



MARCELO FALSARELLA CARAZZOLLE

ESTUDO DE FILMES ULTRAFINOS DE ÓXIDOS HIGH-K CRESCIDOS
SOBRE SEMICONDUTORES

CAMPINAS
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

MARCELO FALSARELLA CARAZZOLLE

ESTUDO DE FILMES ULTRAFINOS DE ÓXIDOS HIGH-K CRESCIDOS
SOBRE SEMICONDUTORES

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Richard Landers
Co-orientador: Abner de Siervo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
MARCELO FALSARELLA CARAZZOLLE, E ORIENTADA PELO
PROF. DR. RICHARD LANDERS

A handwritten signature in blue ink, reading "Richard Landers", is positioned above a horizontal line.

CAMPINAS
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

C176e Carazzolle, Marcelo Falsarella, 1975-
Estudo de filmes ultrafinos de óxidos high-K crescidos sobre semicondutores /
Marcelo Falsarella Carazzolle. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Richard Landers.

Coorientador: Abner de Siervo.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Óxidos - Superfícies. I. Landers, Richard, 1946-. II. Siervo, Abner de, 1972-.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of ultrathin high-K oxide films grown on semiconductors

Palavras-chave em inglês:

Oxides - Surfaces

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Richard Landers [Orientador]

Jonder Moraes

Edmar Avellar Soares

Newton Cesário Frateschi

Mário Antônio Bica de Moraes

Data de defesa: 27-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCELO FALSARELLA CARAZZOLLE** – RA: 981651 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27 / 02 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Richard Landers
Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Jonder Morais – IF/UFRGS

Prof. Dr. Edmar Avellar Soares – DF/UFGM

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes – DFA/IFGW/UNICAMP

Resumo

O descobrimento de novos materiais com alta constante dielétrica e compatível com o atual processo de fabricação de dispositivos CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*) tem sido uma grande barreira tecnológica que está impedindo as indústrias de semicondutores a manter o contínuo aumento de desempenho desses dispositivos. O principal limitante da atual tecnologia está sendo os efeitos indesejáveis de corrente de fuga através do dielétrico que ocorrem devido à contínua miniaturização dos transistores. Além de esse novo material possuir uma alta constante dielétrica também é fundamental que ele tenha uma estabilidade térmica sobre a superfície de Si ou Ge, uma vez que o processo de fabricação desses CMOS requererem tratamentos térmicos necessários para ativação dos dopantes que chegam a temperaturas da ordem de 900 °C para Si e 400 °C. O HfO_2 é um excelente candidato devido a sua alta constante dielétrica mas tem apresentado problemas de estabilidade térmica sobre as superfícies de Si e Ge pois forma uma liga metálica de siliceto de háfnio em contato com o Si ou óxido de germânio em contato com o Ge. A Intel e a IBM resolveram parcialmente esse problema construindo uma liga de HfSiON que possui uma constante dielétrica intermediária ($k = 13$). Essa tese descreve e discute os resultados de estudos sistemáticos de estabilidade térmica de filmes ultrafinos de HfO_2 crescidos sobre as superfícies de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ nas direções cristalográficas (100) e (111) e variando as espessuras do filme de nitreto de silício, o uso de nitreto de silício foi proposto para formar uma barreira física separando HfO_2 do Si. Também foram realizados estudos de estabilidade térmica de filmes ultrafinos de HfO_2 crescidos sobre as superfícies de $\text{Ge}/\text{Si}(100)$ and $\text{Ge}/\text{Si}(111)$, sendo que nesse caso o Ge foi crescido camada sobre camada usando o Sb como surfactante. As técnicas experimentais de XPS, ARPXS e LEED foram amplamente utilizadas e essenciais para a execução desse trabalho, especialmente em combinação com a fonte de radiação síncrotron do LNLS que permitiu a geração de espectros de alta resolução energética. Com os resultados desses trabalhos foi possível identificar uma espessura mínima do filme de Si_3N_4 de forma a possibilitar o seu uso como uma camada intermediária mantendo o sistema termicamente estável até 950 °C. As análises dos resultados de Ge também identificaram uma configuração termicamente estável, em especial o sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}(111)$ não apresentou a formação da liga GeO_2 durante o tratamento térmico, resultados estes atribuídos ao aumento na energia de

formação do GeO_2 causado pela diferença de empacotamento na direção (111) em relação a (100).

Abstract

The development of alternative high-k gate dielectrics for future complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) devices is indispensable in achieving both low leakage current and small equivalent oxide thickness. The thermal stability of these dielectrics on Si or Ge is a crucial issue to integrate them into CMOS, because standard device fabrication requires high temperature annealing, i.e. a dopant activation process ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Si and $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Ge). HfO_2 is one of the best candidates because of its high dielectric constant and high conduction band offset. On the other hand the formation of metallic Hf-silicide or GeO_2 during the annealing process for activation is one of the most serious problems for Si-CMOS or Ge-CMOS, respectively. This thesis reports the results of a systematic study on the thermal stability of the HfO_2 ultrathin films grown on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, (100) and (111) surfaces, for different silicon nitride film thickness deposited by low energy nitrogen ion implantation technique. Also the thermal stability of HfO_2 ultrathin films grown on $\text{Ge}/\text{Si}(100)$ and $\text{Ge}/\text{Si}(111)$ surfaces were studied as a function of annealing temperature. From these studies it was possible (1) to determine the minimum thickness of Si_3N_4 buffer layer to stabilize the HfO_2 film up to $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ on top of the silicon surfaces and (2) to avoid the formation of GeO_2 interlayer in the $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}(111)$ system probably because the crystallographic orientation of Si surface.

Sumário

Sumário		xi
Agradecimentos		xiii
Lista de figuras		xv
Artigos do autor		xix
Capítulo 1	Introdução	1
1.1	Dispositivos MOSFETs	3
1.2	Dielétrico alternativo: critérios de escolha	8
1.3	Instabilidade térmica	11
1.4	MOSFETs baseados em Germânio	14
Capítulo 2	Descrição teórica	19
2.1	Espectroscopia de fotoelétrons	19
2.2	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	23
2.3	Angular Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS)	31
Capítulo 3	Metodologia experimental	35
3.1	Instrumentação	35
3.2	Preparação da amostra	38
3.3	Experimento de ARXPS	41
Capítulo 4	Sistema HfO ₂ /Si ₃ N ₄ /Si: resultados experimentais e discussões	45
4.1	Limpeza e ordenamento das superfícies de Si(100) e Si(111)	45
4.2	Formação e estabilidade térmica de Si ₃ N ₄ /Si	47
4.3	Evaporação de HfO ₂ e estabilidade térmica do sistema HfO ₂ /Si ₃ N ₄ /Si	54
4.4	Dinâmica de degradação	60
4.5	Conclusão	63
Capítulo 5	Sistema HfO ₂ /Ge/Si: resultados experimentais e discussões	65
5.1	Crescimento e caracterização do filme de Sb/Si(100)	65
5.2	Crescimento e caracterização do filme de Ge/Si(100)	68
5.3	Caracterização e comparação dos filmes de Ge/Si estudados	74
5.4	Evaporação de HfO ₂ e estabilidade térmica do sistema HfO ₂ /Ge/Si	76

5.5	Dinâmica de degradação do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$	82
5.6	Conclusão	85
Capítulo 6	Considerações finais	87
6.1	O sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$	88
6.2	O sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$	90
6.3	O futuro dos semicondutores	91
Referências		93

Agradecimentos

Para mim esta é a melhor parte da escrita deste trabalho, quando tenho a oportunidade de agradecer as pessoas que estiveram envolvidas de forma a darem contribuições que permitiram a sua realização. Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Richard Landers, pelo grande apoio, pelos conselhos e paciência comigo, e principalmente pela valiosa amizade que estabelecemos durante todos esses anos de trabalho. Agradeço ao Prof. George G. Kleiman, pela amizade, pelas discussões que tivemos e pelas aulas de Estado Sólido. Agradeço ao Prof. Abner de Siervo pelo grande apoio nas medidas experimentais e interpretação dos resultados realizados nesse trabalho. Agradeço também aos companheiros do Grupo de Física de Superfície da Unicamp: Terezinha Aparecida Fazan, Rita de Cássia Vinhas, Idalício Barroso, Gustavo L.M.P. Rodrigues, William de Oliveira Moreira e Alexandre Pancotti. Também agradeço à equipe do LNLS, que me auxiliou nas medidas experimentais, em particular ao Paulo de Tarso Fonseca. Particularmente agradeço aos meus pais pelo apoio que têm me dado em todas as etapas de minha vida e minha esposa Andréa pela sua paciência.

Lista de figuras

Figura 1.1	Cronologia da evolução tecnológica do desenvolvimento dos computadores	2
Figura 1.2	(a) Lei de Moore original e (b) versão atualizada da lei de Moore	2
Figura 1.3	Esquema básico de um FET	4
Figura 1.4	Esquema de um MOSFET operando com o potencial positivo aplicado ao gate, $V_{GS} > 0$, e com os terminais fonte e dreno aterrados ($V_{DS} = 0$)	5
Figura 1.5	Corrente de fuga versus voltagem para várias espessuras de SiO_2 . As linhas vermelhas representam os limites aceitáveis de densidade de corrente para MOSFET utilizados em equipamentos de baixa potência (celulares e notebooks) e memórias (DRAM)	6
Figura 1.6	Diagrama de energia de bandas de um n-MOSFET, <i>gate</i> metálico, sendo (a) $V_{GS}=0$ e (b) $V_{GS} > 0$	7
Figura 1.7	Representação de uma função de onda alcançando uma barreira de potencial (a) grossa e (b) fina	7
Figura 1.8	Representação esquemática dos mecanismos de tunelamento do sistema metal-óxido-semicondutor	8
Figura 1.9	Tamanho do <i>gap</i> em função da constante dielétrica para os óxidos candidatos	9
Figura 1.10	Esquema do alinhamento de banda na heterojunção silício-óxido de forma a minimizar os efeitos de corrente direta	10
Figura 1.11	Valores do deslocamento de banda com relação ao silício para os óxidos candidatos em função da constante dielétrica	10
Figura 1.12	Imagem de microscopia de transmissão mostrando um corte transversal de um filme de HfO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$	11
Figura 1.13	(a) Espectro de XPS do $\text{Hf}4f$ de um filme de HfO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$ após aquecimento a 600 e 900 °C. (b) Imagem de microscopia de varredura de uma superfície de $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ após aquecimento a 900 °C	12
Figura 1.14	Previsão do ITRS nos períodos de 2005-2011 para os valores de EOT em função dos anos utilizando os valores da constante dielétrica do SiO_2 e do HfSiON . A linha pontilhada indica o limite inferior aceitável para o valor de EOT	14
Figura 1.15	Imagem de microscopia de transmissão de um corte transversal de um filme de HfO_2 crescido sobre $\text{Ge}(100)$ mostrando a formação de GeO_2 na interface	15
Figura 1.16	Espectros de XPS de (esquerda) $\text{Ge}3s$ e (direita) $\text{Hf}4f$ após o crescimento de um filme de HfO_2 sobre $\text{Ge}(100)$	16
Figura 1.17	Imagem de microscopia de transmissão de uma seção transversal de Ge crescido sobre Si mostrando (a) o crescimento Stransky-Krastanov e (b) detalhes da interface	17
Figura 1.18	Imagem da superfície de $\text{Ge}/\text{Si}(111)$ mostrando o efeito da temperatura do substrato, 350 e 550 °C, e o efeito do Sb	18
Figura 2.1	Esquema representando um experimento de fotoemissão	20
Figura 2.2	Diagrama de níveis de energia e distribuição de energia cinética num	21

	processo de fotoemissão	
Figura 2.3	Diagrama de níveis de energia de ligação e cinética num processo de fotoemissão com a amostra em contato com o analisador de fotoelétrons	22
Figura 2.4	Espectro de fotoemissão de uma amostra policristalina de ouro utilizando radiação Al-K α ($h\nu=1486.6$ eV). Para uma melhor visualização da banda de valência (Au5d) a intensidade do sinal entre 0 e 80 eV foi mutiplicada x20	24
Figura 2.5	Livre caminho médio, medido para vários metais, como função da energia cinética. A linha sólida indica a curva universal com um mínimo de 2-5 Å na energia cinética entre 50-100 eV	26
Figura 2.6	(a) Espectro de XPS do Si2p obtido a partir de um filme ultrafino de SiO ₂ crescido sobre o substrato de Si. (b) Modelo da interface SiO ₂ /Si(100)	27
Figura 2.7	Esquema representado uma amostra irradiada por um feixe de raios-X e gerando fotoelétrons que saem na direção do analisador	28
Figura 2.8	Experimento de XPS realizado em (a) emissão normal e (b) $\theta > 0$ para um filme de SiO ₂ crescido sobre o substrato de silício. (c) O espectro do Si2p mostra a variação da componente oxidada em relação ao substrato em função do ângulo	32
Figura 3.1	Aparato experimental	37
Figura 3.2	Esquema do aparato experimental	37
Figura 3.3	Distribuição de profundidades atingidas pela implantação de íons de N ₂ em Si(100) com energias cinéticas de 100 e 300 eV	41
Figura 3.4	Espectro de fotoemissão de Si2p	42
Figura 4.1	Espectros de XPS “long scan” das superfícies de a) Si(100) e c) Si(111) após tratamento térmico. Imagens dos padrões LEED das superfícies ordenadas de b) Si(100)-2x1 obtida em 88eV e d) Si(111)-7x7 obtida em 79 eV	46
Figura 4.2	a) Espectros de XPS do fotopico Si2p obtidos durante o processo de nitretação da superfície de Si(100) variando a a) voltagem de aceleração dos íons de N ₂ e b) atmosfera de N ₂ e o tempo de exposição	48
Figura 4.3	Espectros de XPS do fotopico Si2p obtidos após nitretação da superfície de Si(100) e após aquecimento a temperatura de 1000 °C por 5 minutos	49
Figura 4.4	Decomposição do espectro de XPS do fotopico Si2p obtidos após nitretação da superfície de Si(100) e aquecido a 1000 °C por 5 minutos	50
Figura 4.5	Resultado da análise de ARXPS	51
Figura 4.6	Decomposição dos espectros de XPS do fotopico do Si2p para os quatro filmes de nitreto de Si criados com espessuras de a) 2 Å sobre Si(100), b) 3 Å sobre Si(100), c) 4 Å sobre Si(111) e d) 9 Å sobre Si(111)	52
Figura 4.7	a) Análises de ARXPS para o filme de Si ₃ N ₄ (9 Å)/Si(111) mostrando que as componentes Si ₂₊ e Si ₃₊ estão na superfície e Si ₁₊ está na interface do filme. b) Decomposição dos espectros de XPS do fotopico do Si2p obtidos em dois ângulos θ diferentes sendo que em $\theta = 12$ o sinal é mais sensível ao substrato e em $\theta = 72$ é mais sensível à superfície	53
Figura 4.8	Imagens do padrão LEED, energia de 79 eV, da superfície de Si(111) a)	54

	limpa mostrando o padrão 7x7 e b) após a nitretação formando um filme de 4 Å de espessura	
Figura 4.9	Razão entre as intensidades dos fotopicos Hf4f/Si2p e Hf4f/O1s obtidas durante o crescimento do filme de HfO ₂	55
Figura 4.10	Decomposição dos espectros de XPS do fotopico do Hf4f para os quatro filmes estudados durante o tratamento térmico comparando as temperaturas de 600 °C de 950 °C	57
Figura 4.11	Razão das intensidades dos fotopicos Hf4f _{HfO2} /Si2p _{SiSub} em função das temperaturas de aquecimento para os quatro filmes estudados	58
Figura 4.12	Razão das intensidades dos fotopicos O1s/Hf4f _{liga} em função da temperatura de aquecimento para o filme HfO ₂ /Si ₃ N ₄ (3 Å)/Si(100)	60
Figura 4.13	Decomposição dos espectros de XPS do fotopicos Hf4f obtidos nos ângulos $\theta = 30$ e 50 graus após aquecimento do filme de HfO ₂ /Si ₃ N ₄ (9 Å)/Si(111) na temperatura de 1000 °C	61
Figura 4.14	Decomposição dos espectros de XPS do fotopico do Si2p para os quatro filmes de HfO ₂ /Si ₃ N ₄ /Si, submetidos a tratamento térmico e comparados entre as temperaturas de 600 e 950 °C, com as espessuras de a) 2 Å sobre Si(100), b) 3 Å sobre Si(100), c) 4 Å sobre Si(111) e d) 9 Å sobre Si(111)	62
Figura 4.15	Modelo de degradação térmico proposto para o sistema HfO ₂ /Si ₃ N ₄ /Si mostrando que a formação de SiO deve ocorrer na interface entre HfO ₂ e Si ₃ N ₄ através da interação entre o HfO ₂ e os estados atômicos sub-nitretados do Si	63
Figura 5.1	Espectro de XPS “long scan” da superfície de Sb sobre Si(100)	66
Figura 5.2	Espectro de XPS da superfície de Sb/Si(100) comparando os fotopicos Sb3d e Si2p após a evaporação de Sb e após o aquecimento a 360 °C. A região do Sb3d foi ampliada 3x para melhorar a visualização. O fotopico do O1s é oriundo da contaminação de oxigênio que está no porta amostra	67
Figura 5.3	Imagens LEED obtida em 56 eV (esquerda) da superfície Si(100) limpa e (direita) com um ML de Sb depositado sobre Si(100) após aquecimento a 350 °C	68
Figura 5.4	Espectros de XPS de (esquerda) Si2p, Ge _{LMM} e (direita) Sb3d obtidos durante a evaporação de Ge	69
Figura 5.5	Análise de ARXPS mostrando as razões Sb3d/Si2p e Ge3d/Si2p em função do ângulo polar θ	70
Figura 5.6	Razões Sb3d/Si2p e Ge3d/Si2p em função da temperatura de aquecimento do substrato	71
Figura 5.7	Espectro de XPS comparando (esquerda) o fotopico Si2p e (direita) fotopico do Ge3d após a evaporação de Ge e após aquecimento a 800 °C. Os espectros de Si2p e Ge3d apresentam deslocamentos químicos de 0.1 e 0.2 eV, respectivamente	72
Figura 5.8	Imagens de LEED do filme de Ge/Si(100) obtidas durante o tratamento térmico com o substrato aquecido a (esquerda) 650 °C, (centro) 700 °C e (direita) 800 °C	73
Figura 5.9	Análise de ARXPS mostrando o Log(Ge3d/Si2p) em função do ângulo	74

	polar θ . O coeficiente angular é proporcional a espessura do filme de Ge	
Figura 5.10	Resumo dos três filmes gerados dando informações sobre a espessura do filme de Sb previamente depositado e a espessura do filme de Ge resultante	75
Figura 5.11	Imagens do padrão LEED (esquerda) Si(111) limpo na estrutura 7x7 e (direita) do filme de Ge, espessura de 5 ML, crescido sobre a superfície (111) na estrutura 5x5	76
Figura 5.12	Espectros de XPS dos fotopicos Ge3d e Hf4f acompanhando o crescimento do filme de HfO ₂ sobre a superfície de Ge(2 ML)/Si(100) nos tempos de 5 a 75 minutos. O crescimento do filme de HfO ₂ é seguido pela formação de uma camada na interface HfO ₂ /Ge caracterizada como GeO ₂	77
Figura 5.13	Espectro de XPS do fotopico Ge3d após o crescimento do filme de HfO ₂ sobre a superfície de Ge(5 ML)/Si(111)	78
Figura 5.14	Espectro de XPS do fotopico de Hf4f do filme de HfO ₂ /Ge(5 ML)/Si(111) (esquerda) após aquecimento a 600 °C e (direita) após aquecimento a 800 °C	79
Figura 5.15	Razões Ge3d/Si2p, Hf4f/Si2p (componente do Hf oxidado) e Hf4f/Si2p (componente Hf metálico) em função da temperatura de aquecimento do filme HfO ₂ /Ge(5 ML)/Si(111)	80
Figura 5.16	Comparação entre os espectros de XPS do fotopico Ge3d do filme de HfO ₂ /Ge(5 ML)/Si(111) após aquecimento a 650, 700 e 800 °C	81
Figura 5.17	Razões Hf4f/Ge3d (componente do Hf oxidado), Hf4f/Ge3d (componente Hf metálico) e Ge3d _{oxidado} /Ge3d em função da temperatura de aquecimento dos filmes de (superior) HfO ₂ /Ge(4 ML)/Si(100) e (inferior) HfO ₂ /Ge(2 ML)/Si(100)	82
Figura 5.18	Espectro de XPS do fotopico de Hf4f do filme de HfO ₂ /Ge(5 ML)/Si(111), aquecido a 800 °C, (esquerda) comparando dois ângulos θ diferentes e (direita) destacando as componentes que compõem o espectro	83
Figura 5.19	Esquema do modelo de degradação do filme de HfO ₂	84
Figura 5.20	Modelo de degradação do filme de HfO ₂ sobre a superfície do Ge(100) após aquecimento de aproximadamente 800 °C	85
Figura 6.1	Valores da constante dielétrica para os filmes de HfSiON, HfO ₂ /Si ₃ N ₄ (9 Å) e HfO ₂ /Si ₃ N ₄ (8 Å) em função dos valores de EOT previstos para os anos de 2012 até 2018 conforme estabelecidos na última reunião anual do ITRS	89

Artigos do autor em física de superfícies

- 1 - Quasi-Atomic MVV Auger Spectra of Pd Metal: Cascade Process.
A. de Siervo, R. Landers, **M.F. Carazzolle**, J. Morais and G.G. Kleiman.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 114-116, p. 679-682 (2001).
- 2 - XPS and XAES study of Ag-Pd and Cu-Ni alloys: spectra, shifts and electronic structure information.
P. F. Barbieri, A. de Siervo, **M. F. Carazzolle**, R. Landers and G. G. Kleiman.
Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 135, p. 113-118 (2004).
- 3 - Surface Composition and Structure of Palladium Ultra-thin Films Deposited on Ni(111).
M.F. Carazzolle, S.S. Maluf, A. de Siervo, P.A.P. Nascente, R. Landers and G.G. Kleiman.
Surface Science, v. 600(11), p. 2268-2274 (2006).
- 4 - Hafnium silicide formation on Si(100) upon annealing.
A. de Siervo, C.R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, S. Dreiner, C. Westphal, **M.F. Carazzolle**, A. Pancotti, R. Landers, and G.G. Kleiman.
Phys. Rev. B, v. 74(7), p. 075319- 075329 (2006).
- 5- Structure analysis of the system Hafnium/Silicon(100) by means of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray photoelectron diffraction (XPD).
C.R. Flüchter, A. de Siervo, D. Weier, M. Schürmann, U. Berges, S. Dreiner, **M.F. Carazzolle**, R. Landers, G.G. Kleiman, and C. Westphal.
Materials Science in Semiconductor Processing, v. 9(6), p. 1049-1054 (2006).
- 6 - Photoelectron spectroscopy (XPS) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the system Hafnium silicide and Hafnium oxide on Si(100).
D. Weier, C.R. Flüchter, A. de Siervo, M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, **M.F. Carazzolle**, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman, and C. Westphal.
Materials Science in Semiconductor Processing, v. 9(6), p. 1055-1060 (2006).
- 7 - Photoelectron diffraction study and structure determination of ultrathin hafnium silicide layers on Silicon(100) using MgK_{α} radiation and synchrotron light.
C.R. Flüchter, D. Weier, A. de Siervo, M. Schürmann, U. Berges, S. Dreiner, **M.F. Carazzolle**, R. Landers, G.G. Kleiman, and C. Westphal.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 156-158, p. 92-96 (2007).
- 8 - Structural and electronic analysis of Hf on Si (111) surface studied by XPS, LEED and XPD.
M.F. Carazzolle, M. Schürmann, C.R. Flüchter, D. Weier, U. Berges, A. de Siervo, R. Landers, G.G. Kleiman, and C. Westphal.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 156-158, p. 393-397 (2007).

9 - The effect of alloying on shake-up satellites: the case of Pd in SbPd₂ and InPd₂ surface alloys.

A. Pancotti, **M.F. Carazzolle**, R. Landers, A. de Siervo and G.G. Kleiman.

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 156-158, p. 307-309 (2007).

10 - Surface Composition and Structure of Nickel Ultrathin Films Deposited on Pd(111).

M.F. Carazzolle, S.S. Maluf, A. de Siervo, P.A.P. Nascente, R. Landers, G.G. Kleiman.

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 156-158, p. 405-408 (2007).

11 - Structure determination of three-dimensional hafnium silicide nano structures on Si(100) by means of X-ray photoelectron diffraction.

A. de Siervo, D. Weier, M. Schurmann, A. Beimborn, S. Dreiner, **M.F. Carazzolle**, R. Landers, G.G. Kleiman, C. Westphal.

Surface Science, v. 602(24), p. 3647-3653 (2008).

12 – Crystallographic structure of ultra-thin films of Pd on Ni(111) and Ni on Pd(111) studied by photoelectron diffraction.

P.A.P. Nascente, **M.F. Carazzolle**, A. de Siervo, S.S. Maluf, R. Landers, G.G. Kleiman.

Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical, v. 281, p. 3-8 (2008).

13 – Electronic structure and atomic positions of metallic surface alloys.

M.F. Carazzolle, G.G. Kleiman, R. Landers, A. Pancotti, A. de Siervo, E.A. Soares.

Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical, v. 281, p. 9-13 (2008).

14 – Solving the thermal stability problem at the HfO₂/Si interface with previous N implantation.

M.F. Carazzolle, C.R. Fluchter, A. de Siervo, A. Pancotti, D. Weier, M. Schurmann, C. Westphal, R. Landers, G.G. Kleiman.

Journal of Applied Physics, v. 107, p. 056101-056101 (2010)

15 - Characterization of ultra-thin films of Pd deposited on Au(111).

A. Pancotti, P.A.P. Nascente, A. de Siervo, R. Landers, **M.F. Carazzolle**, D.A. Tallarico, G.G. Kleiman.

Topics in Catalysis, v. 54, p. 70-76 (2011).

16 - Ordered oxide surfaces on metals: Chromium oxide.

A. Pancotti, A. de Siervo, **M.F. Carazzolle**, R. Landers, G.G. Kleiman.

Topics in Catalysis, v. 54, p. 90-96 (2011).

Capítulo 1

Introdução

Muitas pessoas acreditam que a invenção do transistor será lembrada nos próximos séculos como um marco do início da revolução tecnológica que permitiu o enorme avanço da raça humana. Atualmente os computadores e dispositivos eletrônicos de forma geral estão intrinsecamente relacionados com os hábitos da humanidade, especialmente após a popularização da internet e dos telefones celulares. Os computadores e a internet permitiram também uma revolução na comunidade científica, (1) ampliando enormemente a capacidade de processamento de forma a possibilitar a resolução de modelos matemáticos complexos capazes de explicar diversos fenômenos físicos e biológicos e (2) globalizando o conhecimento científico produzido através do acesso *on line* a revistas científicas e patentes, sendo uma parte delas de acesso gratuito.

A invenção do transistor bipolar em 1947 foi o precursor desse fenômeno, seguido pela tecnologia de circuitos integrados. Essas tecnologias foram aplicadas na construção do primeiro circuito de memória integrada e na construção do primeiro computador moderno em 1960. Um novo avanço ocorreu nesse mesmo ano com a criação do dispositivo MOSFET (*metal-oxide-silicon field effect transistor*). Embora o transistor MOSFET fosse um dispositivo mais lento quando comparado com o transistor bipolar, o seu processo de fabricação era simplificado resultando numa facilidade de integração e que culminou com o desenvolvimento da tecnologia CMOS (*complementary-metal-oxide semiconductor*) utilizada em todos os dispositivos eletrônicos até os dias atuais [1]. A figura (1.1) resume essa evolução da tecnologia.

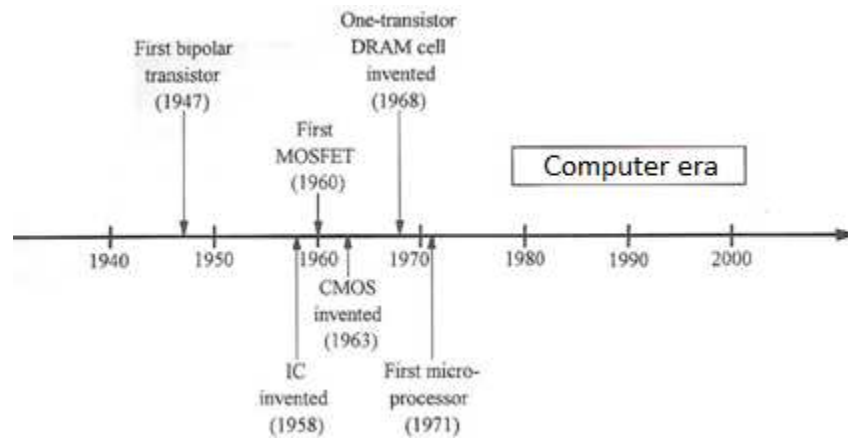


Figura 1.1: Cronologia da evolução tecnológica do desenvolvimento dos computadores.

Desde a criação do CMOS diversos avanços na tecnologia de litografia tem permitido a indústria de semicondutores diminuírem as dimensões físicas do MOSFET de forma a concentrar mais transistores numa mesma área do CMOS, aumentando assim a capacidade de processamento e a diminuição dos custos de fabricação. A primeira análise sistemática desse processo de miniaturização foi realizada por Gordon Moore em 1965 [2] resultando na famosa lei de Moore. Moore observou que o número de transistores inseridos dentro de um CMOS dobrava a cada dois anos e que o custo de fabricação de um circuito integrado diminuía pela metade a cada dois anos. A figura (1.2-a) mostra a lei de Moore no período de 1959-1975 e a figura (1.2-b) mostra a versão atual da lei de Moore.

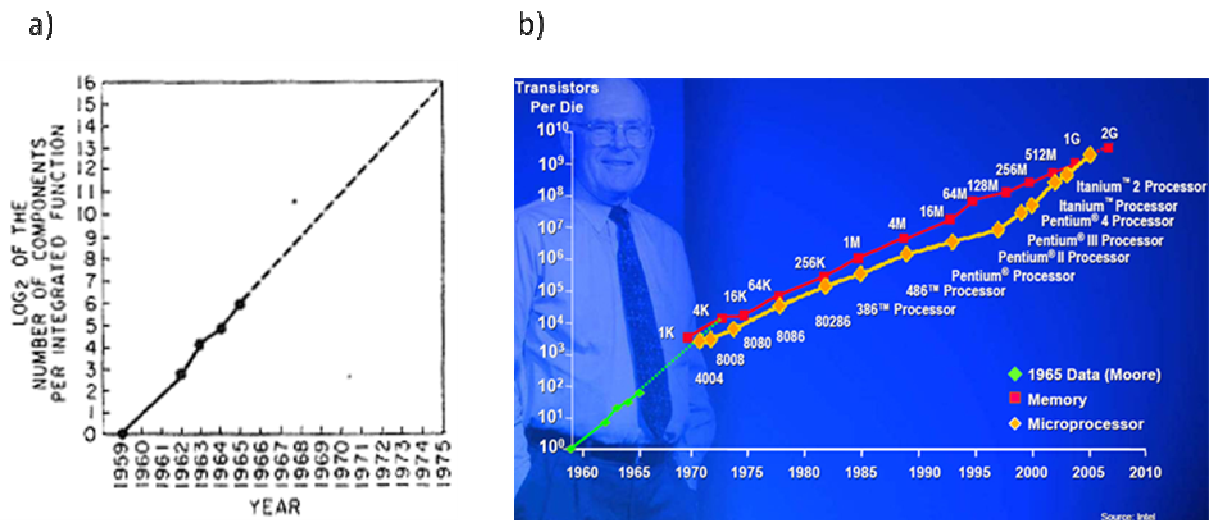


Figura 1.2: a) Lei de Moore original e b) versão atualizada da lei de Moore.

Passados esses 48 anos o número de transistores por unidade de área continua aumentando exponencialmente de tal forma que dobram a cada 2.5 anos.

Até o presente momento o aumento no nível de integração do CMOS era limitado apenas pelas tecnologias envolvidas nos processos de fabricação, sendo que basicamente o mesmo MOSFET desenvolvido em 1960 é usado até hoje pela indústria. Mas com o continua diminuição do tamanho do transistor, chegando a escalas de alguns nanômetros, o dispositivo começa a atingir seus limites físicos e diversos problemas relacionados à natureza quântica da matéria começam a aparecer. Dentre eles o mais preocupante é a perda das barreiras elétricas que começam a ocorrer devido ao aparecimento de correntes de tunelamento [3] através do material utilizado frequentemente como isolante elétrico (óxido de silício). Estes fenômenos em breve se tornaram os principais fatores limitantes para a miniaturização dos transistores levando a indústria de semicondutores a repensar sobre a utilização de novos materiais na fabricação do dispositivo.

Esta tese se encaixa neste contexto, mais especificamente na substituição do óxido de silício (SiO_2) por uma material com uma constante dielétrica mais alta, como por exemplo o óxido da háfnio (HfO_2) que possui uma constante dielétrica ~6x maior do que o SiO_2 . Foram realizados estudos caracterizando o crescimento de filmes ultrafinos de HfO_2 sobre as superfícies de Si(100) e Si(111), a estabilidade térmica desses sistemas e os mecanismos envolvidos nos processos de degradação após atingir temperaturas críticas. Também foram realizados estudos equivalentes sobre a superfície do germânio visando um desenvolvimento futuro de MOSFETs baseado em Ge sobre Si, para tal foram construídos filmes de $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$ no qual o Sb foi utilizado como surfactante induzindo o crescimento camada sobre camada de Ge sobre o Si. As técnicas experimentais de XPS, ARPXS e LEED foram amplamente utilizadas e essenciais para a execução desse trabalho, especialmente em combinação com a fonte de radiação síncrotron do LNLS que permitiu a geração de espectros de alta resolução energética.

1.1 DISPOSITIVOS MOSFETs

Um transistor de efeito de campo (FET; *field effect transistor*) opera através de um canal condutor gerado na interface entre o semicondutor e o dielétrico com dois contatos

ômicos nas extremidades. Os contatos ôhmicos recebem o nome de dreno (*drain*) e fonte (*source*), o número de portadores de carga induzido no canal (mobilidade) é controlado por um terceiro contato elétrico que recebe o nome de *gate*. Fundamentalmente, um transistor tem a função de atuar num circuito digital como uma chave liga e desliga, liberando ou bloqueando a passagem de corrente elétrica através dele. Entre os diferentes exemplos de FET temos MOSFET, MESFET, JFET entre outros [4], sendo que o MOSFET é o mais importante deles. O esquema básico de um FET está representado na figura (1.3):

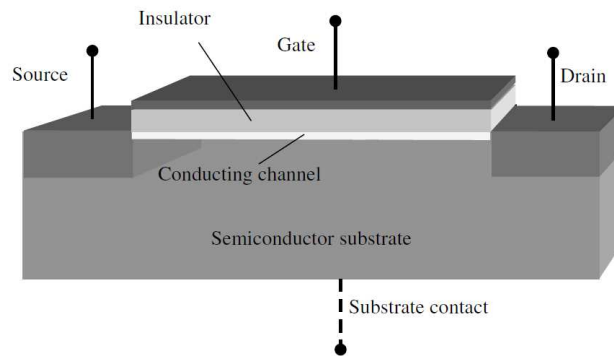


Figura 1.3: Esquema básico de um FET.

