamente na amostra. Além disso, existe uma pequena distribuição em energia em torno da energia que se quer para a realização do experimento. Estes dois fatores acabam por gerar flutuações estatísticas no processo de perda de energia. Como resultado final, um feixe de íons tem certa distribuição em energia após interagir com a amostra. Esse fenômeno é chamado de *straggling* e é de grande relevância quando trabalhamos com tal experimento, pois aumenta a incerteza dos resultados. A aproximação de Bohr para o *straggling* constitui um bom modelo para íons de alta energia:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 t \quad (6)$$

onde  $N$  e  $t$  são respectivamente a densidade e a espessura do elemento alvo.

### 3.2.1.2 Fator Cinemático

O processo que fundamentalmente rege o experimento de RBS (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford) é o de colisões entre o íon e o material do alvo (no presente caso a amostra). Nesse sentido, o íon ao colidir com o átomo do alvo, acaba transferindo momentum. Considerando uma colisão elástica entre duas partículas, a colisão entre íon e átomo do alvo pode ser resolvida matematicamente aplicando as Leis da Conservação de Energia e da Quantidade de Movimento. Estas leis podem ser aplicadas uma vez que a energia do íon incidente (logo, energia do feixe gerado) seja muito maior do que a energia de ligação dos átomos do alvo. Dessa maneira, o íon que possuía uma dada energia antes da colisão, irá possuir outra energia após a colisão. A razão entre a energia do íon espalhado ( $E_f$ ) e a energia do íon incidente ( $E_0$ ) é chamada de fator cinemático ( $K$ ). Levando em conta as leis apresentadas acima, podemos obter a seguinte expressão [39]:

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (7)$$

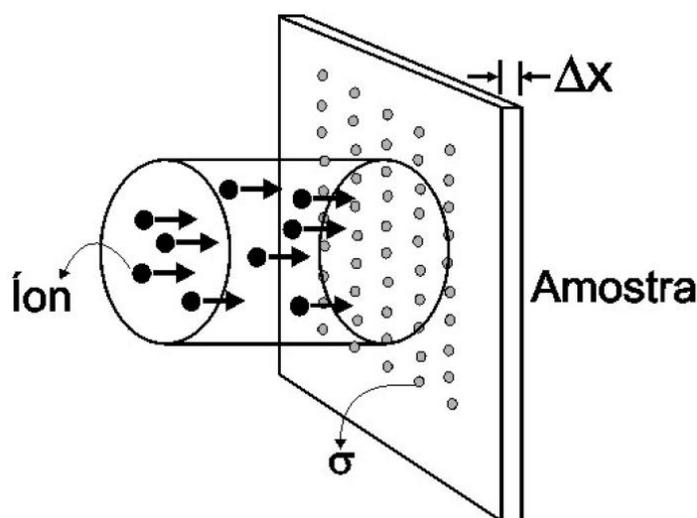
A equação matemática obtida em (7) diz respeito às massas do íon incidente ( $m_1$ ) e do elemento contido no alvo ( $m_2$ ), além de levar em conta o ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) referente ao ângulo formado entre o feixe incidente e o detector. Como é sabida a massa do íon incidente e também o ângulo de espalhamento, podemos inferir quais os elementos presentes na amostra. Quanto maior a massa do alvo em relação à massa do íon, o momentum transferido para o átomo do alvo diminui. Com isso,  $E_f$  tende assintoticamente a  $E_0$ , de maneira que alvos contendo elementos mais pesados irão aparecer no espectro em energias maiores.

### 3.2.1.3 Seção de choque de espalhamento

O fator cinemático nos fornece a informação dos elementos encontrados na amostra, mas não a quantidade destes presentes. Para isso, o cálculo da seção de choque de espalhamento é uma ferramenta que nos auxilia matematicamente na obtenção quantitativa dos elementos na amostra. Nas análises de RBS, o detector compreende em um pequeno ângulo sólido  $\Omega$ , tipicamente menor que  $10^{-2}$  esferorradianos. A obtenção da quantidade de elementos do alvo presentes na amostra pode ser obtida a partir da seguinte equação:

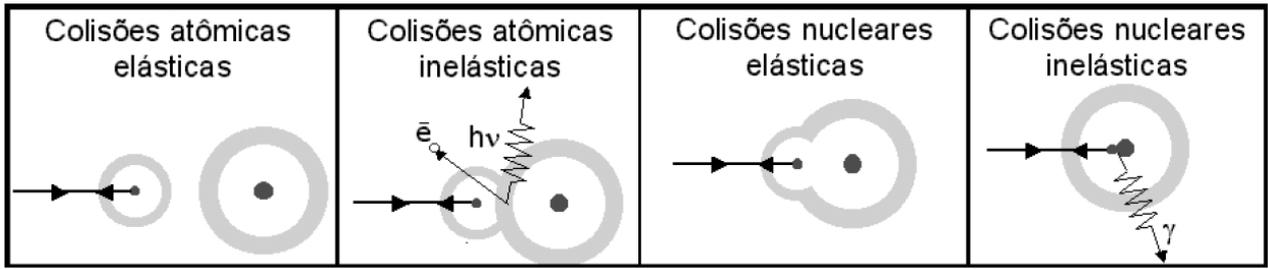
$$A_c = \rho_i \Delta x \xi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega \quad (8)$$

onde  $A_c$  corresponde ao número de íons coletados,  $\rho_i$  é a densidade do elemento  $i$  na amostra,  $\Delta x$  é a espessura da amostra,  $\xi$  é a eficiência de detecção,  $N$  é o número de íons incidentes e  $d\sigma/d\Omega$  é a seção de choque diferencial de espalhamento. A seção de choque corresponde à área efetiva que cada átomo representa no processo de colisão. A Figura 13 representa de forma geométrica a seção de choque.



**Figura 13: Representação geométrica da seção de choque de espalhamento.**

Para o cálculo da seção de choque, o potencial envolvido entre o íon e o átomo do alvo deve ser levado em consideração. Para tanto, a energia do feixe e as propriedades do sistema em estudo são importantes. A colisão ente íon e átomo do alvo pode ser descrita em quatro casos diferentes, conforme mostrado na Figura 14. O primeiro caso é quando ocorrem colisões atômicas elásticas, na qual não há perda de energia do sistema e pouca ou nenhuma superposição das nuvens eletrônicas. Esse caso é típico para íons com energias muito baixas. No segundo caso, a colisão é inelástica e se caracteriza pela perda de energia do íon, uma vez que surgem efeitos secundários como emissão de elétrons e/ou de fótons. Nestes dois primeiros casos, a interação íon e átomo do alvo é meramente não coulombiano, uma vez que os núcleos positivos do átomo alvo estão blindados pela nuvem eletrônica. Dessa maneira, a interação deve levar em conta potenciais coulombianos modificados. Já para energias maiores, colisões nucleares elásticas são as mais frequentes, sendo caracterizadas pela passagem do íon pela nuvem eletrônica e sofrer interação coulombiana com o núcleo do átomo. Aumentando-se ainda mais a energia dos íons incidentes, acontecem as interações entre íons e núcleos do alvo, gerando as chamadas reações nucleares. Essas são as colisões nucleares inelásticas, caracterizadas pela emissão de partículas ou outros tipos de radiações, que geralmente resultam em outros isótopos.



**Figura 14:** Sistema representando as colisões atômicas referentes a energias de incidência do íon no átomo do alvo. A energia do íon é aumentada da esquerda para a direita, representando cada caso de interação com o átomo do alvo.

Para a interação do íon com o átomo do alvo, dependendo da energia incidente, deve ser levado em conta diferentes potenciais  $V$  para o cálculo da seção de choque. No caso do experimento de RBS, estamos trabalhando com energias em torno de 1 MeV, ou seja, energias altas, referentes as colisões nucleares elásticas. Dessa maneira, o potencial coulombiano que é usado neste modelo de colisão é o seguinte:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (9)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são referentes respectivamente aos números atômicos do íon incidente e do átomo do alvo,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $r$  é a distância entre o íon e o alvo. Utilizando o potencial (9), chegamos a seguinte equação referente à seção de choque diferencial de espalhamento Rutherford:

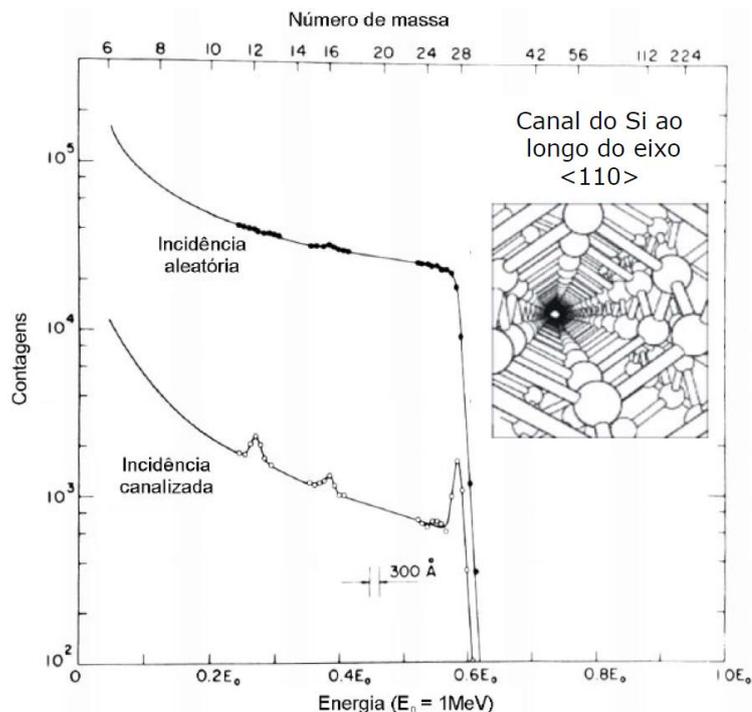
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\epsilon_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left( \sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2\theta} + \cos\theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2\theta}} \quad (10)$$

Esta equação é válida somente para energias de alguns MeV. Para energias menores, onde as blindagens eletrônicas se tornam importantes, potenciais blindados devem ser utilizados [40].

### 3.2.1.4 Canalização

O efeito de canalização acontece quando o íon incidente percorre os espaços entre os átomos do substrato cristalino. Dessa maneira, o feixe de íons deve estar direcionado na direção do eixo cristalino do substrato, a fim de diminuir a contagem referente aos íons retroespalhados pelos átomos do substrato, conhecida como contagem de fundo, como mostrado na Figura 15. Quando um feixe de íons incide sobre uma amostra composta por um filme amorfo sobre um substrato semiconductor, estamos interessados no que se encontra neste filme amorfo. Dessa maneira, se a amostra não respeita uma direção específica em relação à direção do feixe de íons, os íons espalhados referentes ao substrato irão ter uma contagem elevada e com isso elementos mais leves que o substrato irão ter seus picos pouco pronunciados. Já na geometria de canalização, como a contagem de fundo é menor (podendo ser de duas ordens de grandeza menor), os picos referentes aos elementos mais leves que o substrato irão ser mais pronunciados. Quanto maior a espessura do filme que está sobre o substrato, menor será a probabilidade de se obter o efeito de canalização. Para realização da canalização, a amostra é colocada em um goniômetro que pode se mover em 3 eixos independentes.

No exemplo da Figura 15, retirada da referência [41], temos dois espectros de RBS: um na qual a incidência do feixe de íons é aleatória e outro na qual a geometria do experimento está na configuração de canalização. Podemos ver claramente que na geometria de canalização os picos de oxigênio e carbono (contaminantes da amostra) são facilmente observáveis.

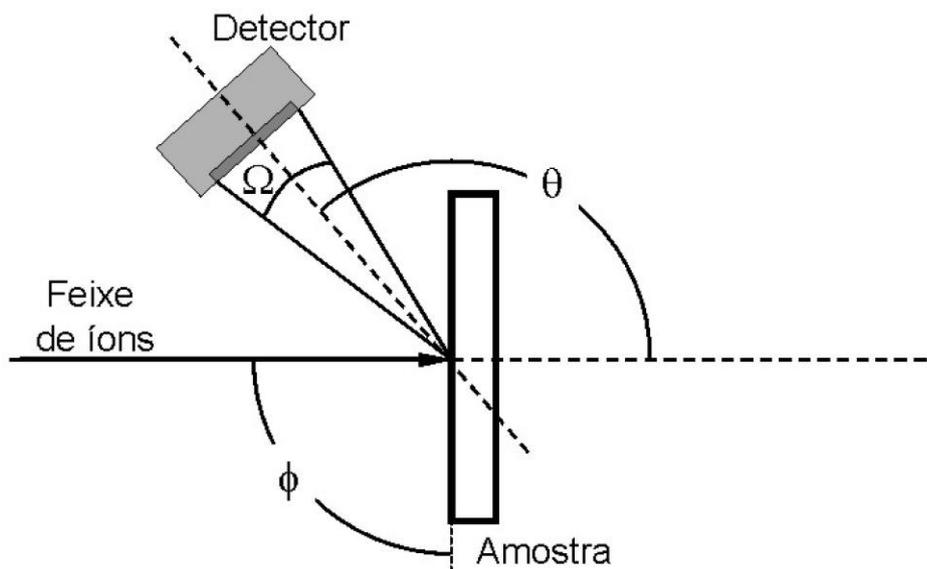


**Figura 15:** Espectro de partículas  $\alpha$  de 1 MeV retroespalhadas por uma amostra de Si com uma contaminação superficial de carbono (sinal da esquerda) e oxigênio (sinal intermediário). O sinal referente ao Si é o da direita. A canalização foi feita no canal  $\langle 110 \rangle$  do cristal de Si. Adaptado de [41].

### 3.2.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

No sentido de determinar, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, quais elementos se encontram em uma dada amostra, o experimento de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS, na sigla em inglês) nos proporciona tal informação. Sendo assim, para o arranjo experimental é necessário um feixe de íons com energia conhecida.

Na realização de RBS, um feixe de íons, usualmente  $\text{He}^+$  e com uma determinada energia, é direcionado para a amostra na qual se tem interesse de analisar. Os íons, ao interagirem com a matéria, geram diversos fenômenos. Podemos destacar aqui que para a realização de RBS, o fenômeno de interesse é o de espalhamento de íons. Após o espalhamento dos íons pelo material que compõem a amostra, uma fração destes é detectado por um detector de estado sólido, que além de registrar a energia dos íons espalhados, também registra os eventos de espalhamento. Dessa maneira, após o sinal gerado pelo detector passar pela eletrônica e chegar ao computador, obtemos um espectro da quantidade de íons espalhados pela energia detectada. A geometria do experimento constitui um fator importante nos cálculos referentes ao experimento. O arranjo experimental de RBS é mostrado na Figura 16.

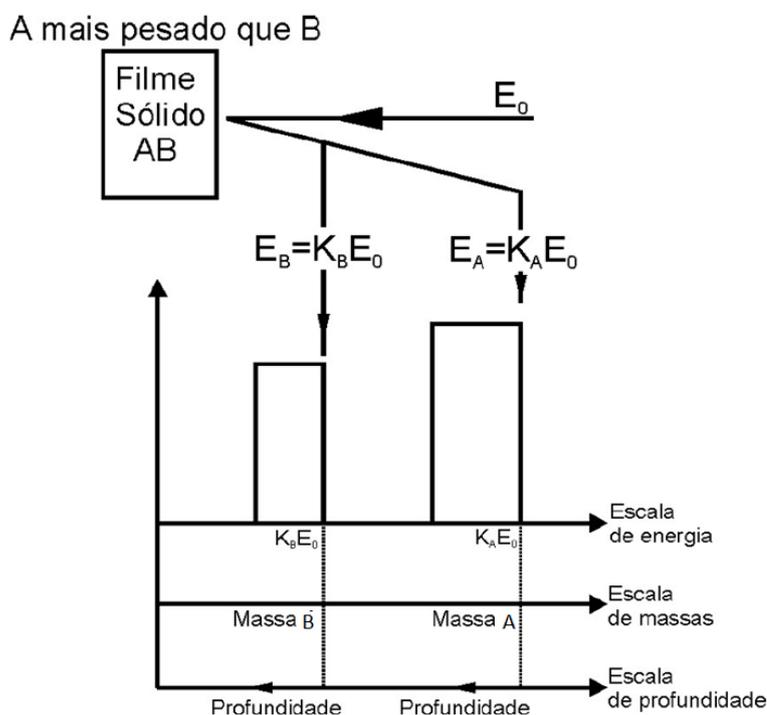


**Figura 16: Representação experimental de RBS. No desenho, são indicados os ângulos referentes aos parâmetros da geometria experimental ( $\theta$  e  $\phi$ ) e do detector, caracterizado pelo ângulo sólido  $\Omega$ .**

A partir dos conceitos apresentados acima, podemos realizar o experimento de RBS e obter informações qualitativas e quantitativas de que elementos estão presentes na

amostra. No RBS, o feixe de íons é de alta energia, compreendendo uma faixa de energia que vai de centenas de keV até alguns MeV. A interação entre o íon e o alvo pode ser descrita pela equação do potencial coulombiano (equação (9)), do qual origina a seção de choque de espalhamento Rutherford (equação (10)).

A Figura 17 representa um exemplo na qual se tem um feixe de íons com energia  $E_0$  incidindo sobre um filme sólido composto pelos elementos A e B, sendo A mais pesado do que B. Quando o íon é espalhado pelos átomos do filme, este sairá com uma dada energia diferente da energia de incidência, uma vez que perde energia cinética que foi transferida para o átomo do filme. A energia com que o íon retroespalhado permanece é dada pela equação (7), determinada pelo fator cinemático  $K$ . Dessa maneira, elementos mais pesados do filme aparecerão em energias superiores no espectro de RBS. A escala de energia referente ao íon espalhado pode ser transformada em escala de massa. Outra informação importante obtida pelo espectro de RBS é em relação à distribuição em profundidade dos elementos no filme. Uma vez que o íon incidente sofre espalhamento não só na superfície do filme, mas também no interior do filme, este acaba perdendo energia em sua trajetória até sair do filme. Nesse caso, o íon espalhado acaba tendo energia menor do que  $K_x E_0$  ( $K_x$  referente ao fator cinemático de um elemento qualquer). Levando em conta o poder de freamento do material (equação (5)) na faixa de energia de análise, podemos transformar a escala de energia em escala de profundidade dos elementos no interior do filme.



**Figura 17: Representação simplificada de um espectro de RBS correspondente a um sólido contendo os elementos A e B.**

Neste trabalho, utilizamos a configuração de canalização para determinar as quantidades totais de oxigênio. Foram utilizados feixes de íons  $\text{He}^+$  com energia de 1 MeV, com a corrente em torno de 10 nA. O ângulo de detecção utilizado foi de  $165^\circ$ .

