

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

NICOLAU MOLINA BOM

Processamento físico-químico de semicondutores com alta-mobilidade de portadores: germânio e grafeno

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Microeletrônica.

Prof. Dr. Cláudio Radtke
Orientador

Porto Alegre, Abril de 2015

AGRADECIMENTOS

A meus pais e familiares, pelo suporte emocional e incentivo durante minha vida.

Aos meus amigos de longa data: João, Gibran e Milton, pelo enorme companheirismo e palavras certas nos momentos críticos.

Ao Cláudio: sua orientação valiosa foi fundamental para a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do laboratório FQSiS: Silma, Ivan, Gabriel, Samuel, Guilherme, Taís, Gabriela, Anderson e Eduardo. O ambiente de companheirismo proporcionado por vocês tornou este trabalho muito mais prazeroso.

Aos colegas do grupo de pesquisa no Paul-Drude Institut: João Marcelo, Myriano, Timo e Joe. Além da ajuda e contribuição para o desenvolvimento de meu projeto, sua receptividade tornou o processo de adaptação menos doloroso e a experiência de intercâmbio mais enriquecedora.

Ao grupo de amigos formado em Berlim: Bruno, João Otávio, Vinícius, Karin, Matheus e Gustavo. Uma verdadeira família em terras estrangeiras, formando uma inestimável rede de apoio para enfrentar a saudade e a distância de casa, além de proporcionar inúmeros momentos inesquecíveis.

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

A minha querida Paula: pela indizível felicidade que tenho ao teu lado!

A todos vocês, meu muito obrigado!

TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS:

*N. M. BOM, G. V. SOARES, M. H. OLIVEIRA JR, J. M. LOPES, H. RIECHERT, C. RADTKE; *Water incorporation in graphene/SiO₂/Si structures quantified by nuclear reaction analysis*; submetido para o periódico Applied Physics Letters em Abril (2015).

*N. M. BOM, G. V. SOARES, S. HARTMANN, A. BORDIN, C. RADTKE; *GeO₂/Ge structures submitted to annealing in deuterium: Incorporation pathways and associated modifications*; Applied Physics Letters, v. 105, pp. 141605 (2014).

*N. M. BOM, M. H. OLIVEIRA JR, G. V. SOARES, C. RADTKE, J. M. LOPES, H. RIECHERT; *Synergistic effect of H₂O and O₂ on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments*; Carbon, v. 78, pp. 298-304 (2014).

N. M. BOM, G. V. SOARES, C. KRUG, I. J. BAUMVOL, C. RADTKE; *Probing the stability of Al₂O₃/Ge structures with ion beams*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 273, pp. 146-8 (2012).

N. M. BOM, G. V. SOARES, C. KRUG, R. P. PEZZI, I. J. BAUMVOL, C. RADTKE; *Evolution of the Al₂O₃/Ge (100) interface for reactively sputter-deposited films submitted to postdeposition annealings*; Applied Surface Science, v. 258 (15), pp. 5707-11 (2012).

C. RADTKE, N. M. BOM, G. V. SOARES, C. KRUG, R. P. PEZZI, I. J. BAUMVOL; *Interaction of Aluminum Oxide with Germanium during Thermal Annealing in Ar, N₂/H₂, O₂, or H₂O*; ECS Transactions, v. 41 (3), pp. 21-8 (2011).

S. A. CORREA, G. G. MARMITT, N. M. BOM, A. T. DA ROSA, F. C. STEDILE, C. RADTKE, G. V. SOARES, I. J. BAUMVOL, C. KRUG, A. L. GOBBI; *Enhancement*

* Artigos diretamente relacionados à tese.

in interface robustness regarding thermal oxidation in nanostructured Al₂O₃ deposited on 4h-SiC; Applied Physics Letters, v. 95, 051916 (2009).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

*2014 MRS Spring Meeting, San Francisco (EUA), 2014. Título do trabalho: *Oxygen Intercalation in Epitaxial Graphene on SiC(0001) upon O₂ and H₂O Annealings* (oral). Autores: N. M. BOM, M. OLIVEIRA JR, G. V. SOARES, C. RADTKE, J. M. LOPES, H. RIECHERT.

*2014 MRS Spring Meeting, San Francisco (EUA), 2014. Título do trabalho: *Hydrogen Incorporation in GeO₂/Ge Structures* (oral). Autores: N. M. BOM, S. HARTMANN, G. V. SOARES, C. RADTKE.

*XII Brazilian MRS Meeting, Campos do Jordão (SP), 2013. Título do trabalho: *Oxygen intercalation of graphene on SiC(0001) upon O₂ and H₂O annealings* (pôster). Autores: N. M. BOM, M. OLIVEIRA JR, G. V. SOARES, C. RADTKE, J. M. LOPES, H. RIECHERT.

*Graphene 2013, Bilbao (ES). Título do trabalho: *Oxygen and deuterium incorporation in graphene on SiO₂/Si substrates* (pôster). Autores: N. M. BOM, M. OLIVEIRA JR, G. V. SOARES, C. RADTKE, J. M. LOPES, H. RIECHERT.

X Brazilian MRS Meeting, Gramado (RS), 2011. Título do trabalho: *Physico-chemical properties of Al₂O₃/Ge structures* (oral). Autores: N. M. BOM, M. DALPONTE, C. KRUG, G. V. SOARES, C. RADTKE.

* Trabalhos diretamente relacionados à tese.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS.....	iii
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Lei de Moore e os limites da miniaturização.....	1
1.2 O impacto da mobilidade.....	4
1.3 Semicondutores de alta mobilidade.....	6
1.3.1 Germânio.....	6
1.3.1.1 A interface GeO ₂ /Ge.....	8
1.3.2 Grafeno.....	10
1.3.2.1 Estrutura de bandas.....	12
1.4 Objetivos e organização do texto.....	14
2. METODOLOGIA	16
2.1 Preparação de amostras	16
2.1.1 Limpeza de substratos	16
2.1.2 Síntese de amostras	17
2.1.2.1 Deposição por <i>Sputtering</i>	17
2.1.2.2 <i>Etching</i> e decomposição térmica do SiC.....	19
2.1.2.3 Tratamentos térmicos em atmosfera estática.....	20
2.1.2.4 Tratamentos térmicos em fluxo gasoso.....	21
2.2 Técnicas de caracterização	22
2.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....	22
2.2.2 Técnicas de análise por feixes de íons	28
2.2.2.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	31
2.2.2.2 Análise por reações nucleares (NRA).....	34
2.2.3 Espectroscopia Raman (ER).....	37
2.2.3.1 Espectro Raman do grafeno.....	40
2.2.3.2 Instrumentação.....	42
2.2.4 Método de Van der Pauw	43

3. INCORPORAÇÃO DO H EM ESTRUTURAS GeO ₂ /Ge POR MEIO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM DEUTÉRIO	46
3.1 Introdução	46
3.2 Procedimento experimental	49
3.3 Resultados e discussão.....	49
3.4 Conclusões.....	57
4. INCORPORAÇÃO DE H ₂ O EM ESTRUTURAS GMC/SiO ₂ /Si.....	58
4.1 Introdução	58
4.2 Procedimento experimental	60
4.3 Resultados e discussão.....	60
4.4 Conclusões e perspectivas	68
5. EFEITO SINÉRGICO DO H ₂ O E O ₂ NO DESACOPLAMENTO DE GRAFENO EPITAXIAL CRESCIDO SOBRE SiC(0001) POR MEIO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	70
5.1 Introdução	70
5.2 Procedimento experimental	72
5.3 Resultados e discussão.....	73
5.4 Conclusões.....	82
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
8. ANEXOS.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

CT – Camada de transição.