No caso de um MOSFET, a construção é realizada sobre uma matriz de silício dopado (tipo p ou tipo n), o *gate* é um material condutor metálico (tipicamente silício policristalino altamente dopado) e a separação entre o *gate* e o substrato de silício é feita através de uma camada dielétrica de SiO_2 . O dreno e a fonte são regiões de silício que receberam uma dopagem inversa a do substrato: se a dopagem for tipo n o dispositivo é chamado de n-MOSFET e for tipo p fica p-MOSFET. Um detalhe importante do processo de fabricação do MOSFET é a necessidade de aquecer o sistema todo a temperaturas da ordem de 900°C por 90 segundos, isso é necessário para ocorrer à difusão e ativação dos dopantes durante a implantação.

A intensidade da corrente elétrica que vai fluir entre a fonte e o dreno dependerá da voltagem aplicada entre estes terminais, V_{DS} , mas também dependerá da quantidade de portadores de carga livres no canal [5]. A figura (1.4) descreve um dispositivo n-MOSFET operando com uma voltagem positiva no *gate*, $V_{GS} > 0$, e com V_{DS} no mesmo potencial que o substrato.

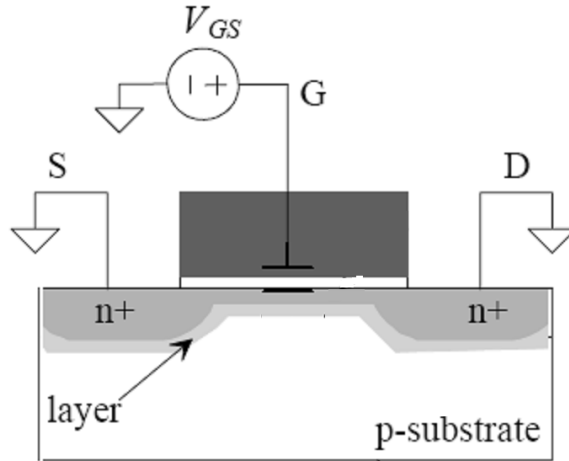


Figura 1.4: Esquema de um MOSFET operando com o potencial positivo aplicado ao *gate*, $V_{GS} > 0$, e com os terminais fonte e dreno aterrados ($V_{DS} = 0$).

Como o substrato de silício possui uma dopagem tipo p, a aplicação dessa voltagem $V_{GS} > 0$ atrai os elétrons para interface entre silício e o SiO_2 formando um canal contínuo de elétrons que conecta a fonte ao dreno. Nessas condições a carga elétrica induzida no canal é dada por:

$$\begin{aligned} Q_{ch} &= C_{ox} \cdot V_{GS}, \\ C_{ox} &= \frac{\epsilon_0 k A}{t_{ox}} \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

onde C_{ox} é a capacitância total do sistema, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, k é a constante dielétrica do material, A é a área do capacitor (área do *gate*) e t_{ox} é a espessura da camada dielétrica.

Com a contínua redução das dimensões do transistor ocorre uma diminuição proporcional da área do *gate*, A , causando uma diminuição proporcional da capacitância do sistema. Esse efeito influencia negativamente no desempenho do transistor, pois causa uma diminuição na corrente de dreno ($I_{dreno} \sim C_{ox} \cdot V_{GS}^2$). De forma a corrigir a corrente de dreno seria necessário realizar um aumento na voltagem do gate que impactaria num aumento da energia dissipada e consequente superaquecimento. De forma a evitar as

mudanças na capacitância do transistor é necessário diminuir proporcionalmente a espessura t_{ox} da camada dielétrica. Neste momento é importante verificar que a formula (1.1.1) indica uma opção alternativa de alterar a capacitância do sistema alterando o valor da constante dielétrica, k , através da substituição do SiO_2 por outro material.

A espessura da camada isolante de SiO_2 tem se tornando muito fina (abaixo de 1.4 nm) ocasionando numa corrente de fuga devido ao tunelamento dos elétrons através dessa camada. Com a contínua miniaturização do dispositivo esta corrente está se tornando muito alta e próxima de exceder os limites de 1 A.cm^{-2} quando 1 Volt é aplicado no *gate*. A figura (1.5) mostra os valores de densidade de corrente de fuga em função da voltagem aplicada no *gate* para diferentes espessuras do SiO_2 . As linhas vermelhas representam os valores limites de densidade de corrente no gate aceitáveis para o funcionamento de diferentes dispositivos.

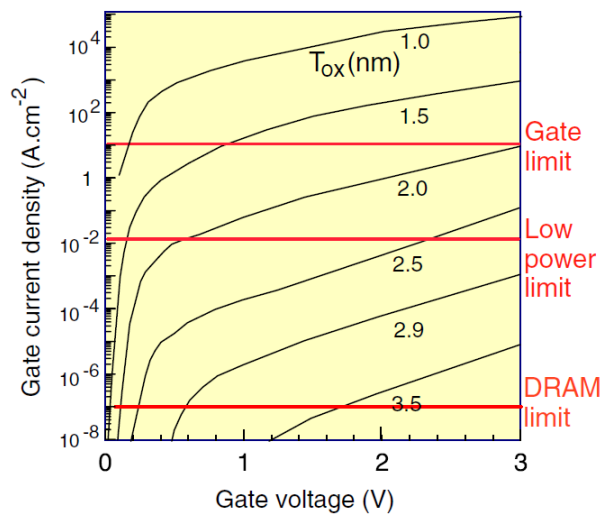


Figura 1.5: Corrente de fuga versus voltagem para várias espessuras de SiO_2 . As linhas vermelhas representam os limites aceitáveis de densidade de corrente para MOSFET utilizados em equipamentos de baixa potência (celulares e notebooks) e memórias (DRAM) .

O aparecimento da corrente de tunelamento pode ser explicado através do diagrama de bandas de energia de um dispositivo n-MOSFET, mostrado na figura (1.6), no qual um metal foi utilizado para a formação do *gate*.

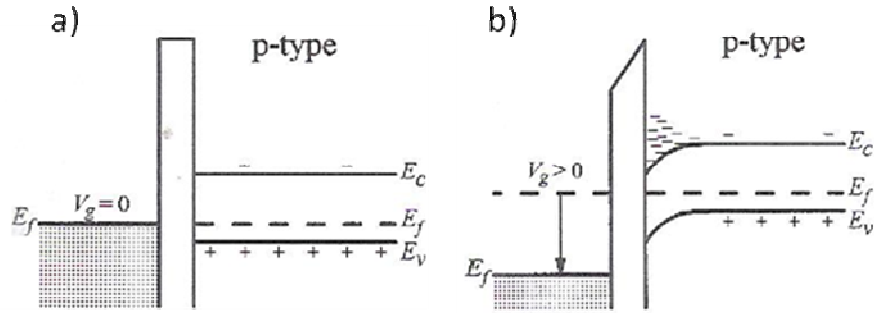


Figura 1.6: Diagrama de energia de bandas de um n-MOSFET, *gate* metálico, sendo (a) $V_{GS}=0$ e (b) $V_{GS} > 0$.

Basicamente com a aplicação da diferença de potencial $V_{GS} > 0$ o nível de Fermi do metal desloca para valores mais baixos de energia e inicia-se um acumulo de cargas negativas fracamente ligadas na interface entre o dielétrico e o semiconductor. Estas cargas são formadas por elétrons de condução, fracamente ligados, e sua função de onda pode ser descrita por uma onda plana. Como a barreira de potencial gerada pelo dielétrico tem tamanho finito, dado pelo *gap* do SiO_2 que está em torno de 8eV, a função de onda descreve uma probabilidade finita de encontrar o elétron dentro do óxido. Esta probabilidade decai exponencialmente em função da distância penetrada na barreira. Como exemplificado na figura (1.7), com a diminuição da espessura do óxido começa a existir uma probabilidade do elétron atravessar a barreira de potencial, a corrente de tunelamento ocorre devido a essa probabilidade [3].

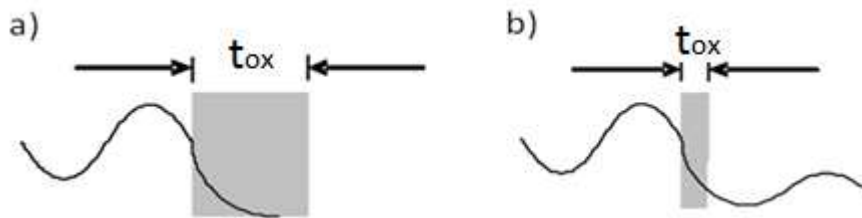


Figura 1.7: Representação de uma função de onda alcançando uma barreira de potencial (a) grossa e (b) fina

Em adição ao tunelamento de elétrons da banda de condução (ECB), outro mecanismo foi identificado em junções metal-óxido-semiconductor. Existe uma corrente de tunelamento causada pelos elétrons da banda de valência do semiconductor (EVB) que ocorre quando a banda de valência do semiconductor está acima do nível de Fermi do metal [3]. A frequência no qual esses dois mecanismos ocorrem depende da voltagem de

operação do MOSFET. Para V_{GS} baixo apenas o ECB ocorre enquanto que para V_{GS} alto a maior contribuição para a corrente de tunelamento é do EVB. A diferença entre os mecanismos são mostradas na figura (1.8).

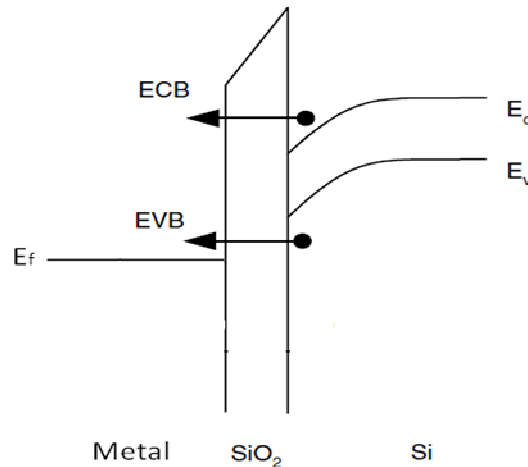


Figura 1.8: representação esquemática dos mecanismos de tunelamento do sistema metal-óxido-semicondutor.

Conforme observado na figura (1.8), alterações na espessura da camada de óxido alteram os valores da corrente de tunelamento. Neste contexto a forma de diminuir a corrente de tunelamento no transistor, sem comprometer as metas estipuladas de miniaturização, seria a substituição do SiO_2 por um material com uma constante dielétrica superior ($k_{\text{SiO}_2} = 3.9$). Esta mudança causaria um aumento na capacitância do sistema que poderia ser compensado pelo aumento da espessura de camada dielétrica.

1.2 - DIELÉTRICO ALTERNATIVO: CRITÉRIOS DE ESCOLHA

A escolha de um novo material para substituir o SiO_2 não pode ser baseada apenas no fato deste material possuir uma constante dielétrica superior. Outros critérios de escolha precisam ser considerados [6], [7]:

1 – O valor da constante dielétrica tem que ser alto o suficiente para ser utilizado na indústria por um período razoável de tempo.

2 – O óxido em contato direto com o silício tem que ser termicamente estável (900 °C por 90 segundos).

3 – A interface formada entre o óxido e o silício precisa ter uma boa qualidade (baixa densidade de defeitos na interface).

4 – A heterojunção formada pelo óxido e o silício precisa ter uma descontinuidade de banda (*band offset*) superior a 1 eV.

A necessidade do óxido, em contato com o silício, ser termicamente estável após aquecimento a 900 °C restringe bastante as possibilidades de utilização de diversos óxidos. Basicamente, esta condição exige que o óxido tenha uma alta temperatura de formação em comparação com o SiO₂. Hubbard e Schlom [8], [9] mostraram que apenas os óxidos formados por átomos das colunas II, III e IV da tabela periódica possuem essa característica, dessa forma apenas os óxidos de Mg, Ca, Sr, Al, Se, Y, Zr, Hf e La se tornam possíveis candidatos.

Além de o óxido candidato possuir uma constante dielétrica alta, ele precisa atuar como um isolante elétrico em contato com o silício. A figura (1.9) mostra os valores de *gaps* em função da constante dielétrica para os óxidos candidatos.

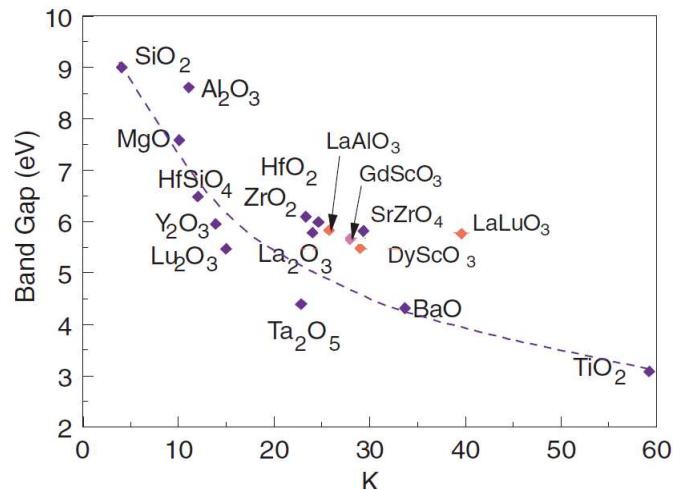


Figura 1.9: tamanho do *gap* em função da constante dielétrica para os óxidos candidatos [7].

Como silício tem um *gap* de 1.1 eV, a formação da heterojunção não pode ocorrer com óxidos que possuem valores de *gaps* próximos, senão podem ocorrer um alinhamento entre as bandas de condução ou de valência tornando a junção condutora. De forma a minimizar os efeitos de alinhamento de bandas precisa existir uma descontinuidade de

banda, valência e condução, de pelo menos 1 eV [7]. A figura (1.10) exemplifica a descontinuidade de banda requerida para minimizar os efeitos de corrente direta na heterojunção.

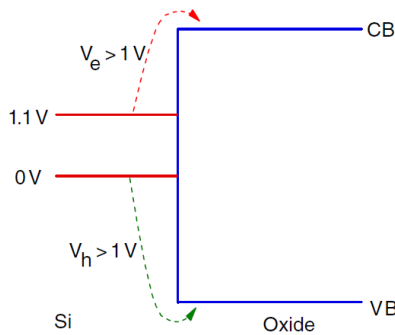


Figura 1.10: Esquema do alinhamento de banda na heterojunção silício-óxido de forma a minimizar os efeitos de corrente direta.

Embora todos esses óxidos candidatos possuam valores de *gaps* acima de 3 eV, a avaliação com relação aos critérios descritos acima mostra que apenas alguns poucos óxidos possuem uma descontinuidade de banda maior do que 1 eV. Também precisa ser considerado que o valor da constante dielétrica tem que ser alto o suficiente para tornar a transição economicamente viável na indústria, análises econômicas recomendam constantes dielétricas com valores acima de 20 [6]. A figura (1.11) resume essas duas informações mostrando essas diferenças de energia de banda com relação ao silício em função da constante dielétrica, as linhas vermelhas representam os limites mínimos de energia e constante dielétrica que podem ser considerados.

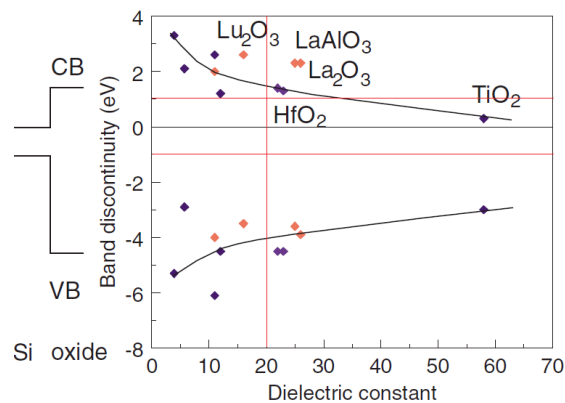


Figura 1.11: valores do deslocamento de banda com relação ao silício para os óxidos candidatos em função da constante dielétrica [7].

A aplicação dos critérios de escolha para um substituto do SiO_2 resultaram em 4 óxidos candidatos: HfO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 e LaAlO_3 . O La_2O_3 é desconsiderado por ser higroscópico e os óxidos a base La tem um custo muito alto que inviabiliza o processo.

1.3– INSTABILIDADE TÉRMICA

Diversos trabalhos da literatura [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16] estudaram a formação de filmes ultrafinos de HfO_2 e ZrO_2 crescidos sobre a superfície de silício. Diversas metodologias experimentais e teóricas foram aplicadas nesses sistemas caracterizando-os do ponto de vista eletrônico e estrutural além de fornecer informações sobre a qualidade de interface e o funcionamento do dispositivo. Como o processo industrial de construção do MOSFET exige temperaturas da ordem de 900°C muitos trabalhos também tem explorado a estabilidade térmica desses sistemas.

Estudos de filmes ultrafinos de HfO_2 crescidos sobre a superfície ordenada de $\text{Si}(100)$, à temperatura ambiente, figura (1.12), mostram que o filme cresce amorfo e com uma interface com uma baixa densidade de defeitos [10], [11].

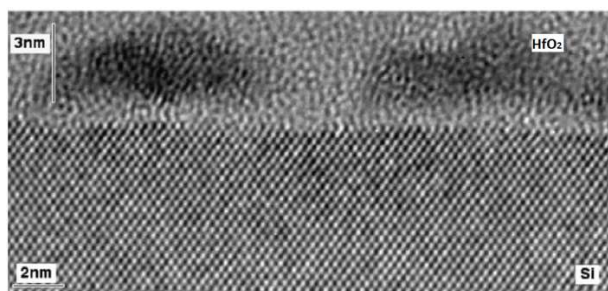


Figura 1.12: Imagem de microscopia de transmissão mostrando um corte transversal de um filme de HfO_2 crescido sobre $\text{Si}(100)$ [10].

A instabilidade térmica desse sistema foi verificada em 2002 [12] no qual um filme de HfO_2 crescido sobre a superfície de $\text{Si}(100)$ degradou, após aquecimento a 900°C , formando HfSi_2 que é uma liga metálica. A figura (1.13-a) mostra o espectro de XPS do $\text{Hf}4f$ após o aquecimento a 600°C e a 900°C . A presença do pico em 19 eV é referente ao háfnio no seu estado oxidado e o aparecimento do pico em 15 eV é referente ao háfnio no seu estado metálico. Basicamente todo o HfO_2 é convertido para HfSi_2 após aquecimento a

900 °C. A imagem de microscopia de varredura, mostrada na figura (1.13-b), revela que a formação do HfSi_2 ocorre na forma de ilhas tridimensionais revelando regiões de silício limpo [13].

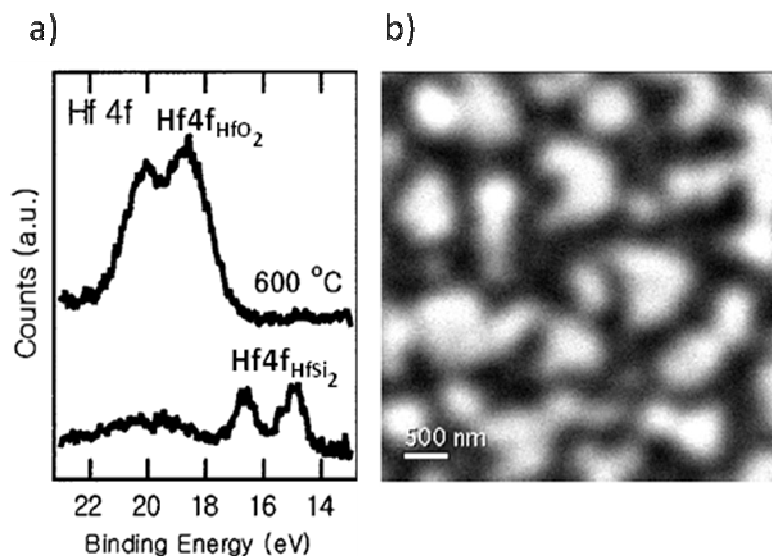
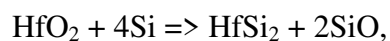


Figura 1.13: a) Espectro de XPS do Hf4f de um filme de HfO_2 crescido sobre Si(100) após aquecimento a 600 e 900 °C. b) Imagem de microscopia de varredura de uma superfície de $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ após aquecimento a 900 °C [12].

A degradação do filme de HfO_2 começa a ocorrer na interface devido ao contato dos átomos de HfO_2 com os átomos de silício e com a ajuda da temperatura ocorre a reação:



no qual o SiO sublima da superfície na forma de gás [14]. O mesmo comportamento ocorre para os sistema ZrO_2/Si [15].

De forma geral o HfO_2/Si e o ZrO_2/Si possuem as mesmas características como pode ser observado na tabela (1.1):

MO ₂	HfO ₂	ZrO ₂
Crystal structure (°C)	Monoclinic: <1022 Tetragonal: 1022–2422 Cubic: >2422	Monoclinic: <1170 Tetragonal: 1170–2370 Cubic: 2370–2680
E_g (eV)	5.5–6.0	5.0–7.0
k	22–25	22–24
E_{bd} (MV/cm)	3.9–6.7	3.3–5.7
ΔH (kcal/mol)	–271	–257
ΔG_{1000}^o (kcal/mol)	47.6	42.3

Tabela 1.1: Comparação entre a estrutura cristalina, tamanho do gap, constante dielétrica, temperatura de formação (ΔH) em HfO₂ e ZrO₂ e energia livre de Gibbs (ΔG_{1000}) para a reação na interface Si+MO₂ => M + SiO₂ na temperatura de 1000 °C [16].

As diferenças em ΔH e ΔG_{1000} sugerem que HfO₂ é termicamente mais estável sobre a superfície do silício do que o ZrO₂ [16].

Após anos de pesquisas nas universidades e indústrias de semicondutores diversos dielétricos alternativos que satisfazem os requisitos descritos anteriormente [19] têm sido propostos, mas todos possuem uma constante dielétrica média (k variando entre 8 e 13). Dentre alguns exemplos temos ZrSi_xO_y [17], ZrAl_xO_y [18], HfO₂/SiO_xN_y [19], HfSiON [20], [21] e HfO₂/Si₃N₄ [22], [23],

Dentre todas essas possibilidades a Intel em 2007 e a IBM em 2008 conseguiram lançar no mercado os primeiros transistores que utilizam um dielétrico alternativo baseado na liga HfSiON que possui uma constante dielétrica média ($k = 13$). O filme de HfSiON/Si possui características interessantes pois forma um filme amorfo como uma estabilidade térmica acima de 900 °C [24], [25] e consegue satisfazer os requisitos descritos anteriormente [26].

Embora o dielétrico HfSiON seja utilizado até os dias atuais ele é uma solução intermediária de curto prazo como pode ser observado na figura 14 que mostra a métrica EOT (*equivalent oxide thickness*) em função dos anos. Esses dados foram obtidos a partir das metas estipuladas nas conferências anuais ITRS (*Internacional Technology Roadmaps for Semiconductors*) [27], nos anos de 2005 até 2011, formada por especialistas das mais importantes indústrias de semicondutores do mundo.

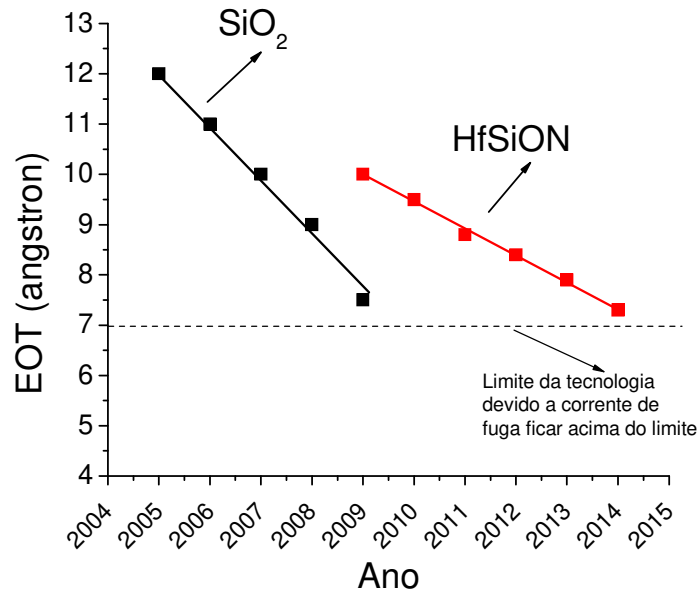


Figura 1.14: Previsão do ITRS nos períodos de 2005-2011 para os valores de EOT em função dos anos utilizando os valores da constante dielétrica do SiO₂ e do HfSiON. A linha pontilhada indica o limite inferior aceitável para o valor de EOT.

A métrica EOT, descrita na equação (1.2.1), é uma medida de distância que indica o quão espesso um filme de SiO₂ ($k_{\text{SiO}_2} = 3.9$) deveria ser para produzir a mesma capacitância de um filme com alta constante dielétrica ($k_{\text{high-k}}$) e espessura $t_{\text{high-k}}$.

$$EOT = t_{\text{high-k}} \left(\frac{k_{\text{SiO}_2}}{k_{\text{high-k}}} \right) \quad (1.2.1)$$

A transição no valor de EOT que ocorreu em 2008 foi devido a mudança do dielétrico de SiO₂ (linha preta) para o HfSiON (linha vermelha), sendo que a linha pontilhada representa o limite físico do dielétrico devido aos altos valores de corrente de fuga. Como se pode observar na figura (1.14), o sistema HfSiON é uma solução intermediária com previsão de funcionar até 2015.

1.4 – MOSFETs baseados em germânio

O uso de SiO₂ como dielétrico foi a principal razão da indústria de semicondutores usar o silício ao invés de outro semicondutor. O silício tem um desempenho inferior quando

comparado com outros semicondutores, mas por outro lado o seu óxido é um excelente isolante elétrico. SiO_2 tem diversas vantagens sendo facilmente obtido através de uma oxidação térmica do silício ($\sim 600^\circ\text{C}$ numa atmosfera de oxigênio), ser um óxido amorfo e formar uma excelente interface com o silício [6]. Uma vez que o SiO_2 precisa ser substituído por um material com uma constante dielétrica maior, o uso do silício como base para a indústria de semicondutores começa a ser discutido e outros semicondutores começam a ser reconsiderados. Dentre eles o germânio se torna um excelente candidato.

Germânio tem uma alta mobilidade de elétrons e buracos em comparação com o silício sendo 3x mais alto para elétrons e 4x para buracos. MOSFETs baseados em germânio podem ser construídos na mesma linha de produção do silício com poucas adaptações relacionadas com limpeza e passivação da superfície [28]. Outra importante característica do germânio é que ele requer uma temperatura inferior para ativação dos dopantes, em torno de $400 - 600^\circ\text{C}$, essa característica é muito interessante porque minimiza os efeitos de instabilidade térmica dos óxidos. Por outro lado, diferente do SiO_2 o óxido de germânio (GeO_2) não é estável sobre a superfície do germânio além de gerar uma alta densidade de defeitos na interface, inviabilizando assim o seu uso para construção de MOSFETs [29]. Dessa forma uma busca por um óxido de alta constante dielétrica, termicamente estável e com baixa qualidade de defeitos na interface é um ponto fundamental para que MOSFETs baseados em germânio se tornem realidade.

Diversos trabalhos estudaram filmes ultrafinos de óxidos com alta constante dielétrica crescido sobre o germânio [30], [31], [32], [33], [34], sendo que o HfO_2 é novamente o mais estudado. A natureza instável do GeO_2 tem dificultado até mesmo o uso de HfO_2 , uma camada de GeO_x forma-se naturalmente na interface durante a deposição de HfO_2 [30]. A figura (1.15) mostra a formação de uma camada de 0.3 nm de GeO_2 a partir da deposição de 3 nm de HfO_2 , à 300°C , sobre $\text{Ge}(100)$ [31].

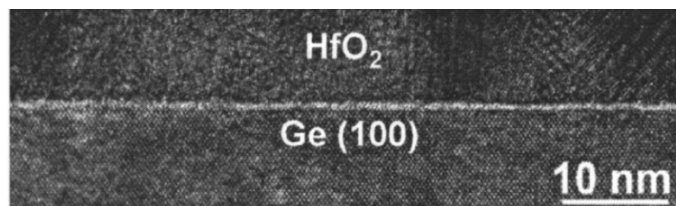


Figura 1.15: Imagem de microscopia de transmissão de um corte transversal de um filme de HfO_2 crescido sobre $\text{Ge}(100)$ mostrando a formação de GeO_2 na interface [31].

A comprovação da formação de GeO_2 na interface foi verificada por espectros de XPS do $\text{Ge}3s$, figura (1.16).

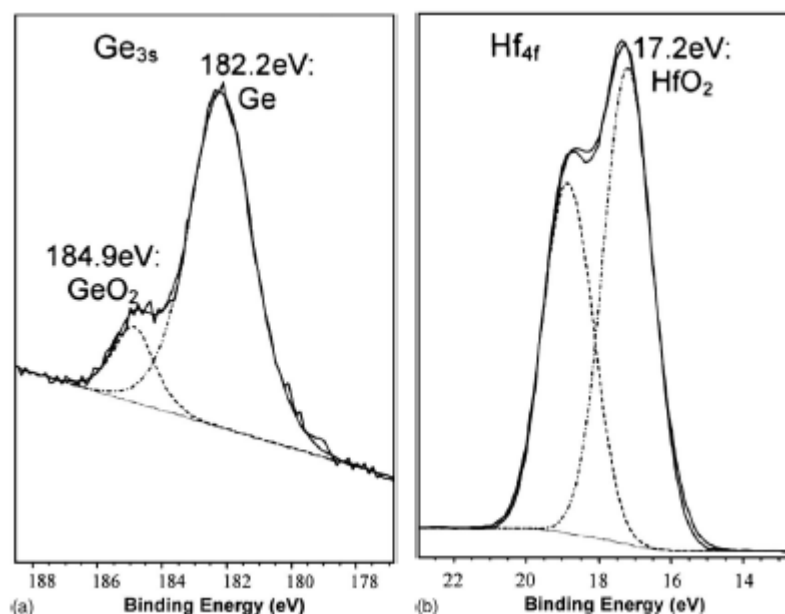


Figura 1.16: Espectros de XPS de (esquerda) $\text{Ge}3s$ e (direita) $\text{Hf}4f$ após o crescimento de um filme de HfO_2 sobre $\text{Ge}(100)$ [31].

Outro ponto fundamental é o alto custo do germânio quando comparado com o silício (U\$600 vs U\$54/kg) que torna inviável o uso de germânio como material base para a indústria de semicondutores [35]. Como uma forma de contornar esse problema, diversos avanços na área de crescimento epitaxial de germânio sobre silício têm mostrado sucesso permitindo assim uma redução dos custos de fabricação.

O crescimento epitaxial de germânio sobre silício é difícil devido à diferença de 4,2% no parâmetro de rede desses dois cristais. Essa diferença causa dois problemas sérios que podem ser visualizados na figura (1.17): (1) o crescimento não ocorre camada sobre camada, mas na forma Stransky-Krastanov, produzindo uma superfície altamente rugosa e (2) ocorre uma alta densidade de deslocamentos entre as camadas durante o crescimento [36].

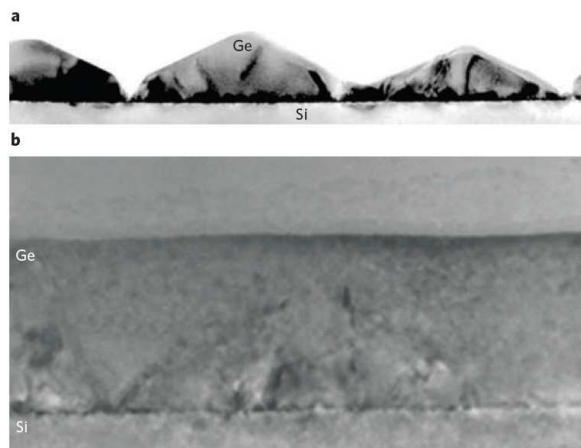


Figura 1.17: Imagem de microscopia de transmissão de uma seção transversal de Ge crescido sobre Si mostrando (a) o crescimento Stransky-Krastanov e (b) detalhes da interface [36].

Diversas metodologias têm sido desenvolvidas para crescimento epitaxial de germânio sobre silício, inclusive algumas delas têm sido adaptadas para escala industrial [37]. Entre essas metodologias o uso de antimônio (Sb) como surfactante é uma das mais estudadas. Frações de monocamadas de Sb evaporados sobre a superfície de Si(100) ou Si(111) quando aquecidos a 350 °C induzem o crescimento epitaxial de germânio sobre essas superfícies [38]. À medida que a monocamada de germânio é preenchida o Sb segrega para a superfície e o processo recomeça. A figura (1.18) mostra a superfície de germânio crescido sobre Si(111) em duas temperaturas diferentes e nas condições com e sem Sb. A condição ideal para crescimento epitaxial de Ge/Si usando o Sb como surfactante é obtida mantendo a temperatura do silício a 350 °C durante o crescimento do germânio.

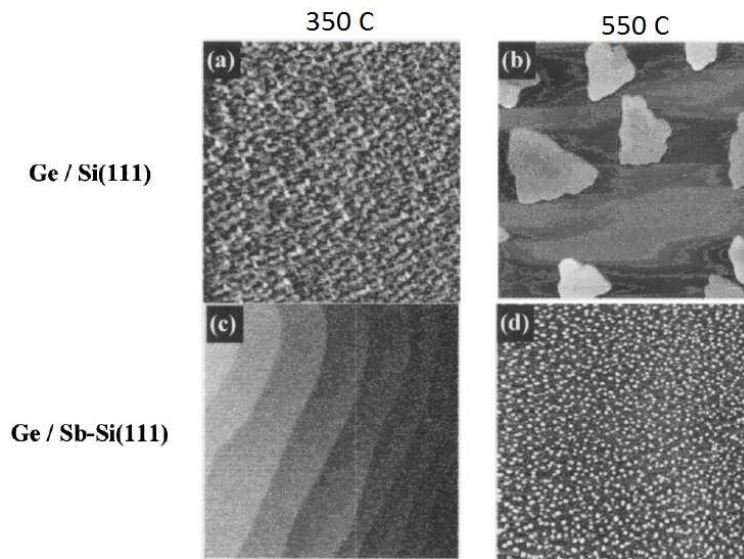


Figura 1.18: Imagem da superfície de Ge/Si(111) mostrando o efeito da temperatura do substrato, 350 e 550 °C, e o efeito do Sb [38].