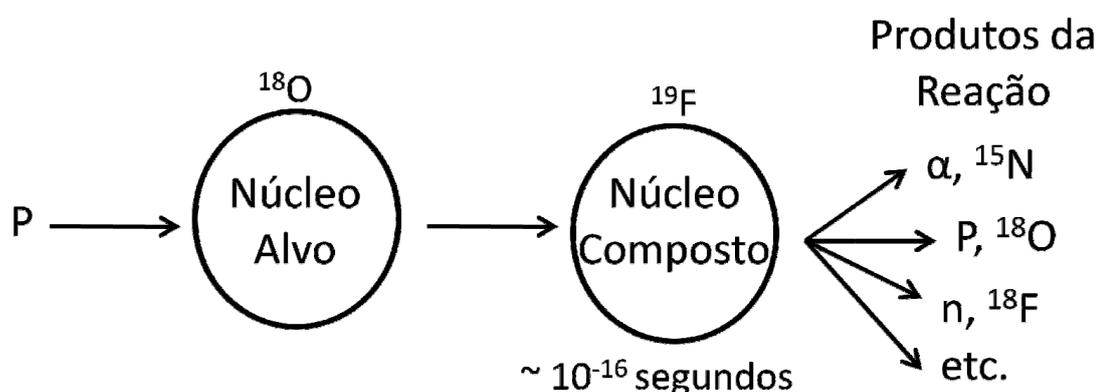
As análises foram realizadas no acelerador de íons HV Tandatron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. As quantidades totais de oxigênio foram determinadas a partir de uma amostra padrão cuja quantidade total de oxigênio é conhecida.

### 3.2.3 ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR

Conforme mostrado na seção anterior, uma reação nuclear pode acontecer quando a energia do feixe de íons incidente for capaz de romper a barreira coulombiana do átomo do alvo. Nesse caso, temos as chamadas colisões nucleares inelásticas. O íon incidente (usualmente o próton) é capturado pelo núcleo do átomo e com isso forma um núcleo instável, de maneira a decair das mais diversas formas, como pode ser visto na Figura 18. Do decaimento do núcleo composto em um núcleo estável, podemos observar a emissão de prótons, partículas alfas, nêutrons ou até mesmo radiação gama [42]. Dessa maneira, podemos determinar a quantidade de um dado elemento ou até mesmo a sua distribuição dentro do filme pela detecção dos produtos gerados pela reação nuclear. A equação (11) mostra a nomenclatura utilizada em uma reação nuclear:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (11)$$

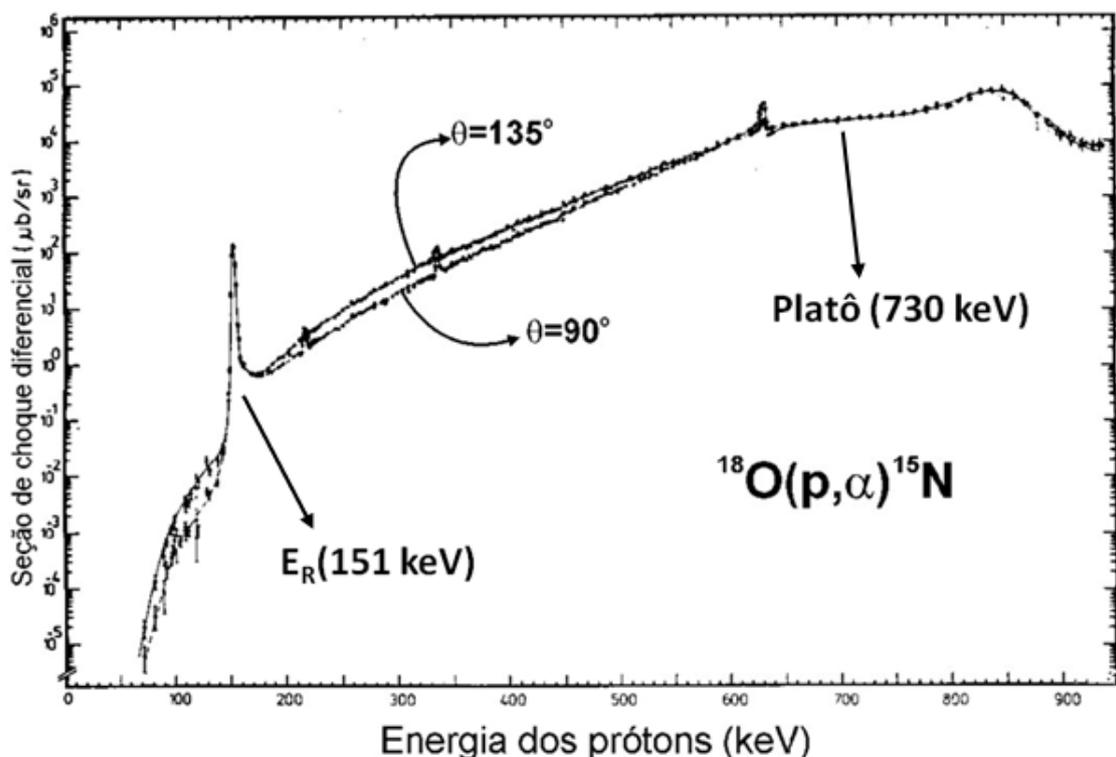
Um íon  $A_1$  (referente ao feixe de íons) é direcionado sobre a amostra a ser analisada em uma determinada energia e este acaba interagindo com o núcleo do átomo  $A_2$ , de modo a criar uma reação nuclear. Os produtos desta reação são um núcleo  $A_4$  e emissão de  $A_3$ . Em seguida, o detector utilizado detecta esta emissão da partícula ou onda eletromagnética (dependendo da reação) e então podemos determinar a quantidade daquele elemento  $A_2$  na amostra. A escolha do feixe e a energia do mesmo é fator determinante para a escolha da reação que se tem interesse. A técnica é limitada a elementos leves ( $Z < 15$ ), pois para elementos mais pesados a ruptura da barreira coulombiana exige feixes com energias muito altas, não sendo possível a realização do experimento nos aceleradores usualmente empregados para tais fins.



**Figura 18:** Representação da reação na qual um próton interage com um núcleo de  $^{18}\text{O}$ . O resultado da reação é um núcleo composto  $^{19}\text{F}$  instável, que acaba decaindo em um dos possíveis produtos da reação.

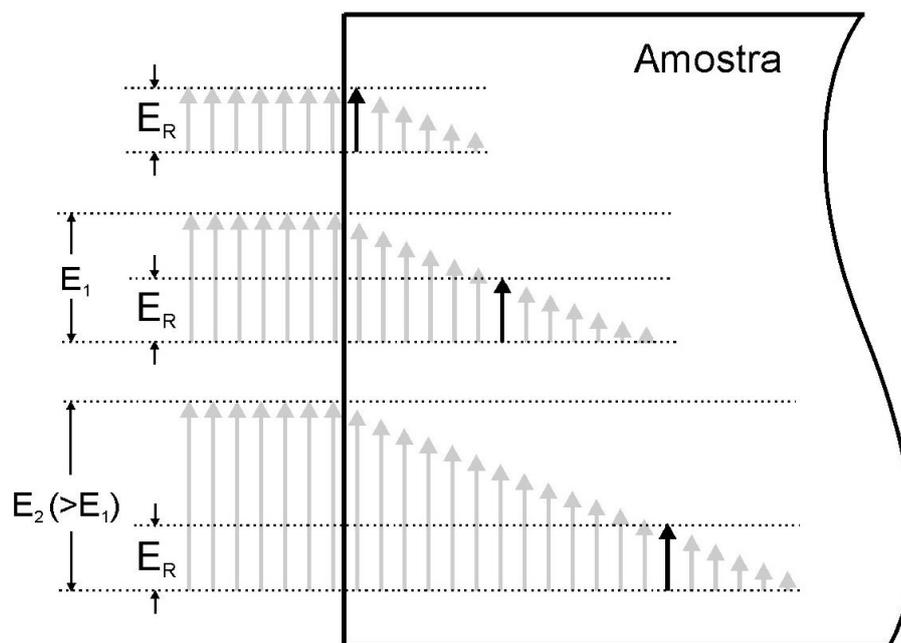
O balanço energético entre a energia cinética inicial e a energia cinética final da reação deve ser igual. A energia que é usada no processo da reação pode ser exoenergética (liberação de energia) ou endoenergética (parte da energia é utilizada para a realização da reação). Para cada processo de reação envolvendo íon-alvo-produto, a energia usada no processo é diferente. Portanto, é possível determinar a quantidade de um elemento em específico sem a contribuição de outros elementos da amostra, inclusive de elementos iguais, mas de isótopos diferentes.

As análises por reação nuclear, como dito anteriormente, podem nos dar informações da quantidade absoluta ou o perfil de concentração de um determinado elemento na amostra. A curva de seção de choque é utilizada para a escolha da reação nuclear, que é diferente dependendo da energia de reação utilizada. Na Figura 19 está mostrada a curva de seção de choque para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em função da energia do feixe de íons. Enquanto a energia de incidência do feixe de íons aumenta, observamos um aumento na probabilidade de ocorrer a reação nuclear, representada pelo eixo vertical da seção de choque diferencial. Isso pode ser explicado pela maior probabilidade de ocorrer o rompimento da barreira coulombiana do núcleo de  $^{18}\text{O}$  e acontecer a reação nuclear conforme a energia aumenta. Observamos ainda a isotropia da reação quando utilizamos ângulos de detecção diferentes ( $135^\circ$  e  $90^\circ$ ).



**Figura 19:** Curva da seção de choque diferencial como função da energia de incidência do feixe de íons para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Estão representadas as regiões de platô e de energia de ressonância estreita ( $E_R$ ), utilizadas respectivamente para as análises de quantidades totais e perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$ .

As análises podem ser realizadas ou na região de platô ou na região de ressonância estreita ( $E_R$ ). Na região de platô estamos interessados em análises das quantidades totais do elemento de interesse na amostra. Isso porque a probabilidade de ocorrer a reação nuclear dentro da amostra é praticamente constante ao longo da trajetória do íon. Ou seja, reações nucleares desencadeadas na superfície irão ter praticamente a mesma probabilidade de ocorrência mais internamente na amostra, mesmo quando o íon já perdeu parte da sua energia. Já para a região de ressonância estreita (na Figura 19,  $E_R = 151$  keV), estamos interessados no perfil em profundidade na amostra do elemento de interesse. Isso pode ser realizado quando, na curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência do feixe de íons, existe um pico em energia maior que as energias de sua vizinhança, de maneira que a reação nuclear tem maior probabilidade de ocorrer nesta energia, como mostrado na Figura 19. A Figura 20 mostra de forma ilustrativa como é feita a análise usando uma região de ressonância. Nesta figura, é mostrada a região de ressonância como sendo  $E_R$ , e quando o feixe de íons é incidido sobre a amostra, quase a totalidade da reação nuclear acontece na superfície da amostra. Já quando aumentamos um pouco a energia,  $E_1 > E_R$ , o feixe de íons acaba perdendo energia enquanto penetra no material até chegar na  $E_R$ , onde então acontece a reação nuclear. Uma vez que o feixe de íons de energia  $E_2 > E_1$ , estamos obtendo produtos da reação nuclear ainda mais profundamente na amostra. Dessa maneira podemos ter um perfil em profundidade de determinado elemento na amostra.



**Figura 20: Ilustração do princípio da técnica de reação nuclear com ressonância estreita. A altura das setas é referente à energia do íon. A seta preta em destaque é referente à energia de ressonância estreita, quando acontece a reação nuclear em quase sua totalidade. Os produtos da reação são detectados e com isso podemos obter o perfil em profundidade do elemento de interesse.**

### 3.2.3.1 Quantidade de $^{18}\text{O}$

Conforme já explicado anteriormente, para se obter uma análise da quantidade total de determinado isótopo no filme da amostra a ser analisada, a energia do feixe incidente deve corresponder a região de platô da curva da seção de choque diferencial. Dessa maneira teremos a probabilidade praticamente igual de ocorrer a reação ao longo do filme. Esse experimento é usualmente chamado de NRA (do inglês: Nuclear Reaction Analysis). Para determinar a quantidade de  $^{18}\text{O}$  presentes nas amostras deste trabalho (discutidos na seção 4.1), foi utilizado um feixe de íons com a energia de 730 keV (referente a energia correspondente ao platô da Figura 19) gerado no acelerador Tandetron (o mesmo utilizado para o experimento de RBS). A reação nuclear desencadeada com esses parâmetros foi a  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . O produto da reação é a geração de partículas  $\alpha$  com 3,4 MeV. Dessa maneira, a integração do pico gerado pelas partículas  $\alpha$  detectadas é proporcional à quantidade de  $^{18}\text{O}$  presente na amostra (Figura 21). De maneira a quantificar o  $^{18}\text{O}$  existente na amostra, utilizamos uma amostra padrão na qual a densidade superficial é conhecida. Como no experimento de NRA existe um integrador de corrente que faz a leitura da corrente do feixe de íons incidente na amostra. A integração do pico da contagem é proporcional à quantidade do isótopo presente na amostra e proporcional também a carga gerada a partir do feixe de íons, de modo que:

$$\#_p = Q_p C_p \quad (12)$$

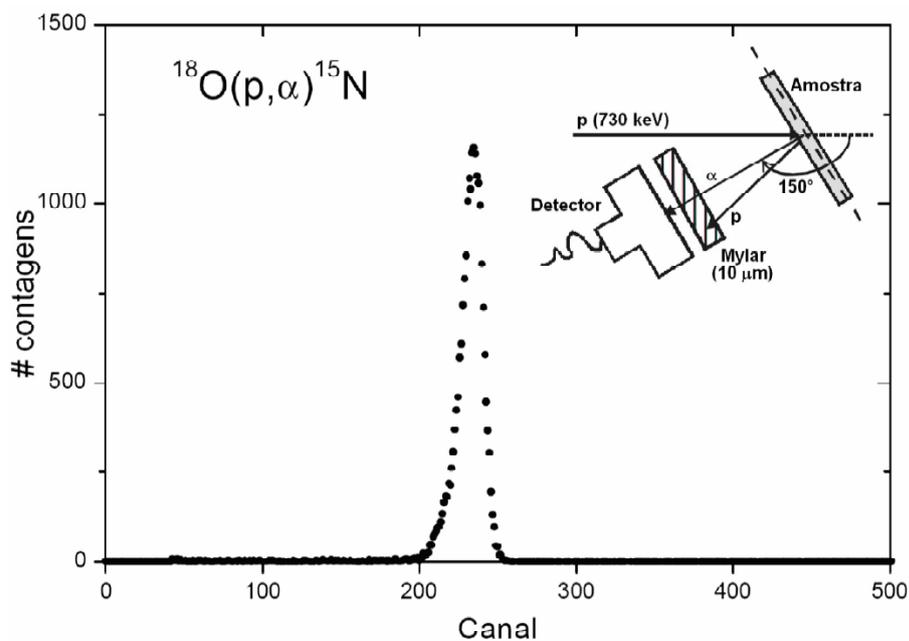
onde  $\#_p$  é referente a integração no pico gerado pelas partículas  $\alpha$ ,  $Q_p$  é referente a quantidade do isótopo de interesse na amostra e  $C_p$  é referente a carga. O índice “p” faz referencia a uma amostra na qual se sabe previamente a quantidade (densidade superficial) do isótopo. Para a análise das amostras deste trabalho, a mesma equação é usada, sendo que a quantidade do  $^{18}\text{O}$  é o que queremos saber ( $Q_A$ ). Dividindo uma equação pela outra, temos que:

$$Q_A = \frac{Q_p C_p \#_A}{\#_p C_A} \quad (13)$$

onde  $\#_A$  é a integração do pico da contagem da amostra analisada e  $C_A$  é a carga.

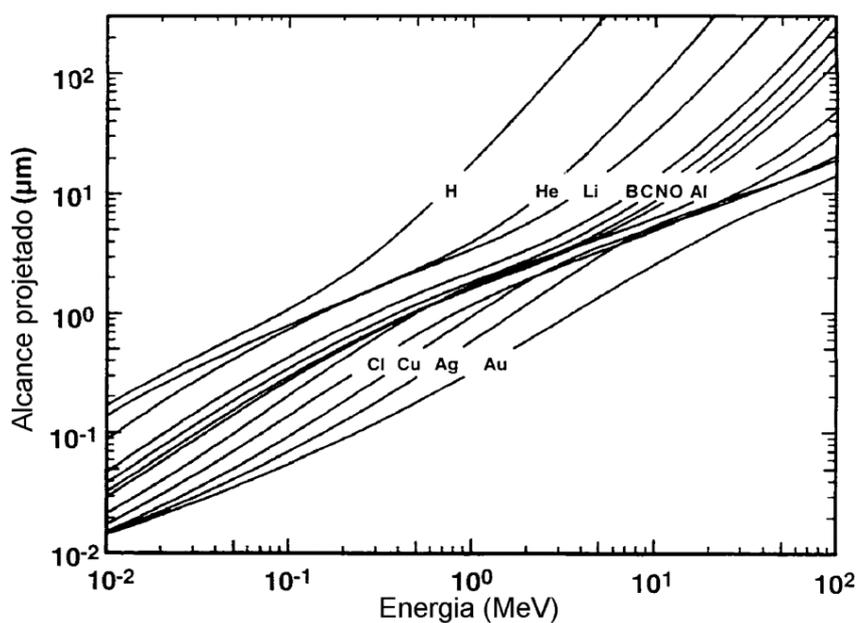
Neste trabalho utilizamos uma amostra padrão com filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  crescido termicamente.

O detalhe experimental na configuração entre o feixe de íons incidente e a normal da amostra é importante. De modo a aumentar a espessura aparente do filme a ser analisado, o ângulo formado por estes dois foi de  $30^\circ$ . Dessa maneira aumentamos a sensibilidade da técnica. É importante que, durante o experimento, a geometria utilizada não seja alterada.



**Figura 21:** Pico das partículas  $\alpha$  detectadas em função de suas energias (canal). No detalhe, o arranjo experimental de NRA utilizado.

De maneira a não se ter contribuição do sinal gerado pelos prótons retroespalhados, uma fina camada de Mylar aluminizado de  $10\ \mu\text{m}$  foi colocada em frente ao detector. Com isso, diminuimos a contagem de fundo do espectro, impedindo que prótons retroespalhados com energias menores que  $693\ \text{keV}$  sejam detectados, mas ao mesmo tempo permitindo que partículas  $\alpha$  geradas pela reação nuclear com energia de  $3,4\ \text{MeV}$  sejam detectadas [43,44], conforme mostrado na Figura 22.