CVD – Deposição por vapor químico (*chemical vapor deposition*).

DB – Ligação pendente (*dangling bond*).

ER – Espectroscopia Raman

FG – *Forming gas*

FWHM – Largura a meia altura (full width at half maximum).

GMC – Grafeno monocamada.

GBC – Grafeno bicamada.

ITRS – *International technology roadmap for semiconductors*.

KE – Energia cinética (kinetic energy).

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

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

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

QA – Quase auto-sustentável.

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

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

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

LISTA DE SÍMBOLOS

D_{it} – Densidade de estados de interface.

E_F – Nível de Fermi.

E_g – Largura da banda proibida.

J_g - Corrente de fuga devido ao tunelamento.

λ - Caminho livre inelástico.

μ – Mobilidade dos portadores de carga.

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

V_o – Vacância de oxigênio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução dos transistores em circuitos integrados. Na parte superior da figura, são mostrados os transistores juntamente a seus respectivos anos de fabricação e distância entre os eletrodos “fonte” e “dreno”. Na parte inferior, são mostradas as conexões metálicas de cada geração. As imagens correspondem às últimas gerações da Lei de Moore ³	2
Figura 2: Diagrama representativo do MOSFET. Uma tensão aplicada no eletrodo de porta controla a passagem de portadores de carga, ou seja, a corrente elétrica entre os eletrodos fonte e dreno. Os materiais utilizados em cada parte do transistor são indicados pelas cores relacionadas na legenda.....	4
Figura 3: Representação do retroespalhamento que ocorre em um MOSFET nanoestruturado. Os portadores de carga, injetados da fonte para o canal, estão sujeitos a uma barreira de potencial, modulada pela tensão na porta (V_G). r é o fluxo de portadores que retornam à fonte e l o livre caminho médio para o retroespalhamento. Adaptado de ¹² .	6
Figura 4: Representação do grafeno como bloco básico de construção de materiais gráfcicos em outras dimensionalidades. Adaptado de ³⁸	10
Figura 5: Representação da banda π no GMC, calculada a partir de um modelo de <i>tight-binding</i> . A região com dispersão linear é vista em <i>zoom</i> à direita. Adaptado de ⁵⁶	13
Figura 6: Comparação entre a estrutura eletrônica do grafeno nos casos: (i) monocamada, (ii) bicamada), e (iii) bicamada com aplicação de campo elétrico perpendicular ao plano das camadas. Adaptado de ⁵⁸	14
Figura 7: Representação esquemática do processo de deposição por magnetron sputtering. Adaptado de ⁶⁶	18
Figura 8: Desenho esquemático do reator de atmosfera estática utilizado nos tratamentos térmicos, com seus principais componentes representados.	21
Figura 9: Desenho esquemático do sistema de aquecimento usado para tratamentos térmicos em fluxo. Os elementos não estão em escala.	22
Figura 10: Esquema explicativo do efeito fotoelétrico.	23
Figura 11: Deslocamento em energia do pico Si 2p de 99,15 eV para 103,4 eV, indicando a presença de SiO ₂ . Adaptado de ⁷⁵	25
Figura 12: Gráfico mostrando a probabilidade de escape inelástico em função da profundidade de emissão do fotoelétron, de acordo com a lei de Beer-Lambert. Os valores percentuais de contribuição para λ , 2λ e 3λ estão indicados pelas flechas.....	26
Figura 13: “Curva universal” do caminho livre inelástico, onde cada um dos pontos representa uma medida individual. Adaptado de ⁷⁶	26
Figura 14: Representação do equipamento de análise de superfícies do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.....	27
Figura 15: Representação do processo de multiplicação de elétrons dentro do <i>channeltron</i> . O sinal original é multiplicado pela geração de elétrons secundários, resultantes do choque com as calotas do dispositivo.	28
Figura 16: Representação de um arranjo experimental típico para experimentos com feixes de íons. No desenho, são representados o feixe de íons, os parâmetros da geometria (ângulos θ e ϕ) e o detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω	29
Figura 17: Representação simplificada de um espectro de RBS correspondente a um sólido contendo os elementos A e B.	32

Figura 18: Representação de um processo de reação nuclear induzido por feixe de íons. É tomada como exemplo a reação entre um próton e o isótopo ^{18}O , onde há formação de um núcleo intermediário. No fim, são indicados possíveis produtos resultantes de seu decaimento. Adaptada de ⁷⁵	34
Figura 19: Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. O platô e a ressonância estreita estão indicados. Adaptado de ⁷⁹	35
Figura 20: Pico de partículas α detectadas como produto da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, ocorrendo em energias em torno da região de platô da curva de seção de choque. No detalhe, é mostrado o arranjo experimental usado nos experimentos de NRA. U.a. corresponde a unidades arbitrárias.	36
Figura 21: Projeção do alcance de partículas na folha de Mylar em função de sua energia de incidência. Adaptado de ⁸¹	37
Figura 22: Representação do processo de espalhamento Raman. O fóton incidente $\bar{\nu}_L$ perturba o sistema, excitando um par elétron-lacuna (e-h). Na recombinação, o sistema emite um fóton (ν_m) e volta a um estado estacionário, com emissão ou absorção de um fônon. Adaptado de ⁸²	38
Figura 23: Representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. As flechas para cima correspondem à frequência $\bar{\nu}_L$ do laser incidente, muito maior do que a energia das vibrações moleculares. As flechas para baixo correspondem aos fótons espalhados. Adaptado de ⁸³	39
Figura 24: Espectro Raman típico para amostras de grafeno (a) monocamada e (b) bicamada. Adaptado de ⁸⁸	41
Figura 25: Representação esquemática da dispersão eletrônica ocorrida no GBC. Os quatro processos de ressonância-dupla estão indicados: (a) P_{11} , (b) P_{22} , (c) P_{12} e (d) P_{21} . Adaptado de ⁸⁸	42
Figura 26: Representação esquemática do aparato básico de Raman, com os principais elementos indicados.	43
Figura 27: Representação esquemática da configuração de contatos para medidas de Van der Pauw. Enquanto a corrente flui entre os contatos A-B, a tensão é medida entre contatos C-D. Para a determinação de V_H – quando um campo B é aplicado – as tensões são medidas nas quatro combinações possíveis de contatos.	44
Figura 28: Representação da (a) estrutura tetragonal do SiO_2 , e (b) das DBs formadas na superfície do Si como resultado do processo de oxidação.	47
Figura 29: Concentrações areais de (a) D e (b) ^{18}O em amostras GeO_2/Ge e SiO_2/Si submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de D_2 nas temperaturas indicadas. As porcentagens mostradas na parte (b) correspondem às concentrações de ^{18}O remanescente, relativas às amostras como-oxidadas.	51
Figura 30: Concentrações areais de D nas amostras GeO_2/Si e GeO_2/Ge (depositadas por <i>sputtering</i>) após tratamentos térmicos em atmosfera de D_2	52
Figura 31: (a) Concentrações areais de Ge nas amostras GeO_2/Si após tratamentos térmicos em atmosfera de D_2 (pontos verdes) e Ar (pontos azuis). O eixo vertical à direita corresponde às espessuras da camada de óxido calculadas a partir dessas concentrações, supondo uma densidade de $3,6 \text{ g/cm}^3$ para o filme de GeO_2 . (b) Razões atômicas O/Ge referentes às mesmas amostras.	54
Figura 32: Espectros de XPS do nível Ge 3d para as amostras GeO_2/Si (deposição por <i>sputtering</i>) submetidas a tratamentos térmicos em D_2 nas temperaturas indicadas. As linhas sólidas correspondem às componentes obtidas por simulação, ajustadas por funções de Voigt (70% Gaussiana + 30% Lorentziana). O fundo Shirley foi subtraído de todos os espectros. A posição em energia das componentes GeO_2 , GeO_x e Ge estão indicadas no gráfico. U. a. se refere a unidades arbitrárias.	55