A funcionalidade de MOSFETs baseados em Ge/Si tem sido testada em diversos trabalhos [39], [40] mostrando ser uma tecnologia promissora no futuro, caso os problemas discutidos acima sejam resolvidos.

Capítulo 2

Metodologia experimental

2.1 Espectroscopia de fotoelétrons

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica experimental baseada no fenômeno de fotoemissão e tem sido amplamente utilizada para a caracterização de materiais, principalmente na caracterização de superfícies. O fenômeno de fotoemissão foi detectado por Hertz em 1887 e explicado por Einstein em 1905, no qual deu o nome de efeito fotoelétrico [41]. Ele introduziu o conceito de fóton e deduziu a relação entre energia do fóton, $\hbar \omega$, e a energia cinética máxima E_{kin}^{max} de um elétron emitido por uma amostra quando irradiada.

$$E_{kin}^{max} = \hbar \omega - \phi \quad (2.1.1)$$

onde ϕ é uma constante característica da superfície da amostra e denominada como função trabalho.

Basicamente, num experimento de espectroscopia de fotoelétrons a amostra (gás, líquido ou superfície de um sólido) é irradiada por fótons mono energéticos, tipicamente com energias entre 10 eV e 10 KeV, capazes de arrancar elétrons que estão ligados nos átomos constituintes da amostra. Os elétrons agora passam a ter uma energia cinética dentro do material, levando o nome de fotoelétrons. Os fotoelétrons percorrem o material interagindo com os outros elétrons através de colisões elásticas e inelásticas, sendo que uma parte destes elétrons consegue atravessar a superfície, saindo para o vácuo e ser detectados por um analisador de elétrons.

A figura (2.1) mostra os componentes de um moderno experimento de fotoemissão. A fonte de luz pode ser uma lâmpada de descarga de gás, um tubo de raios-X convencional ou uma fonte de radiação síncrotron. A radiação com energia $\hbar \omega$ e potencial vetor $\vec{A}$ penetra na amostra e os fotoelétrons ejetados podem ser analisados com respeito à energia

cinética, momento angular e momento de spin, em um analisador eletrostático gerando o espectro de fotoemissão. Os parâmetros importantes a serem medidos são a energia cinética E_{kin} e os ângulos θ , ψ que representam a direção da radiação incidente e dos fotoelétrons ejetados com relação a normal à superfície da amostra. Todo o experimento deve ser realizado em ultra-alto vácuo, tipicamente $\leq 10^{-10}$ mBar.

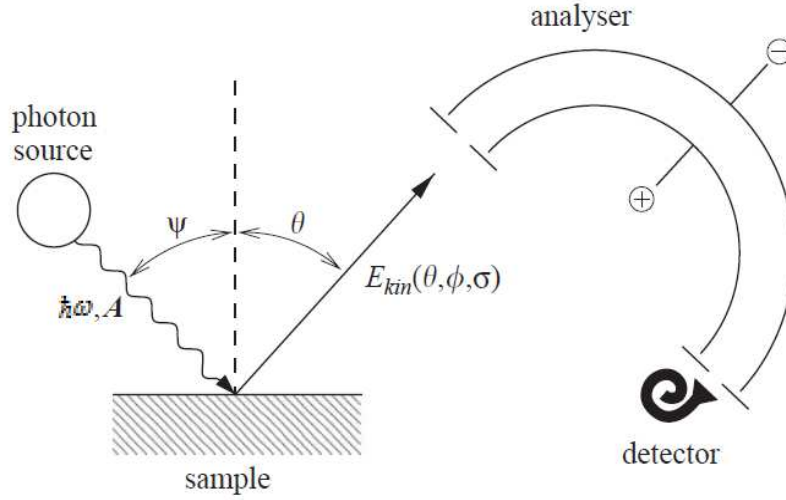


Figura 2.1: Esquema representando um experimento de fotoemissão [42].

Conhecendo a energia do fóton e a função trabalho do material é possível determinar a energia de ligação E_b ¹ do elétron na amostra através da equação:

$$|E_b| = \hbar\omega - \phi - E_{kin} \quad (2.1.2)$$

O momento do fotoelétron é determinado pela energia cinética:

$$|p| = \sqrt{2mE_{kin}} \quad (2.1.3)$$

onde m é a massa do elétron. E a direção do vetor $\vec{p}$ é obtida a partir dos ângulos θ e ϕ (polar e azimutal) com que o fotoelétron deixa a superfície.

¹ Na prática para se determinar a E_{kin} é necessário conhecer a função trabalho do analisador, como veremos mais adiante, modificando um pouco esta equação.

A figura (2.2) mostra esquematicamente como ocorre a conexão entre o diagrama de níveis de energia de ligação e as distribuições de energias cinéticas dos fotoelétrons.

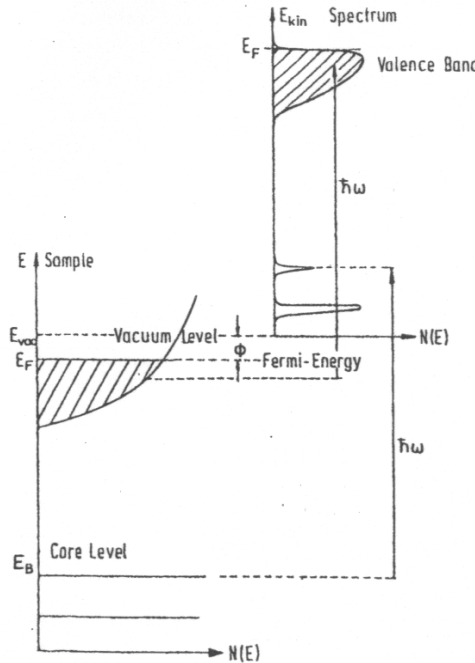


Figura 2.2: Diagrama de níveis de energia e distribuição de energia cinética num processo de fotoemissão [42].

Neste exemplo está sendo considerado um sólido metálico, portando existem níveis de energias discretos e banda de valência sendo que o nível de Fermi está no topo da banda de valência. A separação entre o nível de Fermi e o nível de vácuo é a definição da função trabalho ϕ . Como pode ser observada na figura (2.2) existe uma correlação entre o espectro de fotoemissão e a densidade eletrônica do sistema estudado. A variação da energia do fóton permite o acesso aos elétrons de diferentes níveis de energia da amostra, fazendo com que esta técnica seja interessante tanto para estudos de bandas de valência quanto no estudo de níveis de caroço.

A relação descrita na equação (2.1.2) está incompleta porque num experimento real de fotoemissão a amostra está em contato elétrico com o analisador, sendo necessário considerar a função trabalho do analisador ϕ_{spec} . A figura (2.3) mostra o diagrama de níveis de energia de ligação e cinética para uma amostra em contato com o analisador [43].

tem efeito nenhum sobre a energia cinética dos fotoelétrons emitidos. A função trabalho do detector pode ser determinada utilizando uma amostra de referência, por exemplo, o ouro.

A espectroscopia de fotoelétrons recebe nomes diferentes dependendo da energia do fóton, sendo UPS (Ultra violet Photoelectron Spectroscopy) para fótons abaixo de 100 eV e XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) para fótons acima de 100 eV.

2.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy

XPS é uma técnica muito utilizada para investigar bandas de valência, níveis de valência e níveis de caroço de materiais utilizando uma fonte de raios-X monocromática. Quando aplicada a níveis de caroço os diversos picos de fotoemissão, também chamados de fotopicos, representam uma combinação única de energias de ligação funcionando como uma assinatura dos átomos constituintes da amostra. A figura (2.4) mostra um espectro de fotoemissão típico, no caso de uma amostra policristalina de ouro [42]. A correlação do fotopico com os átomos constituintes do material pode ser facilmente obtida através de comparações com espectros de referência [45] ou utilizando os valores catalogados de energia de ligação dos elétrons nos átomos. Átomos que estão presentes numa amostra numa concentração maior que 0.1-1% podem ser identificados, sendo que o limite inferior dependerá do nível de energia que pode ser acessado (níveis de energia localizados e com alta densidade eletrônica contribuem para o aumento do sinal) e da relação sinal-ruído (depende da intensidade da fonte de raios-X e da capacidade de detecção do analisador de elétrons).

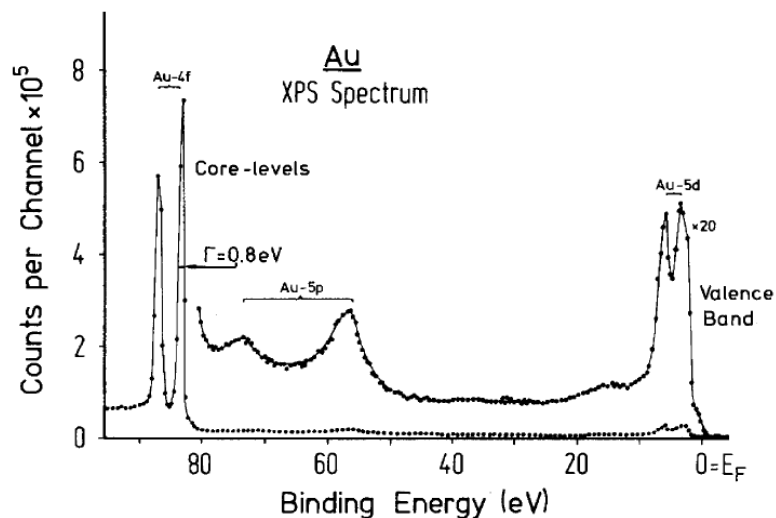


Figura 2.4: Espectro de fotoemissão de uma amostra policristalina de ouro utilizando radiação Al-K α ($h\nu=1486.6$ eV). Para uma melhor visualização da banda de valência (Au5d) a intensidade do sinal entre 0 e 80 eV foi mutiplicada x20 [42].

Um fotoelétron que alcança o analisador sem sofrer nenhuma colisão inelástica possui uma distribuição de energia cinética bem definida e, portanto, resulta num pico discreto no espectro de fotoemissão. Fotoelétrons que sofrem colisões inelásticas aleatórias ao atravessarem o material terão uma distribuição de energias cinéticas extremamente alargadas, contribuindo para a formação do *background* do espectro.

Desde que apenas fotoelétrons que alcançam o analisador sem sofrer colisões inelásticas são considerados nessas análises e devido à forte interação que os fotoelétrons têm com a matéria, apenas uma pequena fração dos fotoelétrons gerados acabam sendo utilizados no experimento. A distância média que um fotoelétron percorre dentro do material sem sofrer nenhuma colisão inelástica é chamada de IMFP (*inelastic mean free path*) e os processos de espalhamentos inelásticos são governados pelos eventos de colisões elétron-elétron e elétron-fônon [46]. As perdas de energia relacionadas às colisões elétrons-fônons são muito baixas, da ordem de meV, e portanto são desconsideradas da análise. Considerando apenas colisões elétron-elétron e utilizando a teoria de gás de elétrons é possível calcular a seção de choque de espalhamento, σ , que pode ser escrita utilizando à função da função dielétrica do material [47], [48], [49].

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{\hbar^2}{(\pi e a_0)^2} \frac{1}{q^2} \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \quad (2.2.1)$$

Onde $\hbar q$ e E são as transferências de momento e energia que ocorrem durante a colisão do fotoelétron com os outros elétrons do material. A constante a_0 é o raio de Bohr, $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, e Ω é o ângulo sólido no qual o elétron é espalhado. A integração da equação (2.2.1) sobre todos os momentos ($\hbar q$) e energias (E) transferidas gera uma função que contabiliza todas as possíveis perdas de energia que o fotoelétron pode sofrer no evento de colisões inelásticas com outro elétron, isto é produzindo uma excitação elétron-buraco [50].

$$M_I(k) = \frac{e^2}{2\pi^2} \int_0^{E_k - E_f} d(\hbar \omega) \int \frac{d^3 q}{q^2} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \delta(\hbar \omega - E_k + E_{k-q})$$

$$E_{k-q} = \frac{(k-q)^2 \hbar^2}{2m} \quad (2.2.2)$$

O limite superior da integração em energia limita a transferência de energia entre os valores $E_k > E_{k-q} > E_f$, no qual E_f representa a energia de Fermi e E_k representa a energia cinética do fotoelétron. Quinn [51] calculou que o livre caminho médio $\lambda(k)$ de um fotoelétron com momento k é descrito por:

$$\lambda(k) = (\text{velocidade do fotoelétron}) \times (\text{tempo médio de decaimento}^2)$$

$$\lambda(k) = \frac{\hbar k}{m} \left(\frac{\hbar}{2|M_I(k)|} \right) \quad (2.2.3)$$

Essa equação depende da função dielétrica do material mostrando que o IMFP é específico para o material estudado. Um exemplo dessa dependência são os materiais semicondutores e isolantes no qual um fotoelétron com energia abaixo da energia do *gap* possui uma seção de choque muito baixa, portanto um IMPF muito grande. Isso ocorre devido ao valor da função dielétrica ser praticamente zero para energias abaixo do *gap* [52].

² Considerando que a função de onda de um elétron no estado excitado depende do tempo na forma $e^{-iE(p)t}$, onde $E(p) = E_r(p) + iE_i(p)$, a probabilidade desse elétron se manter nesse estado decai no tempo por um fator $e^{-2|E_i|t}$ onde $2|E_i|$ pode ser interpretado como o inverso do tempo de vida[50] .

No entanto essas energias estão muito abaixo das energias típicas consideradas em experimentos de XPS. A figura (2.5) mostra como IMFP, medido para vários metais, varia em função da energia cinética do fotoelétron.

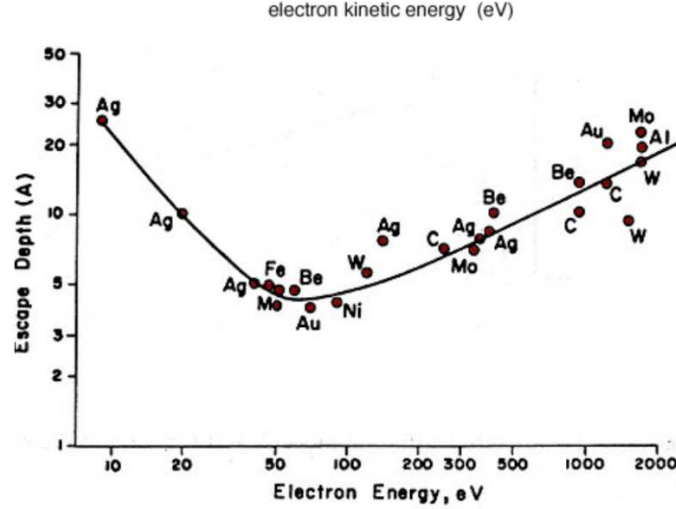


Figura 2.5: Livre caminho médio, medido para vários metais, como função da energia cinética. A linha sólida indica a curva universal com um mínimo de 2-5 Å na energia cinética entre 50-100 eV [42].

No qual pode-se notar que fotoelétrons com energia acima de 50 eV, típico de um experimento de XPS, possuem um IMFP entre 2 e 50 Å, respectivamente, e diferentemente da teoria mostram um comportamento que não depende muito do material podendo assim ser descrito por uma curva universal. Isto pode ser explicado se considerarmos que fotoelétrons com alta energia (> 150 eV) causam apenas excitações de plasmons [42], [50]. Voltando na equação (2.2.2) e considerando a excitação de um plasmon com frequência ω_p temos:

$$\text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right\} = \frac{\pi}{2} \omega_p \delta(\omega - \omega_p),$$

$$\lambda(k) = \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{E_{kin}}{a_0 R} r_s^{3/2} \frac{1}{\text{Ln} \left[\left(\frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \frac{E_{kin}}{R} r_s^2 \right]}, \quad (2.2.4)$$

$$E_{kin} = k^2 / 2m$$

onde R é a constante de Rydberg, $R = 13.6$ eV, e r_s medido em unidade de raios de Bohr a_0 representa a distância média entre os elétrons de valência do material. A expressão do livre caminho médio descrito em (2.2.4) descreve o comportamento da curva universal, pois os dois fatores contendo r_s são parcialmente compensados [49]. A possibilidade de alterar o IMFP apenas alterando a energia cinética do fotoelétron e os valores de IMFP da ordem de angstroms fazem com que XPS seja uma técnica muito sensível à superfície dos materiais com a capacidade de sondar apenas algumas monocamadas abaixo da superfície.

Uma importante característica do XPS é a sua capacidade de distinguir o mesmo átomo em diferentes ambientes químicos. Isso é possível devido à energia de ligação de um elétron no átomo ser sensível às mudanças que podem ocorrer na densidade de carga em torno desse átomo, sendo geralmente causadas por formação de novas ligações químicas (oxidação, por exemplo) ou mudanças na banda de valência do material. A mudança do ambiente químico em torno do átomo causa um deslocamento na energia de ligação de todos os elétrons do átomo, chamado de deslocamento químico, que se reflete no deslocando de seus respectivos fotopicos. A mudança na energia de ligação pode variar de frações de elétron-volts (0.1-0.2 eV no caso de ligas metálicas [53]) chegando até 7.0 eV no caso de formação de estados oxidados [54]. A figura (2.6-a) mostra o espectro de XPS do Si2p emitido por uma amostra formada de um filme ultrafino de SiO_2 crescido sobre a superfície de Si(100) [55].

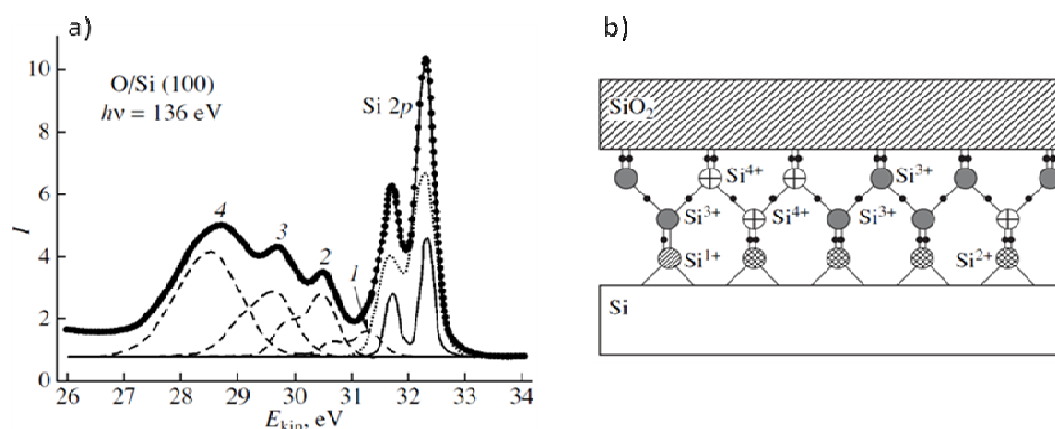


Figura 2.6: a) Espectro de XPS do Si2p obtido a partir de um filme ultrafino de SiO_2 crescido sobre o substrato de Si. b) Modelo da interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ [55].

A análise do espectro revela o aparecimento de quatro picos além do duplete no Si deslocados para a esquerda, na direção de menor energia cinética ou de forma equivalente maior energia de ligação. Estes picos estão associados aos diferentes estados de oxidação do silício e o valor do deslocamento está relacionado com o grau de oxidação. Neste sistema quatro estados de oxidação são descritos, que variam de +1 até +4, e representam o silício ligado com um, dois, três ou quatro átomos de oxigênio. Os primeiros três estados de oxidação são chamados de sub-óxidos e constituem a interface entre o substrato de silício e o SiO₂. O quarto estado de oxidação descreve uma ligação tetravalente característica de um substrato de SiO₂. A figura (2.6-b) descreve o modelo aceito na literatura para a formação da interface entre o substrato de silício e o SiO₂ [55].

Além da identificação dos átomos e informações sobre o estado químico das primeiras monocamadas do material, também é possível inferir a estequiometria do material através da relação de proporcionalidade que existe entre a área do fotopico e a concentração relativa dos átomos constituintes do material. A figura (2.7) mostra alguns dos fatores que determinam a intensidade do fotopico no espectro de fotoemissão.

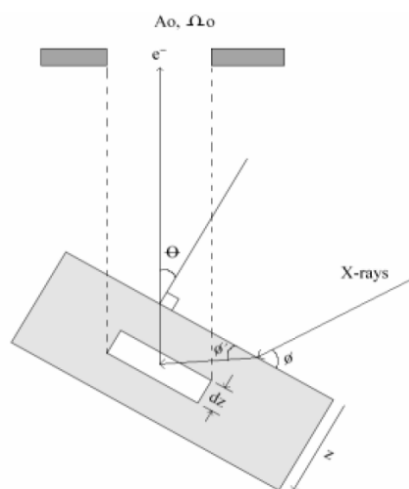


Figura 2.7: Esquema representando uma amostra irradiada por um feixe de raios-X e gerando fotoelétrons que saem na direção do analisador.

Considerando um elemento de volume da amostra de espessura dz e que a superfície iluminada pelos raios-X é maior do que a superfície vista pela abertura do analisador (A_0)

com um ângulo sólido Ω_0 , o número de átomos no elemento de volume que contribui para a geração de fotoelétrons, emitidos de um ângulo θ com relação a normal a superfície, e que são detectados pelo analisador é descrito como:

$$\text{Número de átomos no volume} = \frac{\rho A_0}{\cos \theta} dz \quad (2.2.5)$$

Como já descrito anteriormente esses fotoelétrons podem sofrer colisões inelásticas durante o seu percurso até a superfície. A probabilidade de um elétron, numa profundidade z , escapar para superfície sem perder energia é descrita pela lei de Beer-Lambert [56]:

$$\text{Probabilidade de atravessar o material} = e^{-\frac{z}{\lambda(k)\cos\theta}} \quad (2.2.6)$$

A seção de choque de fotoemissão também modula a intensidade do fotopico, sendo definida como a probabilidade de transição por unidade de tempo de um elétron ligado no átomo, descrito pelos números quânticos n e l , mudar para um estado no contínuo através da interação com um fóton de energia $\hbar\omega$. A seção de choque, $\sigma_{n,l}$, é calculada a partir da regra de ouro de Fermi aplicada ao Hamiltoniano da interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que o estado inicial é descrito pela função de onda $\varphi_{n,l}$ e o estado final no contínuo é descrito pela função de onda φ_{ph} [43]:

$$\begin{aligned} \sigma_{nl}(E_{kin} = \hbar\omega - E_b(nl)) &= \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3} (\hbar\omega) \left| \langle \varphi_{n,l} | \vec{r} | \varphi_{ph} \rangle \right|^2 = \\ &= \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3} (\hbar\omega) \left| \int \varphi_{n,l}^* \vec{r} \varphi_{ph} d^3r \right|^2 \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

onde α é a constante de estrutura fina, $E_b(nl)$ é a energia de ligação do elétron no orbital nl , e $\vec{r}$ é o operador dipolar que descreve a interação da luz com os N elétrons do átomo:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (2.2.8)$$

A aproximação dipolar é válida quando o comprimento de onda do fóton incidente for muito maior do que o diâmetro médio do orbital atômico no qual a transição ocorre [43], isto é uma boa aproximação considerando as energias dos fótons utilizadas nos

experimentos de XPS. As relações de ortogonalidade entre as funções de onda dos estados iniciais e final reduzem a soma a apenas dois termos de forma a obedecerem as regras de seleção dipolar: $l_{ph} = l \pm 1$. As regras de seleção informam quais são as transições eletrônicas permitidas limitando o momento angular do fotoelétron emitido.

A seção de choque descrita acima representa uma integração sobre todos os ângulos de emissão dos fotoelétrons com relação a direção de propagação do fóton. A dependência detalhada com relação ao ângulo de emissão do fotoelétron pode ser expressa em termos da seção de choque diferencial, $\frac{d\sigma_{nl}(E_{kin})}{d\Omega}$. Considerando que a radiação incidente é linearmente polarizada temos:

$$\frac{d\sigma_{nl}(E_{kin})}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(E_{kin})}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{4} \beta_{nl}(E_{kin}) (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (2.2.9)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor de polarização do fóton (paralelo ao vetor campo elétrico) e a direção de emissão do fotoelétron, $\beta_{nl}(E_{kin})$ é o fator de assimetria angular que expressa a interferência entre as ondas $l - 1$ e $l + 1$ dos fotoelétrons emitidos. O parâmetro $\beta_{nl}(E_{kin})$ é igual a 2 para fotoelétrons emitidos de orbitais s e varia de -1 até 2 para os outros orbitais. Uma configuração muito usada experimentalmente para eliminar a dependência de $\beta_{nl}(E_{kin})$ na expressão da seção de choque é utilizar o ângulo $\theta = 54.7$ graus, ângulo entre a fonte de raio-X e o analisador, de forma que o termo $(3 \cos^2 \theta - 1)$ fica igual a zero, esse ângulo é chamado de ângulo mágico.

Por último, a intensidade do fotopico também é alterada devido a um fator instrumental, chamado fator de transmissão, que descreve a eficiência no qual os fotoelétrons são transportados através do analisador até chegar ao detector (*channeltrons*). Este fator é função da energia cinética do fotoelétron, do tipo de analisador utilizado e da sua configuração. Geralmente é possível descrevê-lo como uma função universal, sendo que as constantes a_0 , b_1 e b_2 podem ser identificadas experimentalmente [57]:

$$\text{Eficiência do detector} = T(E_{kin}) = a_0 + b_1 E_{kin}^{b_2} \quad (2.2.10)$$

Dessa forma a intensidade do fotopico é descrita como a integração do produto desses fatores sobre a espessura da amostra:

$I^{nl}(\theta)$ =[fluxo do raio-X incidente] x [número de átomos no volume sondado] x [probabilidade fotoemissão de um nível nl num ângulo solido Ω_0] x [probabilidade de colisões inelásticas] x [eficiência de detecção]

$$I_A^{nl}(\theta) = I_0 \frac{\rho_A A_0}{\cos \theta} \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) \int e^{\frac{-z}{\lambda_A(E_{kin}) \cos \theta}} dz \quad (2.2.11)$$

2.3 Angular Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS)

Além da possibilidade de sondar as primeiras monocamadas do material, XPS também pode ser utilizado para identificar mudanças na composição química do material em função da profundidade através da coleta de espectros de fotoemissão em diferentes ângulos de detecção. A figura (2.8) mostra a variação na intensidade do fotopico Si2p, em função do ângulo de detecção, de um filme de SiO₂ crescido sobre a superfície de silício [58]. As duas componentes do Si2p distantes de 3.8 eV são resultantes do deslocamento químico entre as ligações Si-Si do substrato e Si-O do óxido.

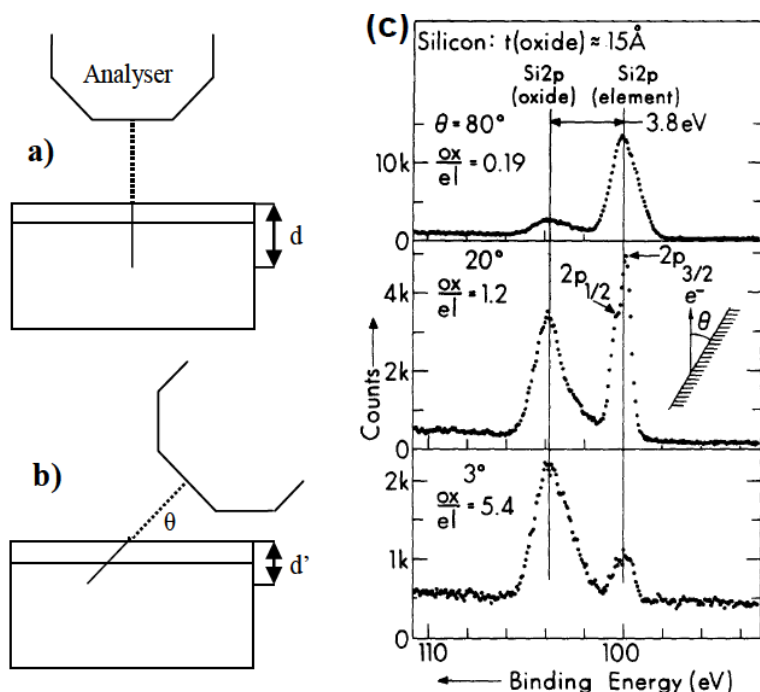


Figura 2.8: Experimento de XPS realizado em a) emissão normal ($\theta = 90^\circ$) e b) $\theta < 90^\circ$ para um filme de SiO_2 crescido sobre o substrato de silício. c) O espectro do $\text{Si}2p$ mostra a variação da componente oxidada em relação ao substrato em função do ângulo [58].

Basicamente, alterando o ângulo θ de detecção do fotoelétron, em relação a normal a superfície, é possível alterar a profundidade inspecionada pelo XPS. Dessa forma para θ igual a 0 grau existe uma forte contribuição para o espectro de fotoemissão oriundo de camadas mais profundas enquanto que θ próximo a 90 graus a contribuição é mais superficial.

A possibilidade de explorar XPS angularmente deu origem à técnica ARXPS (*angular resolved XPS*) que tem sido extensivamente utilizada na caracterização de fenômenos de segregação, formação de ilhas e difusão atômica. ARXPS também é uma técnica útil para estimar a espessura de filmes ultrafinos através da comparação da intensidade de um fotopico de um átomo constituinte do filme com átomos do substrato em função do ângulo. A expressão para a intensidade total de um fotopico emitido por um átomo num sólido homogêneo semi-infinito é descrita por [58], [59], [60]:

$$\begin{aligned}
I_A^{nl}(\theta) &= I_0 \frac{\rho_A A_0}{\cos \theta} \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) \int_0^\infty e^{\frac{-z}{\lambda_A(E_{kin}) \cos \theta}} dz \\
&= I_0 \rho_A A_0 \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) \lambda_A(E_{kin}) = I_A^{nl,\infty}
\end{aligned} \tag{2.3.1}$$

No qual a dependência em θ é cancelada. Considerando um sólido finito com uma espessura t , a expressão para a intensidade total fica:

$$\begin{aligned}
I_A^{nl}(\theta) &= I_0 \frac{\rho_A A_0}{\cos \theta} \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) \int_0^t e^{\frac{-z}{\lambda_A(E_{kin}) \cos \theta}} dz \\
&= I_0 \rho_A A_0 \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) \lambda_A(E_{kin}) \left(1 - e^{\frac{-t}{\lambda_A(E_{kin}) \cos \theta}} \right) = I_A^{nl,\infty} \left(1 - e^{\frac{-t}{\lambda_A(E_{kin}) \cos \theta}} \right)
\end{aligned} \tag{2.3.2}$$

No qual se pode observar que no ângulo θ próximo de 90 graus, muito rasante a superfície, a intensidade é descrita como num sólido semi-infinito.

O caso que representa uma situação mais comum é de um filme fino de espessura t crescendo sobre um sólido semi-infinito. Nesse caso a intensidade de um fotopico do substrato, $I_A^{nl}(\theta)$, é multiplicada por um fator de atenuação $e^{\frac{-t}{\lambda_B(E_{kin}^A) \cos \theta}}$ devido à passagem do fotoelétron gerado no substrato através do filme, no qual $\lambda_B(E_{kin}^A)$ representa o livre caminho médio do fotoelétron no filme:

$$\begin{aligned}
I_A^{nl}(\theta) &= I_0 \frac{\rho_A A_0}{\cos \theta} \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) e^{\frac{-t}{\lambda_B(E_{kin}) \cos \theta}} \int_0^\infty e^{\frac{-z}{\lambda_A(E_{kin}) \cos \theta}} dz \\
&= I_0 \rho_A A_0 \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \Omega_0 T(E_{kin}) \lambda_A(E_{kin}) e^{\frac{-t}{\lambda_B(E_{kin}) \cos \theta}} = I_A^{nl,\infty} e^{\frac{-t}{\lambda_B(E_{kin}) \cos \theta}}
\end{aligned} \tag{2.3.3}$$

Combinando as equações (2.3.2) e (2.3.3) pode-se obter a razão entre as intensidades dos fotopicos do filme e do substrato:

$$R(\theta) = \frac{I_B^{nl,\infty}}{I_A^{nl,\infty}} \frac{1 - e^{\frac{-t}{\lambda_B(E_{kin}^B) \cos \theta}}}{e^{\frac{-t}{\lambda_B(E_{kin}^A) \cos \theta}}} \tag{2.3.4}$$

A razão $\frac{I_B^{n_B l_B, \infty}}{I_A^{n_A l_A, \infty}}$ pode ser descrita como R_0 e considerando situações no qual os fotoelétrons emitidos no substrato e no filme possuem energias cinéticas comparáveis, $\lambda_B(E_{kin}^B) = \lambda_B(E_{kin}^A) = \lambda(E_{kin})$, a expressão (2.3.4) pode ser descrita como:

$$R(\theta) = R_0 e^{\frac{t}{\lambda(E_{kin}) \cos \theta}} - 1 \quad (2.3.5)$$

Aplicando logaritmo temos:

$$\ln[R(\theta) + 1] = \ln[R_0] + \frac{t}{\lambda(E_{kin}) \cos \theta} \quad (2.3.6)$$

A equação (2.3.6) representa um método gráfico linearizado das razões de intensidade obtidas experimentalmente versus $1/\cos\theta$, no qual o coeficiente angular $t/\lambda(E_{kin})$ é proporcional à espessura do filme.

Capítulo 3

Metodologia experimental

3.1 Instrumentação

Para realização de um experimento que investigue a estabilidade térmica de filmes ultrafinos, formado por algumas monocamadas atômicas, crescidos sobre a superfície limpa de um cristal de Si, é necessário um grande conjunto de técnicas experimentais e instrumentações específicas. Primeiramente é essencial garantir uma superfície limpa de contaminantes oriundos da atmosfera, como CO₂ e O₂, durante o tempo necessário para a realização do experimento. Para isso é necessário uma câmara de ultra-alto-vácuo (UHV) que permita chegar a pressões da ordem de 10⁻¹⁰ mbar. Esta câmara precisa estar acoplada a instrumentos que permitam “*in-situ*” realizar a limpeza da superfície, o crescimento dos filmes e aquecimento do sistema. De forma a permitir o acompanhamento em detalhes das mudanças ocorridas no sistema em função do tratamento térmico é interessante trabalhar no limite de filmes ultrafinos, pois é possível acompanhar a dinâmica de formação e degradação desses filmes, além de obter informações sobre a superfície e as interfaces. Nessas condições também se torna necessário trabalhar com técnicas experimentais de física de superfícies como XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [46], ARXPS (*Angle resolved XPS*) [58] e LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) [61].