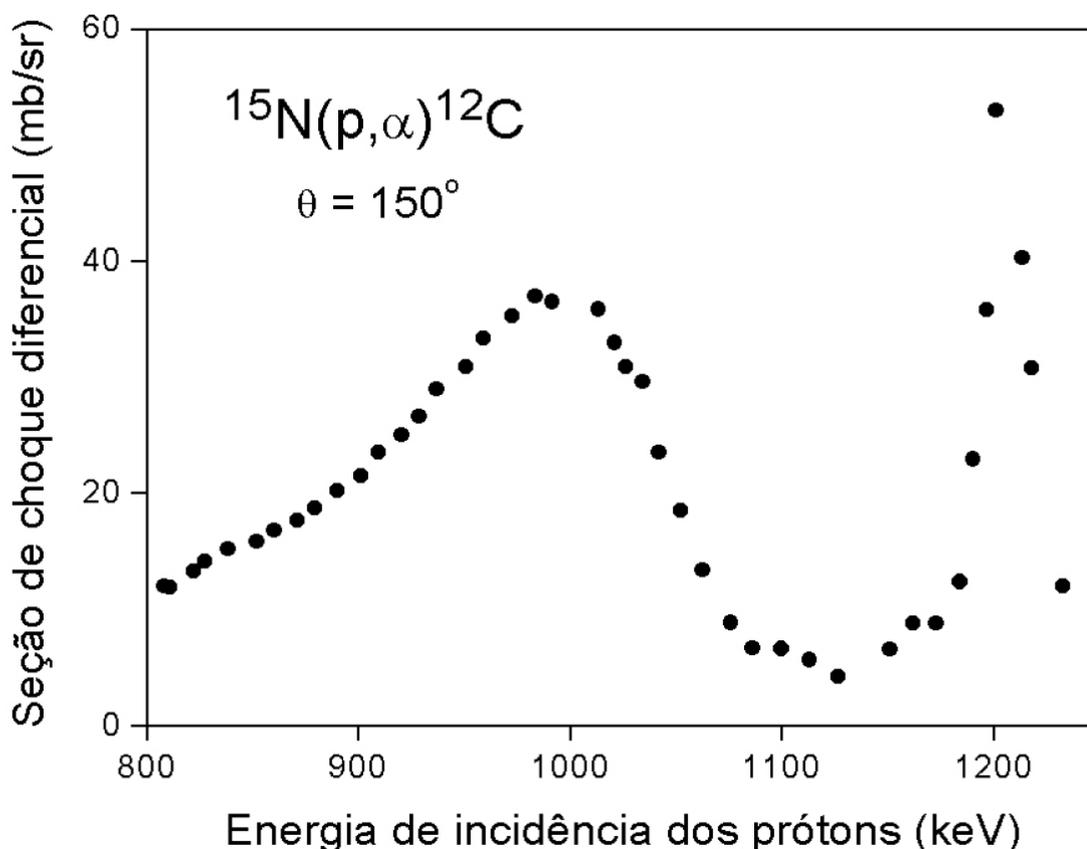
**Figura 22:** Projeção do alcance de partículas alfa na folha de Mylar em função da energia de incidência. Adaptado de [44].

### 3.2.3.2 Quantidade de $^{15}\text{N}$

A determinação da quantidade total de  $^{15}\text{N}$  das amostras estudadas foi induzida pela reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ , na energia de 1 MeV [45]. Conforme mostrado na Figura 23, a curva de seção de choque diferencial exibe uma região de platô na energia de 1 MeV, com uma largura de cerca de 30 keV. Como o poder de freamento dos prótons dentro do filme em estudo neste trabalho é de 45 eV/nm [46], teríamos que ter um filme de espessura de mais de 650 nm para que a energia dos prótons saísse da região de platô e não garantisse mais a mesma probabilidade de acontecer a reação nuclear em toda a extensão do filme

O arranjo experimental utilizado para o NRA de  $^{15}\text{N}$  foi o mesmo utilizado para o NRA do  $^{18}\text{O}$ , como mostrado em detalhe na Figura 21. A única diferença foi o Mylar aluminizado utilizado, que neste caso a espessura foi de 13  $\mu\text{m}$ . Dessa maneira, prótons com energia inferior que 874 keV acabam sendo absorvidos e ao mesmo tempo permite a passagem das partículas  $\alpha$  com energia de 3,98 MeV, resultados da reação nuclear.

Integrando o pico resultante das partículas  $\alpha$  detectadas, podemos calcular a partir de uma amostra padrão a quantidade total de  $^{15}\text{N}$  presente no filme da amostra. Para tanto, utilizamos uma amostra padrão de  $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ .



**Figura 23:** Seção de choque diferencial da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ , obtida experimentalmente com um ângulo de detecção de  $150^\circ$  em relação a direção do feixe de íons. Adaptado de [45].

### 3.2.3.3 Perfil de Concentração de $^{18}\text{O}$

A região estreita de ressonância da curva da seção de choque diferencial pela energia de incidência do feixe de íons nos permite obter um perfil de concentração em função da profundidade no filme, conforme mostrado na Figura 20. Este princípio da técnica é chamada de NRP (do inglês: *Nuclear Reaction Profile*). Para o perfil de concentração do  $^{18}\text{O}$ , a reação utilizada foi a mesma do NRA ( $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ), mas na energia de ressonância estreita de 151 keV. Nesta energia, a realização de NRP do  $^{18}\text{O}$  é muito vantajosa, pois o espectro de fundo das partículas  $\alpha$  geradas em energias diferentes da energia de ressonância é muito baixo. Além do mais, o poder de freamento eletrônico nessa faixa de energia é muito alto comparado a energias mais altas. Dessa maneira, podemos ter uma resolução em profundidade muito grande, uma vez que a largura da energia de ressonância de 151 keV é em torno de 100 eV.

A Figura 24 mostra o esquema experimental utilizado para a realização do NRP. De modo a aumentar a resolução em profundidade na amostra, o ângulo formado entre a direção do feixe de íons e a normal da amostra foi de  $\theta = 60^\circ$ . Portanto, obtemos uma espessura aparente maior do que a real, sendo que aumentamos o percurso do íon no interior do filme da amostra em um fator de  $1/\cos(\theta)$ . A espessura do Mylar aluminizado utilizado foi de  $6\ \mu\text{m}$ , de modo a absorver prótons retroespalhados com energia menor que 151 keV.

As análises de NRP foram realizadas no acelerador tipo *single-ended* de 500 kV, localizado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

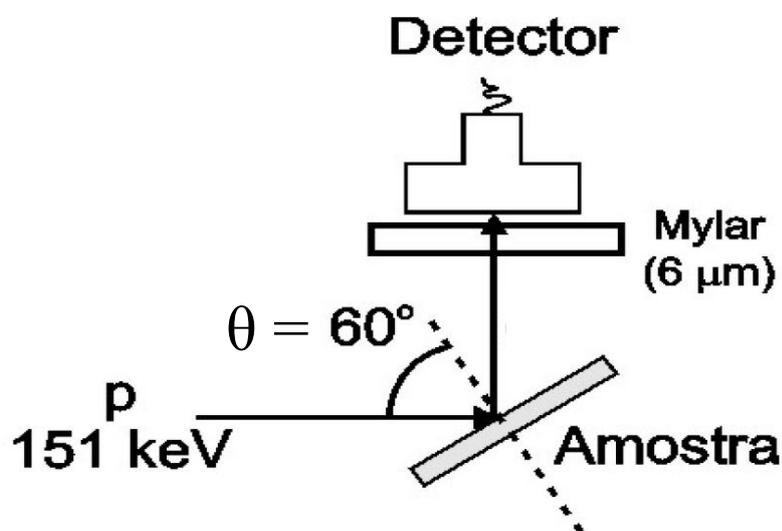


Figura 24: Desenho do esquema experimental utilizado para a realização do NRP  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

Utilizando uma teoria adequada que explique a interação e todos os processos envolvidos em uma reação nuclear, podemos transformar a curva de excitação em um perfil de concentração. Se as espessuras das amostras analisadas forem pequenas, ou seja, menores que 1  $\mu\text{m}$ , o feixe acaba perdendo pouca energia quando comparada a sua energia inicial. Nesse sentido, podemos equacionar a curva de excitação da seguinte forma [47]:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_{nr}(E) * h(E) * \int_0^{\infty} C(x) g(\Delta E; x) dx \quad (14)$$

onde<sup>1</sup>:

$N(E)$  é o número de íons detectados e  $E$  é a energia do feixe de íons;

$n_0$  é o número de prótons incidentes;

$\Omega$  é o ângulo sólido do detector;

$\xi$  é a eficiência de detecção;

$\sigma_{nr}$  é a forma da ressonância (neste caso é uma lorentziana com largura à meia altura de 100 eV;

$h(E)$  é uma função de dispersão instrumental;

$C(x)$  é a concentração em profundidade na amostra do nuclídeo de interesse

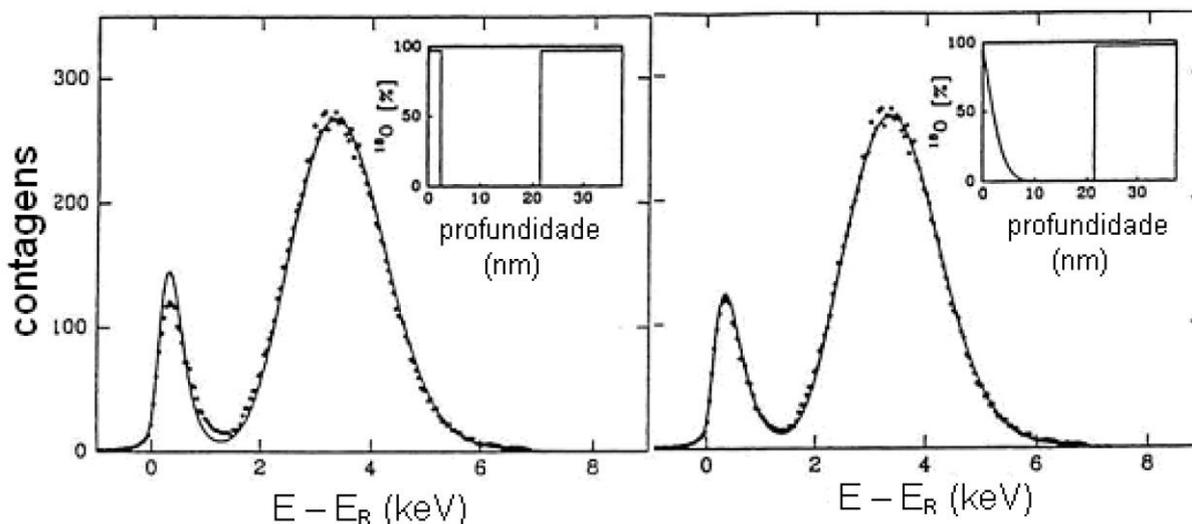
$g(\Delta E; x)$  é referente a toda a física sobre o freamento de íons da matéria.

O código numérico FLATUS, desenvolvido por Pezzi [48], faz a simulação do perfil de concentração de modo que a curva de excitação gerada pelo programa seja próxima da curva de excitação obtida experimentalmente. Um exemplo do perfil de concentração obtido a partir da simulação pelo programa SPACES (este programa está incluído no código numérico FLATUS) é mostrado na Figura 25 [49]. Podemos observar duas tentativas de simulação diferentes, na qual a primeira supõe um perfil de concentração na superfície como sendo retangular, enquanto o segundo supõe um perfil com forma de função erro complementar. O segundo caso se mostra mais confiável, uma vez que a curva de excitação teórica acaba simulando melhor a curva de excitação experimental. É importante ressaltar que os dados experimentais foram obtidos com um ângulo de  $0^\circ$ , onde a normal da amostra coincidia com a direção do feixe. Se a amostra teria sido inclinada, teríamos mais resolução em profundidade, facilitando dessa maneira a simulação dos pontos experimentais obtidos.

---

<sup>1</sup> O símbolo \* representa o produto convolutivo, representado por:

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



**Figura 25:** Curvas obtidas a partir da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  na energia de 151 keV. A amostra em questão era de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  termicamente crescida em Si e reoxidada em  $^{18}\text{O}_2$ . Os pontos representam os dados experimentais da curva de excitação, enquanto a linha contínua a simulação realizada pelo programa SPACES. Atualmente se utiliza o código numérico FLATUS, que inclui o programa SPACES e é mais completo. No detalhe, o perfil de concentração como função da profundidade no filme. Adaptado de [49].

### 3.2.3.4 Perfil de Concentração de $^{15}\text{N}$

O arranjo experimental para a realização do NRP referente ao perfil de concentração do  $^{15}\text{N}$  é mostrado na Figura 26. Para tanto, foi utilizado um feixe de prótons com energia de 429 keV, que corresponde a energia de ressonância estreita para a reação nuclear  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ . Nesta energia de ressonância, a largura à meia altura é de 120 eV e, como no caso do NRP do  $^{18}\text{O}$ , as vizinhanças em energia possuem uma menor seção de choque diferencial. O ângulo entre a normal da amostra e a direção do feixe de íons foi mantido em  $60^\circ$ . Para esta reação, não se utilizou o detector de estado sólido para partículas  $\alpha$ , mas sim um detector BGO (a sigla é referente a composição  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ). Este detector é instalado externamente a câmara de análise e detecta os fótons  $\gamma$ . O sistema de detecção foi previamente calibrado, utilizando para isto uma fonte de bismuto radioativo,  $^{207}\text{Bi}$ . Dessa maneira são detectados somente os fótons  $\gamma$  com energia de 4,43 MeV [44]. Para a obtenção do perfil de concentração a partir da curva de excitação experimental, utilizamos o mesmo procedimento descrito anteriormente para o NRP do  $^{18}\text{O}$ .

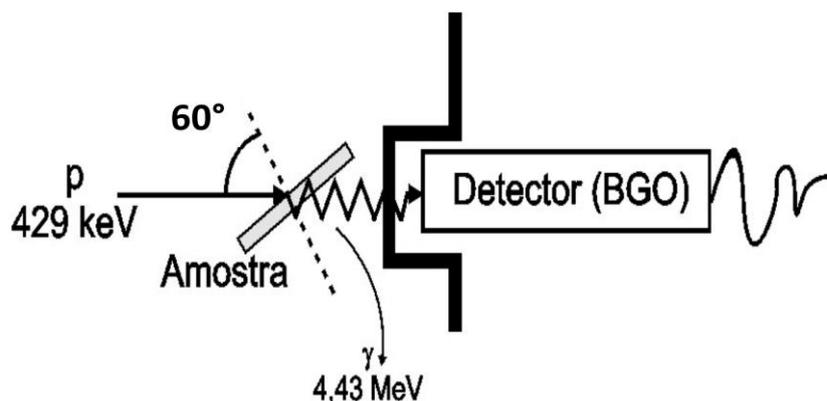
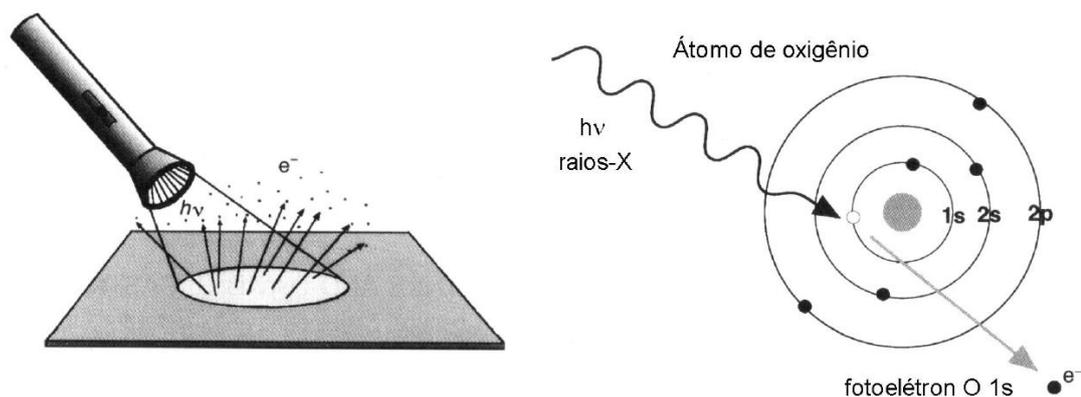


Figura 26: Arranjo experimental de NRP para a determinação do perfil de concentração do  $^{15}\text{N}$ .

### 3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIO-X (XPS)

Também chamada de Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA, na sigla em inglês: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), o XPS (em inglês: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica utilizada nas ciências dos materiais, pois possui grande sensibilidade à superfície da amostra, na qual fornece informações a respeito da composição e do seu ambiente químico. O princípio básico de funcionamento do XPS consiste em se ter ultra-alto vácuo (UHV, na sigla em inglês *ultra-high vacuum*), na qual a amostra está inserida para análise. A amostra é irradiada utilizando uma fonte de raio-X com energia de emissão conhecida. A partir do princípio do efeito fotoelétrico, temos emissão de elétrons referentes das camadas atômicas mais internas [50]. Esses elétrons emitidos são chamados de fotoelétrons. A Figura 27 mostra de maneira simplificada o efeito fotoelétrico. Após a emissão dos fotoelétrons, estes são selecionados em energia por um analisador hemisférico e amplificados. A eletrônica do aparelho nos proporciona um espectro referente ao número de contagens de fotoelétrons que chegaram ao detector pela sua energia. Dessa maneira, é possível identificar todos os elementos da tabela periódica com concentrações iguais ou maiores que 1%, com exceção do Hidrogênio e do Hélio, em função de suas baixas seções de choques de ionização por raio-X.



**Figura 27: Esquema explicativo do Efeito Fotoelétrico. A onda eletromagnética, ao incidir na amostra e tendo energia suficiente, emite um elétron referente ao nível mais interno do átomo. Na figura, está mostrado o elétron emitido referente ao nível 1s do oxigênio. Adaptado de [50].**

O Efeito Fotoelétrico é descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \phi_A \quad (15)$$

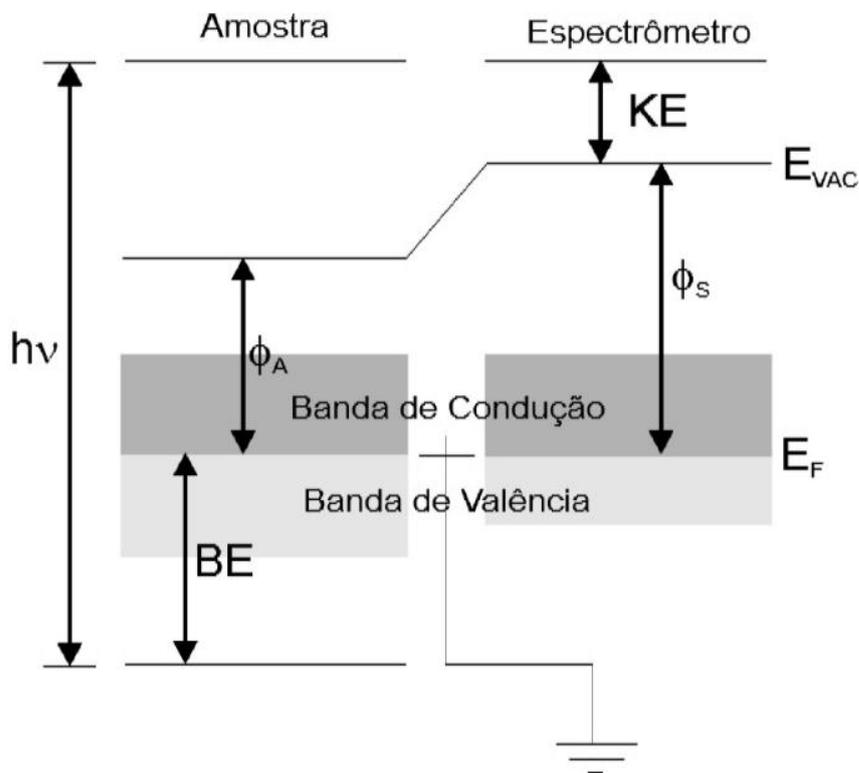
onde  $BE$  é a energia de ligação do elétron ao átomo,  $h\nu$  é a energia do raio-X incidente,  $KE$  é a energia cinética do elétron logo após sair do átomo e  $\phi_A$  é a função trabalho do material. Como a energia do raio-X e a função trabalho do material é conhecida, a energia cinética do elétron emitido fica estritamente relacionada com a energia de ligação do elétron ao átomo antes de sua ejeção.