- Figura 33: Concentração areal de (a) D e (b) ^{18}O em função da temperatura de tratamento térmico. Os quadrados representam as amostras GMC/SiO₂/Si, e os círculos o conjunto SiO₂/Si. (c) Concentrações areais de ^{18}O (triângulos) e D (círculos) incorporadas no grafeno em função da temperatura, correspondentes à diferença entre as curvas GMC/SiO₂/Si e SiO₂/Si nas partes (a) e (b). 61
- Figura 34: Espectro Raman das amostras antes e depois de tratamentos térmicos em D₂ ^{18}O . As bandas G, 2D, D e D' estão indicadas. Os espectros estão normalizados pela intensidade do pico G. 63
- Figura 35: Evolução da razão entre as intensidades dos picos (a) G e 2D (I_G/I_{2D}) e (b) D e G (I_D/I_G) em função da temperatura de tratamento, correspondentes aos espectros Raman da Fig. 34. 64
- Figura 36: (a) Mobilidades e (b) densidades de carga em função da temperatura de tratamento em D₂O, obtidas por medidas de magneto-transporte à temperatura ambiente. 67
- Figura 37: Representação do processo de intercalação de H em estruturas GMC/CT/SiC(0001). Após o tratamento em atmosfera de H₂, o H quebra as ligações da CT com o substrato e substitui as ligações pendentes na superfície do SiC. Adaptado de ¹⁵². 71
- Figura 38: (a) Espectros Raman correspondentes a amostras GMC/CT/SiC antes a após tratamentos térmicos em atmosfera de N₂+O₂ a 600°C por 40 minutos. As porcentagens se referem às proporções de O₂ na mistura com N₂. As bandas G e 2D estão indicadas. Os espectros estão normalizados pela intensidade do pico G. (b) Imagem aproximada da região do pico D dos espectros das amostras como-crescida e tratada em 35% de O₂. As linhas pontilhadas representam as componentes da CT. 74
- Figura 39: (a) Espectros Raman correspondentes às amostras GMC/CT/SiC antes e depois de tratamentos térmicos em atmosfera de N₂+O₂ a 600°C por 40 minutos, com um *bubbler* interposto entre o fluxo gasoso e o forno. As porcentagens se referem às proporções de O₂ na mistura com N₂. As bandas G e 2D estão indicadas. Os espectros foram normalizados pela intensidade do pico G. (b) Imagem aproximada da banda 2D dos espectros anteriores. Os picos são ajustados por curvas Lorentzianas: uma para GMC e quatro para GBCQA. 76
- Figura 40: Espectros Raman correspondentes a amostras GMC/CT/SiC submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de N₂ a 600 °C, por 240 e 90 minutos. Em ambos os experimentos, o *bubbler* foi interposto entre o fluxo gasoso e a câmara. As bandas G e 2D estão indicadas. Os espectros estão normalizados para a intensidade do pico G. 78
- Figura 41: Espectros de XPS do nível C 1s para as amostras (a) como-crescida (GMC/CT/SiC), e após tratamentos térmicos em (b) 35% O₂ + H₂O por 40 minutos e (c) em H₂O por 240 minutos. Os espectros foram ajustados com funções de Voigt (70% Gaussiana + 30% Lorentziana) para os picos de SiC e CT, e com funções Doniach-Sunjic para os picos de grafeno. 80
- Figura 42: Espectros de XPS do nível Si 2p para as amostras (a) como-crescida (GMC/CT/SiC), e (b) GBC após tratamento térmico em 35% O₂ + H₂O por 40 minutos. Os espectros foram ajustados com funções de Voigt (70% Gaussiana + 30% Lorentziana). As linhas de mesma cor representam os ramos 2p_{3/2} e 2p_{1/2} para cada componente. 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regras de miniaturização do transistor MOS ⁴	3
Tabela 2: Mobilidade dos elétrons e lacunas no Si, Ge, GaAs, InGaAs e InAs ²²	8

RESUMO

A evolução da microeletrônica ocorrida nas últimas cinco décadas levou a tecnologia do Silício (Si) aos seus limites. A busca por novos materiais semicondutores se faz necessária, tendo em vista a continuidade de Lei de Moore para as próximas gerações de dispositivos. Neste contexto, o presente trabalho estuda o processamento de dois semicondutores de alta-mobilidade de portadores alternativos ao Si: germânio (Ge) e grafeno. No primeiro estudo, foi investigada a incorporação do deutério (D) em estruturas GeO_2/Ge submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de D_2 . Tal processamento é usualmente utilizado na passivação de ligações pendentes na interface SiO_2/Si . Concentrações mais altas de D foram verificadas para amostras GeO_2/Ge , em comparação a estruturas SiO_2/Si tratadas nas mesmas condições. Foi também observada a volatilização da camada de GeO_2 para tratamentos em temperaturas $> 450^\circ\text{C}$. Concomitantemente a este processo, a estequiometria do óxido remanescente é modificada em função de reações químicas entre o D_2 e o GeO_2 . Como resultado desta interação, são formados compostos voláteis que contribuem para a dessorção do óxido. Estes resultados evidenciam o amplo impacto dos parâmetros de processamento de estruturas GeO_2/Ge neste tipo de atmosfera. Em relação ao grafeno, foi investigada a incorporação de H e O em grafeno monocamada (GMC) depositado sobre substratos SiO_2/Si . Dados obtidos por reações nucleares (NRA) e espectroscopia Raman (ER) mostraram que a incorporação destas espécies ocorre por meio de mecanismos distintos, dependendo do intervalo de temperaturas considerado. Além disso, verificou-se que tratamentos térmicos em temperaturas a partir de 600°C provocam a remoção da camada de grafeno, introduzindo defeitos na estrutura remanescente. Ademais, foi possível estabelecer uma associação direta entre a adsorção de contaminantes presentes no ar, como o H_2O , e as desordens estruturais identificadas por ER (extensamente abordadas na literatura). Por fim, também foi investigada a formação de grafeno bicamada (GBC) sobre $\text{SiC}(0001)$ por meio de intercalação de O via tratamentos térmicos em fluxos gasosos de O_2 e/ou H_2O . Os experimentos evidenciaram um efeito sinérgico desses agentes oxidantes, promovendo o desacoplamento total da camada de transição (CT) do substrato de SiC. Esse efeito também foi verificado para tratamentos em fluxo de H_2O em tempos maiores. Nesse caso, porém, provavelmente há incorporação de H na amostra e degradação do GBC. O desacoplamento do grafeno está relacionado à formação de uma camada de óxido na superfície do SiC. Estes resultados abrem perspectivas animadoras para a produção de estruturas GBC/SiC em larga escala usando a técnica de oxidação úmida padrão.