Nosso trabalho foi realizado num sistema de análise que possui toda essa instrumentação e pertence ao Grupo de Física de Superfícies da Unicamp que está localizada no Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS) [62]. Este sistema pode ser acoplado a várias linhas de luz do LNLS, mas todo o trabalho referente a esta tese foi realizado na linha de luz SGM (*Spherical Grating Monochromator*) [63] que permite variar a energia do fóton desde 250 eV até 1000 eV, usando luz linearmente polarizada. Outra fonte de radiação que pode ser utilizada, e que também está acoplada ao próprio sistema de UHV, é uma fonte de radiação convencional podendo utilizar o anodo de Mg ou de Al gerando as radiações com energias de 1253.6 eV (MgK α) e 1486.3 eV (AlK α), respectivamente.

O regime de UHV é obtido por um sistema de bombeamento, figura (3.1), que incluiu bombas: mecânica, turbo molecular, iônica e sublimação de Ti. A câmara principal pode ser isolada da bomba turbo, linha de luz e sistema de preparação de amostras através de válvulas manuais e pneumáticas. A pressão final na câmara durante as medidas é da ordem de 2.0×10^{-10} mbar. O sistema está equipado com analisador hemisférico de elétrons, manipulador de amostra com aquecimento, canhão de N₂, óptica LEED e evaporadoras (tipo MBE).

O analisador de elétrons é do tipo hemisférico, com alta resolução e transmissão (Omicron EA125HR), montado em uma geometria fixa, e equipado com cinco detectores tipo channeltron que trabalham no modo multi-canal. O analisador está montado com seu eixo paralelo ao plano do anel de armazenamento do LNLS. O eixo do analisador faz um ângulo de 60° com a direção da propagação do feixe de fótons, de forma que o vetor de polarização da luz (linear) faz um ângulo de 30 graus fixo com relação ao analisador.

Todos os experimentos utilizaram o modo de aquisição CAE (*Constante analyser Energy*), onde a energia cinética final dos elétrons é mantida constante na fenda de entrada do analisador através da interação dos elétrons com lentes eletrostáticas. Estas lentes também permitem selecionar a área sobre a amostra monitorada pelo analisador e ou o ângulo de aceitação do mesmo.

A largura de linha de fotoemissão medida é resultado da convolução de três fatores [64], [65]: largura natural da linha do pico de fotoemissão (forma Lorentziana), resolução dos fótons (Lorentziana para radiação proveniente de um anodo, e Gaussiana se proveniente de uma linha de luz síncrotron) e resolução do analisador (Gaussiana). A componente de resolução em energia devido ao analisador, onde escolhemos a fenda de entrada como sendo 4.0 mm e a de saída 6.0 mm, no modo Hmag (*High Magnification*) tem uma resolução que depende linearmente da energia de passagem escolhida (CAE) dada por $E_{anal.} = 0.015 * E_{passagem} [eV]$ [66].

Para obter os dados de XPS, ARXPS, imagens LEED e crescer os filmes foi necessário utilizar um manipulador de amostras robusto, que permite ampla movimentação da amostra com 5 graus de liberdade (x,y,z,θ (polar),φ (azimutal)) além de e ser capaz de aquecer a partir da temperatura ambiente chegando até 1000 °C.

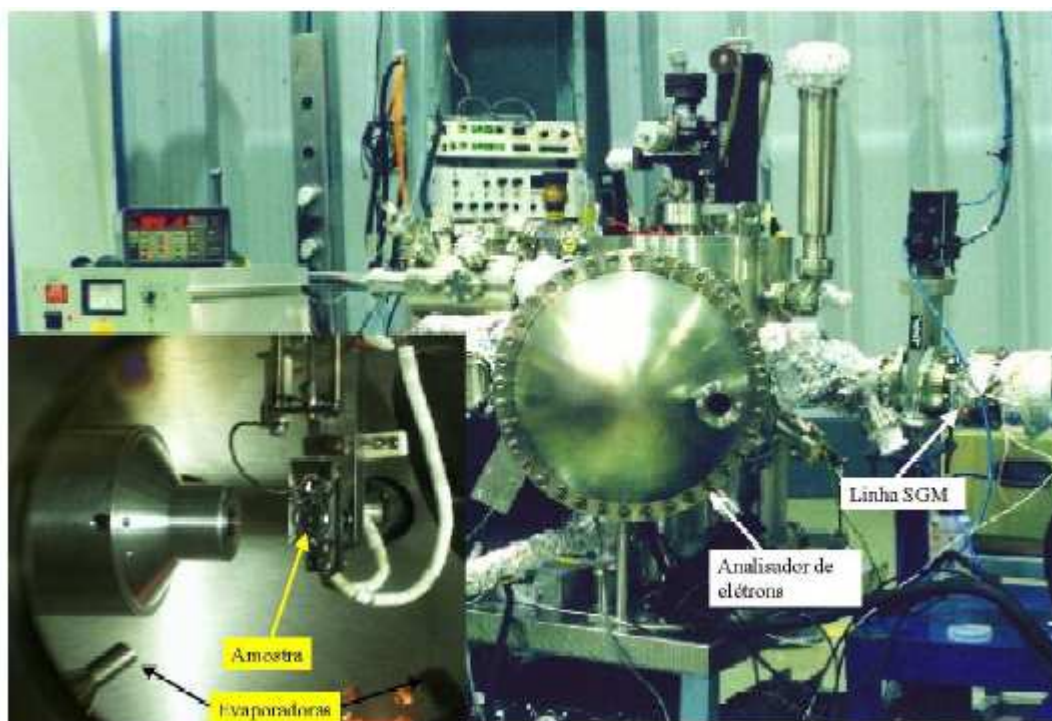


Figura 3.1: Aparato experimental.

A figura 3.2 mostra um esquema da câmara experimental com todos os equipamentos necessários para a realização dos experimentos descritos nessa tese.

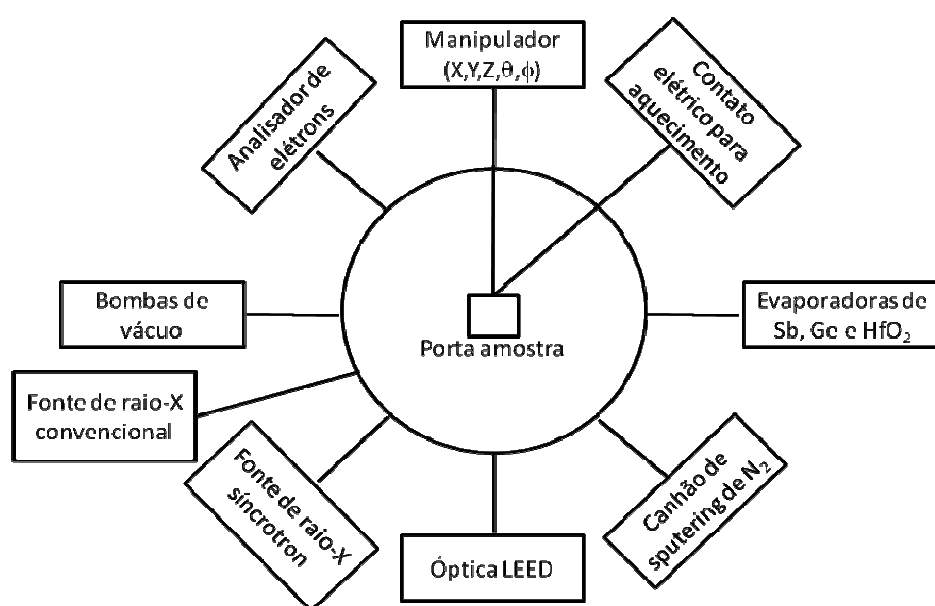


Figura 3.2: Esquema do aparato experimental.

3.2 Preparação da amostra

Foram utilizados dois tipos de substratos de Si cristalinos com 1 mm de espessura e fracamente dopados (dopagem tipo p), sendo um na direção (100) e outro na direção (111). O Si foi cortado na forma retangular com dimensões de 10 mm de comprimento e 2 mm de largura. O cristal foi montado pelas extremidades entre duas presilhas de tântalo (Ta) que tocavam levemente a sua superfície para evitar tensões. É importante garantir que a superfície do cristal esteja perpendicular ao eixo de rotação azimutal do manipulador. Para isto foi realizado um alinhamento usando um laser de HeNe que era refletido sobre a superfície do Si até um anteparo que estava aproximadamente 7 metros de distância. Desta maneira foi possível obter um alinhamento com erro menor do que 1 grau. O sistema formado pelo porta-amostra e o cristal de Si estavam isolados eletricamente do manipulador, sendo possível passar uma corrente elétrica através do cristal de Si aplicando uma voltagem nas presilhas de conexão.

O experimento inicia-se com a limpeza da superfície do cristal de Si necessário devido a prévia exposição à atmosfera do cristal que produz um filme nativo de SiO_2 de alguns nanômetros de espessura. Uma das formas de limpar essa superfície em UHV é aquecendo o silício em temperaturas da ordem de 1000 °C. Nessas condições a camada de SiO_2 degrada pelo mecanismo no qual a molécula de SiO_2 reage com o Si na interface formando 2SiO que sendo uma molécula gasosa sublima pela superfície [14]. Essa temperatura também é suficiente para ordenar a superfície do cristal de Si. O aquecimento do Si pode ser realizado passando uma corrente elétrica através dele, como o Si é fracamente dopado torna-se necessário utilizar uma alta voltagem inicial, cerca de 220 V, que gera uma corrente inicial muito baixa, da ordem de pico-ampere. Devido à alta resistência do contato elétrico esta região começa a aquecer lentamente até chegar numa temperatura no qual os elétrons começam a popular a banda de condução, nesse momento a corrente elétrica começa a aumentar rapidamente, pois o cristal aquece cada vez mais, aumentando mais a população na banda de condução de tal forma que gera um ciclo exponencial. Para evitar que o cristal de Si atinja temperaturas muito altas a ponto de fundir, foi desenvolvido um sistema de proteção elétrico no qual a voltagem aplicada diminui à medida que a corrente aumenta de forma a manter a corrente em limites

aceitáveis. Após essa etapa inicial existe uma janela de alguns segundos no qual o sistema elétrico pode ser desligado e substituído por uma fonte de corrente convencional. Essa substituição tem que ser feita rapidamente de forma que o cristal de Si não resfrie fazendo com que diminua a população de elétrons na banda de condução. Com o cristal aquecido a fonte de corrente convencional pode ser ligada sem problemas, pois nessas condições o sistema se comporta como um metal.

A temperatura de 1000 °C é atingida quando a corrente elétrica chega aproximadamente a 5 A, sendo que nessas condições uma voltagem da ordem de 5 volts é suficiente. A temperatura precisa ser aumentada vagarosamente para que a amostra não desgase muito rápido de forma a prejudicar as condições de ultra alto vácuo. A tabela (3.1) mostra os valores de corrente elétrica e tempo de aquecimento necessários para a limpeza e ordenação do cristal de Si(111). Um pirômetro óptico com capacidade de medir temperaturas acima de 500 °C foi utilizado para acompanhar a temperatura da amostra.

Corrente (A)	Tempo	Temperatura (°C)
0.1	5 minutos	-
0.2	3 horas	490
0.6	2.5 horas	630
1.0	24 horas	715
5.0	1 minuto (vários ciclos)	1000

Tabela 3.1: Valores de corrente elétrica, tempo de aquecimento e temperatura final do cristal de Si(111) utilizados na limpeza e ordenação da superfície.

Após o aquecimento em temperaturas da ordem de 1000 °C a corrente elétrica precisa ser reduzida vagarosamente (foi utilizado um passo de 0.25 A) para evitar choques térmicos que podem trincar o cristal de Si. Após resfriamento da amostra, cerca de 30 minutos, é possível identificar se a amostra está limpa através de XPS e a informação sobre estruturação cristalográfica da superfície é obtida pela técnica LEED.

O crescimento dos filmes ultrafinos foi realizado usando a técnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) que permite crescer os filmes de forma controlada com precisão de frações de monocamada utilizando evaporadoras do tipo *effusion cell* que é aquecida de forma

controlada chegando a temperaturas da ordem centenas ou até alguns milhares de graus Celsius. A decisão sobre qual a temperatura ideal para a evaporação depende do tipo de material a ser evaporado (pressão de vapor), da espessura do filme desejado e dos limites físicos da evaporadora. Para o crescimento dos filmes ultrafinos de Sb foi utilizada uma evaporadora com uma célula de efusão de quartzo externamente enrolada por um filamento. O aquecimento ocorre através da passagem de uma corrente elétrica sobre o filamento, aquecendo a célula por irradiação, e a temperatura da célula é controlada através de um termopar conectado a célula de efusão. O Sb possui uma temperatura de evaporação de 398 °C em 10^{-4} mBar que é mais baixa que a sua temperatura de fusão (603 °C) [67], portanto trabalhamos na temperatura de 400 °C de forma que o Sb sublimava na evaporadora. Para o Ge a temperatura de fusão é de 938 °C e a temperatura de evaporação é 1137 °C (na pressão de vapor 10^{-4} mbar) [68]. Dessa forma foi utilizada uma evaporadora comercial que possui uma célula de efusão de tungstênio, aquecida por bombardeamento de elétrons emitidos por um filamento, e um sistema de refrigeração a base de água. Para a evaporação do HfO_2 , como a temperatura de evaporação é da ordem de 2500 °C [69], foi necessário construir um suporte especial a base de molibdênio (uma cesta de molibdênio) e a evaporação foi realizada aquecendo diretamente os grânulos de HfO_2 através de bombardeamento de elétrons altamente energéticos (1500 eV) gerados por uma corrente de emissão de 50 mA.

Outra metodologia utilizada neste trabalho foi a nitretação direta da superfície de Si, formando filmes ultrafinos de Si_3N_4 , utilizando a técnica de bombardeamento de íons de nitrogênio com baixa energia cinética que gera um fluxo de íons acelerado na direção normal a superfície. Os íons de N_2 são formados através da colisão da molécula de N_2 com os elétrons gerados por um filamento aquecido que acelerados devido a aplicação de um campo elétrico. Diversos íons moleculares (N_2^+ ou N_2^{2+}) ou atômicos (N^+ ou N^{2+}) podem ser formados durante a ionização da molécula de N_2 , sendo que a eficiência do processo de ionização e a especificidade do íon formado dependem da energia cinética do elétron na colisão [70]. Nas faixas de energia cinética utilizadas nesse trabalho, de 100 a 300 eV, a composição dos íons formados é majoritariamente N_2^+ com uma menor contribuição de N^+ .

A profundidade de implantação dos íons de N_2 na superfície do Si que depende da energia cinética do íon também é um fator importante a ser considerado, pois está diretamente relacionado com as espessuras dos filmes de Si_3N_4 que serão formados. O

software SRIM [71] foi utilizado para estimar a profundidade de implantação dos íons de N_2 sobre a superfície do Si(100). Como pode ser observado na figura 3.3, a profundidade média atingida depende da energia cinética dos íons de N_2 e fica em torno de 15 ou 23 angstroms para as energias de 100 ou 300 eV, respectivamente.

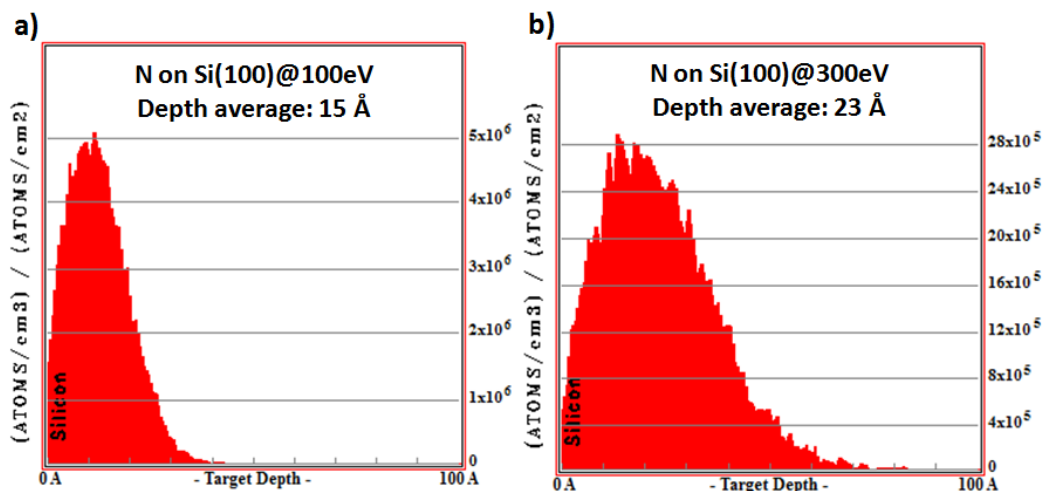


Figura 3.3: Distribuição de profundidades atingidas pela implantação de íons de N_2 em Si(100) com energias cinéticas de 100 e 300 eV.

3.3 Experimentos de ARXPS

As medidas de ARXPS são fundamentais para estimar a espessura dos filmes finos crescidos sobre Si e acompanhar as dinâmicas de segregação e difusão dos átomos. Basicamente, o experimento é realizado através de uma análise da variação das intensidades dos fotopicos de XPS dos átomos constituintes do filme e do substrato em função da mudança do ângulo entre a normal a superfície da amostra e o eixo do analisador. As medidas são realizadas fixando a energia dos fótons sendo que a escolha da energia é um fator importante no sucesso do experimento, pois fotoelétrons menos energéticos são mais sensíveis à superfície enquanto que fotoelétrons mais energéticos são mais sensíveis às camadas mais internas do material.

No experimento de ARXPS o ângulo polar θ , definido como o ângulo que à normal da amostra faz com o eixo do analisador, é variado de 10 a 70 graus com passos de 5 graus.

Para minimizar os efeitos de difração, que também contribuem na modulação da intensidade, para cada ângulo polar θ é variado também o ângulo azimutal de 0 a 90, no caso de Si(100), e de 0 a 120, no caso de Si(111), com passos de 3 graus. A variação dos ângulos polares e azimutais é realizada de maneira sistemática no qual o ângulo polar é mantido fixo durante a variação do ângulo azimutal, no final do ciclo muda-se o ângulo polar e o ciclo do ângulo azimutal recomeça.

Para cada combinação de ângulos azimutais e polares são coletados espectros de XPS dos fotopicos dos átomos de interesse (filme e substrato). Para cada espectro é necessário extrair corretamente o background (por exemplo: *background* de Shirley [64]), ajustar a curva experimental por uma função com a simetria correta e calcular a área. A figura 3.4 mostra o espectro de XPS do fotopico do Si2p obtidos a partir da superfície limpa de Si(111). Devido à alta resolução da linha de luz SGM é possível identificar as diversas componentes que formam o espectro de fotoemissão [55]: Si2p_{1/2} e Si2p_{3/2} distantes de 0.6 eV, componente da superfície referente a formação da estrutura ordenada (7x7 no caso de Si(111)) e o *background*.

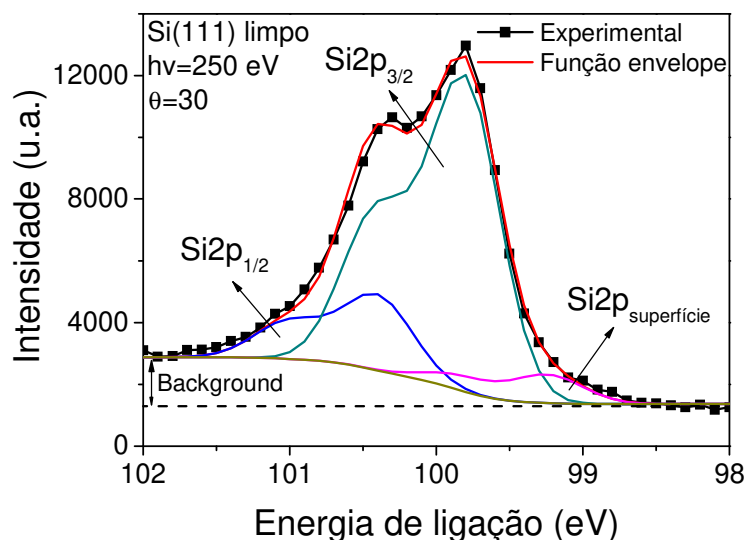


Figura 3.4: Espectro de fotoemissão de Si2p.

Devido ao fenômeno de difração a intensidade do espectro de fotoemissão varia em função dos ângulos polares e azimutais. Para minimizar os efeitos de difração, para cada

ângulo polar é feito uma média das intensidades dos respectivos ângulos azimutais. Na sequência a intensidade média precisa ser normalizada com relação à seção de choque de fotoemissão e a transmissão do analisador, parâmetros que podem ser obtidos através da literatura³, de forma que o resultado final fica dependente do fluxo de fótons, parâmetro de assimetria (constante porque depende do ângulo entre o analisador e a fonte de fótons), ângulo θ e concentração do átomo de interesse na profundidade sondada do material.

Conforme descrito na seção 2.3, a espessura do filme é obtida através do cálculo do coeficiente linear obtido a partir do gráfico, em escala logarítmica, da razão entre as intensidades normalizadas dos fotopicos oriundos do filme e do substrato em função do $1/\cos(\theta)$.

³Veja discussão no capítulo 2, seção 2.2

Capítulo 4

Sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$: resultados experimentais e discussões

Como revisado no capítulo 1, o óxido HfO_2 seria um excelente candidato para a substituição do SiO_2 na indústria de semicondutores. Mas devido a instabilidade térmica do filme HfO_2/Si e a necessidade inevitável de substituição do SiO_2 , a liga HfSiON com uma constante dielétrica inferior ao HfO_2 foi escolhida pela indústria e tem sido utilizada como uma solução intermediária. A instabilidade térmica do HfO_2 poderia ser evitada se o HfO_2 não ficasse em contato com o Si na superfície. Uma forma de evitar esse contato seria a formação de uma nova liga na interface que funcionasse como uma barreira de difusão evitando que o HfO_2 encontrasse o Si durante o tratamento térmico. Essa liga precisa ter algumas características como não reagir com a superfície do Si ou com o HfO_2 formando ligas intermediárias, ser um isolante elétrico (quanto maior a constante dielétrica melhor) e ser termicamente estável em temperaturas da ordem de 900 °C. Neste contexto o Si_3N_4 se torna um possível candidato por possuir características como um *gap* alto, constante dielétrica intermediária ($k = 7.5$), estável em até altas temperaturas e fácil de ser construído sobre a superfície de Si. Este capítulo tem como objetivo estudar a estabilidade térmica e os mecanismos de degradação do sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$.

4.1 Limpeza e ordenamento das superfícies de Si(100) e Si(111)

A limpeza das superfícies dos cristais de Si(100) e Si(111) é a etapa inicial para a construção dos sistemas de $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Devido a prévia exposição à atmosfera, o cristal de Si vai para o ultra alto vácuo ($\sim 10^{-10}$ mbar) possuindo um filme nativo de SiO_2 com alguns nanômetros de espessura. A limpeza e ordenamento das superfícies são realizadas através de ciclos de aquecimento realizado através da passagem de uma corrente elétrica de 5 A através do cristal. Nessas condições o cristal aquece a temperaturas da ordem de 1000 °C, sendo mantida nessa temperatura por alguns segundos, e depois é diminuída de forma gradual. Este ciclo é repetido algumas vezes até que diminua consideravelmente a liberação de contaminantes da amostra, mantendo estável a pressão na câmara de UHV. Nessa

temperatura, e após vários ciclos, a camada de SiO_2 degrada totalmente deixando uma superfície de Si limpa e ordenada.

Após resfriamento da amostra, cerca de 30 minutos, as imagens de LEED mostraram que as superfícies estavam ordenadas nos padrões (2×1) e (7×7) para as superfícies de Si(100) e Si(111), respectivamente [55]. A avaliação dos contaminantes foi verificada por XPS analisando os constituintes das amostras num intervalo de energia de ligação entre 0 e 1000 eV. A figura 4.1 mostra os espectros de XPS “long scan” e as imagens dos padrões LEED após o procedimento de limpeza e ordenamento das superfícies de Si(100) e Si(111).

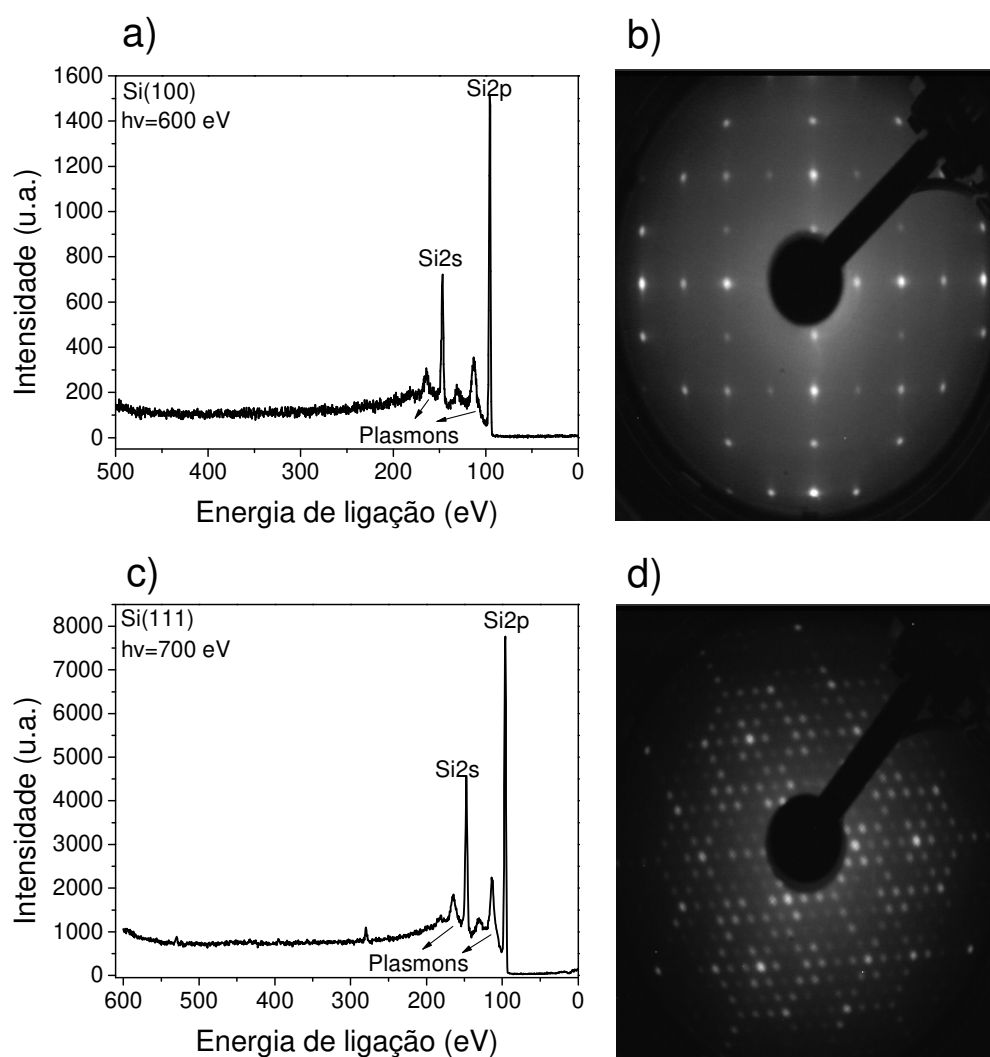


Figura 4.1: Espectros de XPS “long scan” das superfícies de a) Si(100) e c) Si(111) após tratamento térmico. Imagens dos padrões LEED das superfícies ordenadas de b) Si(100)-(2x1) obtida em 88 eV e d) Si(111)-(7x7) obtida em 79 eV.

O espectro de XPS da amostra de Si(111), figura 4.1-c, contém dois picos referentes ao C1s (290 eV) e O1s (534 eV) revelando uma pequena contaminação de oxigênio e carbono que se manteve estável mesmo após diversos ciclos de tratamento térmico. Embora exista uma contaminação na superfície a imagem do padrão LEED, figura (4.1- d), revela uma estrutura ordenada (7x7) esperada para a superfície limpa de Si(111).

4.2 Formação e estabilidade térmica de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

Existem diversos trabalhos na literatura que exploram a formação de filmes de nitreto de silício (Si_xN_y) sobre Si utilizando diversas técnicas como CVD (*chemical vapor deposition*) [72], PECVD (*plasma-enhanced CVD*) [73] e PLD (*pulsed laser deposition*) [74]. Para a formação de filmes ultrafinos e com uma alta taxa de formação do nitreto de silício na estequiometria correta (Si_3N_4) as técnicas mais utilizadas são (1) a nitretação do silício expondo a superfície, aquecida a 800 °C, a uma atmosfera de amônia (NH_3) [75], [76] e (2) a nitretação através de bombardeamento de nitrogênio molecular (N_2), ou atômico, com baixa energia cinética [77], [78]. A técnica de bombardeamento de N_2 oferece diversas vantagens em relação ao NH_3 por permitir um melhor controle da espessura dos filmes e sobretudo evitar a contaminação de impurezas como hidrogênio que alteram a constante dielétrica do filme [79], [80].

Neste trabalho a técnica de bombardeamento de N_2 foi utilizada para crescer o filme de Si_3N_4 sobre a superfície ordenada de Si(100), para tal foi utilizado um canhão de bombardeamento de íons que gera um fluxo de íons preponderantemente de N_2 acelerado na direção normal a superfície. Nessas condições a espessura do filme de Si_3N_4 formado será função da pressão de N_2 , corrente do filamento e voltagem de aceleração dos íons. Durante o período de bombardeamento o silício foi aquecido mantendo a temperatura em torno de 900 °C, essa temperatura foi escolhida com base em trabalhos da literatura [81] que indicavam uma melhor taxa na formação do Si_3N_4 . As condições ideais de nitretação foram obtidas variando a voltagem de aceleração dos íons, entre 100 e 300 eV, e a pressão de N_2 que ficou entre 5×10^{-8} e 1×10^{-7} mbar. A corrente do filamento ficou constante no valor de 25 mA.

A figura (4.2-a) compara a eficiência de nitretação em função da voltagem de aceleração dos íons após uma exposição de 30 minutos para cada filme. A presença de um pico deslocado de 2.9 eV na direção de maior energia de ligação em relação ao Si2p limpo evidencia a formação do nitreto de silício. Conforme observação na figura (4.2-a) a voltagem de 300 V se mostrou muito mais eficiente para formação do nitreto. O uso de voltagens acima de 300 V não é interessante, pois começa a ocorrer o efeito de *sputtering* da superfície produzindo defeitos no filme [78], [82]. O efeito da variação da pressão de N₂, usando uma voltagem de aceleração fixa em 300 V, é mostrado na figura (4.2-b). Na pressão de 5x10⁻⁸ mbar a superfície do Si(100) foi bombardeada por 1 hora sendo que o nitreto cresceu lentamente nos primeiros 30 minutos e praticamente não aumentou a sua espessura nos 30 minutos finais. Na sequência a pressão de N₂ foi alterada para 1x10⁻⁷ mbar, a partir daí o filme voltou a crescer e numa taxa mais acelerada. Esses resultados estão de acordo com resultados da literatura [78] onde mostram que mantendo constantes os parâmetros de bombardeamento, a espessura do filme de nitreto de silício cresce linearmente com o tempo de exposição até atingir uma espessura de saturação.

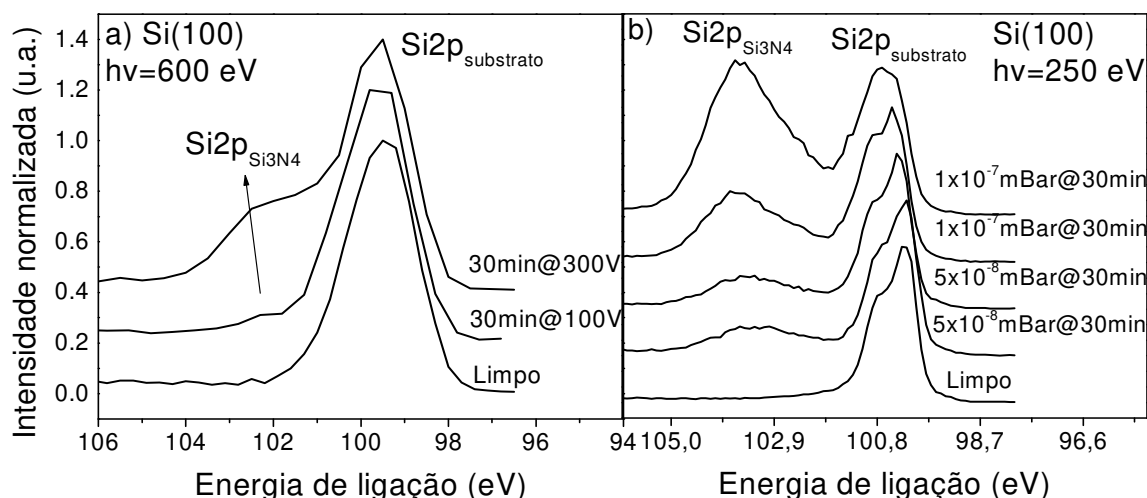


Figura 4.2: a) Espectros de XPS do fotopico Si2p obtidos durante o processo de nitretação da superfície de Si(100) variando a a) voltagem de aceleração dos íons de N₂ e b) atmosfera de N₂ e o tempo de exposição.

A estabilidade térmica do filme de nitreto de silício sobre Si para temperaturas da ordem de 900 °C, necessárias para o processo de fabricação do dispositivo, é um fator

fundamental para que o filme de nitreto de silício seja utilizado como uma barreira de difusão eficiente. A figura 4.3 compara os espectros de XPS do fotopico do Si2p entre a superfície de Si(100) logo após a nitretação e após o aquecimento por 5 minutos na temperatura de 1000 °C. A semelhança entre os dois espectros revela que o filme é estável nessa temperatura. Diversos trabalhos têm estudado a estabilidade térmica do nitreto de silício crescido sobre a superfície de Si [83] mostrando que o filme começa a degradar apenas em temperaturas acima de 1200 °C.

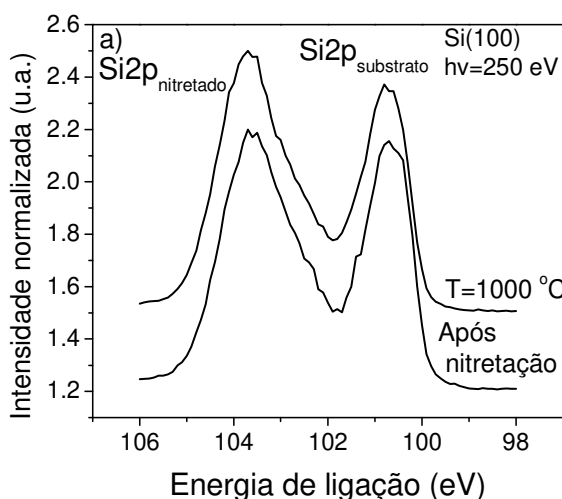


Figura 4.3: Espectros de XPS do fotopico Si2p obtidos após nitretação da superfície de Si(100) e após aquecimento a temperatura de 1000 °C por 5 minutos.