Contudo, quando temos amostras condutoras para analisar, as mesmas ficam aterradas juntamente com o porta-amostra. No nosso caso, amostras semicondutoras na qual uma camada de  $\text{GeO}_2$  está presente não são um empecilho, uma vez que as espessuras eram suficientemente finas, permitindo o fluxo de cargas entre o aterramento e a amostra propriamente dita. Caso as amostras fossem totalmente isolantes e não permitissem o balanço de cargas proporcionado pelo aterramento, tornar-se-ia necessário a neutralização das cargas excedentes, no qual usualmente é utilizado um feixe de elétrons de baixa energia ( $\sim 20$  eV) para a neutralização.

Devido ao aterramento necessário, a equação (15) já não é mais verdadeira. Isso porque os níveis de Fermi entre o espectrômetro e a amostra são igualados, conforme mostrado na Figura 28. Sendo assim, a equação que se deve realmente levar em conta em um experimento de XPS é dada por:

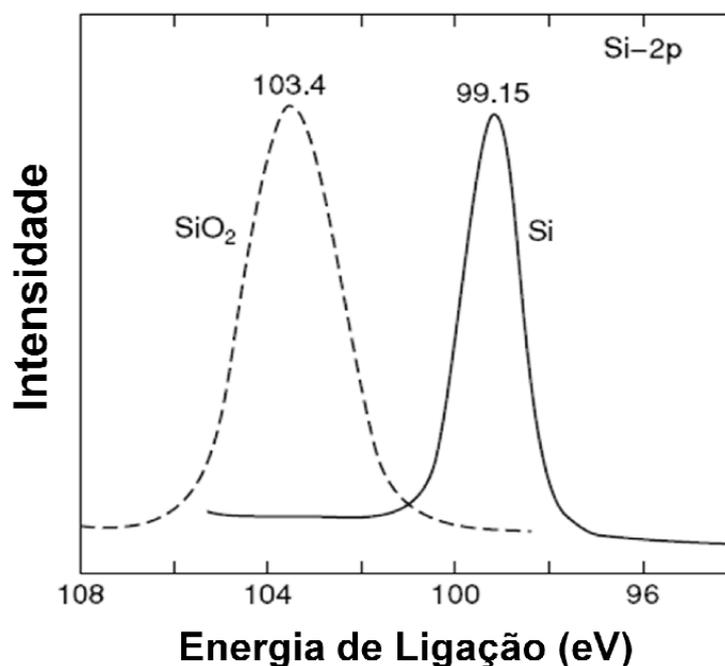
$$BE = h\nu - KE - \phi_S \quad (16)$$

onde  $\phi_S$  representa a função trabalho do espectrômetro. Ainda, a função trabalho do espectrômetro é dada pela diferença entre o nível de vácuo ( $E_{VAC}$ ) e o nível de Fermi ( $E_F$ ).



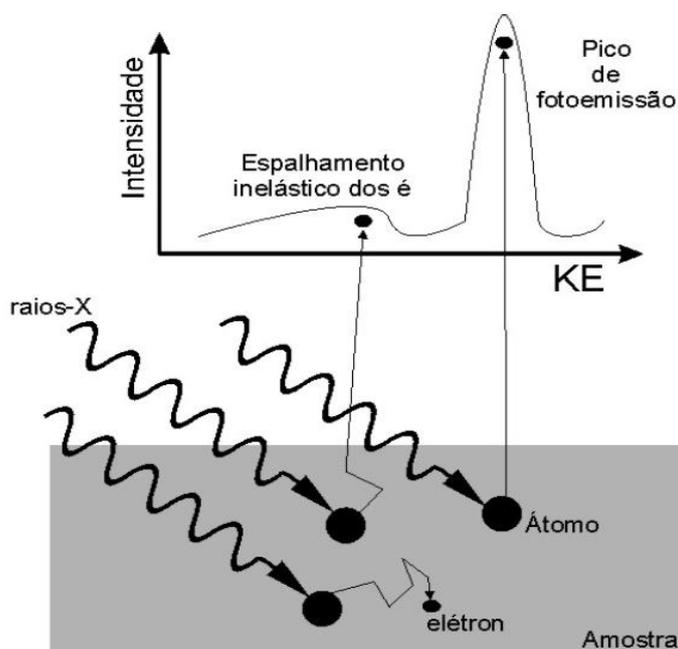
**Figura 28: Diagrama de bandas mostrando o alinhamento dos níveis de Fermi do Espectrômetro e a amostra. Também são indicados os outros parâmetros da equação de Einstein.**

No estudo do espectro gerado a partir dos elétrons que chegaram ao analisador com uma determinada energia, teremos picos característicos dos elementos presentes na amostra. Muitas vezes não só estamos interessados nesses elementos, mas também no ambiente químico que estes se encontram. Portanto, no espectro também é possível resolver picos referentes às ligações que os átomos fazem. Como mostrado na Figura 29, na região referente ao pico do Si 2p, temos um pico referente ao Si e outro ao SiO<sub>2</sub>, com uma diferença de energia de 4,25 eV [51].



**Figura 29: Diferença em energia de um pico de SiO<sub>2</sub> e outro referente a uma amostra que contém Si. Adaptado de [51].**

Em um espectro de XPS, o pico referente a um elemento químico presente na amostra aparece devido aos elétrons que atravessaram o material da amostra de modo a não perderem energia no seu percurso. Já elétrons que perdem energia no percurso, acabam aparecendo no espectro como contagem de fundo, conforme mostrado na Figura 30. Quando um espectro que abrange toda a faixa de energia que se pode ter em um experimento de XPS (chamado de *survey*) é realizado, observamos que a contagem de fundo é maior quanto maior é a energia de ligação, justamente pela perda de energia cinética dos elétrons no seu percurso para fora da amostra. Ainda existem aqueles elétrons oriundos de regiões mais profundas da amostra, que acabam não tendo energia cinética suficiente para serem ejetados.



**Figura 30: Esquema mostrando um espectro de XPS genérico, na qual é mostrado que somente os elétrons que não perdem energia no seu percurso até a saída da amostra contribuirão para o pico de fotoemissão. Os outros elétrons que perdem energia contribuirão para o espectro de fundo.**

O raio-X utilizado para realização de XPS é capaz de penetrar em torno de 1000 nm, quando este possui uma energia de 1 keV. Porém, somente elétrons ejetados dos primeiros 10 nm contribuirão para os picos de fotoemissão, referentes aos elétrons que não tiveram perda de energia cinética em sua trajetória até sair da amostra. Como forma de descrever o processo de espalhamento inelástico, a Lei de Beer-Lambert é dada pela seguinte expressão de decaimento exponencial:

$$I(x) = I_0 e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z) \cdot \cos\psi}\right)} \quad (17)$$

onde  $I(x)$  é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia cinética oriundos de uma profundidade  $x$ ,  $I_0$  é a quantidade de fotoelétrons gerados a partir da superfície da amostra,  $\lambda$  é o caminho livre médio inelástico, dependente da energia cinética do elétron e do número atômico da amostra analisada e  $\psi$  é o ângulo entre a normal da superfície da amostra e o eixo de detecção. A Figura 31 mostra graficamente a equação (17). O livre caminho médio é definido como sendo a profundidade na qual 63% dos elétrons que contribuem para o espectro de XPS são originados. Em uma espessura de  $3\lambda$ , vemos que são gerados 95% dos elétrons que contribuem para o espectro. Para se obter o caminho livre médio inelástico, a “curva universal” nos auxilia para tanto, mostrada na Figura 32. Nela são mostrados vários materiais diferentes, onde o livre caminho médio inelástico depende da energia cinética que os elétrons adquirem após serem ejetados do átomo [52].

Já que 63% dos elétrons são gerados em uma espessura dada por  $\lambda$ , não é possível se obter a análise química de uma amostra a uma dada espessura específica. Porém, uma análise química dos componentes que compõem a amostra é possível para espessuras de até 10 nm. Por isso a técnica de XPS é dita ser de análise superficial, não tendo caráter de analisar filmes mais espessos.

Em uma geometria na qual  $\psi = 0^\circ$ , a normal da amostra está direcionada para a direção de detecção dos elétrons. Dessa maneira, temos uma análise em máxima profundidade. Já quando utilizamos ângulos mais rasantes, estamos analisando a amostra mais superficialmente, como é mostrado na Figura 33. A equação (17) leva este fato em conta, uma vez que o caminho que o fotoelétron deve percorrer depende do ângulo escolhido para a realização do experimento, dado pelo fator  $\cos \psi$ . Esta variação no ângulo leva o nome de XPS resolvido em ângulo (ARXPS, em inglês: *angle-resolved XPS*). Utilizando este princípio, podemos realizar uma análise química da amostra próxima da superfície.

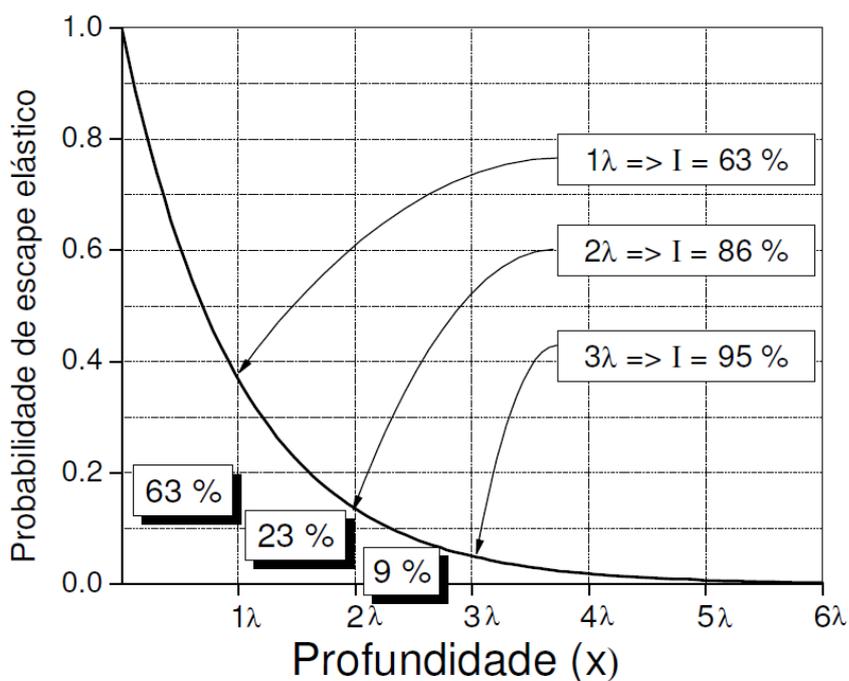


Figura 31: Gráfico referente à Lei de Beer-Lambert. Dado o livre caminho médio inelástico de um elétron em um material, a probabilidade de escape elástico é mostrada na figura.

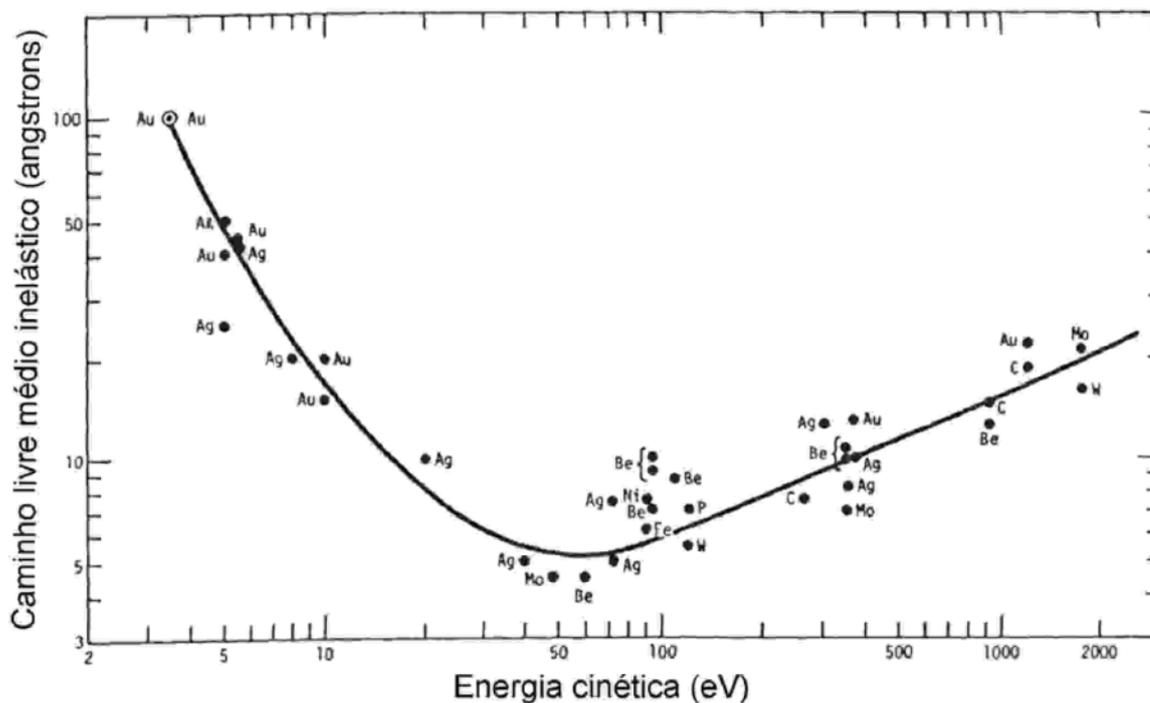
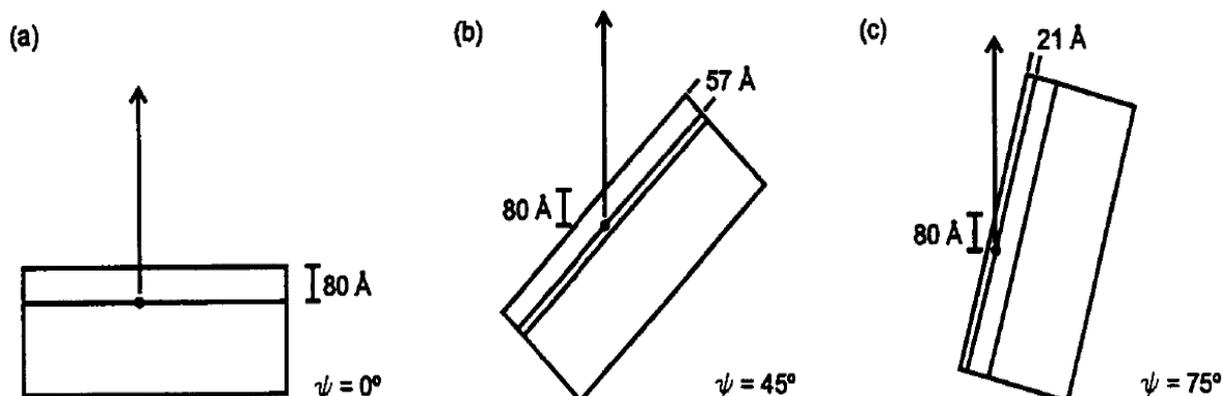


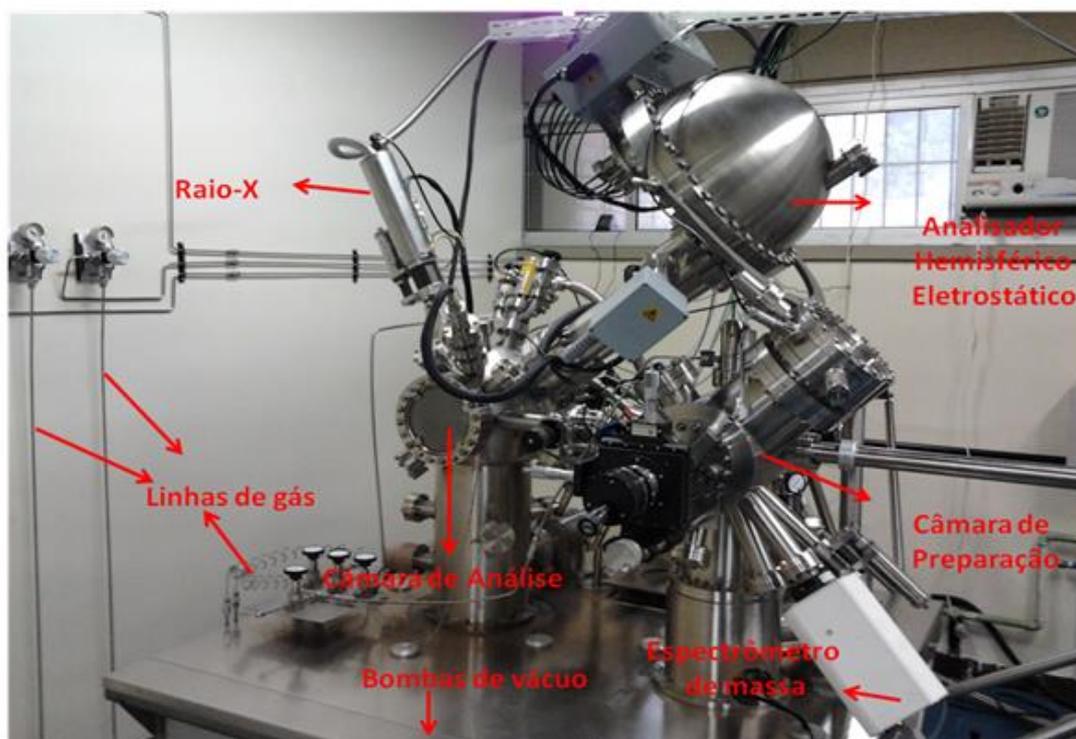
Figura 32: “Curva universal” do caminho livre médio inelástico pela energia cinética dos fotoelétrons. No gráfico são apontadas medidas individuais de diversos elementos químicos. Adaptado de [52].



**Figura 33: Exemplo de medida de XPS para os ângulos de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $75^\circ$ . A espessura real é de 80 angstroms, mas quando a normal da amostra não coincide com o eixo de detecção (ângulo de  $0^\circ$ ), estamos realizando uma medida de XPS na qual a espessura aparenta ser menor. Ou seja, para ângulos diferentes de  $0^\circ$ , a análise de XPS se dá mais superficialmente. Adaptado de [50].**

O aparato experimental, mostrado na Figura 34, deve estar em UHV, com a pressão na ordem de  $10^{-10}$  mbar. Isso só é conseguido com um bom sistema de vácuo, que nesse caso é composto por bombas primárias ligadas em série com bombas turbomoleculares e, depois de alcançada a pressão em torno de  $10^{-8}$  mbar, bombas iônicas são utilizadas para diminuir ainda mais a pressão interna. Quando necessário, ainda utilizamos a sublimação de titânio. O UHV é de extrema necessidade, pois os fotoelétrons não devem perder energia ou serem espalhados. Ainda, alguns componentes utilizados dentro da câmara do XPS devem permanecer nessa pressão para garantir o bom funcionamento e também é útil de maneira a evitar contaminações na amostra. Existem duas câmaras por onde a amostra passa antes de chegar à câmara de análise: uma câmara (chamada de *load-lock*) onde a amostra é inserida a partir do ambiente atmosférico e outra câmara (chamada de preparação) por onde a amostra passa em um ambiente que já está em UHV. Com isso, a contaminação do ambiente externo para a câmara de análise é mínimo.