Palavras-chave: Germânio, grafeno, carbetto de silício, deutério, vapor d'água, oxigênio, filmes dielétricos, análise por feixes de íons, espectroscopia Raman, traçagem isotópica.

Physico-chemical processing of high-mobility semiconductor materials: germanium and graphene

ABSTRACT

The development of microelectronics in the last five decades pushed the silicon (Si) technology to its limits. New semiconductor materials are mandatory in order to keep device evolution following Moore's Law. In this context, we studied the processing steps of two emerging high-mobility semiconductors for future nanoelectronics: germanium (Ge) and graphene. In a first study, deuterium (D) incorporation in GeO₂/Ge structures following D₂ annealing was investigated. Higher D concentrations were obtained for GeO₂/Ge samples, in comparison to their SiO₂/Si counterparts annealed in the same conditions. Besides, volatilization of the oxide layer is also observed as consequence of the annealings, especially for temperatures > 450°C. Parallel to this volatilization, the stoichiometry of remnant oxide is modified due chemical reactions between D₂ and GeO₂. As result of this interaction, volatile compounds are formed, contributing to oxide desorption. These findings evidence the broader impact of processing parameters in the physico-chemical properties of GeO₂/Ge structures. Concerning graphene, we investigated the incorporation of H and O within monolayer graphene deposited on SiO₂/Si substrates. Nuclear reaction analysis (NRA) and Raman spectroscopy (RS) showed that the adsorbed species are incorporated following two distinct mechanisms, depending on the temperature range considered. Besides, the results revealed that treatments at temperatures ≥ 600°C promote etching of the graphene layer, introducing defects in the structure. Moreover, it was possible to establish a direct relation between the adsorption of contaminants from atmosphere, such as H₂O, and the structural disorder measured by RS – which is extensively reported in literature. Finally, the formation of bilayer graphene (BLG) on SiC(0001) by means of O intercalation was investigated upon annealings in O₂ and/or H₂O ambients. The RS and XPS results evidenced a synergistic effect of these oxidant agents, promoting a complete decoupling of the buffer layer from the SiC substrate. This effect was also observed for treatments in H₂O flux for longer times. However, in this case H is probably incorporated within the sample, and the BLG is degraded. Graphene decoupling is related to the formation of a thin oxide layer on SiC. These results open compelling perspectives on the production of BLG/SiC structures in wafer scales using a standard wet oxidation technique.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Lei de Moore e os limites da miniaturização

A indústria de dispositivos eletrônicos cresceu rapidamente nas últimas cinco décadas. Esse avanço deve-se, em grande parte, a uma verdadeira revolução ocorrida no ramo de microeletrônica. No início da década de 1960, colocar mais de um transistor sobre um pedaço de semicondutor era considerado tecnologia de ponta. Circuitos integrados contendo dezenas de dispositivos simplesmente não existiam. Computadores digitais eram grandes, lentos e extremamente caros. Atualmente, computadores rápidos e baratos são fabricados baseados em circuitos contendo bilhões de transistores ¹. Essa tendência foi apontada em 1965 por Gordon Moore, então presidente da Intel, prevendo que o número de transistores por circuito integrado dobraria a cada dois anos, sendo conhecida como *Lei de Moore* ^{2,3}. Na Figura 1, são mostradas imagens de alguns componentes eletrônicos correspondentes às últimas gerações desta tecnologia. Ao compararmos as dimensões características envolvidas em cada caso, fica clara a evolução de tais dispositivos. Os transistores tornaram-se extremamente pequenos, aproximando-se do tamanho de certas moléculas. Sendo assim, tecnologias futuras vão depender cada vez mais das características individuais de moléculas ou átomos. Essa miniaturização progressiva das dimensões dos dispositivos ocasionou, concomitantemente, outras melhorias – como a redução do consumo de energia.

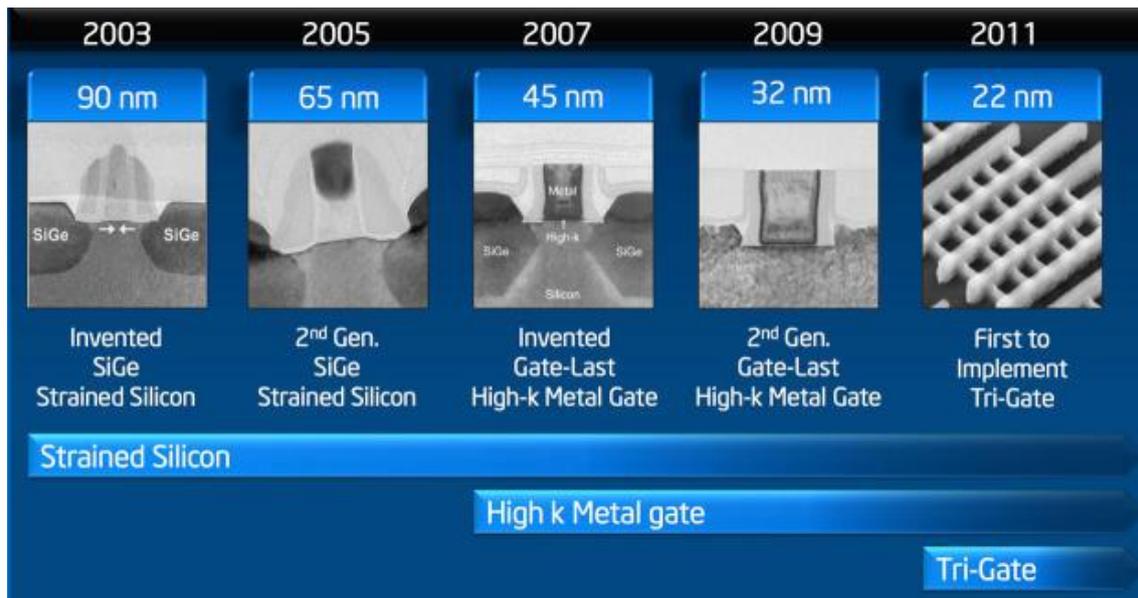


Figura 1: Evolução dos transistores em circuitos integrados. Na parte superior da figura, são mostrados os transistores juntamente a seus respectivos anos de fabricação e distância entre os eletrodos “fonte” e “dreno”. Na parte inferior, são mostradas as conexões metálicas de cada geração. As imagens correspondem às últimas gerações da Lei de Moore ³.