Uma análise mais detalhada dos espectros de XPS de Si2p é mostrada na figura 4.4. Seguindo trabalhos da literatura [77], [84] o fotopico do Si nitretado foi decomposto em 4 componentes sendo 3 componentes referentes a formação de subnitretos (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+}) e apenas a quarta componente (Si^{4+}) é referente ao filme de Si_3N_4 formado na estequiometria correta. Os deslocamentos químicos das quatro componentes em relação ao fotopico do $\text{Si2p}_{\text{substrato}}$, na direção de maior energia de ligação, foram 0.78, 1.56, 2.34 e 3.12 eV para Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} e Si^{4+} , respectivamente. Cada componente do subnitreto representa ligações incompletas do átomo de Si no nitreto (Si_xN_y), isto é número diferente de vizinhos de nitrogênio, causado por defeitos no filme. Cálculos *ab-initio* mostram que cada ligação Si-

N contribui com um deslocamento químico de 0.7 eV aumentando linearmente com o número de vizinhos de nitrogênio [79]. O fotopico do $\text{Si}_{\text{substrato}}$ foi decomposto em $\text{Si}2p_{1/2}$ e $\text{Si}2p_{3/2}$ distantes de 0.6 eV conforme descrito na figura (3.2).

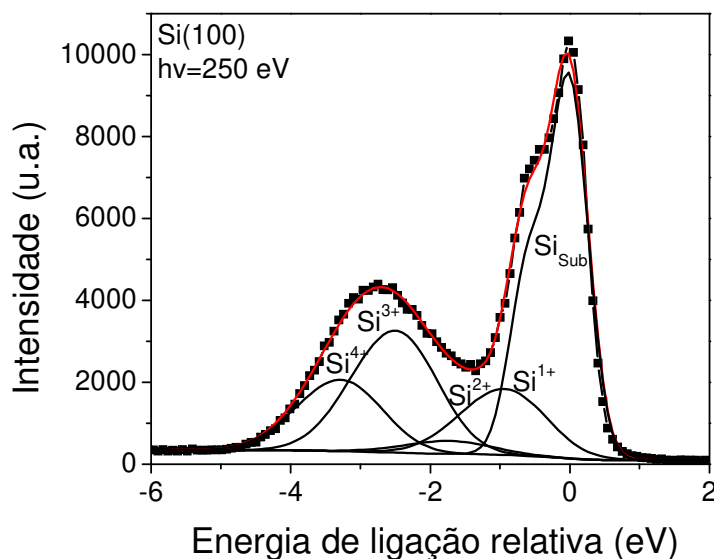


Figura 4.4: Decomposição do espectro de XPS do fotopico $\text{Si}2p$ obtidos após nitretação da superfície de $\text{Si}(100)$ e aquecido a 1000°C por 5 minutos.

Para estimar a espessura do filme de nitreto de silício foi realizado um experimento de ARXPS onde os espectros de XPS dos fotopicos de $\text{Si}2p$ foram obtidos em função do ângulo θ variando 0 a 80 graus em passos de 3 graus. Todos os espectros foram decompostos em $\text{Si}2p_{\text{nitretado}}$ e $\text{Si}2p_{\text{substrato}}$. A figura 4.5 mostra o Log da razão $(\text{Si}2p_{\text{nitretado}}/\text{Si}2p_{\text{substrato}})$ versus $1/\cos(\theta)$, onde o coeficiente angular representa a razão (d/λ) sendo d a espessura do filme e λ o livre caminho médio do fotoelétron atravessando o filme de nitreto de silício. O calculo do livre caminho médio foi realizado através da fórmula de Tanuma-Powell-Pen [85], [86] que depende basicamente da energia cinética do fotoelétron e da densidade eletrônica do filme. Usando essa teoria foi obtido um λ de 3.1 nm que resultou num filme com espessura de 0.4 nm, equivalente a aproximadamente 1.4 monocamadas de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(100)$ (a distância interplanar é de aproximadamente $2.9 \text{ \AA}$ [87], [88])

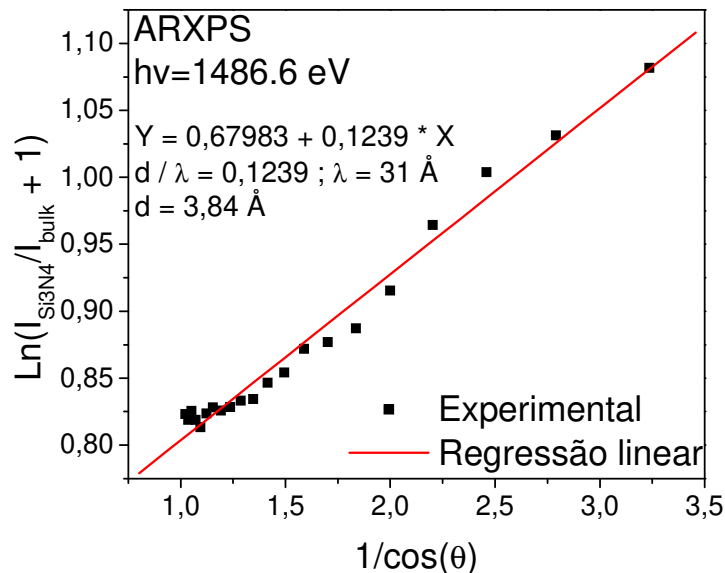


Figura 4.5: Resultado da análise de ARXPS.

Usando esta metodologia foram construídos outros três filmes de Si_3N_4 sobre Si com diferentes espessuras, totalizando quatro filmes estudados, no qual dois filmes foram construídos sobre a superfície de Si(100) e dois sobre a superfície de Si(111). De forma a organizar os resultados e discussões, os quatro filmes criados foram discriminados por uma nomenclatura padrão que agregam informações sobre a espessura do filme, em angstroms, e a direção cristalográfica do substrato: $\text{Si}_3\text{N}_4(2 \text{ \AA})/\text{Si}(100)$, $\text{Si}_3\text{N}_4(3 \text{ \AA})/\text{Si}(100)$, $\text{Si}_3\text{N}_4(4 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$ e $\text{Si}_3\text{N}_4(9 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$.

A figura (4.6) resume os espectros de XPS do Si2p para os quatro filmes estudados, no qual pode observar um aumento na intensidade da componente Si^{4+} à medida que a espessura do filme vai aumentando. Este resultado está comprovando que à medida que o filme vai ficando mais espesso a estequiometria dominante vai se tornando Si_3N_4 e o filme vai ficando com menos defeitos. Outro resultado interessante da decomposição dos espectros de $\text{Si}2p_{\text{nitretado}}$ é que a componente Si^{1+} vai diminuindo à medida que o filme vai crescendo, isso já tinha sido verificado em outros trabalhos [76], [77] e teria como explicação o fato que a componente Si^{1+} estaria se formando na interface entre Si_3N_4 e Si.

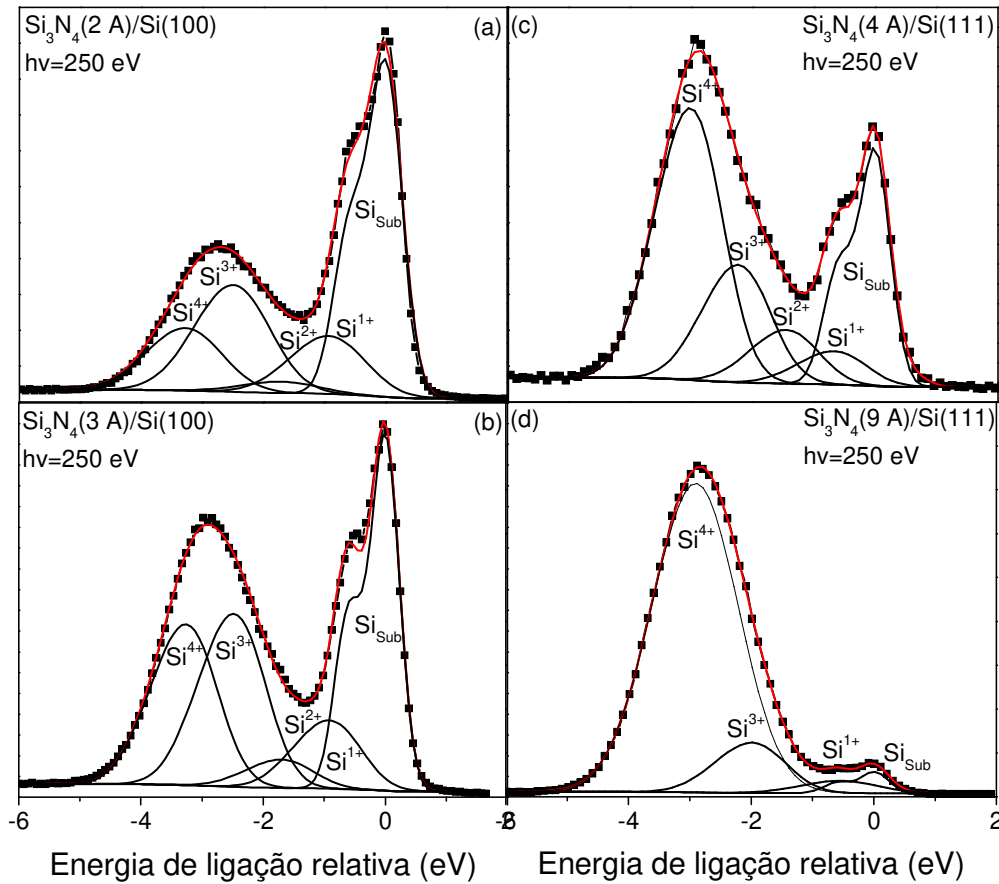


Figura 4.6: Decomposição dos espectros de XPS do fotoeletrônico do Si2p para os quatro filmes de nitreto de Si criados com espessuras de a) 2 Å sobre Si(100), b) 3 Å sobre Si(100), c) 4 Å sobre Si(111) e d) 9 Å sobre Si(111).

Uma questão interessante a ser avaliada está relacionada com a possibilidade da formação das três componentes do subnitreto ocorrerem na interface ou na superfície. Existem diversos trabalhos na literatura explorando esse tema [76], [77], [78], [89] sendo que os resultados não são conclusivos. A observação que a componente Si^{1+} está na interface entre Si_3N_4 e Si parece ser um consenso entre esses trabalhos, mas as outras duas componentes possuem conclusões contraditórias tendo sido associadas à interface [77], defeitos no interior do filme [78] ou na superfície [76], [89]. As divergências entre esses resultados podem estar relacionadas às diferentes metodologias utilizadas na formação do filme de Si_3N_4 . Para o caso específico dos filmes estudados nessa tese as informações

sobre a posição de formação dos subnitretos foi avaliada através da análise de ARXPS, realizada para o filme $\text{Si}_3\text{N}_4(9 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$, onde as razões $\text{Si}^{n+}/\text{Si}^{4+}$ ($n=1, 2, 3$) foram descritas em função do ângulo polar θ (aumento do ângulo θ significa mais sensibilidade a superfície). A figura (4.7) resume os resultados de: a) ARXPS e b) espectro de XPS do fotopico $\text{Si}2p$ obtidos nos ângulos θ de 12 e 72. Pode-se observar que a intensidade do sinal referente ao Si^{1+} diminui em função do ângulo, chegando a zerar no ângulo 72, corroborando com os resultados da literatura que indicam que a componente Si^{1+} do subnitreto se forma na interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Um comportamento inverso foi observado para as componentes Si^{2+} e Si^{3+} , em ângulos altos a intensidade dos sinais Si^{2+} e Si^{3+} aumentam em relação à componente Si^{4+} , sugerindo que são formadas na superfície do nitreto.

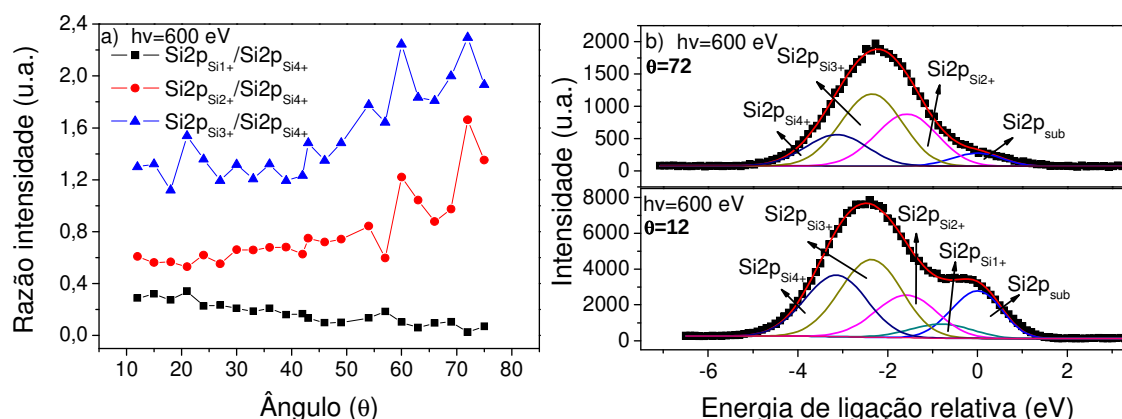


Figura 4.7: a) Análises de ARXPS para o filme de $\text{Si}_3\text{N}_4(9 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$ mostrando que as componentes Si^{2+} e Si^{3+} estão na superfície e Si^{1+} está na interface do filme. b) Decomposição dos espectros de XPS do fotopico do $\text{Si}2p$ obtidos em dois ângulos θ diferentes sendo que em $\theta = 12$ o sinal é mais sensível ao substrato e em $\theta = 72$ é mais sensível à superfície.

Os quatro filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ foram avaliados com relação ao estado de ordenamento utilizando a técnica LEED. O único filme que mostrou um padrão ordenado foi o filme $\text{Si}_3\text{N}_4(4 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$. A figura (4.8) compara os padrões LEED, energia de 79 eV, das superfícies de (a) $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ limpa e (b) $\text{Si}_3\text{N}_4(4 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$.

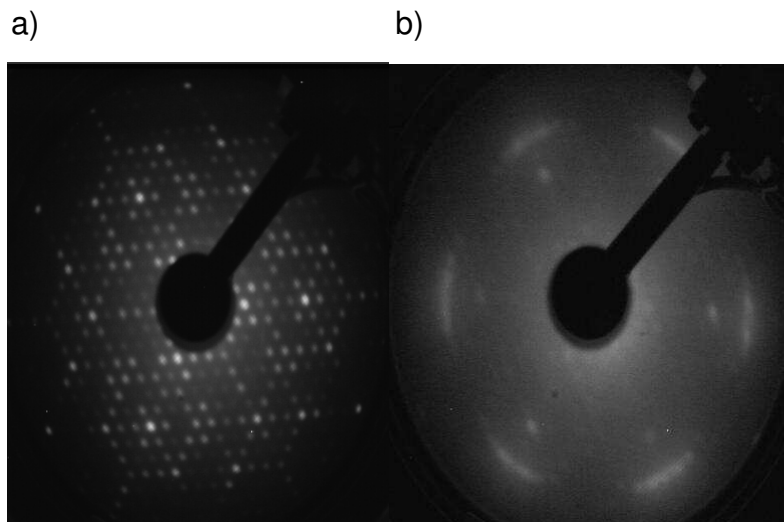


Figura 4.8: Imagens do padrão LEED, energia de 79 eV, da superfície de Si(111) a) limpa mostrando o padrão (7x7) e b) após a nitretação formando um filme de 4 Å de espessura.

O padrão LEED dessa superfície mostra a coexistência de uma fraca estrutura (7x7) com uma nova estrutura formada por vários domínios rodados. Este padrão já tinha sido observado em outro trabalho [81], mas não foi possível identificar a estrutura cristalográfica do nitreto formada. A formação de filmes de nitreto de silício ordenado quando crescido sobre a superfície de Si(111) tem sido reportado por diversos autores [75], [81], [88], [90], sendo que as estruturas cristalográficas mais comuns são (8x8) e (8/3x8/3). Também nesses trabalhos existe um consenso de que os filmes de nitreto de silício crescidos sobre a superfície de Si(100) são todos amorfos.

4.3 Evaporação de HfO_2 e estabilidade térmica do sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

O óxido de háfnio foi evaporado diretamente sobre as superfícies dos quatro filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ a temperatura ambiente. A evaporação foi realizada aquecendo diretamente o pó de HfO_2 , através de bombardeamento de elétrons, chegando a temperaturas da ordem de 2500 °C. O tempo de evaporação de HfO_2 ficou em torno de 90 minutos para todos os filmes. As espessuras dos filmes de HfO_2 ficaram em torno de 1 nm e foram estimadas usando a razão dos fotopicos Hf4f e Si2p e através de comparações com trabalhos

anteriores [91]. Espectros de XPS da região do Hf4f, O1s e Si2p foram obtidos durante a evaporação do HfO₂ permitindo acompanhar com detalhes o depósito dos filmes.

A figura 4.9 resume as razões dos fotopicos de Hf4f/Si2p e Hf4f/O1s durante a evaporação de HfO₂ sobre a superfície do filme Si₃N₄(4 Å)/Si(111). Pela razão Hf4f/Si2p pode-se observar que o filme de HfO₂ cresce continuamente durante os 90 minutos de evaporação. Outro resultado interessante foi obtido analisando a razão Hf4f/O1s onde pode observar que a estequiometria do filme na superfície não é constante no início da evaporação, possivelmente devido ao filme de HfO₂ estar muito fino, ficando estável no valor de aproximadamente 1.0 após os 15 minutos iniciais. O fato da razão Hf4f/O1s ficar constante no valor de 1.0 não significa que a estequiometria do filme seja HfO (monóxido de háfio), apenas indica que a proporção entre os átomos de Hf e O estão constantes a medida que o filme vai se formando na superfície. A estequiometria do filme no final da evaporação foi verificada como sendo HfO₂ através do valor da energia de ligação de 18.2 eV para o fotopico Hf4f_{7/2}, enquanto que a energia de ligação para os sub óxidos Hf_xO_y fica em torno de 15.4 eV [92].

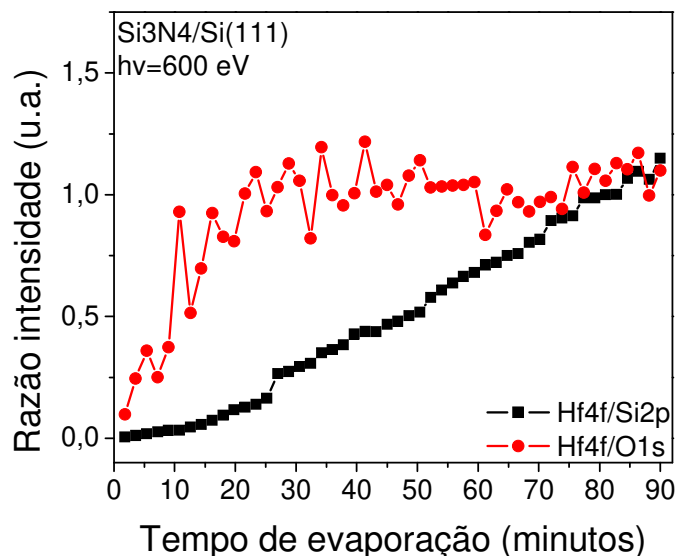


Figura 4.9: Razão entre as intensidades dos fotopicos Hf4f/Si2p e Hf4f/O1s obtidas durante o crescimento do filme de HfO₂.

Com o intuito de estudar a estabilidade térmica dos quatro sistemas, um estudo sistemático foi realizado aquecendo os quatro filmes de $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ entre as temperaturas de 400 °C até 1000 °C, com passos de 50 °C cada. Em cada temperatura o sistema ficou aquecido por 5 minutos e depois resfriado por mais 30 minutos de forma a atingir a temperatura ambiente. Depois de resfriado foram obtidas as imagens dos padrões de LEED e espectros de XPS dos fotopicos de $\text{Hf}4f$, $\text{Si}2p$, $\text{N}1s$ e $\text{O}1s$. Através das análises de intensidades e deslocamento químico dos espectros de XPS é possível obter informações sobre estabilidade térmica das diversas partes que constituem o sistema: filme de HfO_2 , interface $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, filme de Si_3N_4 , interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ e o substrato de Si. Também é possível comparar o comportamento do sistema em função das duas direções cristalográficas do substrato e das espessuras dos filmes de Si_3N_4 .

A figura (4.10) resume o efeito do tratamento térmico para os quatro filmes. A comparação entre os espectros de XPS do $\text{Hf}4f$ obtidos em 600 e 950 °C revelam que os filmes $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(2 \text{ \AA})/\text{Si}(100)$, $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(3 \text{ \AA})/\text{Si}(100)$ e $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(4 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$, após aquecimento a 950 °C, apresentaram dois novos picos deslocados na direção de menor energia de ligação em relação ao $\text{Hf}4f_{\text{HfO}_2}$. O fotopico deslocado em 3.0 eV está indicando a formação de HfSi_2 e portanto revelando a instabilidade térmica do filme de HfO_2 . Também existe outro pico deslocado de 0.9 eV que, baseado na composição da amostra, pode ser atribuído a formação da liga de HfSiON ou HfSiN . A liga HfSiON seria formada pela mistura de HfO_2 e Si_3N_4 . A liga HfSiN seria formada pela instabilidade da molécula de HfO_2 liberando o Hf para reagir com a liga Si_3N_4 . Para o filme mais espesso, em torno de 9 Å, a ausência desses novos picos em 950 °C está mostrando que o filme de HfO_2 se manteve estável.

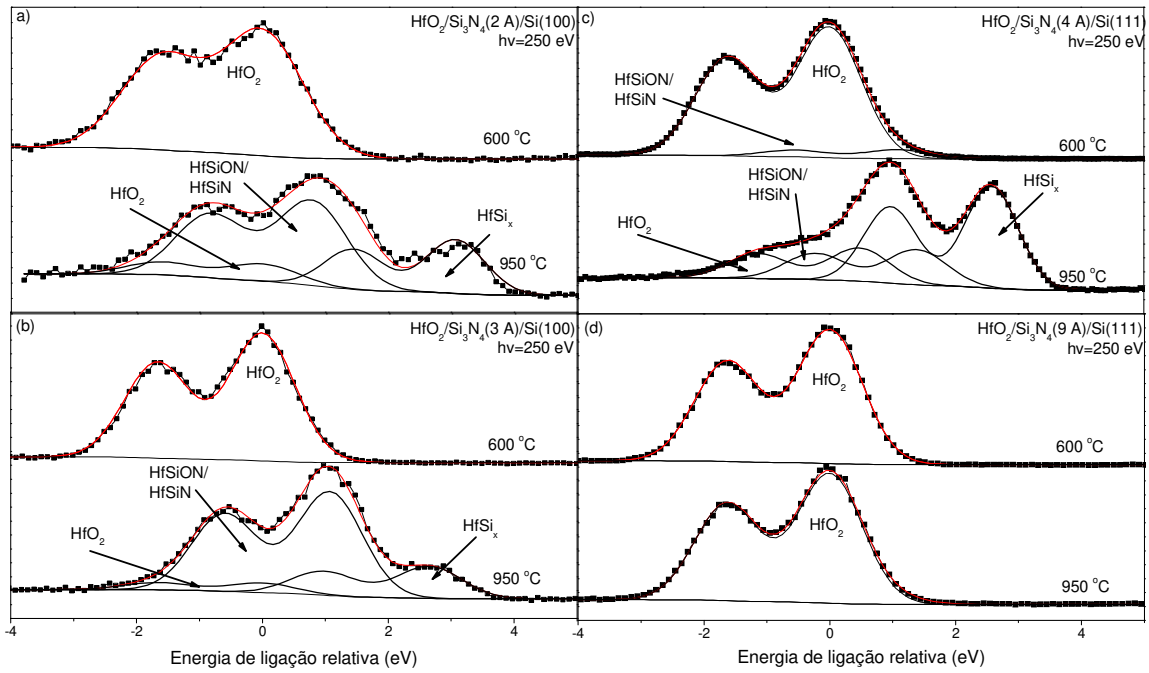


Figura 4.10: Decomposição dos espectros de XPS do fotopico do Hf4f para os quatro filmes estudados durante o tratamento térmico comparando as temperaturas de 600 °C com 950 °C.

Na tentativa de dar mais detalhes sobre a instabilidade térmica dos quatro filmes estudados, na figura (4.11), as razões Hf4f/Si2p estão avaliadas em função da temperatura. Os valores das razões das intensidades foram normalizados de forma que o máximo da razão seja 1.0.

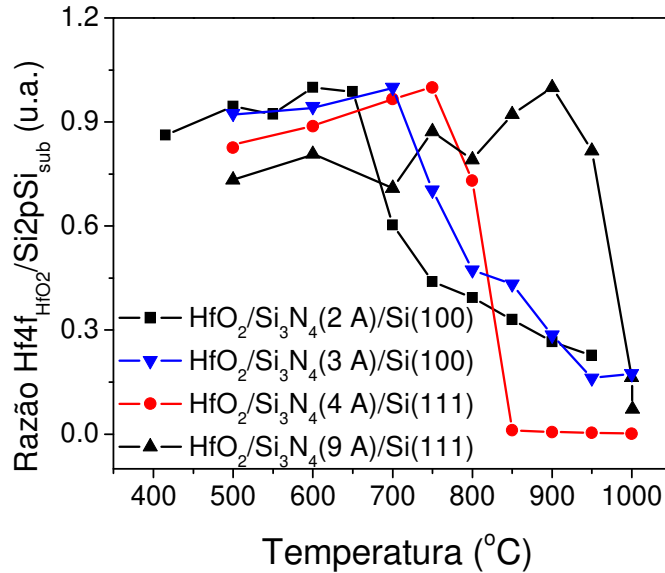


Figura 4.11: Razão das intensidades dos fotopicos $\text{Hf4f}_{\text{HfO}_2}/\text{Si2p}_{\text{Si}_{\text{sub}}}$ em função das temperaturas de aquecimento para os quatro filmes estudados.

De modo geral todos os filmes mostraram um padrão de comportamento parecido em função da temperatura de aquecimento. Todos apresentaram uma fase inicial onde a razão $\text{Hf4f}/\text{Si2p}$ ficou constante, revelando que o filme está estável, chegando até uma temperatura máxima no qual a partir daí a razão começa a diminuir, indicando que o filme começou a degradar. A primeira observação interessante é o fato de que a temperatura máxima de estabilidade do filme está aumentando em função da espessura do filme de Si_3N_4 . Para as espessuras de 2, 3 e 4 Å, a temperatura máxima de estabilidade ficou em 650, 700 e 750 °C, respectivamente. Enquanto que para o filme com 9 Å de espessura a temperatura máxima de estabilidade chegou até 950 °C. Este resultado é muito interessante pois mostra que o filme com 9 Å torna o sistema estável em temperaturas compatíveis com os processos de fabricação de transistores.

Também é possível ver dois comportamentos distintos da razão $\text{Hf4f}/\text{Si2p}$ após a temperatura de estabilidade máxima. Em dois filmes ($\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(4 \text{ Å})/\text{Si}(111)$ e $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(9 \text{ Å})/\text{Si}(111)$) a intensidade do $\text{Hf4f}_{\text{HfO}_2}$ diminuiu rapidamente revelando que o filme de HfO_2 degradou de forma muito rápida. Para os outros filmes ($\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(2 \text{ Å})/\text{Si}(100)$ e $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(3 \text{ Å})/\text{Si}(100)$) a razão $\text{Hf4f}/\text{Si2p}$ diminui numa taxa mais lenta

indicando, portanto, uma dinâmica de degradação menos acentuada. Isso está sugerindo dois processos de difusões diferentes e que parecem estar relacionados com a direção cristalográfica do substrato de Si. Para entender melhor esse processo são comparados, através da figura (4.10-b) e (4.10-c), dois espectros de XPS do Hf4f de dois filmes obtidos após aquecimento a 950 °C, sendo que um filme degradou lentamente e outro degradou de forma mais acentuada. A diferença entre esses dois espectros está na relação entre as intensidades do pico deslocado de 0.9 eV (HfSiON ou HfSiN) e do pico que representa a formação de HfSi₂. Para os casos em que os filmes degradaram numa taxa mais lenta, filmes crescidos sobre a superfície de Si(100), a intensidade do pico que representa HfSi₂ ficou bem abaixo da intensidade do pico deslocado de 0.9 eV. O inverso ocorreu para os filmes que degradaram rapidamente, ficando a intensidade do pico HfSi₂ bem acima do pico deslocado de 0.9 eV. A diminuição da taxa de degradação do filme, aliada ao aumento da intensidade do sinal dessa nova liga intermediária, está evidenciando que na direção (100) o filme de Si₃N₄ está funcionando como uma barreira de difusão mais eficiente, dificultando a passagem do Hf (ou HfO₂), que fica preso no nitreto formando assim a liga intermediária. Outra informação importante e que corrobora com esses resultados é o fato que o nitreto de silício cresce amorfo sobre a superfície de Si(100), a característica de filme amorfo é bem conhecida por dificultar os processos de difusão.

Na tentativa de identificar a estequiometria correta da liga intermediária formada durante a degradação do filme de HfO₂, a figura (4.12) mostra a razão das intensidades dos fotopicos (O1s/Hf4f_{liga}) em função da temperatura para o filme HfO₂/Si₃N₄(3 Å)/Si(100). A intensidade do sinal Hf4f_{liga} é proporcional à espessura da liga intermediária formada. A diminuição da razão em função da temperatura está indicando que o oxigênio não está participando da formação da liga, portanto evidenciando que a liga formada é HfSiN.

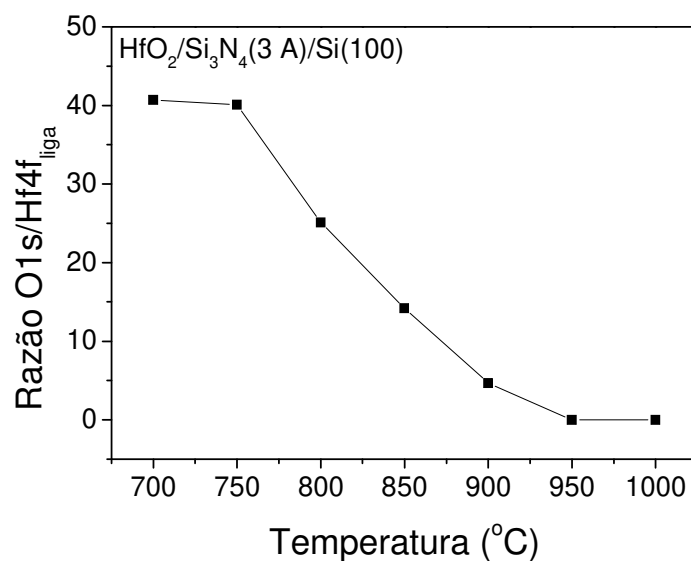


Figura 4.12: Razão das intensidades dos fotopicos O1s/Hf4f_{liga} em função da temperatura de aquecimento para o filme HfO₂/Si₃N₄(3 Å)/Si(100).

4.4 Dinâmica de degradação

Independente da direção cristalográfica do substrato e da espessura do filme de nitreto de silício, após o sistema atingir a temperatura de degradação do filme de HfO₂ sempre ocorre a formação de HfSiN e HfSi₂. Na tentativa de fornecer maiores informações sobre o processo de degradação dos filmes a figura (4.13) compara dois espectros de XPS do fotopico Hf4f obtidos em dois ângulos θ diferentes. Para tal foi utilizado o filme de HfO₂/Si₃N₄(9 Å)/Si(111) após ter iniciado o processo de degradação do HfO₂, isto é após aquecimento na ordem de 1000 °C.

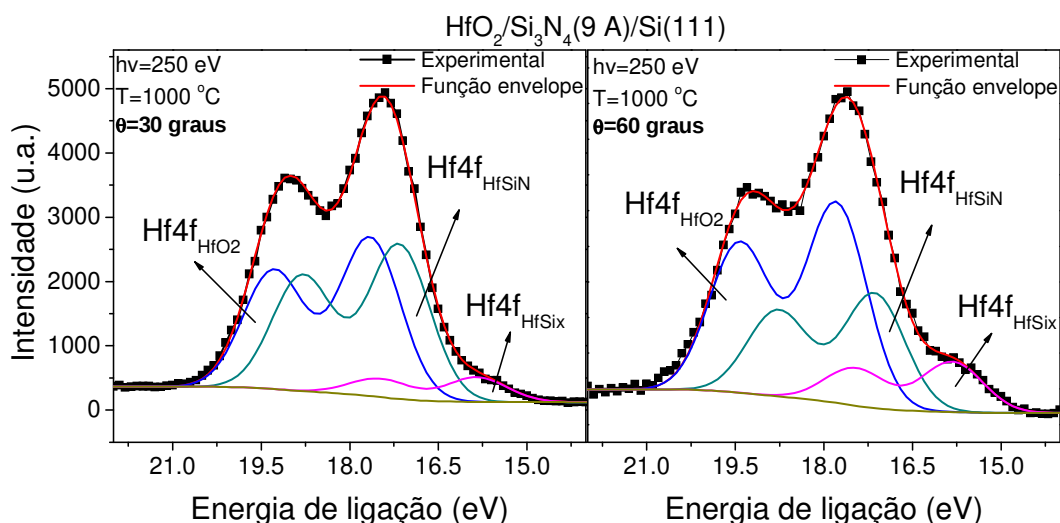


Figura 4.13: Decomposição dos espectros de XPS do fotopicos Hf4f obtidos nos ângulos $\theta = 30$ e 50 graus após aquecimento do filme de $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(9 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$ na temperatura de 1000°C .

O espectro do Hf4f obtido em $\theta = 30$ graus mostra que o sistema é uma mistura de HfO_2 , HfSiN e HfSi_2 . A comparação das intensidades das componentes $\text{Hf4f}_{\text{HfO}_2}$ e $\text{Hf4f}_{\text{HfSiN}}$ entre os dois ângulos θ , sendo que para o ângulo $\theta = 60$ o sinal está mais sensível à superfície, mostra uma diminuição da intensidade do pico de $\text{Hf4f}_{\text{HfSiN}}$ e um aumento do pico HfSi_2 , ambos em relação ao pico de $\text{Hf4f}_{\text{HfO}_2}$. Este resultado está indicando que a formação da liga HfSiN ocorre na camada abaixo da camada de HfO_2 , possivelmente através da interação do HfO_2 com o Si_3N_4 na interface, e a liga HfSi_2 é formada na superfície como um produto dessa interação.