A amostra, quando está na câmara de análise, pode ser movimentada nas três direções e ainda rotacionada em torno do eixo do braço manipulador que sustenta a amostra. Dessa maneira, além de posicionar a amostra para a análise, é possível realizar o ARXPS.



**Figura 34: Fotografia do aparelho de XPS utilizado. Em vermelho, estão mostradas as principais partes do mesmo.**

A seleção dos elétrons em energia é feita pelo analisador hemisférico eletrostático do tipo CHA (do inglês: *Concentric Hemispherical Analyser*), da empresa alemã OMICRON®, modelo EA125 SPHERA. O funcionamento do mesmo consiste em selecionar em energia os fotoelétrons emitidos do material. Uma vez que a fonte de raio-X emite radiação em uma determinada energia, os fotoelétrons são emitidos em suas diferentes energias todos ao mesmo tempo. O analisador, que é constituído de duas calotas hemisféricas concêntricas de raios diferentes (Figura 35), aplica uma diferença de potencial entre as duas calotas (já que são elétrons que irão passar pelo analisador, a calota interna deve estar polarizada positivamente e a externa negativamente) e desta maneira os elétrons irão fazer um percurso curvilíneo até o detector que se localiza no final do analisador. A resolução em energia é dada pela seguinte equação [53]:

$$\Delta E = E \left( \frac{W}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (18)$$

na qual  $E$  é a energia de passagem dos fotoelétrons pelas calotas,  $W$  é o tamanho da abertura da fenda de entrada,  $R_0$  é o raio médio das calotas e  $\alpha$  é o ângulo de aceitação para entrada dos elétrons no analisador.

O equipamento de XPS se encontra no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, no Instituto de Física da UFRGS.

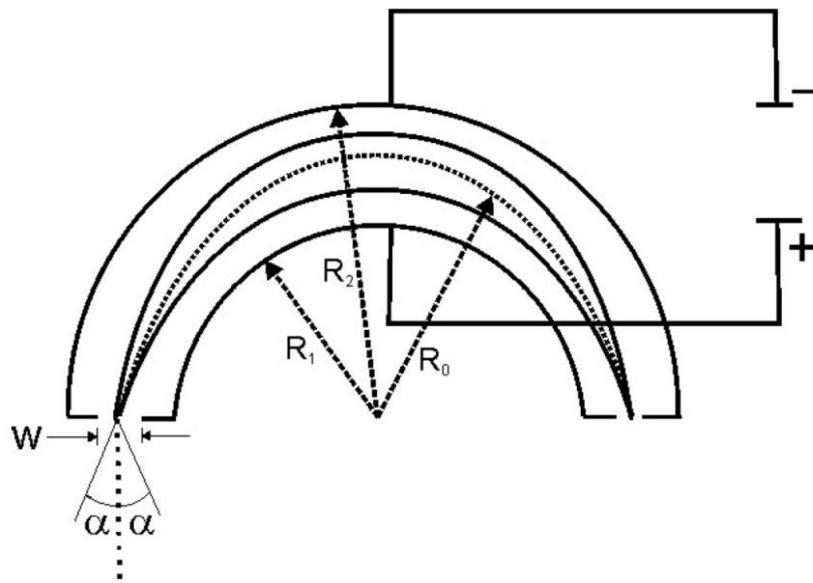


Figura 35: Esquema do analisador hemisférico eletrostático do tipo CHA.

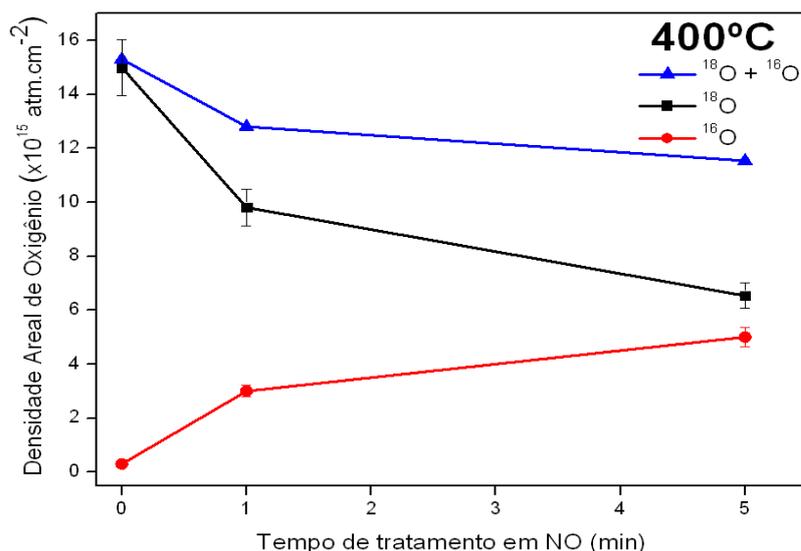
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO TÉRMICO RÁPIDO NA FORMAÇÃO DE $\text{GeO}_x\text{N}_y$

Conforme a proposta deste trabalho, amostras de Ge foram limpas quimicamente com etapas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (proporção 1:4), conforme mostrado na seção 3.1.1. Após a etapa de limpeza, as amostras foram oxidadas termicamente em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ , na pressão de 200 mbar, por 2 horas, conforme explicado na seção 3.1.2 (parâmetros já conhecidos por outros trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Traçagem Isotópica). Dessa maneira, um filme de  $\text{GeO}_2$  com espessura de  $\sim 5$  nm foi crescido sobre o substrato de Ge. O uso de oxigênio enriquecido no isótopo raro de massa 18 foi utilizado para diferenciar este do oxigênio de massa 16 que se encontra na atmosfera. Para a realização da oxinitretação térmica, mostrada na seção 3.1.3, as amostras foram tratadas termicamente em  $^{15}\text{NO}$ , na pressão de 200 mbar. Novamente, o nitrogênio empregado no gás NO é enriquecido no isótopo raro de massa 15 para diferenciar do nitrogênio natural de massa 14. Na oxinitretação, tanto o tempo como a temperatura de tratamento foram variadas. Inicialmente, amostras foram oxinitretadas nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , variando o tempo em cada uma das temperaturas de 1 a 5 min.

As amostras foram analisadas pelas técnicas de RBS (ver seção 3.2.2) para determinar as quantidades totais de  $^{16}\text{O}$ , e por NRA (ver seção 3.2.3.1 e 3.2.3.2) para quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$ . Dessa maneira, é possível determinar quantitativamente a incorporação de nitrogênio e oxigênio. Para determinação do perfil de concentração utilizamos a técnica de NRP (ver seção 3.2.3.3 e 3.2.3.4) tanto para  $^{18}\text{O}$  como para  $^{15}\text{N}$ . Ainda, para a realização da análise química, utilizamos o XPS (ver seção 3.2.4), variando o ângulo de detecção.

A Figura 36 está mostra as quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  para as amostras oxinitretadas a  $400^\circ\text{C}$ , como função do tempo de oxinitretação. Podemos observar que existe uma troca isotópica entre o  $^{18}\text{O}$  do filme inicial de  $\text{Ge}^{18}\text{O}_2$  e o  $^{16}\text{O}$  proveniente do  $^{15}\text{NO}$ . Além disso, a quantidade total de oxigênio (que representa a soma entre a quantidade incorporada de  $^{16}\text{O}$  e a quantidade remanescente de  $^{18}\text{O}$ ) diminui quando o tempo de oxinitretação aumenta. A quantidade de  $^{18}\text{O}$  referente a uma amostra que não foi oxinitretada é mostrada (no gráfico é representada quando o tempo de oxinitretação é igual à zero), sendo de  $15 \times 10^{15} \text{ atm.cm}^{-2}$ .



**Figura 36:** Dados obtidos por RBS-c e NRA para as amostras oxinitretadas em  $^{15}\text{NO}$  na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . O símbolo ( $\blacktriangle$ ) indica a quantidade total de  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ , enquanto os símbolos ( $\bullet$ ) e ( $\blacksquare$ ) indicam a quantidade total de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  respectivamente. As linhas interligando os pontos experimentais são somente para guiar os olhos.

Nas análises de NRP da Figura 37 a) (na Figura 38 é mostrada a curva de excitação referente à reação a)  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e b)  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ), podemos ver que a concentração de  $^{18}\text{O}$  diminui conforme o tempo de oxinitretação em  $^{15}\text{NO}$  aumenta (dados mostrados na figura para as análises das amostras de 1, 2 e 5 minutos de oxinitretação). Ainda, podemos ver que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  é significativamente menor quando comparada a concentração mais superficial do filme oxinitretado. Isso nos indica que o  $^{18}\text{O}$  está sendo dessorvido da amostra, o que corrobora a afirmação de que existe a troca isotópica entre o  $^{18}\text{O}$  e o  $^{16}\text{O}$ , conforme mostrado na Figura 36. Dessa maneira, o filme de  $\text{GeO}_2$  reage quimicamente com o substrato, conforme reação indicada na equação (2), de maneira a criar lacunas de oxigênio que difundem através do filme até a superfície da amostra, onde são dessorvidas. Estes resultados já haviam sido observados na literatura [2,17,18,20].

Já na análise do perfil de concentração da quantidade de  $^{15}\text{N}$ , a incorporação no filme após a oxinitretação a  $400^\circ\text{C}$ , mostrada na Figura 37 b), é pequena. Para as amostras oxinitretadas por 5 minutos, a quantidade incorporada é em torno de 1% na superfície e diminui em direção a interface com o Ge. A incorporação de  $^{15}\text{N}$  é ainda menor quando o tempo de oxinitretação diminui. Conforme mostrado no perfil de concentração do  $^{18}\text{O}$ , depois dos primeiros 4 a 5 nm, a quantidade fica abaixo da sensibilidade da técnica. Já no perfil de concentração do  $^{15}\text{N}$ , existe uma pequena incorporação de  $^{15}\text{N}$  além dos 5 nm ( $< 0,4\%$  nm para a amostra oxinitretada em 5 minutos). Interessante notar que a concentração do  $^{15}\text{N}$  em função da profundidade tem a forma de uma função erro complementar, indicando que a incorporação de nitrogênio é limitada pela difusão destas espécies.

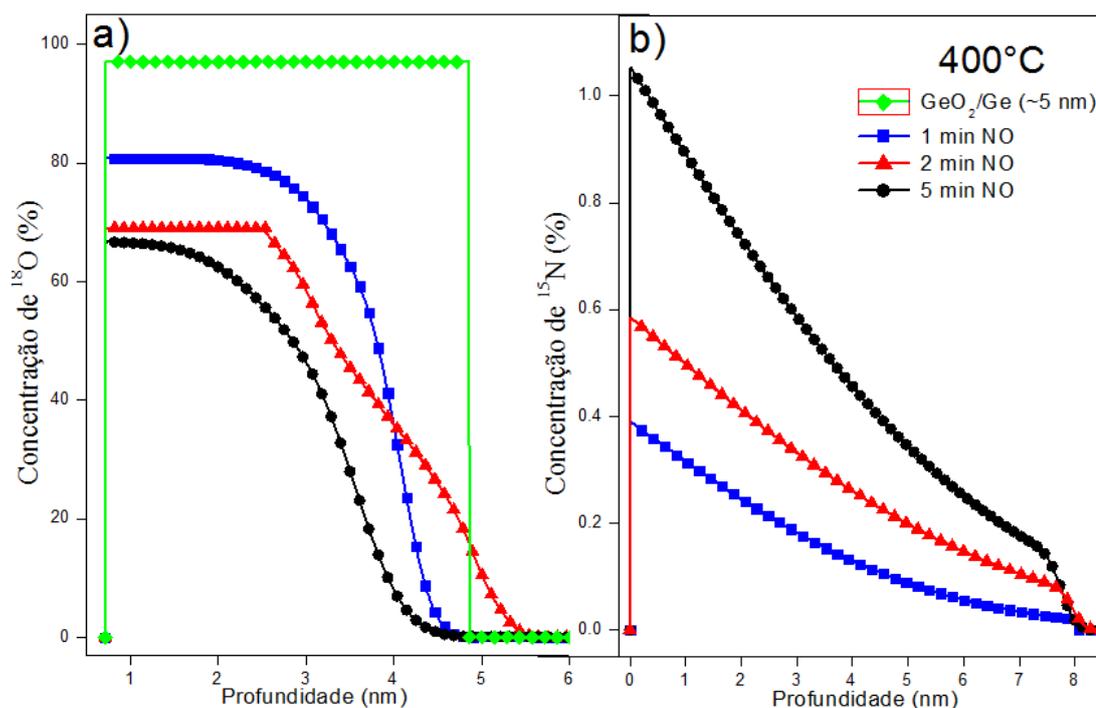


Figura 37: Perfil de Concentração do  $^{18}\text{O}$  (a) e do  $^{15}\text{N}$  (b) em função da espessura do filme para amostra de  $400^\circ\text{C}$ . Os símbolos ( $\diamond$ ), ( $\square$ ), ( $\triangle$ ) e ( $\bullet$ ) indicam as amostras que foram oxinitretadas por 0 (ou seja, não foram oxinitretadas), 1, 2 e 5 minutos, respectivamente.

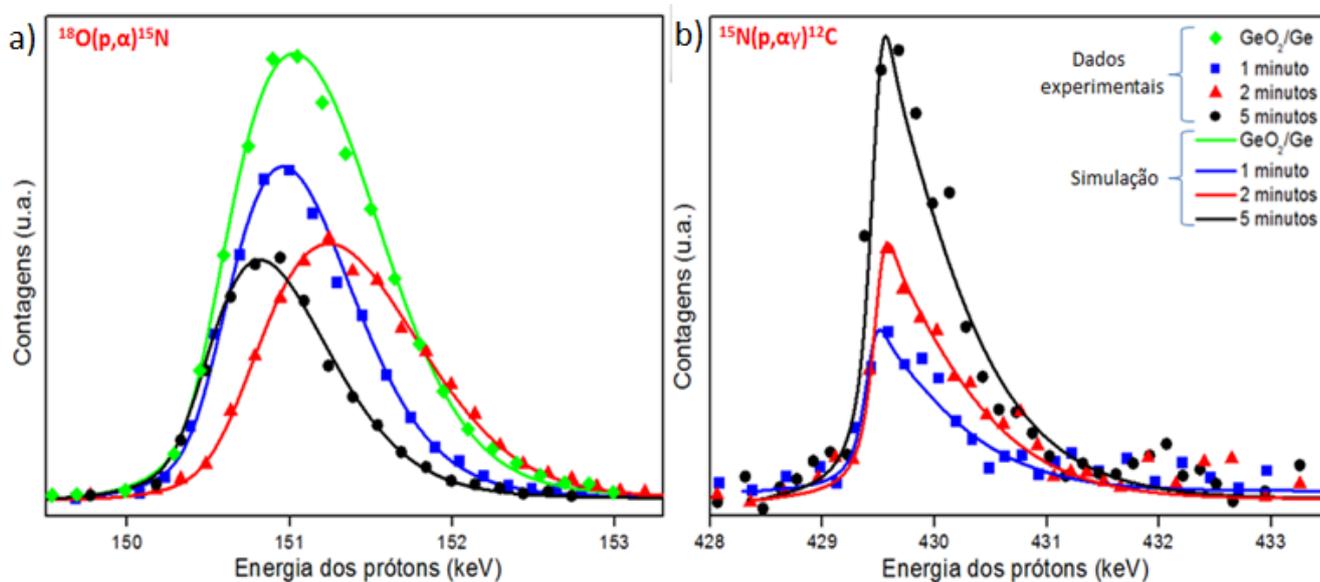
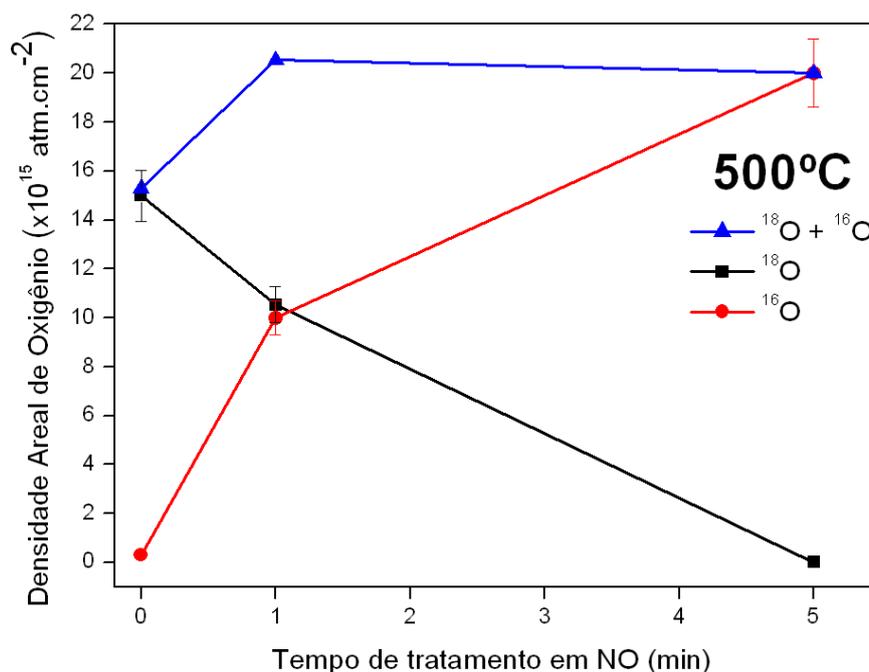


Figura 38: Curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao a)  $^{18}\text{O}$  e b)  $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a  $400^\circ\text{C}$ .

As amostras oxinitretadas a 500°C mostraram novamente o comportamento de troca isotópica entre  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  (Figura 39), conforme pode ser observado na Figura 39. As amostras oxinitretadas em 1 minuto apresentaram uma incorporação maior na quantidade total de oxigênio ( $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ ), mas quando o tempo de oxinitretação aumenta, a densidade areal de oxigênio tende a permanecer constante, indicando que a taxa de troca entre as espécies de oxigênio (dessorção de  $^{18}\text{O}$  e incorporação de  $^{16}\text{O}$ ) é igual. Ainda podemos observar que após 5 minutos de oxinitretação, todo o  $^{18}\text{O}$  presente no filme trocou com o  $^{16}\text{O}$ .



**Figura 39: Dados obtidos por RBS-c e NRA para as amostras oxinitretadas em  $^{15}\text{NO}$  na temperatura de 500°C. O símbolo ( $\blacktriangle$ ) indica a quantidade total de  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ , enquanto os símbolos ( $\bullet$ ) e ( $\blacksquare$ ) indicam a quantidade total de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  respectivamente. As linhas interligando os pontos experimentais são somente para guiar os olhos.**

Nas análises de NRP mostradas na Figura 40 a) (na Figura 38 são mostradas as curvas de excitação referente às reações a)  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e b)  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ) observamos que o  $^{18}\text{O}$  se redistribuiu em direção a interface com o Ge, sendo que a espessura final do filme  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  é de  $10 \pm 1$  nm. Conforme podemos ver, a concentração do  $^{18}\text{O}$  tende a 0 na superfície e na interface do filme, mas também tem concentração menor ao longo do filme. Estes dados estão de acordo com a Figura 39, que indica que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  diminui conforme o tempo de oxinitretação aumenta. Observa-se que para a oxinitretação de 5 minutos, a concentração de  $^{18}\text{O}$  tende a zero, como já era esperado. Nas análises da concentração de  $^{15}\text{N}$ , mostradas na Figura 40 b), observamos que a incorporação de nitrogênio ainda acontece em pequenas concentrações (em torno de 7% para as amostras oxinitretadas em 5 minutos e em torno de 4,5% para as amostras oxinitretadas em 1 e 2 minutos) e o pico de concentração está localizado entre 1 e 3,5 nm. Novamente, como observado nos dados de NRP do  $^{15}\text{N}$  para amostras oxinitretadas

a 400°C, o pico de concentração de  $^{15}\text{N}$  para as amostras oxinitretadas a 500°C de  $^{15}\text{N}$  tem a forma de uma função erro complementar.