Em 1974, Robert Dennard conseguiu estabelecer relações quantitativas entre as dimensões do transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) e o comportamento de seus parâmetros relevantes, a partir de uma análise detalhada de seu funcionamento e fabricação ⁴. Neste artigo seminal, o engenheiro da IBM deu base científica para a Lei de Moore, fornecendo instruções mais específicas quanto aos requisitos necessários para a sua continuação. Como mostrado na Tabela 1, o escalonamento destes dispositivos está condicionado a parâmetros como espessura do dielétrico de porta, concentração de dopantes no substrato e tensão de alimentação. Estas diretrizes foram rapidamente adotadas pela indústria de semicondutores, funcionando como guia para melhorias sistemáticas e programadas no desempenho dos transistores ⁵. Vistos em conjunto, os trabalhos de Moore e Dennard podem ser colocados em um mesmo grupo, pois estabeleceram uma rota para o desenvolvimento de novos processos e tecnologias envolvendo circuitos integrados.

Tabela 1: Regras de miniaturização do transistor MOS ⁴.

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

Durante o processo evolutivo da microeletrônica, o Silício (Si) foi o material semiconductor mais utilizado. Além de formar a base dos circuitos integrados, o Si é também empregado em células solares, sensores químicos e detectores de infravermelho. A escolha do Si frente a outros semicondutores deve-se, principalmente, ao óxido que se forma em sua superfície (SiO_2), o qual passiva quimicamente a superfície do substrato semiconductor (Si) e forma uma interface praticamente livre de defeitos ⁶. Tal fato foi demonstrado experimentalmente pela primeira vez pelo grupo de pesquisa de M. M. Atalla nos laboratórios Bell em 1959 ⁷, podendo ser considerada a maior descoberta da física dos dispositivos semicondutores desde a invenção do transistor ⁸. Essa camada de óxido crescida sobre o Si é utilizada como filme dielétrico em um capacitor formado pela estrutura metal/óxido/semiconductor (MOS). A aplicação de diferentes tensões no eletrodo metálico (chamado de “porta”) aumenta ou diminui a concentração de portadores de carga em uma região próxima a superfície do semiconductor, junto à interface SiO_2/Si . Dessa forma, permite-se ou impede-se a passagem de portadores entre outros dois eletrodos (fonte e dreno). Este sistema está representado esquematicamente na Figura 2. Os dois estados do transistor (com ou sem corrente entre fonte e dreno) correspondem aos estados 0 e 1 nos quais se baseia a lógica binária. A altíssima qualidade da interface SiO_2/Si , no que se refere a baixa densidade de defeitos eletricamente ativos, é crítica para a operação do transistor, uma vez que ela interfere diretamente no transporte de elétrons entre fonte e dreno.

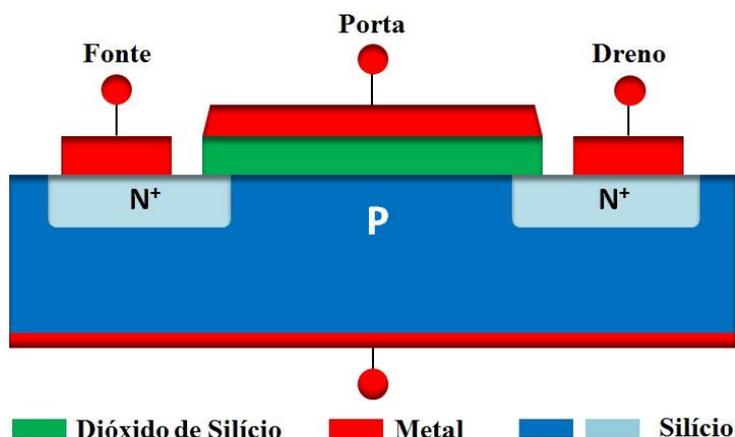


Figura 2: Diagrama representativo do MOSFET. Uma tensão aplicada no eletrodo de porta controla a passagem de portadores de carga, ou seja, a corrente elétrica entre os eletrodos fonte e dreno. Os materiais utilizados em cada parte do transistor são indicados pelas cores relacionadas na legenda.

Contudo, essa tendência de miniaturização acabou levando a tecnologia do Si aos seus limites físicos. A partir do *nó tecnológico*¹ de 90 nm, melhorias no desempenho dos dispositivos por meio de escalonamento tornam-se mais complexas. Um exemplo dessas dificuldades ocorre com o dielétrico de porta, formado pelo SiO₂ crescido termicamente, que teve sua espessura reduzida para valores próximos de 1 nm nos últimos anos⁹. Nessas dimensões, ele deixa de cumprir suas funções de passivação e isolamento, sobretudo pelo aumento da corrente de fuga por tunelamento (J_g). Outro problema ocorre para dispositivos com canais de comprimento inferior a 60 nm: nesse limite, a miniaturização não acarreta incrementos significativos na velocidade dos portadores, sendo necessárias outras inovações para a obtenção do mesmo efeito¹⁰. Visando a superar essa barreira tecnológica, muitas alternativas vêm sendo estudadas.

1.2 O impacto da mobilidade

Como mencionado anteriormente (Fig. 2), o efeito de chaveamento em um MOSFET baseia-se na capacidade de alterar a condutividade elétrica do dispositivo a partir da aplicação de um campo elétrico. No modelo clássico de corrente de deriva, a velocidade de operação destes dispositivos é dominada pela velocidade de saturação do canal, proporcional à mobilidade (μ) dos portadores de carga no material. As sucessivas etapas do

¹ *Nó tecnológico*: Se refere ao *half-pitch* de uma memória dinâmica de acesso randômico (DRAM). Usualmente, é generalizada como a metade da distância entre dois elementos iguais de um circuito.

processo de miniaturização, por si só, foram suficientes para tornar os dispositivos cada vez mais velozes, pois a diminuição do comprimento de canal torna mais rápido o transporte de carga entre a fonte e o dreno. Contudo, para transistores com comprimento de canal curto (abaixo de 100 nm), onde temos condução quase-balística – sem colisões – a velocidade de operação passa a ser limitada pela velocidade de injeção de portadores da fonte para o canal (v_{inj})¹¹. v_{inj} é expressa mateticamente por:

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

onde r_c é a fração de portadores injetados pela fonte que sofrem retroespalhamento pelo canal e retornam à fonte, e v_T é a velocidade térmica dos portadores.