Outra evidência da interação do HfO_2 com o filme de Si_3N_4 pode ser observada analisando os espectros de XPS do Si2p antes e depois da temperatura de degradação do filme. A figura (4.14) mostra o efeito do tratamento térmico para os quatro filmes. A comparação entre os espectros do Si2p obtidos em 600 e 950°C mostram que a intensidade do sinal referente ao nitrato de silício diminuiu nos três filmes que sofreram degradação do HfO_2 . No caso em que o filme de HfO_2 ficou estável a intensidade do sinal do nitrato ficou estável também. A diminuição da intensidade do sinal do nitrato de silício está indicando a degradação do filme de Si_3N_4 . Como as análises de estabilidade térmica tinham mostrado

que o nitreto de silício era estável na superfície do Si em temperaturas acima de 1000 °C, possivelmente essa degradação precoce está ocorrendo devido a interação do HfO_2 com o nitreto de silício. Também é bem provável considerar que a interação ocorra nas ligações pendentes do silício, ou seja, com os sub-nitreto. Como as análises de ARXPS da figura (4.7) indicam que as componentes Si^{2+} e Si^{3+} se encontravam na superfície do filme de nitreto de silício, possivelmente poderiam ser essas duas componentes que estariam reagindo com o HfO_2 e dando início ao processo de degradação.

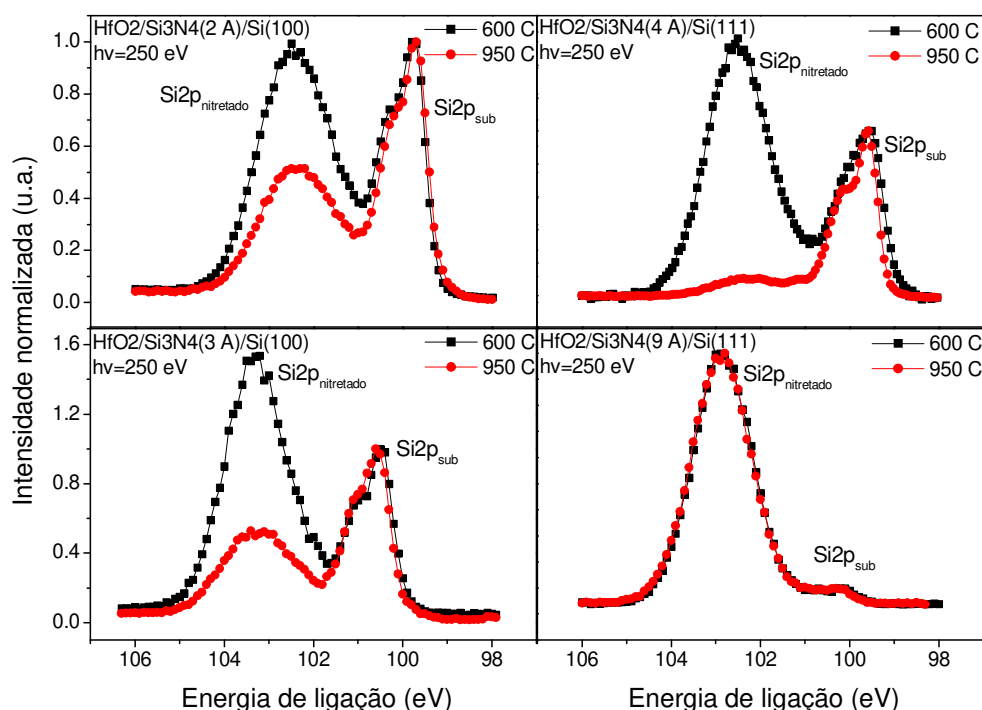


Figura 4.14: Decomposição dos espectros de XPS do fotopectro do Si2p para os quatro filmes de $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, submetidos a tratamento térmico e comparados entre as temperaturas de 600 e 950 °C, com as espessuras de a) 2 Å sobre Si(100), b) 3 Å sobre Si(100), c) 4 Å sobre Si(111) e d) 9 Å sobre Si(111).

Diversos trabalhos na literatura [9], [14], [93] têm estudado a instabilidade térmica de HfO_2/Si e $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ do ponto de vista termodinâmico e amparado por diversos dados experimentais. Estes trabalhos mostram que a quebra da molécula de HfO_2 através do contato com o Si na interface, formando HfSi_2 e liberando O_2 molecular, não é energeticamente favorável. A cinética da reação começa a ficar favorável quando se

considera a formação da molécula de SiO que é liberada na forma de gás dando origem a reação: $\text{HfO}_2 + 4\text{Si} \Rightarrow \text{HfSi}_2 + 2\text{SiO}$.

Considerando que a etapa de formação do SiO gasoso é energeticamente favorável e que o sistema após a temperatura de degradação é formado por $\text{HfSi}_2/\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{N}_z/\text{Si}$, estes resultados suportam o modelo no qual a molécula de HfO_2 se desestabiliza, durante o processo de aquecimento, possivelmente através da reação com os sub-nitreto existentes na interface, formando a molécula de SiO que é gasosa e sublima através da superfície. O átomo de Hf pode reagir com o Si formando a liga HfSi_2 , que se mantém na superfície, mas também deve difundir através do nitreto de silício formando $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{N}_z$. Os dados também indicam que a formação de $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ é mais favorável de ocorrer na direção (100) possivelmente devido ao ordenamento amorfo desse filme. Finalmente à medida que o nitreto de silício vai ficando mais espesso e melhor formado, a quantidade de Si_{4+} vai aumentando proporcionalmente a espessura do filme de forma a diminuir a interação do HfO_2 com os sub-nitreto formados na interface com o Si e aumentar estabilidade térmica do filme de HfO_2 . A figura (4.15) representa um esquema do modelo de degradação proposto.

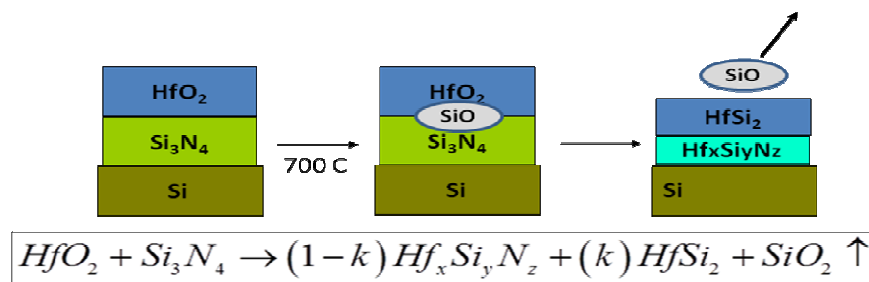


Figura 4.15: Modelo de degradação térmico proposto para o sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ mostrando que a formação de SiO deve ocorrer na interface entre HfO_2 e Si_3N_4 através da interação entre o HfO_2 e os estados atômicos sub-nitretados do Si.

4.5 Conclusões

O presente estudo mostrou que é possível obter um filme ultrafino de HfO_2 termicamente estável após aquecimento em temperaturas superiores a 950°C através da adição de uma camada intermediária de Si_3N_4 que tem a função de evitar o contato entre o

HfO₂ e o Si. Um estudo sistemático foi realizado através da construção em ultra alto vácuo de filmes de Si₃N₄, utilizando as técnicas de bombardeamento de N₂⁺ de baixa energia cinética e evaporação atômica, sobre as superfícies cristalinas de Si(100) e Si(111) e em 4 diferentes espessuras. A partir desses estudos foi possível determinar que um filme de Si₃N₄ com espessura de 9 Å mantém o HfO₂ estável na superfície após aquecimento a 950 °C, revelando que a temperatura de degradação do HfO₂ é função da espessura do filme de Si₃N₄ e os mecanismos de degradação são dependentes da direção cristalográfica do substrato e da qualidade da interface entre Si₃N₄ e o HfO₂.

Capítulo 5

Sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$: resultados experimentais e discussões

Conforme discutido no capítulo 1, a substituição do silício pelo germânio como material base para a construção de transistores significaria um grande avanço em relação à tecnologia atual devido às características intrínsecas do germânio como alta mobilidade de elétrons e buracos em comparação com o silício. No entanto o alto custo do germânio quando comparado com o silício, a baixa qualidade do seu óxido (GeO_2) e a formação de óxido de germânio na interface do sistema HfO_2/Ge são os principais problemas limitantes para a implementação dessa tecnologia. Este capítulo tem como objetivo estudar a formação, estabilidade térmica e mecanismos de degradação do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$, utilizando Si(100) e Si(111) como substrato, que poderia ser utilizado como base para um transistor economicamente viável a base de Ge.

5.1 Crescimento e caracterização do filme de Sb/Si(100)

O uso de antimônio (Sb) como surfactante para crescimento epitaxial de germânio sobre silício é uma das metodologias mais utilizadas em escala de laboratório. De forma a aperfeiçoar os parâmetros experimentais desse sistema um filme de Sb foi crescido sobre a superfície limpa e ordenada do cristal de Si(100). Conforme descrito no capítulo 4, a limpeza e ordenamento foram obtidos através da passagem de uma corrente de 5 A, chegando a temperaturas da ordem de 1000 °C. As técnicas experimentais de XPS e LEED foram utilizadas para verificar a ausência de contaminantes e ordenamento da superfície, respectivamente. O tempo de evaporação do Sb foi de 10 minutos mantendo a temperatura da evaporadora estável em torno de 320 °C. Nestas condições a espessura do filme de Sb ficou em torno de uma monocamada. Isto pôde ser estimado através da razão das áreas dos fotopicos $\text{Sb3d}/\text{Si2p}$ e comparações com trabalhos da literatura [94] que correlacionam a razão $\text{Sb3d}/\text{Si2p}$ em função do número de monocamadas de Sb. Na sequência, o filme de Sb foi submetido a um tratamento térmico no qual o cristal de Si foi aquecido a uma temperatura de 360 °C por 5 minutos, esta temperatura foi escolhida com base em trabalhos

da literatura [94], [95], [96] que mostram que Sb começa a sublimar da superfície em temperaturas acima de 400 °C. A figura 5.1 mostra o espectro de XPS “long scan” da superfície após a evaporação e tratamento térmico do filme de Sb.

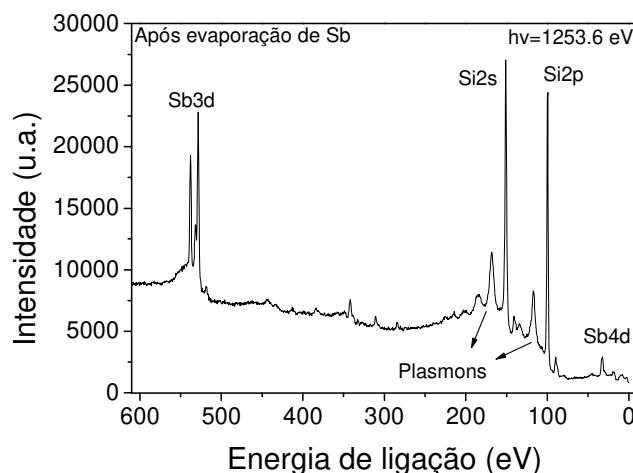


Figura 5.1: Espectro de XPS “long scan” da superfície de Sb sobre Si(100).

A figura 5.2 mostra a comparação dos fotopicos de Sb3d e Si2p antes e depois do tratamento térmico, no qual pode ser observada uma diminuição no sinal do Sb3d e conseqüente aumento no sinal do Si2p. O fotopico do O1s é resultado da contaminação de oxigênio que está no porta amostra. Outra diferença encontrada está no deslocamento de 0.5 eV, na direção de maior energia de ligação, no sinal do Sb3d após o tratamento térmico. Estas diferenças nos dois espectros podem estar relacionadas com dois comportamentos distintos: 1) início da sublimação de Sb e 2) mobilidade e ordenamento do Sb na superfície. O sistema Sb/Si possui duas faixas de temperaturas de dessorção bem descritas na literatura [94] no qual entre 400-500 °C ocorre a dessorção de multicamadas de Sb e entre 650-880 °C ocorre a dessorção da monocamada de Sb restante. Neste contexto como o aquecimento da superfície ficou abaixo de 400 °C a diminuição da intensidade do Sb3d deve estar mais relacionada com uma reorganização dos átomos de Sb na superfície, anteriormente na forma de ilhas, de forma a cobrir totalmente a superfície de Si formando uma monocamada estável de Sb. Deslocamentos químicos na interface Sb/Si não são atribuídos a ligação química entre o Sb e Si, mas sim a formação da barreira de Schottky que ocorre devido ao

contato entre o metal e o semiconductor [97]. Neste caso a estrutura de banda da superfície do silício sofre uma distorção de forma a equilibrar os níveis de Fermi do Si e Sb [94].

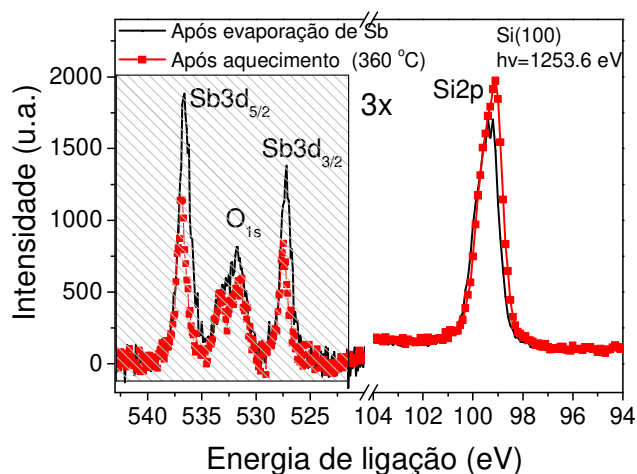


Figura 5.2: Espectro de XPS da superfície de Sb/Si(100) comparando os fotopicos Sb3d e Si2p após a evaporação de Sb e após o aquecimento a 360 °C. A região do Sb3d foi ampliada 3x para melhorar a visualização. O fotopico do O1s é oriundo da contaminação de oxigênio que está no porta amostra.

A informação sobre o ordenamento do filme foi verificada através do padrão LEED no qual mostrou que o filme de Sb ficou ordenado na estrutura cristalográfica (1x1) após o tratamento térmico. A figura 5.3 mostra a comparação entre os padrões LEED (2x1) (Si(100) limpo) e (1x1) (após a evaporação de Sb e tratamento térmico). O LEED após a evaporação do Sb, antes do tratamento térmico, mostrou apenas um fundo branco (dados não mostrados). Este resultado está de acordo com os trabalhos da literatura [98] que mostram que o filme de Sb com espessura da ordem de uma monocamada, e aquecido a temperaturas abaixo de 400 °C, se reordena na estrutura cristalográfica (1x1). Estes trabalhos também mostram diversas estruturas ordenadas, (8x4), (4x4), (2x1) e (1x1), que podem ser formadas variando a espessura do filme e a temperatura de aquecimento.

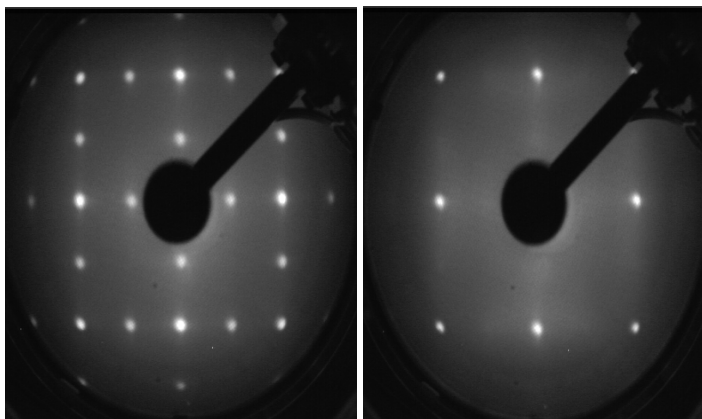


Figura 5.3: Imagens LEED obtida em 56 eV (esquerda) da superfície Si(100) limpa e (direita) com 1 ML de Sb depositado sobre Si(100) após aquecimento a 350 °C.

5.2 Crescimento e caracterização do filme de Ge/Si(100)

O filme de Ge foi crescido sobre a superfície ordenada de Sb/Si(100). Durante a evaporação dos átomos de Ge a superfície ficou aquecida a 350 °C. Esta temperatura foi escolhida com base em trabalhos da literatura [99], [100], [101] que indicam que nessas condições o Ge, induzido pelo Sb, cresce camada sobre camada. Durante a evaporação de Ge a temperatura tem a função de auxiliar na segregação do Sb para a superfície e na troca entre o átomo de Sb e o átomo de Ge [102]. O tempo de crescimento do filme de Ge ficou em torno de 42 minutos e durante esse período foram obtidos espectros de XPS dos fotopicos Sb3d, Si2p e do auger Ge_{LMM} que permitiram acompanhar a dinâmica de crescimento. A figura 5.4 mostra os fotopicos de Ge_{LMM}, Si2p e Sb3d obtidos durante a evaporação do Ge, no qual pode observar que o sinal do Ge_{LMM} cresce em relação ao Si à medida que o filme vai sendo formado. A análise do espectro do Sb mostra que a intensidade do sinal não muda durante o crescimento do filme, este efeito pode ser causado por regiões de Sb que nunca ficam cobertas por Ge (Ge crescendo em ilhas) ou pela segregação de Sb para a superfície à medida que o filme de Ge vai sendo formado.

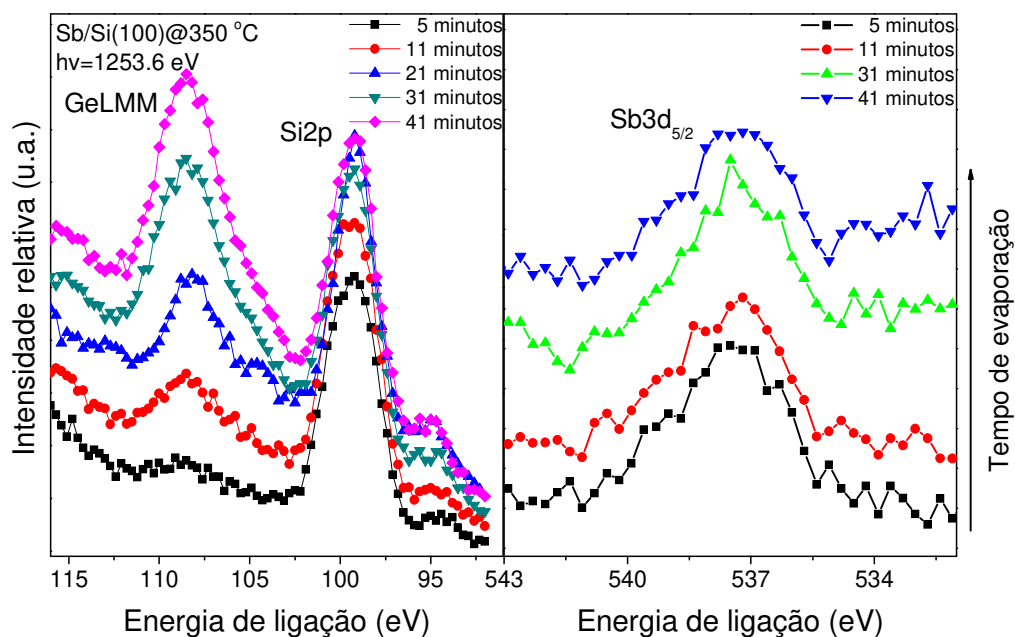


Figura 5.4: Espectros de XPS de (esquerda) Si2p, Ge_{LMM} e (direita) Sb3d obtidos durante a evaporação de Ge.

Na tentativa de identificar a dinâmica de formação do filme foi realizada uma análise de ARXPS no final da evaporação do filme de Ge, no qual os espectros de XPS de Ge3d, Si2p e Sb3d foram obtidos variando o ângulo polar θ de 15 a 70 graus em passos de 3 graus. A figura 5.5 resume as análises de ARXPS mostrando uma maior taxa de crescimento da razão Sb3d/Si2p em relação Ge3d/Si2p em função do ângulo. Este resultado implica que os átomos de Sb estão sobre os átomos de Ge após o crescimento do filme, revelando assim o já conhecido comportamento segregante dos átomos de Sb.

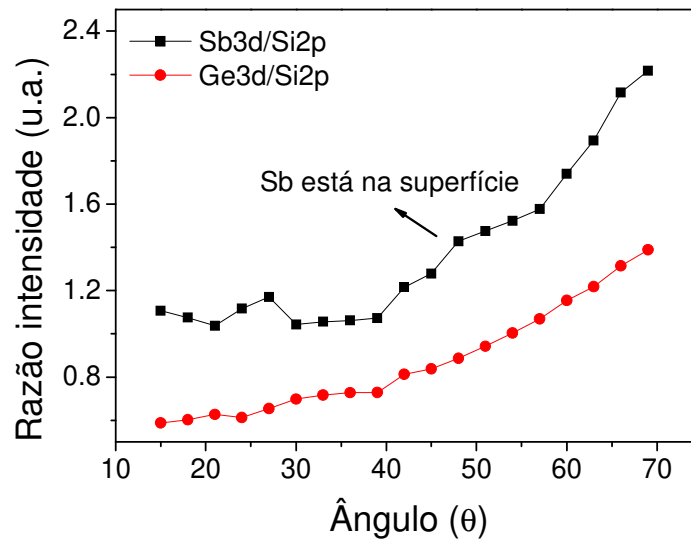


Figura 5.5: Análise de ARXPS mostrando as razões Sb3d/Si2p e Ge3d/Si2p em função do ângulo polar θ .

Após o crescimento do filme de Ge e antes de iniciar a evaporação do filme de HfO_2 é necessário retirar a camada de Sb que segregou para a superfície. Isto pode ser feito aquecendo o filme numa temperatura acima de 700 °C [94] sendo que o filme de Ge necessita se manter estável nessas condições. O efeito da temperatura no filme de Ge sobre Si e a temperatura necessária para evaporação do Sb foram avaliados através de ciclos de aquecimento, cada ciclo formado por 5 minutos de aquecimento e 30 minutos de resfriamento, onde a temperatura variou de 400 a 800 °C em passos de 50 °C. No final de cada ciclo foram gerados espectros de XPS e imagens do padrão de LEED. Como pode ser observado na figura 5.6 a razão Ge3d/Si2p ficou constante durante o aquecimento até 800 °C, isto está indicando que o filme de Ge se manteve estável na superfície do Si(100). De forma contrária, o sinal do Sb começou a diminuir rapidamente após 500 °C chegando a desaparecer totalmente em 700 °C (possivelmente através do processo de sublimação).

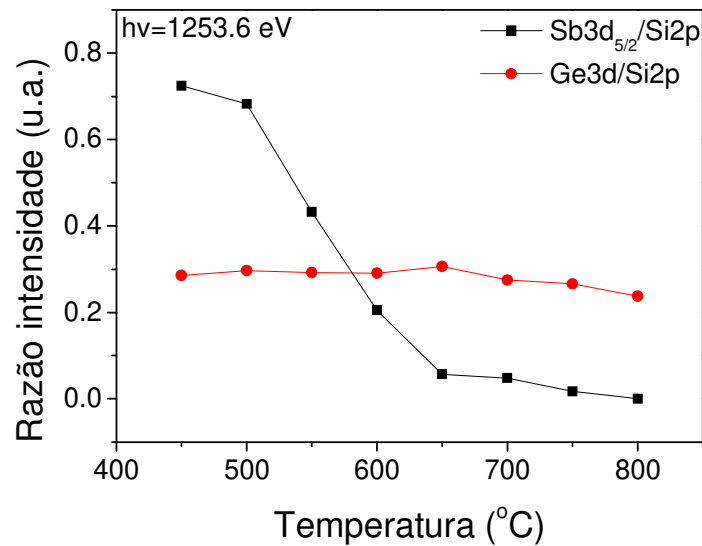


Figura 5.6: Razões Sb3d/Si2p e Ge3d/Si2p em função da temperatura de aquecimento do substrato.

Diversos trabalhos têm estudado a formação e estabilidade térmica dos filmes de Ge/Si variando a espessura dos filmes de Ge e também na presença e ausência do Sb como surfactante. Resumidamente, o filme de Ge sobre Si, na ausência do Sb, cresce tensionado seguindo o parâmetro de rede do Si (o cristal de Ge tem um parâmetro de rede 4.2% maior que o Si), as duas primeiras monocamadas crescem epitaxialmente sendo que na sequência inicia-se a formação de ilhas piramidais (modo de crescimento Stranski-Krastanov) [103], [104], [105]. Também existem evidências de que átomos de Si se misturam com o Ge durante a formação das ilhas [106], [107]. O aparecimento de ilhas e a mistura Ge-Si ocorrem em diversas temperaturas, inclusive na temperatura ambiente, e o motivo seria à necessidade de minimizar a energia livre da superfície devido ao seu estado de tensionamento [108]. Por outro lado o uso de Sb como surfactante nesse sistema altera drasticamente a dinâmica de formação do filme de Ge, basicamente o Sb consegue induzir um filme de Ge não tensionado sobre a superfície do Si evitando assim a formação de ilhas e da liga Ge-Si [109], [110]. Este resultado é basicamente o que está sendo demonstrado na figura 5.6. Inclusive é possível inferir que o filme de Ge crescido com Sb se mantém estável mesmo depois que o Sb foi totalmente evaporado, possivelmente indicando que o

filme de Ge quando formado com o parâmetro de rede relaxado assume uma configuração estável mesmo depois que todo o Sb tenha evaporado da superfície.

Uma análise mais detalhada dos fotopicos de Ge3d e Si2p é apresentada na figura 5.7, a comparação entre os espectros obtidos antes de iniciar o tratamento térmico e após 800 °C não revelou nenhuma mudança no formato dos picos. Apenas foram detectados pequenos deslocamentos químicos de 0.1 e 0.2 eV nos picos do Si2p e Ge3d, respectivamente. Estes deslocamentos podem estar relacionados com mudanças no nível de Fermi, devido à sublimação do Sb e possíveis mudanças estruturais do filme de Ge. Outra possibilidade seria a formação de uma liga Ge-Si, mas esta não é possível de ser detectada pelo XPS, pois não causa nenhum deslocamento químico detectável devido às pequenas diferenças dos valores eletronegatividade e do raio covalente entre Ge e Si [111], [112], [113].

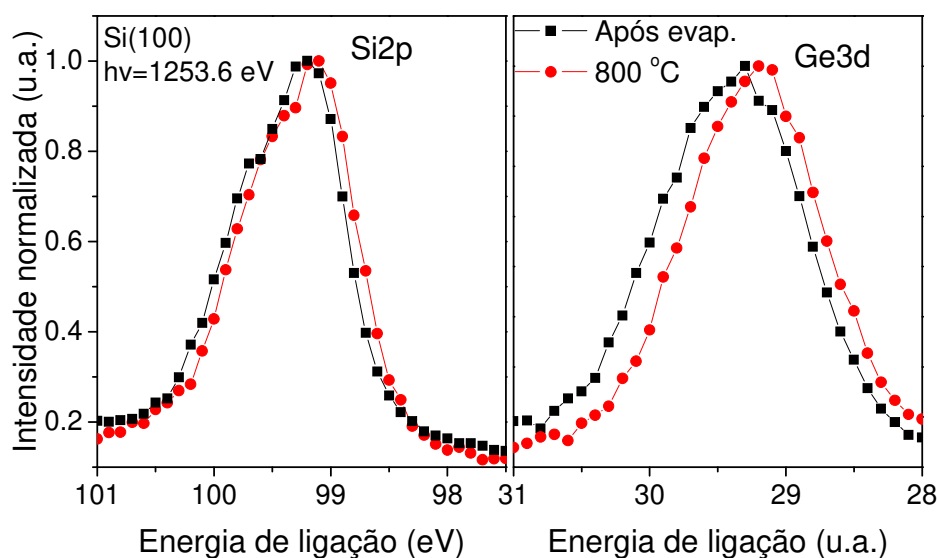


Figura 5.7: Espectro de XPS comparando (esquerda) o fotopico Si2p e (direita) fotopico do Ge3d após a evaporação de Ge e após aquecimento a 800 °C. Os espectros de Si2p e Ge3d apresentam deslocamentos químicos de 0.1 e 0.2 eV, respectivamente.

As análises das imagens dos padrões LEED, figura 5.8, indicaram que o filme de Ge, logo após o crescimento, está desordenado se mantendo nessa fase até 650 °C. Após o

aquecimento a 700 °C o padrão LEED começou a indicar a formação de um filme ordenado na estrutura (2x1) sendo que em 800 °C o aparecimento de pontos fracos extras no LEED está indicando o início da formação de estruturas mais complexas. Possivelmente, nessa temperatura o filme de Ge está começando a se reordenar na forma de ilhas 3D, provavelmente na forma de pirâmides [114], [115]. Diversos trabalhos têm mostrado que dependendo da quantidade de surfactante disponível na superfície durante e após o crescimento do filme de Ge podem ser formadas ilhas com diferentes formas e facetas. A formação dessas ilhas alteram drasticamente o padrão LEED adicionando pontos extras [116], [117]. Essas mudanças estruturais no filme de Ge poderiam contribuir com a diferença de 0.1 eV entre os deslocamentos do Ge3d e Si2p. O aparecimento desses novos pontos fracos no LEED após aquecimento a 800 °C está indicando o início de mudanças estruturais no filme de Ge que precisam ser evitadas. Estes resultados estão sugerindo que 700 °C é a temperatura ideal para obter a sublimação do Sb sem alterar drasticamente o filme de Ge.

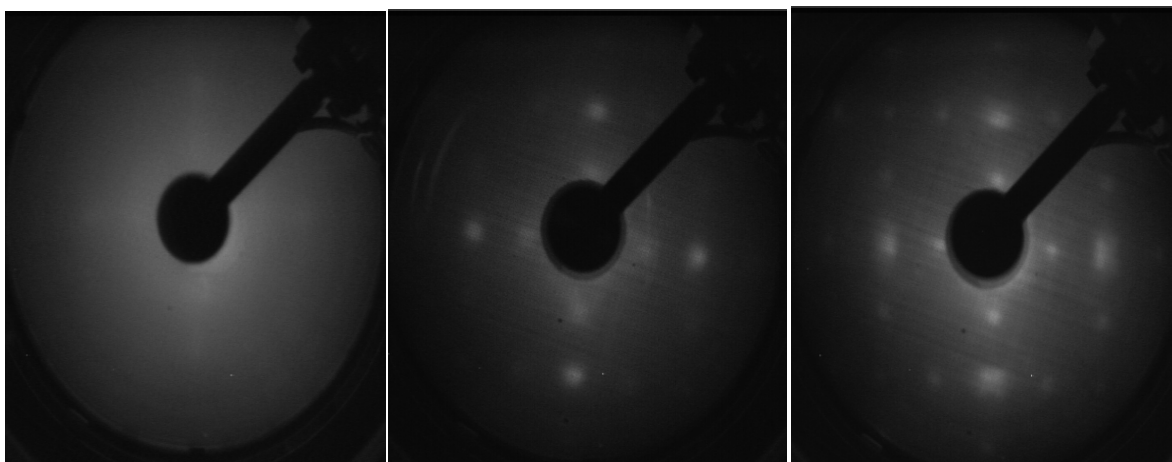


Figura 5.8: Imagens de LEED do filme de Ge/Si(100) obtidas durante o tratamento térmico com o substrato aquecido a (esquerda) 650 °C, (centro) 700 °C e (direita) 800 °C.

Para estimar a espessura do filme de Ge, após o aquecimento a 800 °C, foi realizado um experimento de ARXPS onde os espectros de XPS dos fotopicos de Ge3d e Si2p foram obtidos em função do ângulo θ variando de 0 a 80 graus em passos de 3 graus. A figura 5.9 mostra o Log da razão (Ge3d/Si2p) versus $1/\cos(\theta)$, onde o coeficiente angular representa a

razão (d/λ) sendo “d” a espessura do filme e λ o livre caminho médio do fotoelétron atravessando o filme de Ge. O cálculo do livre caminho médio foi realizado através da formula de Tanuma-Powell-Pen [86] que depende basicamente da energia cinética do fotoelétron e da densidade eletrônica do filme de Ge. Usando essa teoria foi obtido um λ de 2.6 nm que resultou num filme de Ge com espessura de 0.8 nm, equivalente a duas ou três monocamadas de Ge/Si(100) (na direção (100) a distância interplanar é de 3.1 Å)

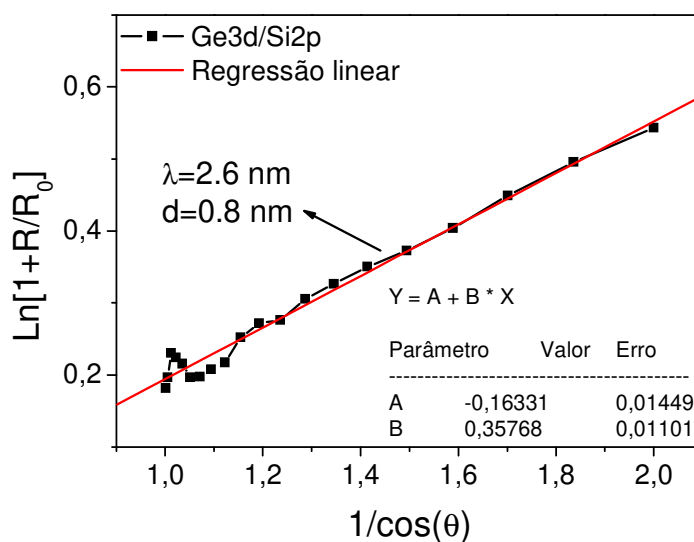


Figura 5.9: Análise de ARXPS mostrando o $\text{Log}(\text{Ge3d/Si2p})$ em função do ângulo polar θ . O coeficiente angular é proporcional a espessura do filme de Ge.

5.3 Caracterização e comparação dos filmes de Ge/Si estudados

Seguindo as metodologias descritas nos parágrafos anteriores dois filmes adicionais de Ge foram crescidos sobre Sb/Si, totalizando três filmes estudados, sendo dois sobre a superfície de Si(100) e um sobre a superfície de Si(111). Na tentativa de obter um filme de Ge melhor ordenado, as espessuras dos filmes de Sb variaram entre 1 e 3 monocamadas e dos filmes de Ge variaram entre 2 e 5 monocamadas. Algumas espessuras foram calculadas usando ARXPS e outras foram obtidas através das comparações entre as intensidades dos fotopicos de Sb3d, Ge3d e Si2p, considerando que o Log da razão (Sb3d/Si2p ou Ge3d/Si2p) é proporcional à espessura do filme. De forma a organizar os resultados e

discussões, os três filmes criados serão descritos por uma nomenclatura padrão que agregam informações sobre a espessura do filme de Ge e a direção cristalográfica do substrato: Ge(2 ML)/Si(100), Ge(4 ML)/Si(100) e Ge(5 ML)/Si(111). A figura 5.10 resume as informações sobre as espessuras dos filmes de Sb e de Ge para os três filmes estudados.