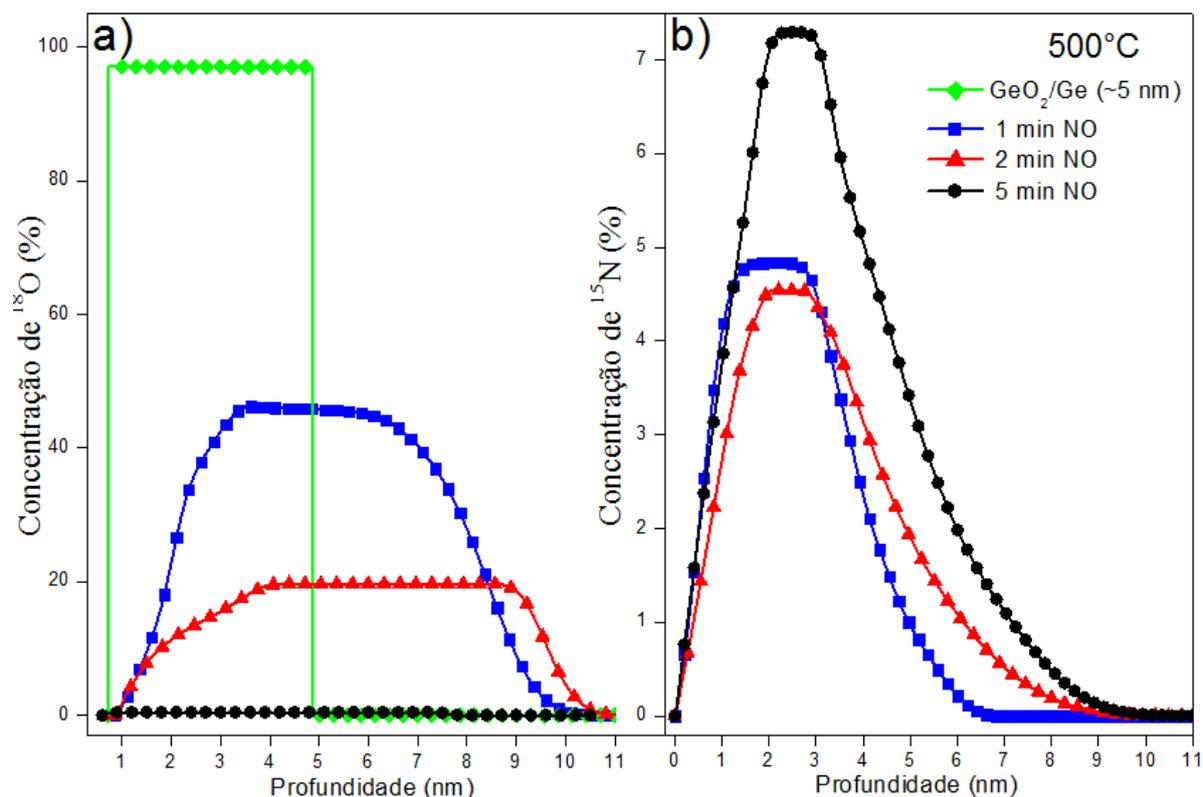


Figura 40: Perfil de Concentração do  $^{18}\text{O}$  (a) e de  $^{15}\text{N}$  (b) em função da espessura para as amostras de 500°C. Os símbolos ( $\diamond$ ), ( $\square$ ), ( $\triangle$ ) e ( $\bullet$ ) indicam as amostras que foram oxinitretadas por 0 (ou seja, não foram oxinitretadas), 1, 2 e 5 minutos, respectivamente.

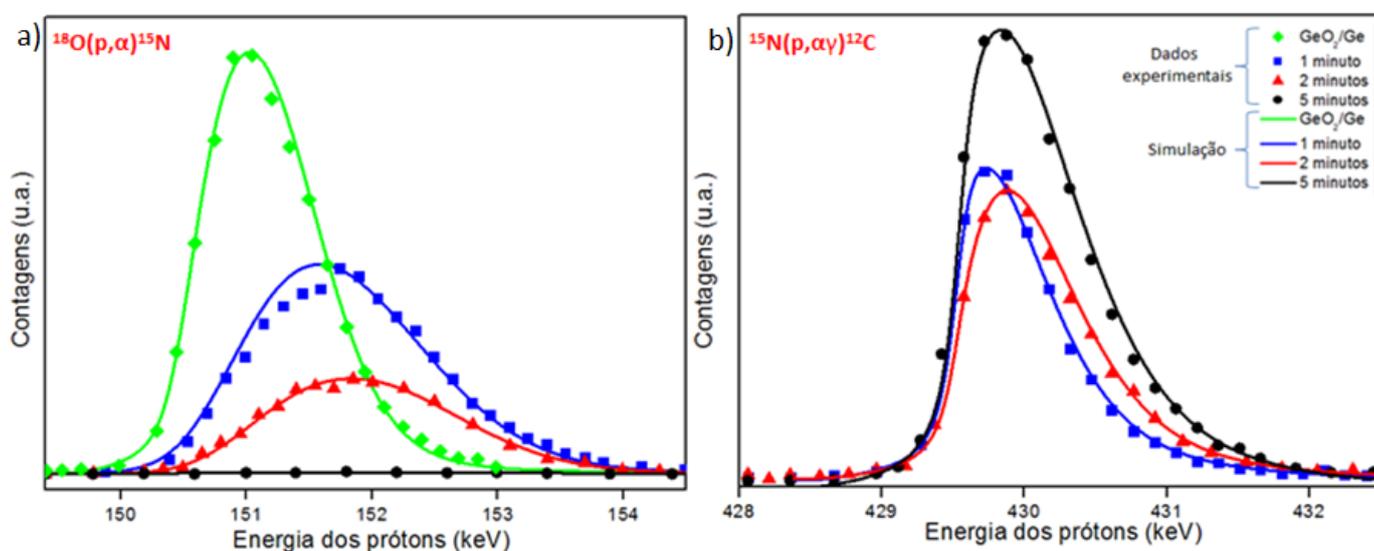
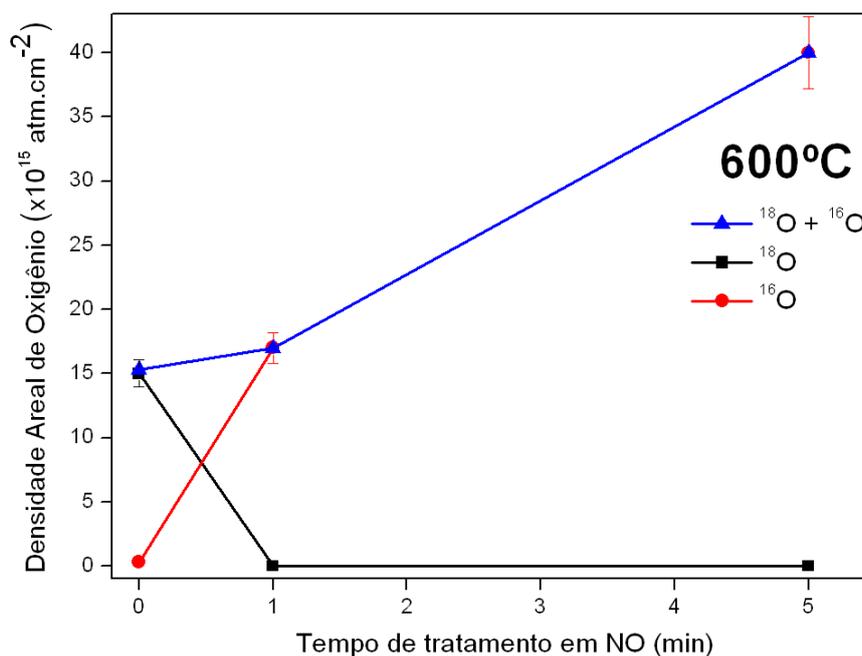


Figura 41: Curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao a)  $^{18}\text{O}$  e b)  $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a 500°C.

Para as amostras oxinitretadas a 600°C, já no primeiro minuto acontece a troca completa entre  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ , como pode ser visto na Figura 42. A incorporação de  $^{16}\text{O}$  proveniente do  $^{15}\text{NO}$  aumenta conforme o tempo de oxinitretação aumenta. Dados de NRP do  $^{18}\text{O}$  foram realizadas, mas como esperado, todo o  $^{18}\text{O}$  trocou com o  $^{16}\text{O}$  e, dentro da sensibilidade da técnica, não mostrou nenhum indício de  $^{18}\text{O}$  remanescente.



**Figura 42: Dados obtidos por RBS-c e NRA para as amostras oxinitretadas em  $^{15}\text{NO}$  na temperatura de 600°C. O símbolo (▲) indica a quantidade total de  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ , enquanto os símbolos (●) e (■) indicam a quantidade total de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  respectivamente. As linhas interligando os pontos experimentais são somente indicativas.**

A incorporação de  $^{15}\text{N}$  acontece para as amostras oxinitretadas na temperatura de 600°C até espessuras de  $\sim 33$  nm, quando oxinitretadas a 5 minutos (conforme mostrado na Figura 43 a)). Interessante notar aqui que o  $^{15}\text{N}$  se redistribui mais profundamente no filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  conforme o tempo aumenta, tendo concentração de pico de 20% para amostras oxinitretadas a 1 minuto e 16% para amostras oxinitretadas a 5 minutos. Esta espessura de  $\sim 33$  nm não condiz com os dados observados na Figura 42, uma vez que a quantidade de  $^{16}\text{O}$  incorporada não corresponderia a uma espessura tão grande (corresponderia a uma espessura em torno de 13 nm). Isto pode ser explicado pela rugosidade do filme, que aumenta a sua espessura aparente. Pela Figura 43, tanto a amostra oxinitretada em 1 minuto como a de 5 minutos apresentam uma rugosidade aparente de 10 nm, quando comparamos o final do pico de máxima concentração de nitrogênio e o final da curva quando a concentração cai a zero. Contudo, mesmo descontados os 10 nm de rugosidade, ainda observamos uma espessura maior do que a indicada pela Figura 42. Isso pode ser explicado pelo fato de as amostras oxinitretadas a 600°C formarem um filme com densidade diferente das amostras oxinitretadas em outras temperaturas, de modo a alterar a escala de profundidade dos resultados de NRP. As amostras oxinitretadas a 600°C apresentavam uma superfície irregular, podendo se ver as imperfeições inclusive a olho nu.

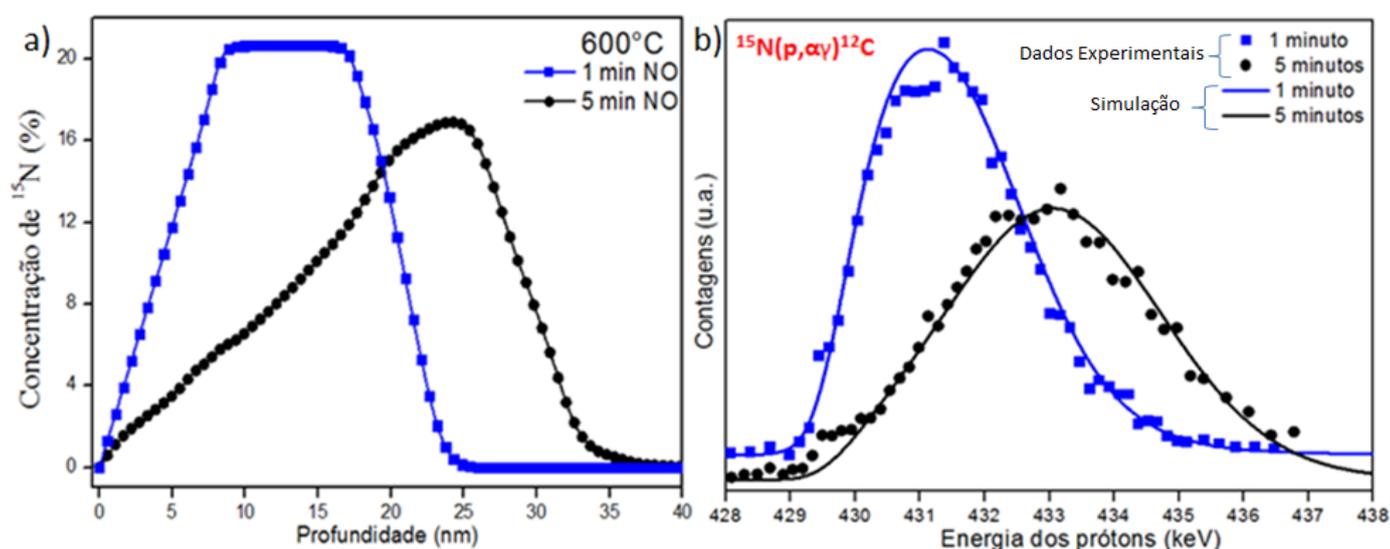


Figura 43: a) Perfil de Concentração do  $^{15}\text{N}$  em função da profundidade e b) curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao  $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a  $600^\circ\text{C}$ .

Análises de NRA das amostras oxinitretadas foram realizadas para determinar a densidade areal de  $^{15}\text{N}$  incorporada nas amostras, conforme mostrado na Figura 44. Como era esperado, levando em conta as análises de NRP para o  $^{15}\text{N}$ , conforme a temperatura e o tempo de oxinitretação aumentam, a densidade areal aumenta. Para as amostras oxinitretadas a  $400^\circ\text{C}$  não foi possível a detecção de  $^{15}\text{N}$  presente no filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ . Importante destacar que a escala mostrada na Figura 44 é multiplicada por  $10^{14}$ , ao contrário das outras medidas de NRA para o  $^{18}\text{O}$  onde a escala era multiplicada por  $10^{15}$ .

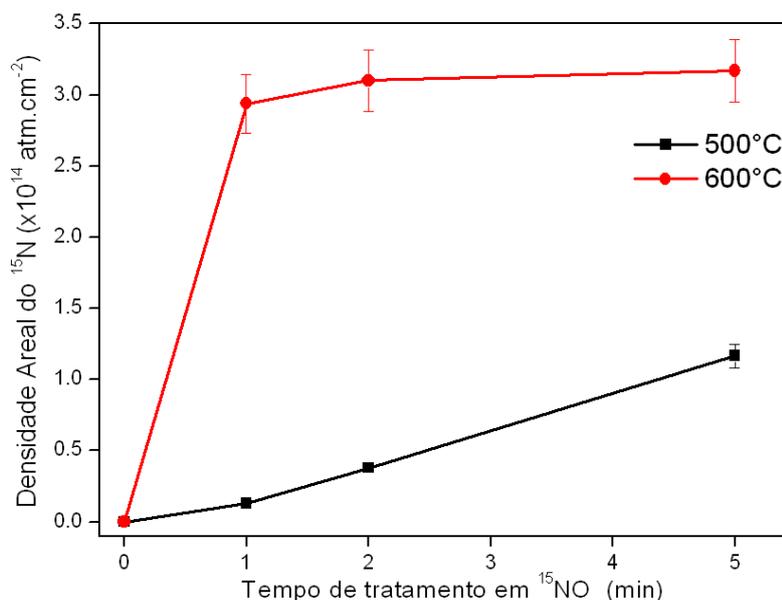
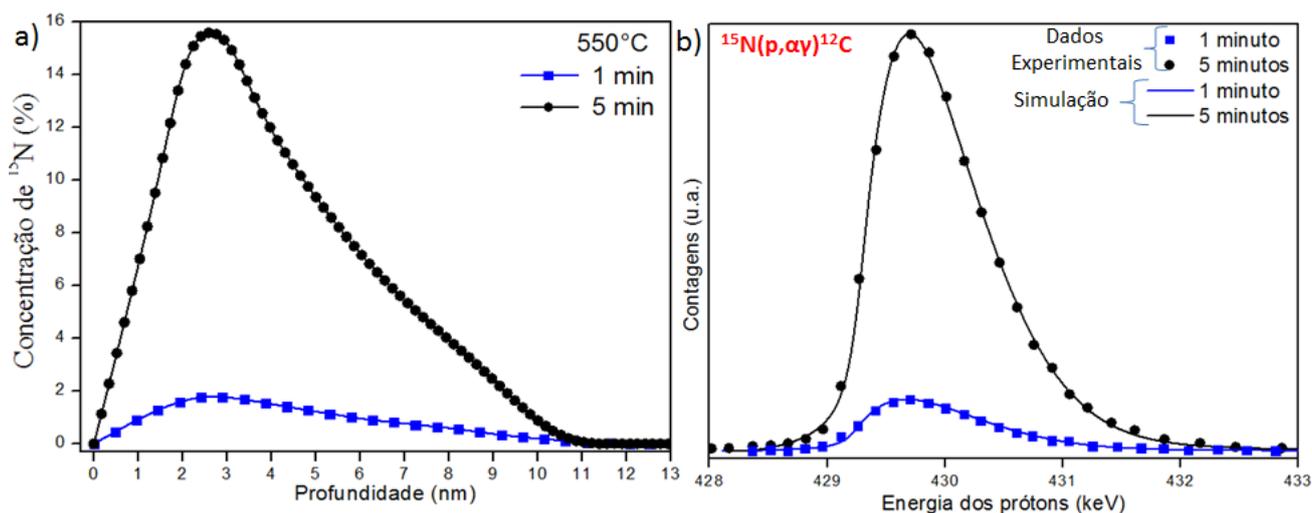


Figura 44: Dados obtidos por NRA do  $^{15}\text{N}$  para as amostras oxinitretadas em  $^{15}\text{NO}$  nas temperaturas de  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ .

No lugar das amostras oxinitretadas a 600°C, que não se mostraram promissoras devido a rugosidade aparente que elas apresentavam, foram fabricadas amostras que foram oxinitretadas a 550°C. Os tempos de oxinitreção foi de 1 e 5 minutos. Na Figura 45 a) obtemos o perfil da concentração de  $^{15}\text{N}$  em função da espessura. Podemos observar que, quando comparamos com o perfil das amostras de 500°C e 600°C (Figura 40 b) e Figura 43 a), respectivamente), existe uma transição do perfil que possui mais nitrogênio em sua superfície (500°C) para um perfil que possui nitrogênio espalhado ao longo de todo o filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  (600°C), passando pela região onde a oxinitreção a 550°C incorpora nitrogênio mais próxima da sua superfície mas acaba se estendendo para dentro do filme também. Análises de NRA do  $^{18}\text{O}$  também foram realizadas, mas para as amostras tratadas a 550°C, todo o  $^{18}\text{O}$  trocou com o  $^{16}\text{O}$  já no primeiro minuto de oxinitreção.