Na Figura 3, está representado o processo de retroespalhamento que ocorre na injeção de portadores de carga. Uma barreira de potencial se estabelece entre a fonte e o canal, determinada pela diferença dos níveis de dopagem entre os terminais e modulada pela V_G , gerando um fluxo de portadores retroespalhados para a fonte¹². A partir de uma distância crítica (l), a probabilidade de retorno para a fonte é pequena. Para MOSFETs de canal longo, nos quais os fenômenos de transporte são dominantes, esse efeito é desprezível. Porém, em canais curtos, temos um aumento da r_c , ocasionando redução da v_{inj} (ver equação 1). Em princípio, μ é definida para dispositivos de canal longo, onde os eventos de colisão são dominantes. Contudo, estudos teóricos de M. Ludstrom^{11,13} demonstram que a velocidade de injeção para um dispositivo de canal curto é proporcional a μ . Assim, o desempenho dos MOSFETs nanoestruturados também depende da mobilidade, mesmo no limite de canais curtos. Essa afirmação é confirmada experimentalmente por Kobayashi et al.¹⁴, onde se verifica que a relação entre a velocidade efetiva e a mobilidade dos portadores de carga em p-MOSFETs de germânio (semicondutor de alta mobilidade) se mantém, mesmo no regime de transporte quase-balístico – para um comprimento de canal de 70 nm. Nesse contexto, a busca por materiais semicondutores que sejam viáveis do ponto de vista tecnológico e – ao mesmo tempo – possuam altas mobilidades em comparação ao Si, é imprescindível para a continuidade da evolução dos dispositivos nanoeletrônicos. O germânio (Ge) e o grafeno se apresentam como alternativas promissoras dentro deste esforço de pesquisa.

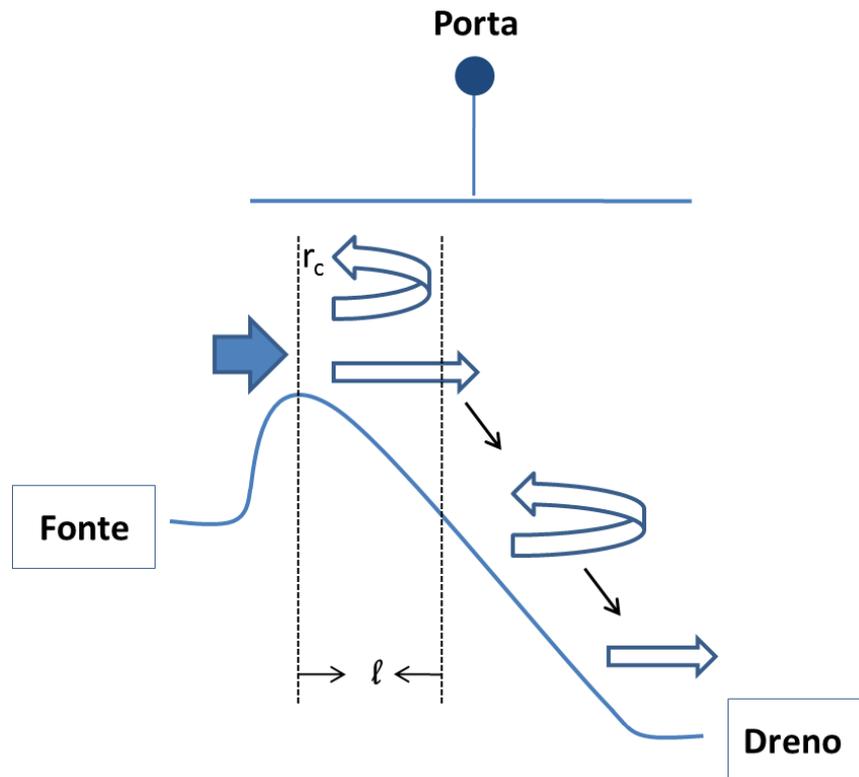


Figura 3: Representação do retroespalhamento que ocorre em um MOSFET nanoestruturado. Os portadores de carga, injetados da fonte para o canal, estão sujeitos a uma barreira de potencial modulada pela tensão na porta (V_G). r é o fluxo de portadores que retornam à fonte e l o livre caminho médio para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

1.3 Semicondutores de alta mobilidade

1.3.1 Germânio

O Ge foi descoberto em 1886 por C. A. Winkler, como resultado de um extenso estudo sobre o mineral *Argyrodite*. A existência deste elemento já havia sido previsto por Mendeleev em sua publicação intitulada *As Leis Periódicas dos Elementos Químicos* (1869) ¹⁵. Esse elemento foi rebatizado de germânio em homenagem à Alemanha, terra natal de Winkler. Em 1923, F.W. Aston identificou os 3 isótopos mais abundantes, dos cinco existentes: ^{70}Ge , ^{72}Ge e ^{74}Ge ¹⁶. Porém, até a década de 1930, o Ge não teve relevância econômica, sendo considerado um metal de baixa condutividade elétrica ¹⁷. Com a II Guerra Mundial e o surgimento da ciência dos semicondutores, cresceu também o interesse tecnológico pelo Ge. Na época, ele se tornou o semiconductor padrão devido,

principalmente, ao seu baixo ponto de fusão (~ 500 °C abaixo do Si), possibilitando a obtenção de maiores graus de pureza¹⁷. Nesse contexto, o Ge foi a opção natural de John Bardeen e Walter Brattain na construção do primeiro transistor, em 1947. Esse é considerado um dos maiores inventos do século XX e tido como o marco inicial da indústria microeletrônica. Desenvolvimentos subsequentes nas técnicas de fabricação e purificação dos substratos de Ge culminaram na criação do primeiro circuito integrado em 1958, por Jack Kilby. Contudo, no início da década de 1960, houve uma substituição em larga escala do Ge pelo Si, devido às razões já explicitadas na seção 1.1.

Nos últimos anos o Ge foi reconsiderado como material semiconductor para nanoeletrônica de ponta, se apresentando como uma possível solução para as limitações físicas da tecnologia MOS. O principal fator para o renovado interesse nesse semiconductor é a grande mobilidade de seus portadores de carga em comparação a do Si. Sobretudo em relação aos p-MOSFETs, o Ge é visto como a alternativa mais promissora, pois a mobilidade de suas lacunas é a maior dentre os semicondutores de alta mobilidade conhecidos¹⁸, como pode ser constatado na Tabela 2. Esse fato está intimamente relacionado à estrutura de bandas: estudos teóricos mostram que a massa efetiva das lacunas no Ge apresenta aproximadamente a metade do valor calculado para o Si¹⁹. Porém, o uso do Ge também na fabricação de n-MOSFETs não está totalmente descartada. Apesar dos ganhos menores em termos de mobilidade, há uma simplificação considerável no processo de fabricação caso o mesmo material semiconductor seja usado em todos os transistores²⁰. A obtenção de contatos ôhmicos de baixa resistência, um dos principais desafios relacionados ao uso de dispositivos de Ge tipo-n, já se mostra em estado avançado de desenvolvimento²¹, revelando boas perspectivas para a aplicação industrial da tecnologia Ge-dual CMOS a curto prazo.

Tabela 2: Mobilidade dos elétrons e lacunas no Si, Ge, GaAs, InGaAs e InAs ²².

Material	Mobilidade a 300 K (cm ² /V.s)	
	Elétrons	Lacunas
Si	1350	480
Ge	3600	1800
GaAs	8000	300
InGaAs	11200	300
InAs	30000	450

Outra vantagem do Ge é a baixa temperatura de ativação dos dopantes (~ 500-600 °C ¹⁵) devido ao seu baixo ponto de fusão. Isso aumenta as opções para eletrodos de porta e dielétricos, pois a maioria desses materiais não é estável em altas temperaturas ¹². Do ponto de vista prático, a transição para o Ge traz benefícios adicionais. O seu processamento é semelhante ao do Si, possibilitando o aproveitamento da infraestrutura pré-existente, e os dopantes e seus métodos de ativação são similares. Técnicas de crescimento de cristais de Ge estão bem estabelecidas, e *wafers* de grande diâmetro estão disponíveis no mercado ^{23,24}. Porém, mesmo diante de um panorama promissor para a utilização desse material, ainda persistem certos desafios tecnológicos impedindo o aproveitamento de toda sua potencialidade.