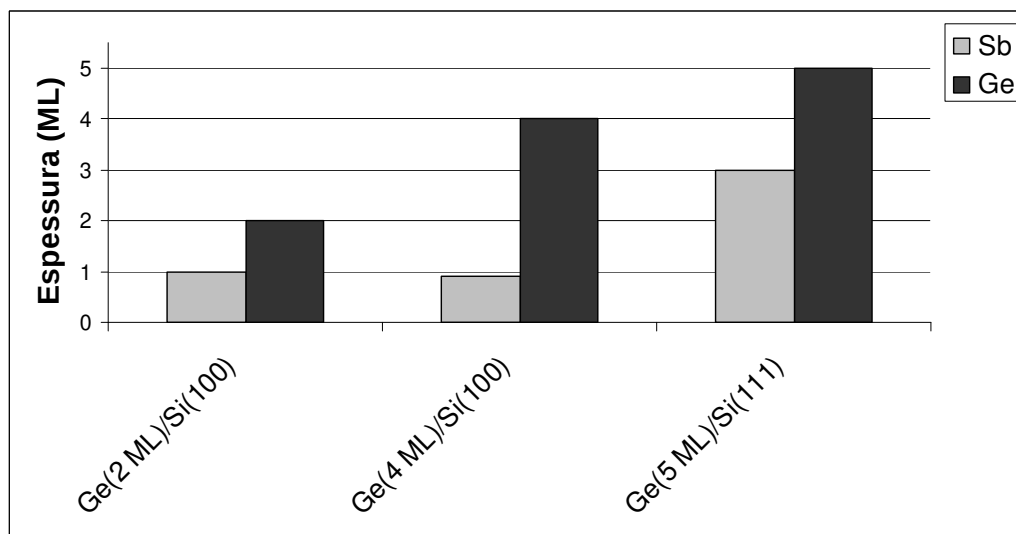


Figura 5.10: Resumo dos três filmes gerados dando informações sobre a espessura do filme de Sb previamente depositado e a espessura do filme de Ge resultante.

Todos os filmes de Ge foram crescidos sobre o substrato aquecido em temperaturas em torno de 400 °C, sendo que após a evaporação do Ge os filmes foram aquecidos a 700 °C por 5 minutos para evaporar totalmente o Sb do filme e ordenar a superfície.

O filme Ge(4 ML)/Si(100), crescido sobre 1 ML de Sb, não formou nenhuma estrutura ordenada mesmo após aquecido a 700 °C. O filme Ge(5 ML)/Si(111) crescido sobre 3 ML de Sb cresceu ordenado formando uma estrutura cristalográfica (5x5) na superfície, veja figura 5.11. A estrutura Ge/Si(111)-(5x5) já tinha sido identificada por diversos autores [104], [105], [118], sendo que ocorre na superfície do filme de Ge/Si(111), após aquecimento na faixa de temperaturas entre 680 °C e 750 °C, e devido à rugosidade dos átomos de Ge que estão comprimidos na superfície.

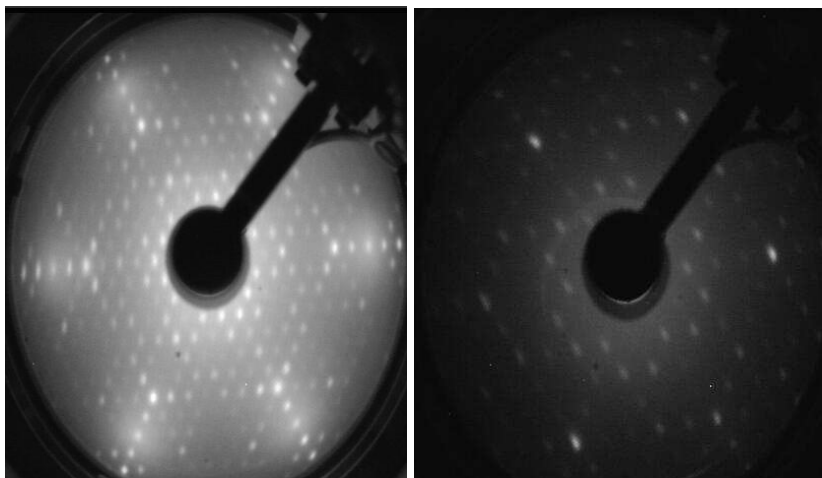


Figura 5.11: Imagens do padrão LEED (esquerda) Si(111) limpo na estrutura (7x7) e (direita) do filme de Ge, espessura de 5 ML, crescido sobre a superfície (111) na estrutura (5x5).

5.4 Evaporação de HfO_2 e estabilidade térmica do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$.

O óxido de háfnio foi evaporado diretamente sobre as superfícies de três filmes de Ge/Si a temperatura ambiente ($\text{Ge}(2 \text{ ML})/\text{Si}(100)$, $\text{Ge}(4 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ e $\text{Ge}(5 \text{ ML})/\text{Si}(111)$). A evaporação foi realizada aquecendo diretamente o HfO_2 , através de bombardeamento de elétrons, chegando a temperaturas da ordem de 2500°C . O tempo de evaporação de HfO_2 ficou em torno de 75 minutos para todos os filmes. As espessuras dos filmes de HfO_2 ficaram em torno de 1 nm e foram estimadas usando a razão dos fotopicos $\text{Hf}4f$ e $\text{Si}2p$ e através de comparações com trabalhos anteriores [69]. Espectros de XPS da região do $\text{Ge}3d$ e do $\text{Hf}4f$ foram obtidos durante a evaporação do HfO_2 permitindo acompanhar com detalhes o crescimento dos filmes.

A figura 5.12 resume o comportamento dos fotopicos de $\text{Hf}4f$ e $\text{Ge}3d$ durante a evaporação de HfO_2 sobre a superfície do filme $\text{Ge}(2 \text{ ML})/\text{Si}(100)$, no qual podemos observar que, durante o crescimento do fotopico $\text{Hf}4f$, existe o crescimento de um novo pico deslocado do $\text{Ge}3d$ em 4 eV na direção de maior energia de ligação. Pela posição em energia esse novo pico foi identificado como sendo óxido de germânio (GeO_2) que está sendo formado durante a evaporação do HfO_2 através da interação direta do óxido de háfnio com a Ge na superfície. A formação de GeO_2 durante a evaporação direta de HfO_2 sobre cristais de $\text{Ge}(100)$ já tinha sido identificado em alguns trabalhos [31], [119], [120] e

também durante o tratamento térmico [32]. Este recente trabalho teórico [121] mostra que a formação de GeO_2 na interface entre HfO_2 e $\text{Ge}(100)$ é energeticamente favorável, em especial quando comparado com o sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$, pois existe um gradiente energético levando o átomo de oxigênio a acumular-se na interface e ligando-se com o Ge. A formação de uma camada de interface de óxido de germânio tem diversas desvantagens como instabilidade térmica do óxido e diminuição da constante dielétrica total do sistema (GeO_2 tem constante dielétrica muito abaixo do HfO_2 , em torno de 3, e quando um filme de baixa capacitância é conectado em série com o HfO_2 produz uma baixa capacitância equivalente).

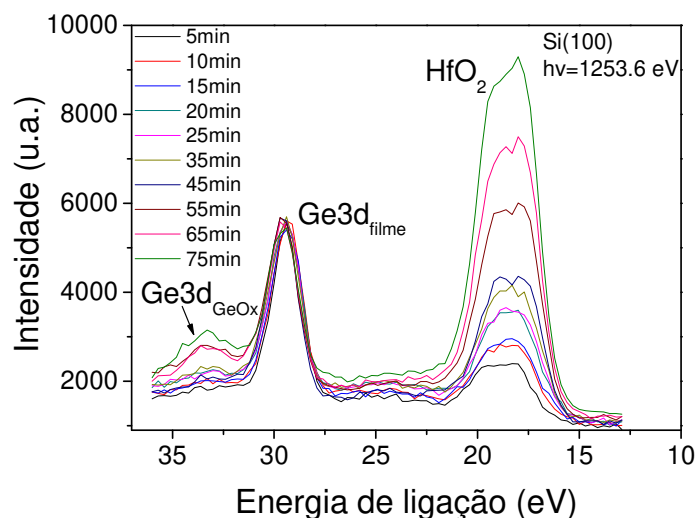


Figura 5.12: Espectros de XPS dos fotopicos Ge3d e Hf4f acompanhando o crescimento do filme de HfO_2 sobre a superfície de $\text{Ge}(2 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ nos tempos de 5 a 75 minutos. O crescimento do filme de HfO_2 é seguido pela formação de uma camada na interface HfO_2/Ge caracterizada como GeO_2 .

A formação do óxido de germânio durante o crescimento do filme de HfO_2 foi verificada para os dois filmes gerados sobre o substrato $\text{Si}(100)$ ($\text{Ge}(2 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ e $\text{Ge}(4 \text{ ML})/\text{Si}(100)$). Um resultado muito interessante ocorreu no filme de $\text{Ge}(5 \text{ ML})/\text{Si}(111)$, pois não foi observado a formação do óxido de germânio nesse sistema, como pode ser observado na figura 5.13 obtida logo após o final da evaporação do Ge. Estes resultados estão sugerindo que a formação de GeO_2 na direção (111) é energeticamente desfavorável quando comparada com a direção (100), mas outros experimentos e cálculos teóricos

precisam ser realizados para confirmação. Um dado interessante da literatura, que corrobora com esses resultados, é o fato de que a oxidação da superfície de Ge(111) ocorre numa taxa significativamente mais lenta do que na superfície de Ge(100) [122].

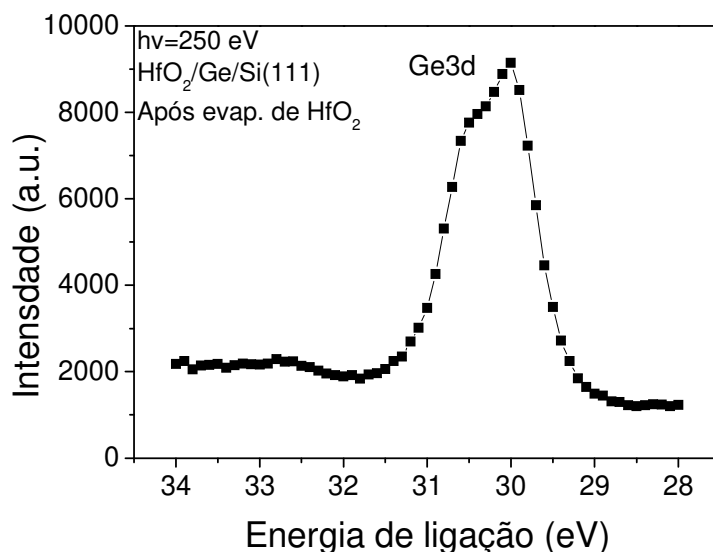


Figura 5.13: Espectro de XPS do fotopico Ge3d após o crescimento do filme de HfO₂ sobre a superfície de Ge(5 ML)/Si(111).

Com o intuito de estudar a estabilidade térmica dos sistemas foi realizado um estudo sistemático, de forma similar ao utilizado no sistema HfO₂/Si₃N₄/Si, no qual ocorre o aquecimento dos três filmes de HfO₂/Ge/Si variando a temperatura entre 400 °C e 800 °C com passos de 50 °C. Para cada temperatura o sistema é mantido aquecido por 5 minutos sendo desligado na sequência de forma a resfriar a chegando a temperatura ambiente (30 minutos). Após resfriamento foram obtidos imagens dos padrões de LEED e espectros de XPS dos fotopicos de Hf4f, Ge3d e Si2p. Do ponto de vista de construção de um transistor baseado em Ge/Si o sistema precisa se manter estável em temperaturas da ordem de 600 °C, mas devido à oportunidade de entender os mecanismos de degradação e difusão nesses sistemas, os estudos de estabilidade térmica foram estendidos até 800 °C. Através das análises de intensidades e dos deslocamentos químicos dos espectros de XPS é possível obter informações sobre estabilidade térmica das diversas partes que constituem o sistema: filme de HfO₂, interface HfO₂/Ge (ou HfO₂/GeO₂/Ge, no caso da formação da camada de

interface), filme de Ge, interface Ge/Si e o substrato de Si. Também é possível comparar o comportamento do sistema em função das duas direções cristalográficas do substrato e das espessuras dos filmes de Ge.

A figura 5.14 mostra a estabilidade térmica do filme de $\text{HfO}_2/\text{Ge}(5 \text{ ML})/\text{Si}(111)$, para o qual não apresentou a formação da camada intermediária de GeO_2 . A comparação entre os espectros de XPS do $\text{Hf}4f$ obtidos a 600 e 800 °C revelam que o filme se manteve estável na temperatura de 600 °C, mas na temperatura de 800 °C existe a presença de um segundo pico deslocado de 3.5 eV na direção de menor energia de ligação. Este pico está indicando a instabilidade do filme de HfO_2 e pode ser atribuído a formação da liga de HfGe_x ou Hf metálico (Hf puro). As análises mais detalhadas do espectro de XPS do filme degradado também indicam a presença de outros três picos com estados químicos diferentes (provavelmente ligas com estados de oxidação intermediários) deslocados de 0.73, 2.38 e 2.93 eV, na direção de menor energia, em relação ao $\text{Hf}4f_{\text{HfO}_2}$. Baseado na composição dos filmes antes do início da degradação, as possibilidades para esses 3 picos seriam o HfO_2 se misturando com o Ge formando HfGeO_x , ou a formação de estados sub oxidados do HfO_2 (HfO_x , com $x < 2$).

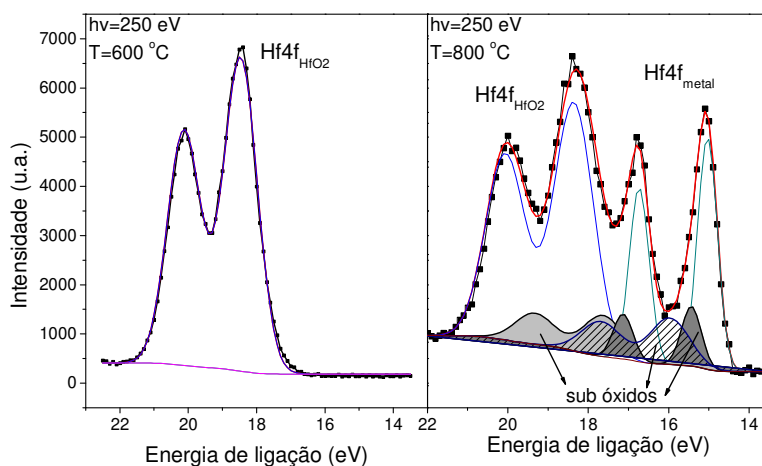


Figura 5.14: Espectro de XPS do fotopico de $\text{Hf}4f$ do filme de $\text{HfO}_2/\text{Ge}(5 \text{ ML})/\text{Si}(111)$ (esquerda) após aquecimento a 600 °C e (direita) após aquecimento a 800 °C.

Na tentativa de dar mais detalhes sobre a instabilidade térmica do filme está sendo mostrada no gráfico, figura 5.15, as razões $\text{Hf}4f/\text{Si}2p$ (componente Hf oxidado), $\text{Hf}4f/\text{Si}2p$

(componente Hf metálico) e Ge3d/Si2p em função da temperatura. Podemos observar que o sistema HfO₂/Ge(5 ML)/Si(111) se manteve estável até a temperatura de 650 °C.

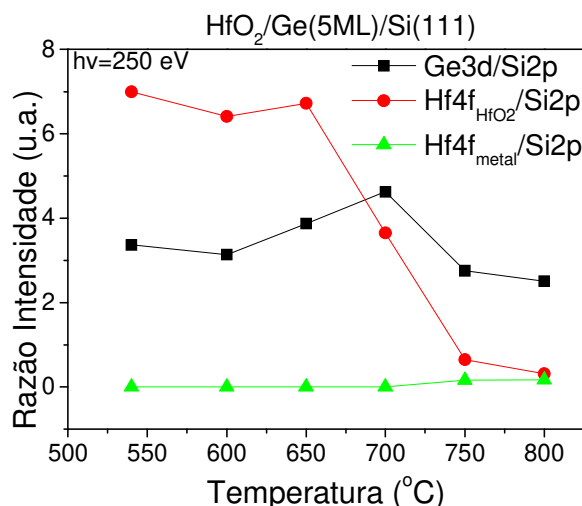


Figura 5.15: Razões Ge3d/Si2p, Hf4f/Si2p (componente do Hf oxidado) e Hf4f/Si2p (componente Hf metálico) em função da temperatura de aquecimento do filme HfO₂/Ge(5 ML)/Si(111).

Outro resultado interessante pode ser observado na figura 5.16, no qual os espectros de XPS do fotopico do Ge3d não apresentaram nenhuma alteração durante o tratamento térmico (comparação entre as temperaturas de 650, 700 e 800 °C). Isto está indicando que o filme de Ge se manteve estável pelo menos até a temperatura de 800 °C, inclusive mostrando que a formação de GeO₂ não ocorreu em nenhum momento. Este resultado está sugerindo que o sistema HfO₂/Ge(5 ML)/Si(111) é um candidato interessante na construção de transistores a base de Ge/Si, pois se mantêm estável até temperaturas da ordem de 650 °C e não forma a liga GeO₂ em nenhum momento do processo (desde a evaporação do HfO₂ até aquecimentos a 800 °C).

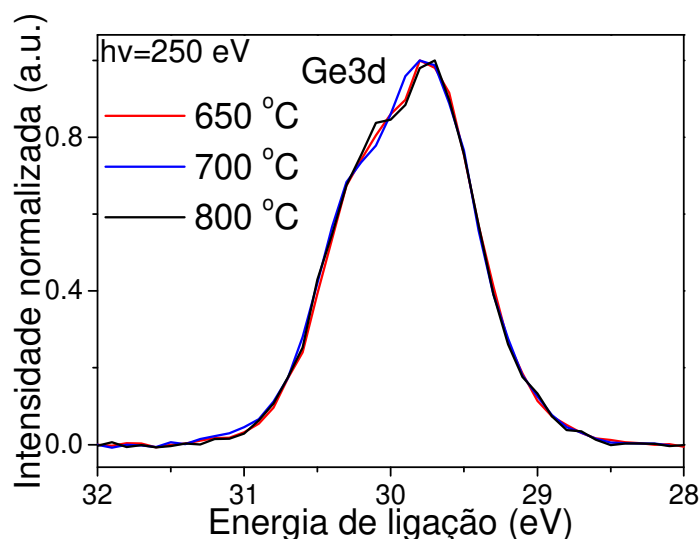


Figura 5.16: Comparação entre os espectros de XPS do fotopico Ge3d do filme de $\text{HfO}_2/\text{Ge}(5 \text{ ML})/\text{Si}(111)$ após aquecimento a 650, 700 e 800 °C.

A figura 5.17 compara a estabilidade térmica dos outros dois filmes crescidos sobre a superfície de Si(100), $\text{HfO}_2/\text{Ge}(2 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ e $\text{HfO}_2/\text{Ge}(4 \text{ ML})/\text{Si}(100)$, e que diferem pela espessura dos filmes de Ge. As razões $\text{Hf4f}/\text{Si2p}$ (componente Hf oxidado), $\text{Hf4f}/\text{Si2p}$ (componente Hf metálico) e $\text{Ge3d}/\text{Si2p}$ (componente Ge oxidado) estão sendo mostradas em função da temperatura, no qual podemos observar que o sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}(2 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ se manteve estável até a temperatura de 650 °C enquanto que o sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}(4 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ suportou até 750 °C. A camada de interface GeO_2 ficou estável até 700 °C em ambos os filmes, sendo que em 800 °C estava totalmente degradada. Embora o aumento da estabilidade térmica do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}(4 \text{ ML})/\text{Si}(100)$ tenha ocorrido com o aumento da espessura do filmes de Ge fica difícil de elaborar as discussões corretamente pois a camada de GeO_2 pode ter influenciado no resultado, uma vez que ela acaba isolando fisicamente o HfO_2 do Ge. Inclusive parece que existe uma correlação no comportamento das curvas de degradação entre o GeO_2 e o HfO_2 , indicando que a degradação do filme de GeO_2 levaria a degradação do filme de HfO_2 ou vice-versa. Os mecanismos para isso poderiam ser 1) uma interação de HfO_2 com o Ge que agora está exposto devido a degradação do GeO_2 ou 2) uma interação direta entre HfO_2 e GeO_2 na interface.

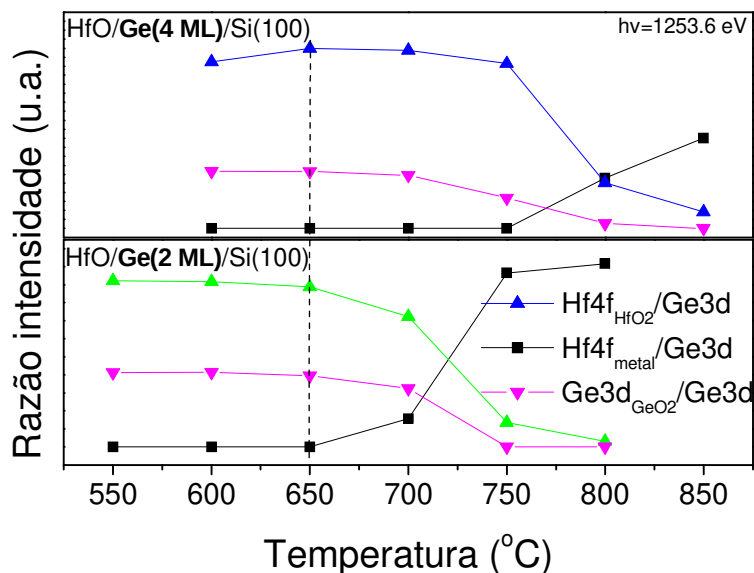


Figura 5.17: Razões Hf4f/Ge3d (componente do Hf oxidado), Hf4f/Ge3d (componente Hf metálico) e Ge3d_{oxidado}/Ge3d em função da temperatura de aquecimento dos filmes de (superior) HfO₂/Ge(4 ML)/Si(100) e (inferior) HfO₂/Ge(2 ML)/Si(100).

5.5 Dinâmica de degradação do sistema HfO₂/Ge/Si

Como visto na figura 5.14, o sistema após a degradação do filme de HfO₂ é formado por uma mistura de ligas com diferentes estados de oxidação: HfO₂, Hf metálico (HfGe_x ou Hf puro) e 3 outros picos representando estados de oxidação intermediários (HfGeO_x ou HfO_x). A figura 5.16 compara os fotopicos do Ge3d obtidos nas temperaturas de 650, 700 e 800 °C onde nenhuma mudança pode ser detectada nos espectros. Este resultado elimina a possibilidade da formação da liga HfGeO_x, pois essa liga geraria um novo estado químico no fotopico do Ge3d (2.4 eV na direção de maior energia de ligação [33] que seria visível no espectro. A mesma interpretação se aplica a formação de HfGe_x, isto é, deveria aparecer alguma diferença no espectro do Ge3d. Estes resultados estão sugerindo que Ge não está participando da formação dessas ligas e, portanto, sugerindo que a composição correta deveria ser Hf_{puro} e HfO_x (x < 2).

Outro resultado interessante pode ser observado na figura 5.18-a que mostra uma comparação do fotopico de Hf4f entre dois ângulos θ diferentes após a degradação térmica do filme. Nesta figura é possível observar uma diminuição da componente Hf4f_{HfO2} que ocorre em $\theta = 60$, indicando que as novas componentes do Hf4f (Hf puro e HfO_x) se formam sobre a camada de HfO₂. A decomposição do espectro do Hf4f em $\theta = 60$ (figura 5.18-b) confirma que as maiores contribuições para a formação do espectro são as componentes Hf puro e HfO_x.

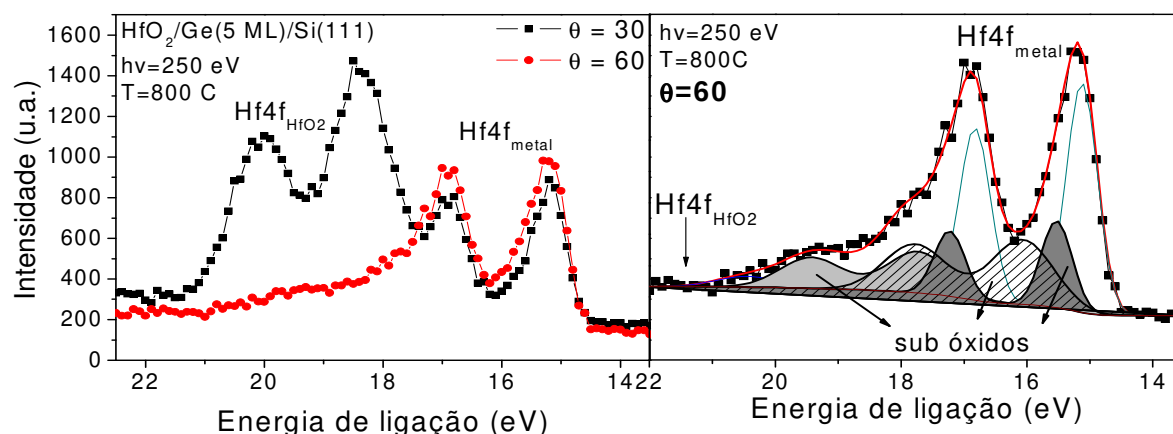


Figura 5.18: Espectro de XPS do fotopico de Hf4f do filme de HfO₂/Ge(5 ML)/Si(111), aquecido a 800 °C, (esquerda) comparando dois ângulos θ diferentes e (direita) destacando as componentes que compõem o espectro.

A compilação dos resultados encontrados, isto é, 1) o átomo de Ge não participa da formação das ligas que aparecem depois da degradação do HfO₂ e 2) essas ligas se formam na superfície do HfO₂, estão sugerindo um novo mecanismo de degradação bem diferente do que é conhecido para HfO₂/Si. No caso de HfO₂/Si, a degradação de HfO₂ ocorre na interface entre HfO₂ e Si no qual a molécula de HfO₂ se dissocia através da interação direta com o Si formando HfSi₂ e liberando SiO gasoso. No caso de HfO₂/Ge o que os resultados estão indicando é que a molécula de HfO₂ também se dissocia possivelmente através da interação com o Ge, mas sem ocorrer a formação de HfGe_x, formando apenas Hf puro e possivelmente liberando GeO gasoso. Nesse modelo a quebra da molécula de HfO₂ deve estar ocorrendo na interface, mas como Hf puro é encontrado na superfície, também deve

estar ocorrendo um processo de segregação de Hf puro para a superfície possivelmente se aglomerando na forma de ilhas. Os estados de HfO_x seriam formados por moléculas de HfO_2 numa vizinhança enriquecida de Hf puro. A figura 5.19 resume o modelo discutido acima.

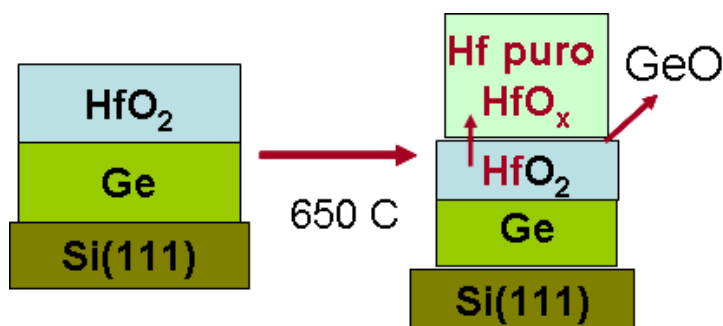


Figura 5.19: Esquema do modelo de degradação do filme de HfO_2 .

Existem dois trabalhos na literatura que corroboram com esse modelo da dinâmica de degradação de HfO_2/Ge . O primeiro trabalho é referente ao estudo de oxidação da superfície de um substrato de háfnio metálico policristalino [123], onde nos estágios iniciais da oxidação existem regiões de Hf puro coexistindo com HfO_x na superfície. As análises de XPS do fotopico do $\text{Hf}4f$ desse sistema revelam a presença de 3 picos sendo: um representando o Hf metálico (sinal do substrato), o segundo representando o Hf metálico na superfície (deslocamento químico de 0,36 eV) e o terceiro representando o pico do HfO_x (deslocamento químico de 1.15 eV). Os deslocamentos químicos desses picos estão muito próximos aos deslocamentos mostrados na figura 5.14, corroborando com o modelo de que existe Hf puro e HfO_x na superfície. O segundo trabalho publicado recentemente [124] discute o mecanismo de degradação do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}(100)$, após aquecimento a 800 °C, baseado num modelo que considera um transporte de massa do filme de HfO_2 na direção da superfície formando ilhas com espessuras muito acima da espessura inicial do filme.

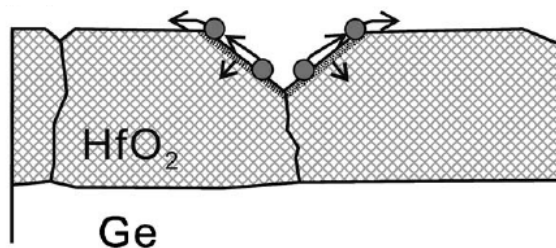


Figura 5.20: Modelo de degradação do filme de HfO_2 sobre a superfície do $\text{Ge}(100)$ após aquecimento de aproximadamente 800°C [124].

Esse modelo é baseado no fato de que nunca foi observado a formação de HfGe_x e também em imagens de AFM que mostram deformações estruturais do filme de HfO_2 , induzidas termicamente, que estabilizam na forma de ilhas. Nesse artigo o autor não consegue identificar qual seria a molécula que segregaria para a superfície contribuindo para a formação das ilhas. Mas os nossos resultados estão indicando que esta molécula pode ser o Hf metálico.

5.6 Conclusão

O presente trabalho estudou a formação e estabilidade térmica do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$ utilizando duas direções cristalográficas do Si, $\text{Si}(100)$ e $\text{Si}(111)$, como base para construção dos filmes de Ge. O uso do Sb como surfactante induzindo o crescimento camada sobre camada do Ge sobre o Si se mostrou eficiente e a qualidade do filme de Ge é dependente da quantidade Sb depositada. As análises de estabilidade térmica desses filmes revelaram que esses sistemas são estáveis em temperaturas acima da necessária para ativação dos dopantes, começando a degradação em torno de 700°C , e também foi possível estudar os mecanismos de degradação desses filmes. O filme de $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}(111)$ mostrou ter um grande potencial tecnológico pois nesta direção cristalográfica não ocorreu a formação da camada de GeO_2 na interface entre HfO_2 e Ge em nenhum momento do processo, desde a evaporação do HfO_2 até acima da temperatura de degradação do filme.

Capítulo 6

Considerações finais

Esse trabalho estudou a formação e estabilidade térmica de filmes ultra finos de materiais com alta constante dielétrica crescidos sobre superfícies ordenadas de sólidos cristalinos semicondutores. Dois sistemas foram escolhidos como foco desse trabalho, $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ e $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$, sendo que os experimentos e análises foram direcionados de forma a testar as suas viabilidades como substitutos do *gate* dielétrico constituinte dos MOSFETs que, desde os primórdios de sua fabricação, utilizavam o sistema SiO_2/Si e, atualmente, utiliza HfSiON/Si . Os sistemas foram estudados de forma a determinar os melhores parâmetros de fabricação em cada etapa, como por exemplo, tempo de evaporação/espessura do filme ou temperatura de ordenamento/estrutura cristalográfica formada. Os sistemas também foram submetidos a tratamentos térmicos e avaliados quanto a estabilidade térmica e seus mecanismos de degradação.

Como discutido nessa tese o sistema HfO_2/Si é o mais interessante candidato a atuar como *gate* dielétrico em MOSFETs, mas diversos problemas relacionados à instabilidade térmica tem inviabilizado o processo. Dessa forma o sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ foi sugerido como uma forma de evitar a degradação térmica que ocorre na interface do HfO_2/Si , pois o Si_3N_4 pode formar um camada intermediária evitando o contato entre os átomos na interface, além de ser um material dielétrico e estável em altas temperaturas. O estudo do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$ foi motivado pelo crescente aumento do uso de tecnologias baseadas em Ge/Si , em especial causado pelos recentes avanços do crescimento ordenado de Ge sobre Si em escala industrial que tem tornado viável a construção de novos MOSFETs com características superiores aos baseados em Si .

As técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, XPS, ARXPS e LEED, permitiram acessar informações sobre as estruturas eletrônica e cristalográfica desses sistemas durante as etapas de fabricação e de tratamento térmico. O fato desses experimentos terem sido realizados numa câmara de ultra alto vácuo, acoplada a uma fonte de radiação síncrotron, foi fundamental para o desenvolvimento desse trabalho. Essa combinação de aparatos experimentais garantiu que as amostras ficassem livres de

contaminantes durante todo o tempo do experimento e permitiram a obtenção de espectros com alta resolução, ficando abaixo de 0.3 eV, com capacidade de resolver os diferentes estados químicos dos átomos de Si, Ge e Hf nos diferentes filmes produzidos. Também permitiram obter informações detalhadas sobre as espessuras dos filmes produzidos e estudar o estado químico de átomos em função da profundidade identificando-os com relação à superfície, interface e o substrato.

As seções abaixo resumizam os principais resultados desse trabalho e suas perspectivas de aplicações.

6.1 O sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

Um total de quatro filmes de $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ foram estudados em duas direções cristalográficas diferentes, Si(100) e Si(111), e em quatro diferentes espessuras da camada de Si_3N_4 nos valores de 2, 3, 4 e 9 Å. Os filmes de Si_3N_4 foram produzidos utilizando a técnica de bombardeamento de N_2 de baixa energia cinética, o que permitiu um controle da espessura dos filmes em escala atômica e livre de contaminações como CO_2 ou O_2 . Cada filme foi submetido ao tratamento térmico, variando a temperatura entre 500 e 1000 °C e, em cada etapa, foram analisados do ponto de vista eletrônico e estrutural. Essa metodologia permitiu a identificação do sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4(9\text{Å})/\text{Si}$ que se mostrou termicamente estável após aquecimento até 950 °C. Esse resultado confirmou a hipótese de que a camada de Si_3N_4 funcionaria como barreira de difusão e mostrou que a eficiência do processo depende da espessura do filme.