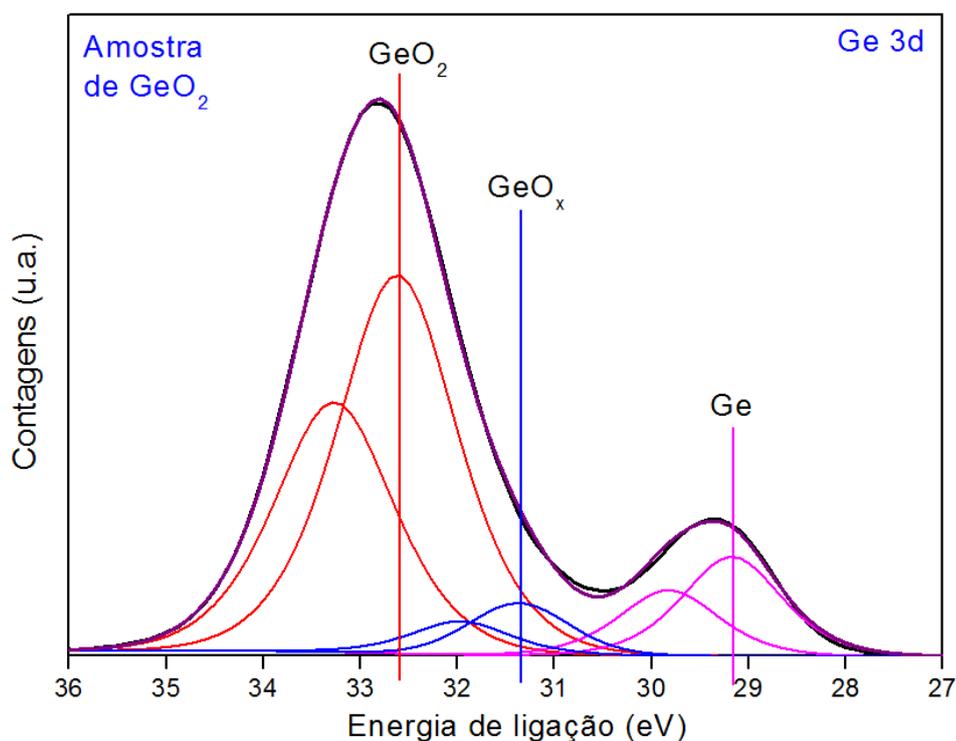
**Figura 45: a) Perfil de Concentração do  $^{15}\text{N}$  em função da profundidade e b) curvas de excitação para as reações nucleares referentes ao  $^{15}\text{N}$ , para as amostras oxinitretadas a 550°C.**

Para o estudo do ambiente químico do filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ , foi utilizada a técnica de XPS (ver na seção 3.2.4). Para tanto, as análises de XPS foram realizadas nas regiões de Ge 3d, onde podemos observar com clareza os picos referentes ao Ge ligado ao próprio Ge (energia de ligação de  $29,4 \pm 0,2$  eV) e o pico referente ao  $\text{GeO}_2$  (energia de ligação de  $32,7 \pm 0,2$  eV). Para as componentes de subóxidos ( $\text{GeO}_x$ ) e os oxinitretos de germânio ( $\text{GeO}_x\text{N}_y$ ) não foi possível diferenciar ambas devido a resolução do equipamento, de modo que a energia onde estes picos se localizavam no espectro se localizava entre 31,0 e 31,6 eV. A Figura 46 mostra o espectro de XPS para a amostra de  $\text{GeO}_2$  realizada com o ângulo de detecção de 37°. Além de poder ver os picos referentes ao  $\text{GeO}_2$  e Ge, podemos ver um pico intermediário de  $\text{GeO}_x$ . O simples fato de a amostra entrar em contato com o ar atmosférico já é suficiente para criar uma camada de subóxido, visto que o  $\text{GeO}_2$  é solúvel em água. Desse modo, a própria umidade do ar atmosférico pode formar estes subóxidos. Contudo, podemos ver pelo cálculo da razão entre a área do pico de  $\text{GeO}_2$  e o pico de  $\text{GeO}_x$  que este último é em torno de 12 vezes menor comparado ao pico do  $\text{GeO}_2$ . Este foi o princípio utilizado para as análises de XPS das amostras de 400°C, 500°C e 600°C nos tempos de 1 e 5 minutos. Na Figura 47 estão mostrados os espectros de XPS destas amostras para os ângulos de detecção de 60° (ângulo mais rasante, ou seja, mais sensível à superfície) e 37° (ângulo para detecção mais profunda na amostra).

Na Tabela 1 são mostradas as razões entre as áreas dos picos de  $\text{GeO}_2$  ( $A_1$ ) e  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  ( $A_2$ ). Quanto maior foi o valor da razão encontrado, teremos mais  $\text{GeO}_2$  comparado ao  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ . Dessa maneira podemos, qualitativamente, saber se existe mais  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  próximo da superfície ou próximo da interface.

Primeiramente analisamos os dados da amostra oxinitretada a  $400^\circ\text{C}$ , onde podemos notar que próxima a superfície do filme ( $60^\circ$ ) temos uma menor razão para as componentes quando comparadas com medidas mais próximas da interface ( $37^\circ$ ). Isso indica uma maior concentração relativa de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  em relação a  $\text{GeO}_2$ , justamente nas regiões onde temos incorporação de  $^{15}\text{N}$ , conforme verificado por NRP. Essa diferença de concentração relativa das componentes contendo se mantém para as demais temperaturas e tempos estudados. Nas amostras oxinitretadas a  $500^\circ\text{C}$  temos uma diferença de quase duas vezes para amostras de 5 min, mais uma vez corroborando os perfis de  $^{15}\text{N}$ .

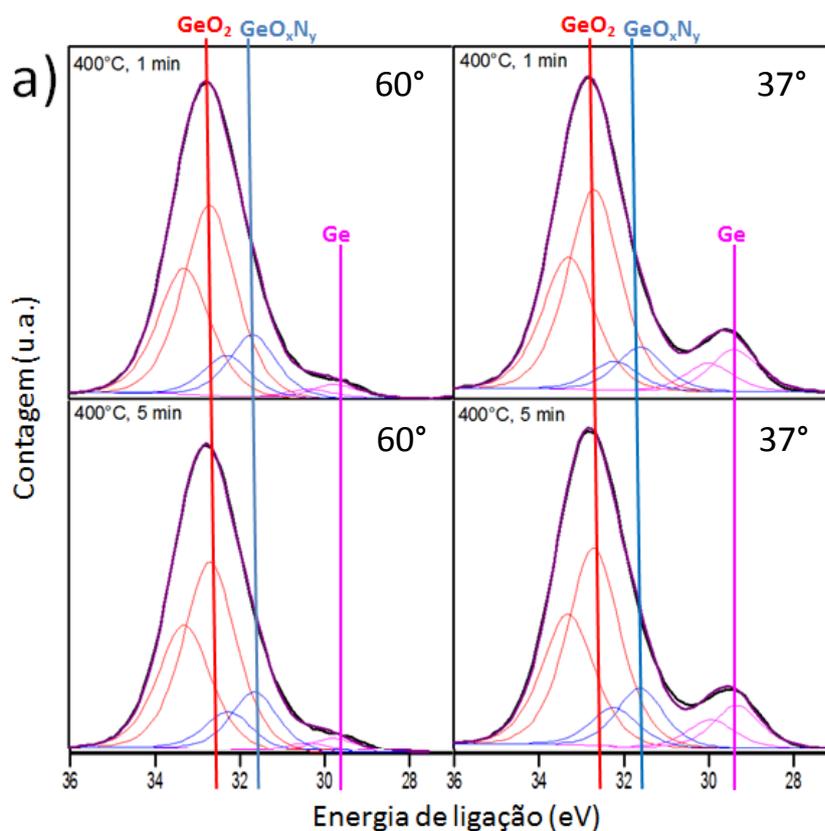
Também foram realizadas medidas de XPS na região 1s do Nitrogênio, na qual não foram obtidos resultados adequados para uma análise mais detalhada. Isso se deve ao fato de que a incorporação de  $^{15}\text{N}$  referente à oxinitretação ser muito próximo da sensibilidade do experimento de XPS para esta região de análise.

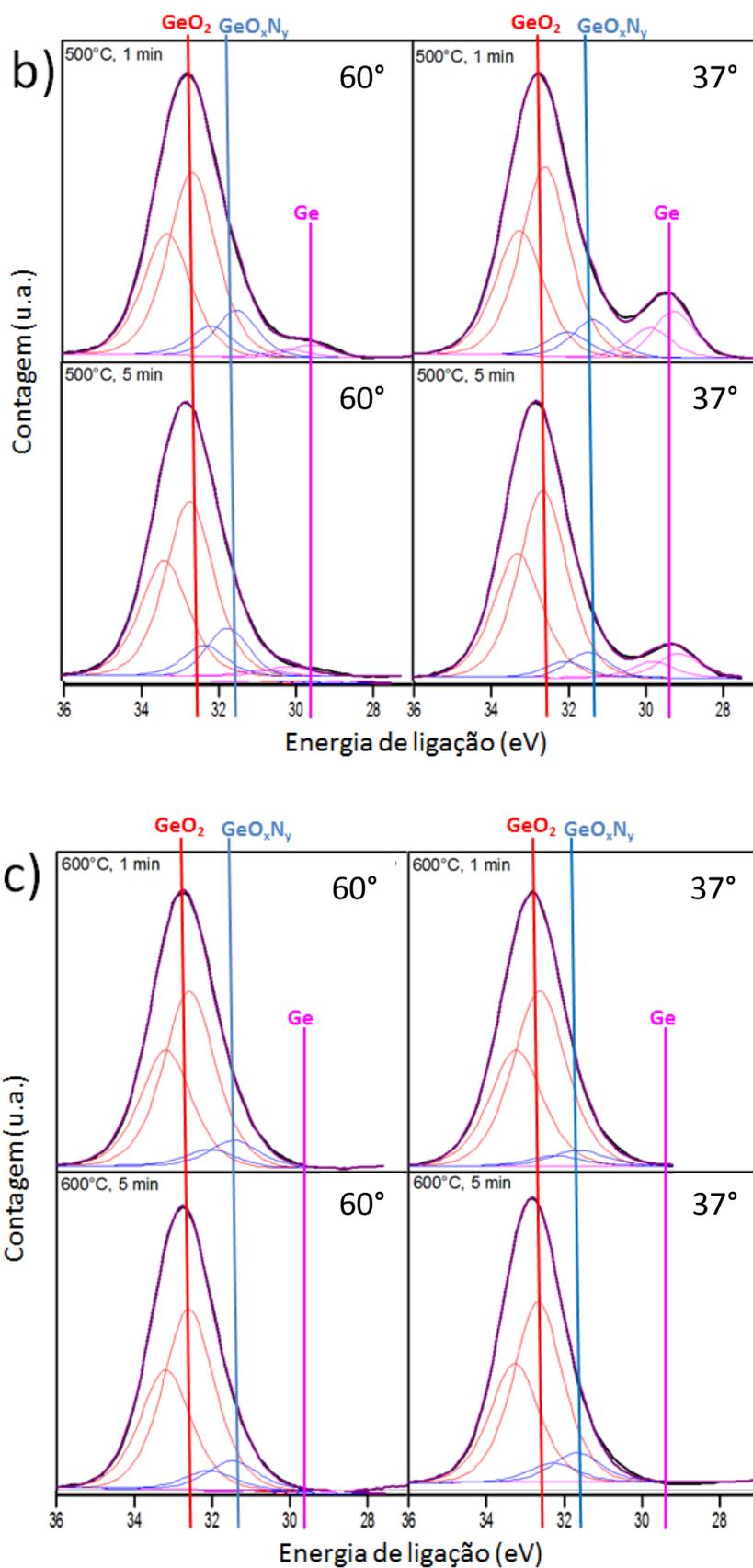


**Figura 46: Espectro de XPS para a amostra de  $\text{GeO}_2$ , na região 3d do Ge para um ângulo de detecção de  $37^\circ$ .**

**Tabela 1: Razão entre as áreas dos picos de  $\text{GeO}_2$  ( $A_1$ ) e  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  ( $A_2$ ) para os espectros das amostras mostradas na Figura 47.**

	<b>60°</b> $A_1/A_2$	<b>37°</b> $A_1/A_2$
<b><math>\text{GeO}_2</math> (~5 nm)</b>	-	<b>12,26</b>
<b>400°C, 1 minuto</b>	<b>3,38</b>	<b>5,02</b>
<b>400°C, 5 minutos</b>	<b>3,51</b>	<b>3,73</b>
<b>500°C, 1 minuto</b>	<b>4,40</b>	<b>5,89</b>
<b>500°C, 5 minutos</b>	<b>4,55</b>	<b>9,02</b>
<b>600°C, 1 minuto</b>	<b>6,23</b>	<b>11,40</b>
<b>600°C, 5 minutos</b>	<b>6,41</b>	<b>6,15</b>





**Figura 47:** Espectro de XPS para as amostras de 400°C (a), 500°C (b) e 600°C (c), nos tempos de 1 e 5 minutos. As medidas foram realizadas a região 3d do Ge, obtidas a partir do ângulo de detecção de 60° (mais próximo da superfície) e 37° (mais próximo da interface). As linhas verticais foram inseridas somente para representar onde estão os picos de  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  e Ge.

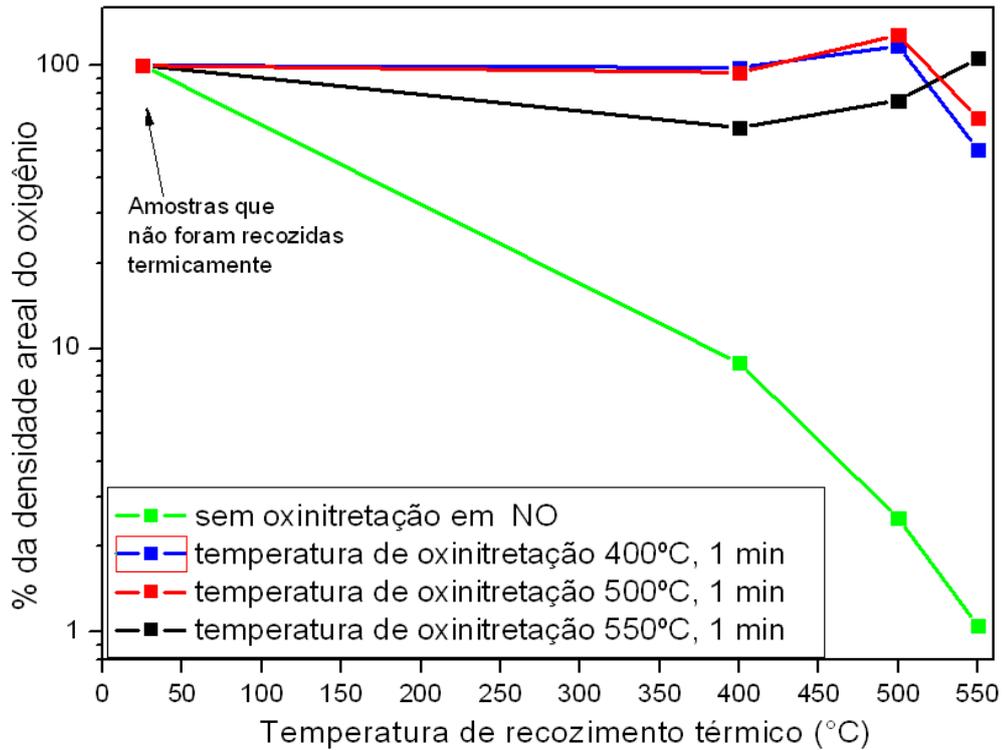
## 4.2 ESTABILIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS RECOZIDAS TERMICAMENTE

Quando um dispositivo MOSFET é fabricado, este passa por várias etapas de processamento. Em várias destas etapas de fabricação, este dispositivo passa por processos de fabricação que exigem altas temperaturas. Dessa maneira, as características do dispositivo fabricado até então não devem sofrer influência destes tratamentos térmicos. Uma das etapas mais críticas (que utiliza temperaturas mais elevadas) é a ativação de dopantes dentro das regiões ativas do MOSFET. Para ocorrer essa ativação, no caso do Ge, são necessárias temperaturas na ordem de 500°C a 600°C [14]. Nesse sentido, as amostras utilizadas neste trabalho foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera inerte, de modo a se analisar se existe mudança significativa nas estruturas após o processo de recozimento térmico.

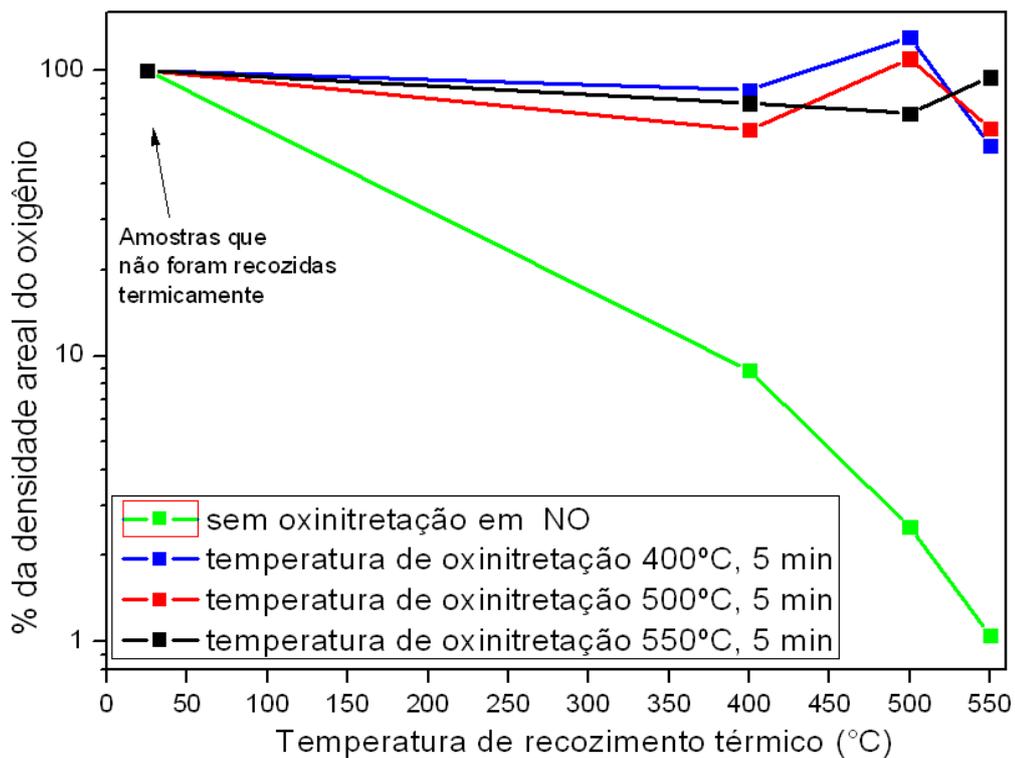
Para a realização dos recozimentos térmicos das amostras de 400°C, 500°C e 550°C, nos tempos de 1 e 5 minutos, foi utilizado o mesmo reator térmico dos crescimentos térmicos, mostrado na Figura 9. O gás utilizado foi o Argônio (Ar), com pressão de tratamento de 1 atmosfera, durante 30 minutos. Ainda, as temperaturas de recozimento térmico foram de 400°C, 500°C e 550°C. Também em cada uma das etapas de recozimento térmico foram adicionadas amostras GeO<sub>2</sub>/Ge de ~5nm.