1.3.1.1 A interface GeO₂/Ge

O óxido nativo é formado pela exposição de algum material ao ar atmosférico, a temperatura ambiente. No Ge, ele é constituído de 4 compostos distintos: GeO (6%), GeO₂ (84%); Ge₂O₃ (6%) e Ge₂O (4%) ²⁵. Um dos principais problemas na aplicação tecnológica do Ge é a instabilidade térmica do dióxido de germânio (GeO₂), composto mais abundante na camada de óxido nativo. A reação mais importante desencadeada pela sua presença na interface com o substrato é ²⁶:



onde evidencia-se o consumo do Ge como consequência de sua interação com o GeO₂, tendo o GeO como produto final. Na fase gasosa, esse composto é um agente redutor que

cria estados eletrônicos na interface GeO_2/Ge , degradando suas propriedades elétricas²⁷. É muito difícil evitar que essa reação ocorra durante as etapas de fabricação e processamento dos MOSFETs, pois ela ocorre a uma temperatura menor do que a de ativação dos dopantes no Ge. Nas primeiras tentativas de se controlar as propriedades do GeO_2 , tendo em vista a produção de estruturas de Ge-MOS com boa qualidade elétrica, foram verificadas altas densidades de estados de interface (D_{it}) ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ²⁸, por exemplo), em torno de duas ordens de grandeza maiores do que as D_{it} obtidas para a interface SiO_2/Si .

Recentemente, o GeO_2 foi reconsiderado como alternativa para a passivação do Ge. Contudo, a instabilidade térmica desse óxido impediu a obtenção de interfaces que obedecem aos requisitos para aplicação tecnológica^{29,30}. Altas mobilidades e interfaces com boas características elétricas foram obtidas para o GeO_2 oxidado em altas pressões. Mas tais resultados foram observados apenas com camadas relativamente grossas^{31,32}, que excedem os valores projetados pela *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) para as próximas gerações de dispositivos³³. Uma estratégia para contornar esse problema é substituir o GeO_2 por um material de alta constante dielétrica (alto- κ). Além de diminuir a D_{it} da interface, essa abordagem permite incrementar a capacitância do óxido na região da interface dielétrico/semicondutor sem aumentar a corrente de fuga, pois camadas mais espessas de material podem ser utilizadas.

Contudo, mesmo que o óxido nativo seja totalmente substituído por outro dielétrico, a oxidação térmica do substrato de Ge pode ocorrer tanto nos processos de deposição quanto no processamento³⁴⁻³⁶. Considerando os pontos aqui levantados, conclui-se que uso do Ge em aplicações industriais implica na resolução de três questões cruciais: (i) controlar a espessura da camada GeO_2 , de forma a não afetar significativamente a capacitância da estrutura; (ii) suprimir a interdifusão de átomos de Ge (produzidos durante a reação interfacial enunciada na eq. 2) em direção ao dielétrico, evitando a degradação de suas propriedades estruturais e elétricas; e (iii) desenvolver uma abordagem eficiente para a passivação da interface GeO_2/Ge , promovendo uma diminuição significativa dos valores de D_{it} .

1.3.2 Grafeno

Grafeno pode ser definido como uma monocamada plana de átomos de carbono (C) dispostos bidimensionalmente (2D) em uma estrutura hexagonal do tipo “favo-de-mel” (*honeycomb*), com ligações C-C de comprimento 0,142 nm³⁷. É o bloco básico de construção de materiais grafíticos em outras dimensionalidades. Pode ser arranjado na forma de fulerenos 0D, enrolado em nanotubos 1D ou empilhado em grafite 3D; como mostrado na Figura 4³⁸. O plano atômico deve estar suficientemente isolado de seu ambiente, de modo a ser considerado quase auto-sustentável (QA). Essa condição é fundamental para que o material apresente suas propriedades bidimensionais^{39,40}. Contudo, a definição não se restringe a apenas uma camada atômica, englobando grafeno bicamada ou mesmo de maior espessura (até dez camadas), arranjos que podem ser vistos como tipos diferentes de cristais bidimensionais³⁸.

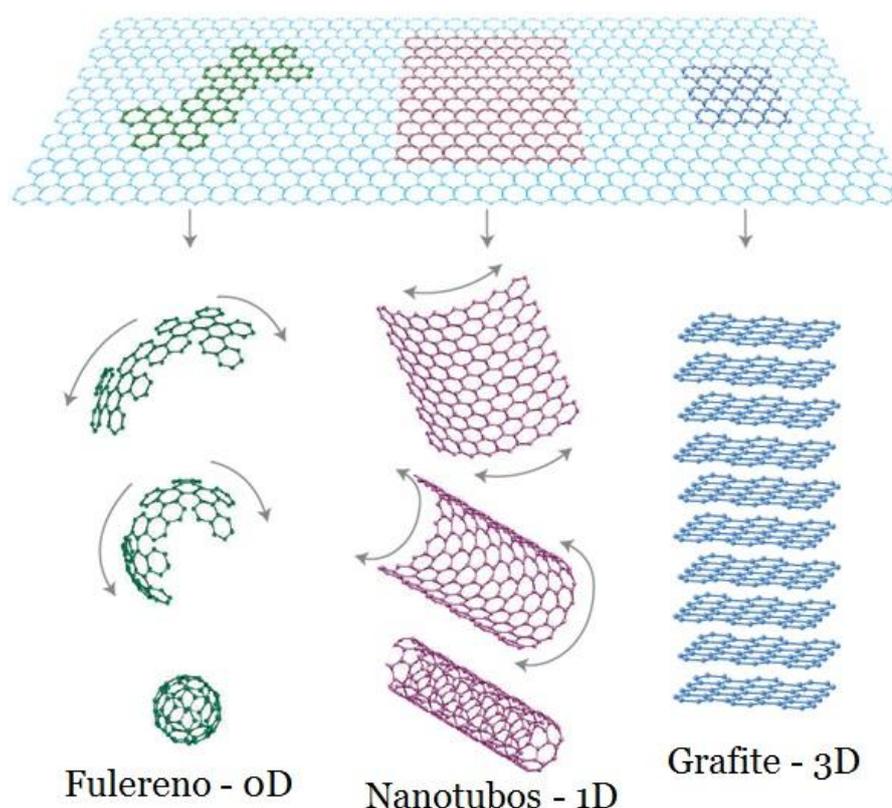


Figura 4: Representação do grafeno como bloco básico de construção de materiais grafíticos em outras dimensionalidades. Adaptado de³⁸.