Nesse momento é interessante comparar o sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (9 Å)/Si com o sistema HfSiON/Si que atualmente está sendo utilizado pelas indústrias de semicondutores e possui características como uma constante dielétrica $k_{\text{HfSiON}} = 13$ e um EOT = 8.4 angstroms que resulta numa espessura real de $t_{\text{HfSiON}} = 30$ angstroms. Para tal é necessário calcular a constante dielétrica do sistema $\text{HfO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (9 Å) que é descrita em função da capacitância equivalente de dois dielétricos ligados em série, sendo que $k_{\text{HfO}_2} = 25$ e $k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7.5$, e também função da espessura do filme de HfO_2 ($t_{\text{HfO}_2}=21.0$ angstroms), como descrita na equação abaixo:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{C_{eq}} &= \frac{1}{C_{HfO_2}} + \frac{1}{C_{Si_3N_4}} = \frac{1}{\epsilon_0 A} \left(\frac{t_{HfO_2}}{k_{HfO_2}} + \frac{t_{Si_3N_4}}{k_{Si_3N_4}} \right) \\
k_{eq} &= \frac{1}{\epsilon_0 A} t_{eq} C_{eq} = \frac{1}{\epsilon_0 A} (t_{HfO_2} + t_{Si_3N_4}) (\epsilon_0 A) \left(\frac{k_{HfO_2} k_{Si_3N_4}}{t_{HfO_2} k_{Si_3N_4} + t_{Si_3N_4} k_{HfO_2}} \right) = \quad (6.1.1) \\
&= (21+9) \left(\frac{25*7.5}{21*7.5+9*25} \right) = 14.8
\end{aligned}$$

Como pode ser observado na equação (6.1.1) a constante dielétrica equivalente, k_{eq} , do filme $HfO_2(21 \text{ Å})/Si_3N_4(9 \text{ Å})$ é ligeiramente superior (14%) em relação ao filme de $HfSiON(30 \text{ Å})$. Outra característica de k_{eq} é a sua dependência com as espessuras dos filmes de HfO_2 e Si_3N_4 . De forma a realizar uma comparação com a tecnologia atual a figura (6.1) mostra os valores da constante dielétrica dos filmes com relação às projeções de EOT estipulado para os próximos anos conforme estabelecido na última reunião anual do ITRS. Também foi acrescentado nessa figura os valores da constante dielétrica do filme $HfO_2/Si_3N_4(8 \text{ Å})/Si$ para evidenciar o efeito causado pela diminuição de 1 Å na espessura do filme de Si_3N_4 .

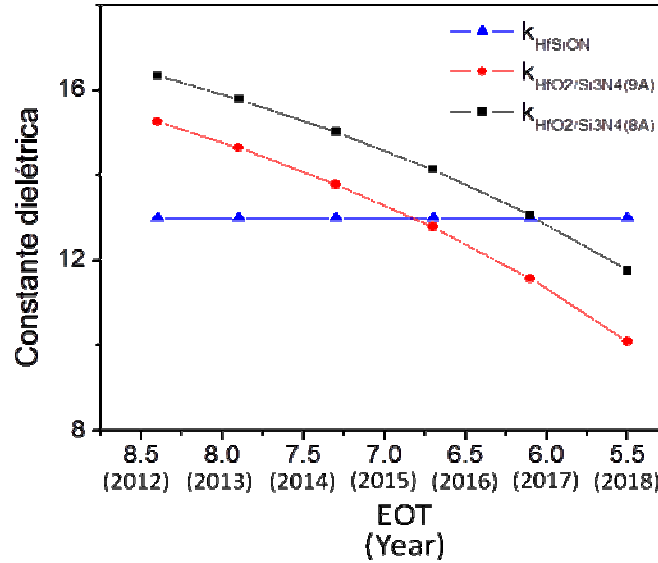


Figura 6.1: Valores da constante dielétrica para os filmes de $HfSiON$, $HfO_2/Si_3N_4(9 \text{ Å})$ e $HfO_2/Si_3N_4(8 \text{ Å})$ em função dos valores de EOT previstos para os anos de 2012 até 2018 conforme estabelecidos na última reunião anual do ITRS.

Como pode ser observado na figura (6.1) os valores de k_{eq} para os filmes de HfO_2/Si_3N_4 começam superiores ao utilizado atualmente mas devido a dependência com a espessura acabam ficando abaixo do esperado a medida que vai ocorrendo a miniaturização do MOSFET. Também fica evidente o efeito da espessura do filme de Si_3N_4 sobre o k_{eq} mostrando que é possível melhorar as características desse sistema com pequenas mudanças em sua espessura.

Também é importante ressaltar que a viabilidade desse sistema precisa ser avaliada do ponto de vista de funcionamento eletrônico do MOSFET, pois problemas relacionados à má qualidade de interface e formação de sub-nitreto podem gerar efeitos indesejáveis como aprisionamento de cargas na interface que podem reduzir a mobilidade de carregadores na região do canal.

6.2 O sistema $HfO_2/Ge/Si$

Um total de 3 filmes de $HfO_2/Ge/Si$ foram construídos sobre as superfícies ordenadas de Si(100) e Si(111), as espessuras dos filmes de Ge variaram entre 2, 4 e 5 ML. O crescimento prévio de um filme de Sb seguida pela evaporação de Ge sobre o substrato aquecido foi à metodologia utilizada para induzir o crescimento camada sobre camada do filme de Ge sobre o Si. A quantidade de Sb evaporada, a temperatura do substrato durante a evaporação do Ge e a temperatura do substrato após o crescimento do filme de Ge foram otimizadas de forma a produzir filmes de Ge ordenados e livres de contaminantes como carbono e oxigênio, além de garantir a evaporação total dos átomos de Sb que é necessária para evitar efeitos de dopagem do sistema. Embora nesse trabalho o Sb tenha sido utilizado como surfactante induzindo o crescimento ordenado de Ge sobre Si, diversas outras técnicas têm sido desenvolvidas e inclusive estão sendo implementadas em escala industrial [125].

Os semicondutores a base de Ge/Si tem grande potencial para serem utilizados como base para os futuros MOSFETs e atualmente estão sendo muito utilizados em fotônica [125]. Como revisado no capítulo 1, e diferentemente do que ocorre com o Si, a grande barreira tecnológica é devido a formação de uma camada de GeO_x na interface HfO_2/Ge durante a evaporação do HfO_2 sobre o Ge ou mesmo sobre o Ge/Si. Visando

estudar a formação e degradação térmica do sistema $\text{HfO}_2/\text{Ge}/\text{Si}$, as evaporações de HfO_2 sobre Ge/Si foram monitoradas por XPS no qual foi possível comprovar a formação de GeO_x na interface durante a evaporação de HfO_2 sobre os dois filmes de $\text{Ge}/\text{Si}(100)$. O óxido de germânio se manteve estável na interface durante o tratamento térmico e começou a degradar concomitantemente com a degradação do HfO_2 , após atingir as temperaturas esperadas de instabilidade do HfO_2 . Um resultado interessante ocorreu quando o HfO_2 foi evaporado sobre a superfície de $\text{Ge}/\text{Si}(111)$, pois nesse sistema não foi detectado a formação de GeO_x durante a evaporação e nem após o tratamento térmico chegando a temperaturas de até 650°C , acima do necessário para a ativação dos dopantes (500°C). A ausência do óxido de germânio pode estar relacionado com a estrutura cristalográfica da superfície de $\text{Ge}/\text{Si}(111)$ que altera a energia de formação de seu óxido. Este resultado é de grande relevância na área, pois mostra que ao contrário do que ocorre com o Si, é possível utilizar o HfO_2 como *gate* dielétrico através de evaporação direta sobre a heterojunção $\text{Ge}/\text{Si}(111)$.

6.3 O futuro dos semicondutores

O futuro imediato da indústria de semicondutores aparece realmente envolver um deslocamento para o uso do HfO_2 como material utilizado para o *gate* dielétrico. O háfnio já está bem integrado dentro dos processos de fabricação, atualmente na formação da liga HfSiON . Mesmo após os limites físicos do escalonamento do HfSiON será pouco provável que a indústria utilize um novo material para a substituição do háfnio, sendo mais lógico a introdução de HfO_2 através do crescimento de filmes de interface utilizando materiais como o Si_3N_4 ou o Al_2O_3 .

Dispositivos eletrônicos baseados na heterojunção de Ge sobre Si têm avançado rapidamente após o desenvolvimento de metodologias de crescimento epitaxial em escala industrial. As áreas de fotodetectores, em especial na parte de comunicação óptica, e sua integração com os CMOS, estão sendo revolucionadas devido ao aumento de velocidade desses dispositivos e facilidades de integração, efeito basicamente causado pela alta mobilidade de elétrons e a baixa temperatura de ativação dos dopantes ($< 450^\circ\text{C}$).

As metas de escalonamento para os próximos 10 anos exigirão inovações tecnológicas que incluem desde materiais alternativos que produzam uma alta mobilidade de elétron no canal, sendo Ge o principal candidato, até novas arquiteturas de transistores como o multi-gate (MG) MOSFETs (conhecidos como FinFETs) que passam a ter uma estrutura tridimensional [126]. De forma geral todas essas inovações apresentam diversos problemas de implementação que estão sendo estudados nas diferentes áreas da física e engenharia, sendo que a obtenção do *gate* dielétrico formado por material com alta constante dielétrica continua sendo uma das principais dificuldades.

Referências

- [1] Y. Taur and T. H. Ning, *Fundamentals of modern VLSI devices*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1998.
- [2] B. G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Electronics*, vol. 38, no. 8, p. 1, 1965.
- [3] J. C. Ranuárez, M. J. Deen, and C.-H. Chen, “A review of gate tunneling current in MOS devices,” *Microelectronics Reliability*, vol. 46, no. 12, pp. 1939–1956, Dec. 2006.
- [4] T. A. Ytterdal, T., Cheng, Y. and Fjeldly, *Front Matter, in Device Modelling for Analog and RF CMOS Circuit Design*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [5] R. J. Baker, *CMOS Circuit Design, Layout, and Simulation*, 3rd ed. Wiley-IEEE Press, 2010.
- [6] J. Robertson, “High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, pp. 327–396, 2006.
- [7] J. Robertson, “Maximizing performance for higher K gate dielectrics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 12, p. 124111, 2008.
- [8] D. G. Schlom and J. H. Haeni, “A Thermodynamic Approach to Selecting Alternative Gate Dielectrics,” *MRS Bulletin*, vol. 27, no. 03, pp. 198–204, 2002.
- [9] K. J. Hubbard and D. G. Schlom, “Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon,” *Journal of Materials Research*, vol. 11, no. 11, pp. 2757–2776, 1996.
- [10] E. P. Gusev, C. C. Jr., M. Copel, C. D’Emic, and M. Gribelyuk, “Ultrathin HfO₂ films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications,” *Microelectronic Engineering*, vol. 69, no. 2–4, pp. 145–151, 2003.
- [11] C. S. Lai, W. C. Wu, T. S. Chao, J. H. Chen, J. C. Wang, L.-L. Tay, and N. Rowell, “Suppression of interfacial reaction for HfO₂ on silicon by pre-CF₄ plasma treatment,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 7, p. 072904, 2006.
- [12] J. Lee and M. Ichikawa, “Multiple phase structures of Hf silicide precipitated from Hf silicate: An atomic view,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, pp. 1824–1827, 2002.

- [13] H. Johnson-Steigelman and A. Brinck, "Hafnium silicide formation on Si (001)," *Physical Review B*, vol. 235322, no. December 2003, pp. 1–6, 2004.
- [14] S. Sayan, E. Garfunkel, T. Nishimura, W. H. Schulte, T. Gustafsson, and G. D. Wilk, "Thermal decomposition behavior of the HfO₂/SiO₂/Si system," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 2, pp. 928–934, 2003.
- [15] F. Schönbohm, C. R. Flüchter, D. Weier, T. Lühr, U. Berges, S. Döring, and C. Westphal, "Thermal stability of ultrathin $\{\text{ZrO}\}_{2}$ films and structure determination of $\{\text{ZrSi}\}_{2}$ islands on Si(100)," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 16, p. 165323, Oct. 2009.
- [16] J. H. Choi, Y. Mao, and J. P. Chang, "Development of hafnium based high-k materials—A review," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 72, no. 6, pp. 97–136, Jul. 2011.
- [17] J. Morais, E. B. O. da Rosa, L. Miotti, R. P. Pezzi, I. J. R. Baumvol, A. L. P. Rotondaro, M. J. Bevan, and L. Colombo, "Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and O₂ annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 17, 2001.
- [18] J. Morais, E. B. O. da Rosa, R. P. Pezzi, L. Miotti, and I. J. R. Baumvol, "Composition, atomic transport, and chemical stability of ZrAl_xO_y ultrathin films deposited on Si(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 13, 2001.
- [19] K. P. Bastos, J. Morais, L. Miotti, R. P. Pezzi, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, R. I. Hegde, H. H. Tseng, and P. J. Tobin, "Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO₂ films annealed in O₂," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 9, 2002.
- [20] J. Morais, L. Miotti, K. P. Bastos, S. R. Teixeira, I. J. R. Baumvol, A. L. P. Rotondaro, J. J. Chambers, M. R. Visokay, L. Colombo, and M. C. M. Alves, "Environment of hafnium and silicon in Hf-based dielectric films: An atomistic study by x-ray absorption spectroscopy and x-ray diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 21, p. -, 2005.
- [21] K. P. Bastos, C. Driemeier, and R. P. Pezzi, "Thermal stability of Hf-based high-k dielectric films on silicon for advanced CMOS devices," *Materials Science and ...*, vol. 112, no. 2–3, pp. 134–138, Sep. 2004.
- [22] H. García, S. Dueñas, H. Castán, a. Gómez, L. Bailón, M. Toledano-Luque, a. del Prado, I. Mártil, and G. González-Díaz, "Influence of interlayer trapping and detrapping mechanisms on the electrical characterization of hafnium oxide/silicon nitride stacks on silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 9, p. 094107, 2008.

- [23] P. D. Kirsch, C. S. Kang, J. Lozano, J. C. Lee, and J. G. Ekerdt, "Electrical and spectroscopic comparison of HfO₂/Si interfaces on nitrided and un-nitrided Si(100)," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 7, 2002.
- [24] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Takahashi, M. Oshima, D.-I. Lee, S. Sun, S. Sun, P. a. Pianetta, T. Ando, and S. Fukuda, "Nitrogen doping and thermal stability in HfSiO_xN_y studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 18, p. 182908, 2005.
- [25] L. Zhang, S. Terauchi, Y. Azuma, and T. Fujimoto, "X-ray photoelectron spectroscopic analysis of HfSiON thin films," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, no. 13, pp. 1701–1704, Dec. 2008.
- [26] H. Ai-Bin and X. Qiu-Xia, "Comparative studies of Ge and Si p-channel metal–oxide–semiconductor field-effect-transistors with HfSiON dielectric and TaN metal gate," *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 5, p. 57302, 2010.
- [27] "Internacional Technology Roadmaps for Semiconductors." [Online]. Available: <http://www.itrs.net/>. [Accessed: 11-Jul-2013].
- [28] O. S. Yoo, J. Oh, C. Y. Kang, B. H. Lee, I. S. Han, W.-H. Choi, H.-M. Kwon, M.-K. Na, P. Majhi, H.-H. Tseng, R. Jammy, J. S. Wang, and H.-D. Lee, "Effect of Si interlayer thickness and post-metallization annealing on Ge MOS capacitor on Ge-on-Si substrate," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 154–155, pp. 102–105, Dec. 2008.
- [29] E. Haller, "Germanium: From its discovery to SiGe devices," *Materials science in semiconductor processing*, vol. 9, pp. 408–422, 2006.
- [30] K. Kita, T. Takahashi, H. Nomura, S. Suzuki, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Applied Surface Science Control of high-k / germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 6100–6105, 2008.
- [31] A. Delabie, R. L. Puurunen, B. Brijs, M. Caymax, T. Conard, B. Onsia, O. Richard, W. Vandervorst, C. Zhao, M. M. Heyns, M. Meuris, M. M. Viitanen, H. H. Brongersma, M. de Ridder, L. V. Goncharova, E. Garfunkel, T. Gustafsson, and W. Tsai, "Atomic layer deposition of hafnium oxide on germanium substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 6, p. 064104, 2005.
- [32] S. Van Elshocht, M. Caymax, T. Conard, S. De Gendt, I. Hoflijck, M. Houssa, B. De Jaeger, J. Van Steenberghe, M. Heyns, and M. Meuris, "Effect of hafnium germanate formation on the interface of HfO₂/germanium metal oxide semiconductor devices," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 14, p. 141904, 2006.

- [33] W. A. Winkenwerder and J. G. E. Å, “The role of oxidized germanium in the growth of germanium nanoparticles on hafnia,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 3758–3762, 2008.
- [34] H. Kim, C. O. Chui, K. C. Saraswat, and P. C. McIntyre, “Local epitaxial growth of ZrO₂ on Ge (100) substrates by atomic layer epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 13, p. 2647, 2003.
- [35] D. Brunco, B. De Jaeger, and G. Eneman, “Germanium MOSFET devices: Advances in materials understanding, process development, and electrical performance,” *Journal of The ...*, vol. 155, no. 7, pp. 552–561, 2008.
- [36] J. Michel, J. Liu, and L. C. Kimerling, “High-performance Ge-on-Si photodetectors,” *Nature Photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 527–534, Jul. 2010.
- [37] H. Kim, K. W. Shin, G. Lee, and E. Yoon, “High quality Ge epitaxial layers on Si by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 14, pp. 3990–3994, 2009.
- [38] A. Portavoce, I. Berbezier, A. Ronda, C. C. C. De Luminy, and M. Cedex, “Sb-surfactant-mediated growth of Si and Ge nanostructures,” *Physical Review B*, vol. 69, p. 155416, 2004.
- [39] J. Oh, P. Majhi, H. Lee, O. Yoo, S. Banerjee, and C. Y. Kang, “Improved Electrical Characteristics of Ge-on-Si Field-Effect Transistors With Controlled Ge Epitaxial Layer Thickness on Si Substrates,” *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, vol. 28, no. 11, pp. 1044–1046, 2007.
- [40] W.-H. Choi, J. Oh, O.-S. Yoo, I.-S. Han, M.-K. Na, H.-M. Kwon, B.-S. Park, P. Majhi, H.-H. Tseng, R. Jammy, and H.-D. Lee, “Characterization of device performance and reliability of high performance Ge-on-Si field-effect transistor,” *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 12, pp. 3424–3427, Dec. 2011.
- [41] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [42] S. Hüfner, S. Schmidt, and F. Reinert, “Photoelectron spectroscopy—An overview,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 547, no. 1, pp. 8–23, Jul. 2005.
- [43] and J. V. W. Dekeyser, L. Fiermans, G. Vanderkelen, *Electron Emission Spectroscopy*. Boston, Mass.: D. Reidel Publishing Co., 1973, pp. 295–372.

- [44] L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North-Holland, 1986.
- [45] K. D. B. John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, 1995.
- [46] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, 2003.
- [47] L. Kleinman, “Exchange Corrections to Hot-Electron Lifetimes,” *Phys. Rev. B*, vol. 3, no. 9, pp. 2982–2986, May 1971.
- [48] J. C. Ashley and R. H. Ritchie, “The Influence of Plasmon Damping on the Mean Free Path of Electrons for Plasmon Excitation,” *physica status solidi (b)*, vol. 62, no. 1, pp. 253–260, 1974.
- [49] H. Ibach and J. D. Carette, *Electron spectroscopy for surface analysis*. Springer, 1977.
- [50] D. R. Penn, “Electron mean free paths for free-electron-like materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5248–5254, Jun. 1976.
- [51] J. J. Quinn, “Range of Excited Electrons in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 4, pp. 1453–1457, May 1962.
- [52] J. T. Foley and U. Landman, “Model dielectric function for semiconductors: Si,” *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 4, pp. 1597–1604, Aug. 1976.
- [53] P. F. Barbieri, A. de Siervo, M. F. Carazzolle, R. Landers, and G. G. Kleiman, “{XPS} and {XAES} study of Ag–Pd and Cu–Ni alloys: spectra, shifts and electronic structure information,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 135, no. 2–3, pp. 113–118, 2004.
- [54] K. Prabhakaran and T. Ogino, “Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces: an {UPS} and {XPS} study,” *Surface Science*, vol. 325, no. 3, pp. 263–271, 1995.
- [55] M. V Gomoyunova and I. I. Pronin, “Photoelectron Spectroscopy of Atomic Core Levels on the Silicon Surface : A Review,” *Technical Physics*, vol. 49, no. 10, pp. 1249–1279, 2004.
- [56] B. Commoner and D. Lipkin, “The Application of the Beer-Lambert Law to Optically Anisotropic Systems,” *Science*, vol. 110, no. 2845, pp. 41–43, 1949.
- [57] R. Hesse, P. Streubel, and R. Szargan, “Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, no. 7, pp. 589–607, Jul. 2005.

- [58] C. S. Fadley, "Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Progress in Surface Science*, vol. 16, no. 3, pp. 275–388, 1985.
- [59] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S. Å. L. Bergström, "Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 4, no. 2, pp. 93–137, 1974.
- [60] J. Diao and D. W. Hess, "Use of angle-resolved XPS to determine depth profiles based on Fick's second law of diffusion: description of method and simulation study," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 135, no. 2–3, pp. 87–104, Apr. 2004.
- [61] W. H. W. and C.-M. C. M.A. Van Hove, *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination, Springer Series in Surface Sciences, Vol 6*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1986.
- [62] a. de Siervo, E. Soares, R. Landers, and G. Kleiman, "Photoelectron diffraction studies of Cu on Pd(111) random surface alloys," *Physical Review B*, vol. 71, no. 11, p. 115417, Mar. 2005.
- [63] A. R. B. de Castro, G. B. Fraguas, P. T. Fonseca, R. N. Suave, S. Gama, A. A. Coelho, and I. A. Santos, "Circular magnetic dichroism of Fe17Dy2," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 101–103, no. 0, pp. 725–728, Jun. 1999.
- [64] D. Briggs and P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990.
- [65] a. de Siervo, "Estudo dos Elementos de Quinto Período por Espectroscopias de Elétrons (XPS/Auger)," Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- [66] "Omicron." [Online]. Available: <http://www.omicron.de>. [Accessed: 11-Jul-2013].
- [67] F. Rosebury, *Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques*. American Inst. of Physics, 1992.
- [68] "Specs." [Online]. Available: http://www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=132. [Accessed: 11-Jul-2013].
- [69] A. De Siervo, C. R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, S. Dreiner, C. Westphal, M. F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, and G. G. Kleiman, "Hafnium silicide formation on Si (100) upon annealing," no. 100, pp. 1–10, 2006.

- [70] C. Tian and C. R. Vidal, "Electron impact ionization of N₂ and O₂: contributions from different dissociation channels of multiply ionized molecules," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 31, no. 24, p. 5369, 1998.
- [71] J. F. Z. and J. P. Biersack, "SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter." [Online]. Available: <http://www.srim.org/>. [Accessed: 11-Jul-2013].
- [72] P. M. Smith and J. S. Custer, "Chemical vapor deposition of titanium–silicon–nitride films," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 23, p. 3116, 1997.
- [73] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, and M. C. A. Fantini, "On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films," *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1–2, pp. 154–161, 2002.
- [74] a. Bahari, U. Robenhagen, P. Morgen, and Z. Li, "Growth of ultrathin silicon nitride on Si (111) at low temperatures," *Physical Review B*, vol. 72, no. 20, p. 205323, Nov. 2005.
- [75] X. Wang, G. Zhai, J. Yang, and N. Cue, "Crystalline Si₃N₄ thin films on Si(111) and the 4x4 reconstruction on Si₃N₄(0001)," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 4, pp. R2146–R2149, Jul. 1999.
- [76] T. Aratani, M. Higuchi, S. Sugawa, E. Ikenaga, J. Ushio, H. Nohira, T. Suwa, A. Teramoto, T. Ohmi, and T. Hattori, "Angle-resolved photoelectron study on the structures of silicon nitride films and Si[₃]N[₄]/Si interfaces formed using nitrogen-hydrogen radicals," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 11, p. 114112, 2008.
- [77] K. Kim, T.-H. Kang, K. Ihm, C. Jeon, C.-C. Hwang, and B. Kim, "Initial stage of nitridation on Si(100) surface using low-energy nitrogen ion implantation," *Surface Science*, vol. 600, no. 17, pp. 3496–3501, Sep. 2006.
- [78] I. Kusunoki, T. Takaoka, Y. Igari, and K. Ohtsuka, "Nitridation of a Si(100) surface by 100–1000 eV N₂ ion beams," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 9, p. 8238, 1994.
- [79] G. Rignanese, P. Croix, and A. Pasquarello, "First-principles study of NH₃ exposed Si(001)2x1: Relation between N 1s core-level shifts and atomic structure," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 5, pp. 553–555, 2000.
- [80] M. Higuchi, S. Sugawa, E. Ikenaga, J. Ushio, H. Nohira, T. Maruizumi, A. Teramoto, T. Ohmi, and T. Hattori, "Subnitride and valence band offset at Si[₃]N[₄]/Si interface formed using nitrogen-hydrogen radicals," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 12, p. 123114, 2007.

- [81] J. S. Ha, K. Park, W. S. Yun, E. Lee, and S. Park, "Interaction of low-energy nitrogen ions with an Si (111) - 7×7 surface : STM and LEED investigations," *Applied physics A*, vol. 66, pp. S495–S499, 1998.
- [82] D. H. Baek, H. Kang, and J. W. Chung, "Interaction of slow N₂⁺ ions with the Si(001) surface: A combined photoemission and LEED study," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 4, pp. 2651–2657, Jan. 1994.
- [83] H. D. BATHA and E. D. O. W. WHITNEY, "Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Si₃N₄," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, no. 7, pp. 365–369, 1973.
- [84] J. Kim and H. Yeom, "Surface and interface structures of epitaxial silicon nitride on Si(111)," *Physical Review B*, vol. 67, no. 3, p. 035304, Jan. 2003.
- [85] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths," *Surface And Interface Analysis*, vol. 37, no. 1, pp. 1–14, 2005.
- [86] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range," *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, no. 3, pp. 689–713, Mar. 2011.
- [87] N. Si, X. Wang, G. Zhai, J. Yang, L. Wang, Y. Hu, Z. Li, and J. C. Tang, "Nitridation of Si(1 1 1)," vol. 494, pp. 83–94, 2001.
- [88] X. Wang, Z. Li, L. Wang, and Y. Hu, "Characterization of silicon nitride thin films on Si and overlayer growth of Si and Ge," *Japanese Journal of ...*, vol. 40, no. 6, pp. 4292–4298, 2001.
- [89] C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. Shinn, K. B. Kidd, and K. L. Tsang, "Thermally grown Si₃N₄ thin films on Si(100): Surface and interfacial composition," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 23, pp. 15622–15629, Jun. 1993.
- [90] G. Zhai, J. Yang, N. Cue, and X. Wang, "Surface structures of silicon nitride thin films on Si(111)," *Thin Solid Films*, vol. 366, no. 1–2, pp. 121–128, 2000.
- [91] A. de Siervo, C. R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, S. Dreiner, C. Westphal, M. F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, and G. G. Kleiman, "Hafnium silicide formation on Si(100) upon annealing," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 7, p. 75319, Aug. 2006.
- [92] S. Suzer, S. Sayan, M. M. Banaszak Holl, E. Garfunkel, Z. Hussain, and N. M. Hamdan, "Soft x-ray photoemission studies of Hf oxidation," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 1, p. 106, 2003.

- [93] M. Copel, "Selective desorption of interfacial SiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 10, p. 1580, 2003.
- [94] V. K. Paliwal, A. G. Vedeshwar, and S. M. Shivaprasad, "Formation of interfacial phases in the epitaxial growth of Sb on Si (111) -7 × 7 reconstructed surface," *Pure applied chemistry*, vol. 74, no. 9, pp. 1651–1661, 2002.
- [95] S. M. Shivaprasad, V. K. Paliwal, and A. Chaudhuri, "The evolution of the Sb/Si interface at room temperature on the Si(1 1 1)-(7 × 7) and the Si(1 0 0)-(2 × 1) reconstructed surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 237, pp. 93–98, 2004.
- [96] H. Guesmi, L. Lapena, G. Trégliia, and P. Müller, "Coverage dependence of Sb/Si(111) adsorption and desorption modes: Interplay between chemical interactions and site transitions," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 8, p. 85402, Feb. 2008.
- [97] J. F. Wager, "Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 8, pp. 1755–1764, 2008.
- [98] V. K. Paliwal and S. M. Shivaprasad, "Surface Science Letters A phase diagram of the Sb / Si (0 0 1) interfacial system," vol. 561, 2004.
- [99] T. F. Wietler, E. Bugiel, and K. R. Hofmann, "Relaxed germanium films on silicon (110)," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 272–274, 2008.
- [100] A. Portavoce, I. Berbezier, and A. Ronda, "Sb-surfactant-mediated growth of Si and Ge nanostructures," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 15, p. 155416, Apr. 2004.
- [101] T. F. Wietler, A. Ott, E. Bugiel, and K. R. Hofmann, "Advances in surfactant-mediated growth of germanium on silicon: high-quality p-type Ge films on Si," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 8, no. 1–3, pp. 73–77, 2005.
- [102] E.-Z. Liu, C.-Y. Wang, and J.-T. Wang, "Dimer-breaking-assisted exchange mechanism in surfactant-mediated epitaxial growth of Ge on Si(001): Ab initio total energy calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 19, p. 193301, Nov. 2007.
- [103] A. Lobo, S. Gokhale, and S. K. Kulkarni, "Surface morphology and electronic structure of Ge/Si(1 1 1) 7×7 system," *Applied Surface Science*, vol. 173, no. 3–4, pp. 270–281, 2001.
- [104] K. Shoji, M. Hyodo, H. Ueba, and C. Tatsuyama, "LEED/AES Studies of the Ge on Si(111)7x7 Surface," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 22, no. Part 2, No. 3, pp. L200–L202, 1983.
- [105] S. Van, D. Steinmetz, D. Bolmont, and J. J. Koulmann, "Effect of annealing on a Ge thin film on a Si(111)7x7 surface: A study using ARUPS, XPD, and LEED," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 7, pp. 4424–4429, Aug. 1994.

- [106] J. M. MacLeod, J. a. Lipton-Duffin, U. Lanke, S. G. Urquhart, and F. Rosei, "Shape transition in very large germanium islands on Si(111)," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 10, p. 103109, 2009.
- [107] R. Larciprete, P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. Perfetti, and M. Peloi, "Ge/Si(001)c(4x2) interface formation studied by high-resolution Ge 3d and Si 2p core-level spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 23, pp. 16006–16014, Jun. 2000.
- [108] F. Rosei and R. Rosei, "Atomic description of elementary surface processes: diffusion and dynamics," *Surface Science*, vol. 500, no. 1–3, pp. 395–413, 2002.
- [109] R. Gunnella, P. Castrucci, N. Pinto, I. Davoli, D. Sébilleau, and M. De Crescenzi, "X-ray photoelectron-diffraction study of intermixing and morphology at the Ge/Si(001) and Ge/Sb/Si(001) interface," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 12, pp. 8882–8891, Sep. 1996.
- [110] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, "Surfactants in epitaxial growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 6, pp. 632–635, Aug. 1989.
- [111] and G. D. M. G. Lucovsky, S. S. Chao, J. E. Tyler, "An XPS study of sputtered a-Si,Ge alloys," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 838, 1982.
- [112] T. Miller, T. C. Hsieh, and T.-C. Chiang, "Photoemission study of Si(111)-Ge(5x5) surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 10, pp. 6983–6989, May 1986.
- [113] F. Rosei, N. Motta, A. Sgarlata, G. Capellini, and F. Boscherini, "Formation of the wetting layer in Ge/Si(111) studied by STM and XAFS," *Thin Solid Films*, vol. 369, no. 1–2, pp. 29–32, 2000.
- [114] T. Yasue, T. Koshikawa, and E. Bauer, "Low energy electron microscopy/diffraction study on growth of Ge on Si(113) surface," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 20, no. 6, p. 2496, 2002.
- [115] R. Koch, "Intrinsic stress of ultrathin epitaxial films," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, no. 5, pp. 529–536, Nov. 1999.
- [116] M. Horn-von Hoegen, B. H. Müller, A. Al-Falou, and M. Henzler, "Surfactant induced reversible changes of surface morphology," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 19, pp. 3170–3173, Nov. 1993.
- [117] M. Horn-von Hoegen, B. Müller, T. Grabosch, and P. Kury, "Strain relief during Ge hut cluster formation on Si(001) studied by high-resolution LEED and surface-stress-induced optical deflection," *Physical Review B*, vol. 70, no. 23, p. 235313, Dec. 2004.

- [118] V. Cherepanov and B. Voigtländer, "Influence of material, surface reconstruction, and strain on diffusion at the Ge(111) surface," *Physical Review B*, vol. 69, no. 12, p. 125331, Mar. 2004.
- [119] R. Garg, D. Misra, and P. K. Swain, "Ge MOS Capacitors with Thermally Evaporated HfO₂ as Gate Dielectric," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 2, p. F29, 2006.
- [120] K.-I. Seo, P. C. McIntyre, S. Sun, D.-I. Lee, P. Pianetta, and K. C. Saraswat, "Chemical states and electronic structure of a HfO₂/Ge(001) interface," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 4, p. 042902, 2005.
- [121] P. Broqvist, J. Binder, and A. Pasquarello, "Formation of substoichiometric GeO_x at the Ge–HfO₂ interface," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 202908, 2010.
- [122] K. Kita, C. H. Lee, T. Nishimura, K. Nagashio, and A. Toriumi, "Study of Kinetic Behaviors of GeO in GeO₂/Ge Stacks," *ECS Transactions*, vol. 16, no. 5, pp. 187–194, 2008.
- [123] S. Suzer, S. Sayan, M. M. Banaszak Holl, E. Garfunkel, Z. Hussain, and N. M. Hamdan, "Soft x-ray photoemission studies of Hf oxidation," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 1, p. 106, 2003.
- [124] N. Miyata, T. Yasuda, and Y. Abe, "Structural degradation of thin HfO₂ film on Ge during the postdeposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 103536, 2010.
- [125] "Photonics." [Online]. Available: <http://www.nature.com/nphoton/journal/v4/n8/full/nphoton.2010.157.html>. [Accessed: 31-Mar-2014].
- [126] H. Mendex, D. M. Fried, S. B. Samavedan, T. Hoffmann, and B.-Y. Nguyen, "Comparing SOI and bulk FinFETs: Performance, manufacturing variability, and cost," *Solid State Technology*, vol. 52, no. 11, p. 10, 2009.