As Figura 48 e Figura 49 mostram as quantidades normalizadas de oxigênio remanescentes em função da temperatura de tratamento em Ar, para as amostras oxinitretadas a 400°C, 500°C e 550° durante 1 e 5 minutos, respectivamente. Em verde, podemos observar as amostras que não foram submetidas à oxinitretação, mas que foram recozidas termicamente. Nesse caso, na temperatura de recozimento de 400°C, somente 10% do oxigênio inicial permanece na amostra, enquanto que para temperaturas acima de 500°C, praticamente todo o GeO<sub>2</sub> desorve da amostra.

Já para as amostras que foram submetidas previamente a oxinitretação térmica em NO, podemos ver que, comparadas as amostras que não foram oxinitretadas, que estas se mostraram mais estáveis ao processo de recozimento térmico. Isto porque a porcentagem da densidade areal do oxigênio sofre pequenas variações, mas não cai drasticamente como no caso das amostras que não tiveram incorporação de nitrogênio em seus filmes de GeO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Este resultado indica que a incorporação de nitrogênio estabiliza a estrutura formada pelo GeO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, sendo de extrema importância para a fabricação de estruturas que utilizam como camada interfacial o oxinitreto de germânio entre o dielétrico de porta e o semicondutor de Ge.



**Figura 48:** Porcentagem da densidade areal do oxigênio em função da temperatura de recozimento térmico em Ar. O eixo vertical indica a % da densidade areal do oxigênio total, ou seja, da soma entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .



**Figura 49:** Porcentagem da densidade areal do oxigênio em função da temperatura de recozimento térmico em Ar. O eixo vertical indica a % da densidade areal do oxigênio total, ou seja, da soma entre  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

Como observado, a incorporação de nitrogênio nos filmes de  $\text{GeO}_2$  inibe a desorção do  $\text{GeO}$  quando submetido a tratamentos térmicos em ambiente inerte, estabilizando termicamente os filmes. Estudos realizados com filmes de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  que são submetidos a oxinitretação em  $\text{NO}$  já são bem conhecidos na literatura [54,55 e 56]. Nesses estudos, a incorporação de nitrogênio se dá na interface entre o filme de  $\text{SiO}_2$  e o substrato de  $\text{Si}$ , suprimindo a oxidação do  $\text{Si}$  de modo a dificultar a difusão do oxigênio e/ou se ligando com estados pendentes da interface do  $\text{Si}$ . Como observamos nas análises de NRP do  $^{15}\text{N}$ , a maior incorporação do  $\text{N}$  acontece próximo da superfície. O nitrogênio pode estar se ligando com as vacâncias criadas na interface  $\text{GeO}_2/\text{Ge}$  e que estão migrando em direção à superfície, de modo a suprir a falta de oxigênio. Desta maneira, a incorporação de  $\text{N}$  mais próximo da superfície funciona como uma barreira de difusão das vacâncias de oxigênio.

Interessante notar ainda que para temperaturas de recozimento térmico de  $550^\circ\text{C}$ , a quantidade normalizada de oxigênio diminui para as amostras que foram oxinitretadas nas temperaturas de  $400$  e  $500^\circ\text{C}$ . Já a amostra que foi oxinitretada a  $550^\circ\text{C}$  e que incorporou mais nitrogênio na região próxima da superfície quando comparada com as amostras de  $400$  e  $500^\circ\text{C}$ , não houve significativa diminuição da quantidade normalizada de oxigênio na temperatura de recozimento térmico de  $550^\circ\text{C}$ . Esta maior incorporação de nitrogênio nesta amostra parece estabilizar o filme mesmo na temperatura de recozimento de  $550^\circ\text{C}$ .

Como podemos observar nas Figuras 48 e 49, os tempos de oxinitretação não mudam drasticamente a estabilidade térmica.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nessa dissertação de Mestrado foram estudados a incorporação de nitrogênio, bem como o transporte atômico de oxigênio e nitrogênio, de amostras de Ge oxidadas termicamente e posteriormente oxinitretadas em ambiente de óxido nítrico. As influências exercidas pela temperatura e pelo tempo de oxinitretação nas amostras fabricadas foram variáveis discutidas neste trabalho.

Resultados já apontados na literatura foram novamente observados neste trabalho, no que se refere a troca isotópica entre o  $^{18}\text{O}$  (referente ao  $\text{GeO}_2$  crescido termicamente) e o  $^{16}\text{O}$  (referente ao oxigênio proveniente do gás  $^{15}\text{NO}$ ). Inclusive, para amostras oxinitretadas a temperaturas maiores que  $550^\circ\text{C}$ , todo o  $^{18}\text{O}$  é trocado já no primeiro minuto com o  $^{16}\text{O}$ . Na oxinitretação a  $500^\circ\text{C}$ , após 5 minutos de tratamento, também ocorre a troca completa entre os isótopos de oxigênio. Enquanto que para as amostras oxinitretadas a  $400^\circ\text{C}$  de oxinitretação, mesmo após 5 minutos do tratamento, ainda existe uma quantidade razoável de  $^{18}\text{O}$  presente no filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ .

Tratando-se da quantidade total de oxigênio na amostra, observamos que existe dessorção na temperatura de oxinitretação a  $400^\circ\text{C}$ . Na temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , no primeiro minuto ocorre uma razoável incorporação de oxigênio, comparada a amostra que não foi submetida a tratamento em NO. Mas após o primeiro minuto, essa quantidade se mantém praticamente constante até ocorrer a troca completa entre os isótopos de oxigênio (em 5 minutos de oxinitretação). Em  $600^\circ\text{C}$ , ocorre uma grande incorporação de oxigênio ao longo do tempo de tratamento em NO. Nesta temperatura, a amostra se mostra cheia de manchas, tornando esta oxinitretação muito agressiva para uma estrutura de  $\text{GeO}_2$ .

A incorporação de nitrogênio nas amostras é maior quanto maior for a temperatura de tratamento em NO. Na temperatura de oxinitretação a  $400^\circ\text{C}$ , ocorre quase nenhuma incorporação de  $^{15}\text{N}$  (menor que 1%). Já para as amostras de  $500^\circ\text{C}$ , a incorporação de  $^{15}\text{N}$  ocorre principalmente próximo da superfície da amostra, de modo a possivelmente inibir a migração de vacâncias de oxigênio em direção a superfície e dessa maneira dessorver da amostra. Mais estudos nesse sentido são necessários. Para as amostras oxinitretadas a  $550^\circ\text{C}$ , o pico de incorporação de  $^{15}\text{N}$  está próximo da superfície da amostra, mas também há incorporação significativa ao longo do filme. Em  $600^\circ\text{C}$ , a incorporação acontece ao longo de todo o filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ . Dados de NRA para o  $^{15}\text{N}$  confirmam que a incorporação é maior quanto maior for a temperatura de oxinitretação, mesmo sendo uma ordem de grandeza menor quando comparados aos dados referentes a quantidade total de oxigênio nas amostras.

Dados de XPS indicaram que nas análises a  $37^\circ$  (análise mais profundas), o pico de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  diminui comparado a uma análise mais rasante ( $60^\circ$ ), indicando a existência maior de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  formado próximo da superfície das amostras. Estes resultados

indicam que existe mais  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  justamente na região onde a incorporação de N teve seu pico nas análises de NRP.

Foram realizados recozimentos térmicos, de maneira a estudar a estabilidade das amostras oxinitretadas. Como primeiro resultado, amostras que foram submetidas ao recozimento e que não foram oxinitretadas, desorvem praticamente todo o seu oxigênio. Já para as amostras que foram oxinitretadas nas temperaturas de 400°C, 500°C e 550°C, a incorporação de nitrogênio em seus filmes bloqueia a migração das vacâncias de oxigênio e posterior desorção das espécies de GeO da amostra, de modo a preservar o filme de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ .

Para realizar a efetiva fabricação em escala de dispositivos semicondutores utilizando para tanto o Ge, uma camada intermediária de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  pode ser uma alternativa promissora. Isto porque a direta deposição de um dielétrico de porta sobre o Ge acaba formando uma superfície rugosa, proporcionando espalhamentos dos portadores de carga próximos da interface entre dielétrico e substrato semicondutor, prejudicando drasticamente o funcionamento do dispositivo. Para melhor entendimento da presença de uma camada intermediária de  $\text{GeO}_x\text{N}_y$  em uma estrutura formada entre metal/*high-k*/ $\text{GeO}_x\text{N}_y$ /Ge, medidas elétricas como Capacitância-Voltagem (curva C-V) para determinar possíveis cargas fixas no oxinitreto e/ou entre o oxinitreto e o dielétrico *high-k* devem ser realizadas. As curvas C-V também permitem identificar cargas fixas presentes no *high-k* e no  $\text{GeO}_x\text{N}_y$ , que acabam retardando o tempo entre um estado ligado e um estado desligado do dispositivo. Também é interessante se obter imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das estruturas MOS, de modo a identificar possíveis camadas de transições próximas das interfaces semicondutor/oxinitreto e oxinitreto/*high-k*.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] Página do prêmio Nobel <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1956/#](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/#)>. Acesso em Abril 2013.
- [2] KAMATA, Y. High-k/Ge MOSFET's for future nanoelectronics; **Material Today**, v. 11, n. 1-2, 2008.
- [3] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits; **Electronics**, v. 38, n. 8, p. 114-117, 1965.
- [4] Página da Intel Corporation. Moore's Law. Disponível em : <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>>. Acesso em Abril 2013.
- [5] C.A. DRIEMEIER. **Físico-química do hidrogênio em óxidos e silicatos de háfnio para aplicação como dielétrico de porta**; 107 f. Tese (Doutorado em Física) Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- [6] M.L. LEE, FITZGERALD, E. A., BULSARA, M. T., et al. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors; **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 011101, p. 1-27, 2005.
- [7] GALUP-MONTORO, C., SCHNEIDER, M. C., CUNHA, A. L. A., et al. MOSFET modeling for circuit analysis and design. London/Singapore: **World Scientific**. p. 83, 2007.
- [8] MALIK, N. R. Electronic circuits: analysis, simulation, and design. **Englewood Cliffs**, NJ: Prentice Hall. pp. 315–316, 1995.
- [9] Cortesia de GELSINGER, P., **Intel Developer Forum**, primavera de 2004.
- [10] GHANI, T., ARMSTRONG, M., AUTH, C., et al. A 90nm high volume manufacturing logic technology featuring novel 45nm gate length strained silicon CMOS transistors. **Tech. Digest IEEE Electron Devices Meet.** 11.6.1–11.6.3, 2003.
- [11] PILLARISSETTY, R. Academic and industry research progress in germanium nanodevices; **Nature**, n. 479, p. 324-328, 2011.

- 
- [12] FISCHETTI, M. V., LAUX, S. E. Band structure deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge and SiGe alloys; **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 4, p. 2234-2252, 1996.
- [13] KAJI, M. Mendeleev's concept of chemical elements and the principles of chemistry; **Bulletin for the History of Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 4-16, 2002.
- [14] SIMOEN, E., CLAEYS, C.; **Germanium-based-technologies: from materials to devices**, Cap. 8; Elsevier, Oxford, Reino Unido, 2007.
- [15] SZE, S. M.; **Physics of Semiconductor Devices**, John Wiley & Sons, 1981.
- [16] HOUSSA, M., POURTOIS, M., CAYMAX, M., et. al. Ge dangling bonds at the (100)Ge/GeO<sub>2</sub> interface and the viscoelastic properties of GeO<sub>2</sub>. **Appl. Phys. Lett.**, 99, 161909, 2008.
- [17] LAW, J. T., MEIGS, P. S. Rates of oxidation of Germanium; **Journal of the Electrochemical Society**, v. 104, p. 154, 1957.
- [18] PRABHAKARAN, K., MAEDA, F., WATANABE, Y., et al. Distinctly different thermal decomposition pathways of ultrathin oxide layer on Ge and Si surfaces; **Appl. Phys. Lett.**, v. 76, p. 2244 – 2247, 2000.
- [19] WANG, S. K., KITA, K., LEE, C. H., et al. Desorption kinetics of GeO from GeO<sub>2</sub>/Ge structure; **Journal of Applied Physics**, v. 108, 2010.
- [20] DA SILVA, S. R. M., ROLIM, G. K., SOARES, G. V., et al. Oxygen transport and GeO<sub>2</sub> stability during thermal oxidation of Ge; **Applied Physics Letters**, v. 100, 2012.
- [21] LEE, C. H., NISHIMURA, T., SAIDO, N., et al. Record-high electron mobility in Ge n-MOSFETs exceeding Si universality; **Electron Devices Meeting (IEDM)**, p. 457-460, 2008.
- [22] BELLENGER, F., DE JAEGER, B., MERCKLING, C., et al. High FET performance for a future CMOS GeO<sub>2</sub>-based technology; **IEEE Electron Device Letters**, v. 31, n. 5, p. 402-404, 2010.
- [23] Site da "International Technology Roadmap for Semiconductors" – ITRS. Disponível em: <<http://www.itrs.net/Links/2010/Home2010.html>>. Acesso em Maio 2013.
- [24] Nalwa, H. S., **Handbook of Thin Film Materials**, Academic Press, New York, 2001.
- [25] Pierson, H. O., **Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications**, Noyes Publications, New Jersey, 1992
- [26] Houssa, M., **High k Gate Dielectrics**, Institute of Physics Publishing, 2004.

- 
- [27] OKUMURA, H., AKANE, T., MATSUMOTO, S. Carbon contamination free Ge (100) surface cleaning for MBE; **Applied Physics Letters**, v. 91, 142101, 2007.
- [28] CHUI, C. O., KIM, H., CHI, D., et al. Nanoscale germanium MOS dielectrics – part II: high-k gate dielectrics; **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 53, n. 7, p. 1509-1516, 2006.
- [29] DIMOULAS, A.; **Advanced gate stacks for high-mobility semiconductors**, Cap. 6, Springer, Berlin – Alemanha, 2007.
- [30] CHENG, C., CHIEN, C., LUO, G., et al. Characteristics of atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high-k dielectric films grown on Ge substrates; **Journal of Electrochemical Society**, v. 155, n. 10, p. G203-G208, 2008.
- [31] SARASWAT, K.; High performance germanium MOSFETs; **Material Science & Engineering B**, n. 135, p. 242-249, 2006.
- [32] SHANG, H., OKORN-SCHMIDT, H. CHAN, K. K., et al. High mobility p-channel germanium MOSFETs with a thin Ge oxynitride gate dielectric; **IEEE International Electron Devices Meeting**, p. 441-444, 2002.
- [33] MAEDA, T., NISHIZAWA, M., MORITA, Y., et al. Role of germanium nitride interfacial layers in HfO<sub>2</sub>/germanium nitride/germanium metal-insulator-semiconductor structures; **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 072911, 2007.
- [34] ONSIA, B., CONARD, T., DE GENDT, S., et al. 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.
- [35] BRUNCO, D. P., DE JAEGER, B., ENEMAN, G., et al. Germanium MOSFET devices: advances in materials understanding, process development and electrical performance. **Journal of the Electrochemical Society**, p. 155, n. 7, 2008.
- [36] BALLAND, B., GLACHANT, A. Silica, silicon nitride and oxynitride thin films: an overview of fabrication techniques, properties and applications. Amsterdam: **Elsevier Science Publisher B.V.**, v.3, p. 3-144, 1999.
- [37] WU, N., ZHANG, Q. C., ZHU, C. X., et al. Effect of surface NH<sub>3</sub> anneal on the physical and electrical properties of HfO<sub>2</sub> films on Ge substrat. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 3741–3743, 2004.
- [38] KIM, H., MCLNTYRE, P. C., CHUI, C. O., et al. Interfacial characteristics of HfO<sub>2</sub> grown on nitrated Ge (100) substrates by atomic-layer deposition. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 2902-2904, 2004.
- [39] ALFORD, T.L.; **Fundamentals of nanoscale films analysis**. Springer Science+Business Media, New York, EUA, 2007.

- 
- [40] NIEHUS, H., HEILAND, W., TAGLAUER, E. Low-energy ion scattering at surfaces. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v.17, p. 213-303, 1993.
- [41] FELDMAN, L. C. **Materials analysis by ion channeling – Submicron crystallography**. New York. Academic Press, 1982.
- [42] STEDILE, F. C. **Análise por feixe de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente**. Tese de Doutorado, Instituto de Física – UFRGS, 1993.
- [43] AMSEL, G., NADAI, J. P., D'ARTEMARE, E., et al. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaf. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 92, n. 4, p. 481-498, 1971.
- [44] TESMER, J. **Handbook of modern ion beam analysis**. Pittsburg: MRS, 1995.
- [45] SAWICKI, J. A., DAVIES, J. A., JACKMAN, T. E. Absolute calibration of the  $^{15}\text{N}(d,\alpha)^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  reaction cross sections. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 15, n. 1-6, p. 530-534, 1986.
- [46] ZIEGLER, J. F.; Particle interaction with matter. Disponível em <<http://www.srim.org/>>, Acesso em abril 2013.
- [47] MAUREL, B., AMSEL, G., NADAI, J. P., et al. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 197, p. 1 – 13, 1982.
- [48] Programa FLATUS, desenvolvido por PEZZI, R. P.; Disponível em <<http://www.ionscattering.org/>>. Acesso em Maio 2013.
- [49] VICKRIDGE, I. C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. **Current Applied Physics**, v. 3, p. 51 – 55, 2003.
- [50] RATNER, B. Electron spectroscopy for chemical analysis. In: VICKERMAN, J. C. (Ed). **Surface analysis: the principal techniques**; p. 43 – 98, 1997.
- [51] ALFORD, T. L.; Fundamentals of nanoscale films analysis; **Springer Science+Business Media**, New York, EUA, 2007.
- [52] BRIGGS, D.; **Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. John Wiley, New York, EUA, 1985.
- [53] GREEN, M. L., GUSEV, E. P., DEGRAEVE, R., GAURFUNKEL, E. L. Ultrathin (<4 nm)  $\text{SiO}_2$  and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2057 – 2121, 2001.

---

[54] LU, H.C., GUSEV, E.P., GUSTAFSSON, T., et al. Effect of near interfacial nitrogen on the oxidation behavior of ultrathin silicon oxynitrides. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 6992 – 6995, 1997.

[55] GUSEV, E.P., LU, H.C., GARFUNKEL, E.L., et al. Growth and characterization of ultrathin nitrides silicon oxide films. **IBM Journal of Research and Development**, v. 43, p. 265 – 286, 1999.

[56] GREEN, M.L., BRASEN, D., FELDMAN, L.C., et al. Effect of incorporated nitrogen on the kinetics of thin rapid thermal N<sub>2</sub>O oxides. **Applied Physics Letters**, v. 67, p. 1600 – 1602, 1995.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:**

Resultados parciais desta Dissertação apresentados no seguinte evento:

**XI Brazilian Materials Research Society Meeting. Florianópolis (SC), Setembro/2012. Título:** Thermal Nitridation of GeO<sub>2</sub>/Ge structures annealed in nitric oxide atmosphere (pôster). **Autores:** I. R. Kaufmann, G. V. Soares e C. Radtke.