O grafeno já foi apelidado de “material miraculoso”⁴¹ devido a suas características excepcionais, apresentando valores superiores aos obtidos em qualquer outro material para

diversas propriedades, como por exemplo: (i) mobilidade eletrônica de $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴²; (ii) módulo de Young de 1 TPa e resistência intrínseca de 130 GPa⁴³; (iii) condutividade térmica em torno de 5.000 W mK^{-1} ⁴⁴; (iv) impermeabilidade completa a qualquer gás⁴⁵. Além disso, diversos métodos de síntese permitem obter um material homogêneo e de alta qualidade de maneira simples e barata. Esses fatores apontam para a possibilidade do grafeno substituir os materiais existentes em inúmeras aplicações, desde sensores de gás até dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias. Como exemplo de aplicação tecnológica baseada em grafeno já implementada, podemos mencionar o protótipo de tela flexível lançado pela Universidade de Cambridge, em parceria com a empresa *Plastic Logic*⁴⁶. Neste dispositivo, os eletrodos de metal pulverizado das telas convencionais são substituídos por eletrodos de grafeno, lançando mão da tecnologia de Transistor Orgânico de Filme Fino.

Pesquisas com grafeno tiveram início nos anos 1960, quando valores surpreendentemente elevados de condutividade elétrica foram obtidas em compostos de intercalação de grafite, em comparação a substratos de grafite padrão⁴⁷. Tais compostos consistem em monocamadas de grafite intercaladas com outros átomos. Um exemplo bastante estudado desta classe de materiais é o KC_8 , que apresenta comportamento supercondutor a temperaturas muito baixas⁴⁸. A partir desses resultados, cresceu o interesse em se isolar apenas uma monocamada de grafite de forma a obter propriedades elétricas superiores. Várias tentativas de isolar o grafeno foram realizadas como, por exemplo, por meio de deposição por vapor químico (*chemical vapor deposition*, ou CVD) ou pela decomposição térmica de carbeto de silício (SiC)⁴⁹⁻⁵¹. Apesar deste objetivo não ter sido alcançado nessas primeiras tentativas, altas mobilidades de portadores de carga foram verificadas. Essas técnicas mais tarde foram aperfeiçoadas e se tornaram dois dos principais métodos de síntese do grafeno, principalmente em se tratando de produção em larga escala visando a aplicações industriais. Esse tema será retomado nas próximas seções.

Em 2004, um grupo de pesquisa da Universidade de Cambridge, na Inglaterra, finalmente conseguiu isolar uma monocamada de grafeno apresentando alta qualidade elétrica e estrutural. O procedimento consistiu no uso de fitas adesivas para remover folhas de grafeno de um bloco de grafite pirolítico altamente orientado, sendo então transferidas para um substrato de SiO_2 ⁵². Esse método, chamado de “exfoliação mecânica”, se mostrou muito eficaz na produção de grafeno em laboratório para fins de pesquisa. Por conta desse trabalho, os cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov ganhou o prêmio Nobel de

Física em 2010. Desde então, o número de publicações relacionadas ao grafeno aumentou consideravelmente. O novo material logo atraiu a atenção da comunidade de pesquisa em semicondutores e dispositivos eletrônicos. Segundo as projeções da ITRS de 2013³³, o uso grafeno como material semicondutor é previsto para as próximas gerações da nanoeletrônica. Esse interesse se justifica, em grande parte, devido às suas peculiares – e excelentes! – propriedades elétricas, que serão discutidas a seguir.

1.3.2.1 Estrutura de bandas

Os átomos C no grafeno apresentam a hibridização sp^2 , onde cada átomo forma três ligações σ no plano com outros átomos C da vizinhança. Dessa maneira, formam-se ligações covalentes fortes, levando à configuração hexagonal planar. Essas ligações σ são responsáveis pela robustez de todas as formas alotrópicas do C⁵³. O elétron remanescente no orbital p_z , perpendicular ao plano dos átomos, forma uma ligação π com os átomos adjacentes. Nas camadas de grafeno, essas ligações resultam em uma banda π semi-preenchida, relacionada à condutividade e demais propriedades elétricas do material. Na Figura 5 está representada a estrutura das bandas π , calculadas a partir de um modelo de *tight-binding* para o grafeno monocamada (GMC)⁵⁴⁻⁵⁶. Pelo diagrama, é possível observar que o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência se cruzam nos pontos K e K'. Esse ponto de cruzamento é chamado de *ponto de Dirac*, com posição em energia coincidindo com o nível de Fermi⁵⁶. O *zoom* dessa região revela que a banda π apresenta dispersão linear na região do ponto de Dirac⁵⁴, fazendo com que os portadores de carga sejam transportados no limite relativístico de velocidades, governado pela equação de Dirac³⁸. Tal característica explica porque o grafeno exibe características elétricas peculiares - em especial, a condução quase-balística.

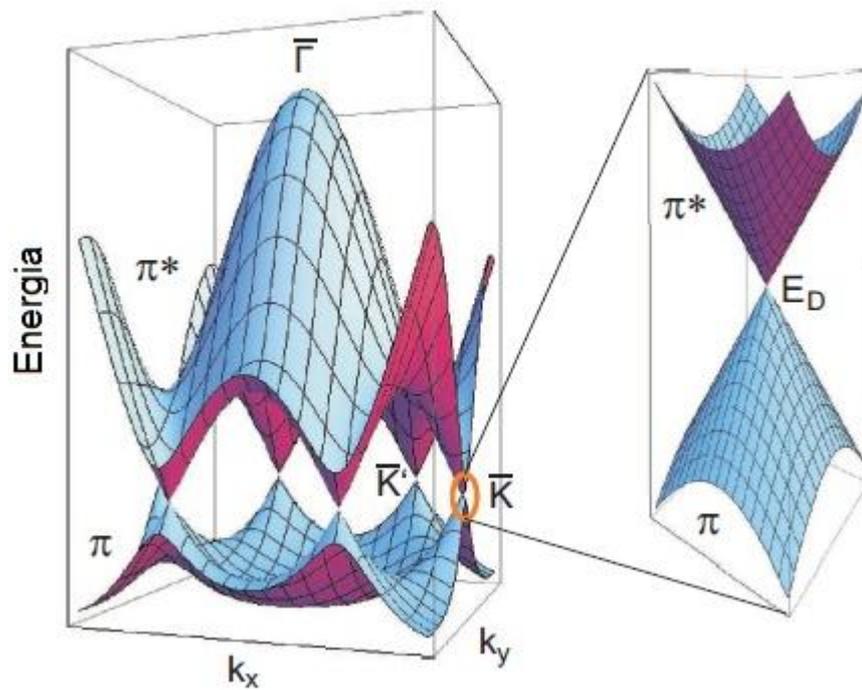


Figura 5: Representação da banda π no GMC, calculada a partir de um modelo de *tight-binding*. A região com dispersão linear é vista em *zoom* à direita. Adaptado de ⁵⁶.

A análise da estrutura de bandas também mostra a ausência de banda proibida (E_g), fazendo do grafeno um semiconductor com E_g igual a zero. Do ponto de vista da fabricação de dispositivos eletrônicos, essa propriedade impede que um MOSFET de grafeno possa ser desligado (relação entre I_{on}/I_{off} muito baixa, em torno de 20). Como consequência, o uso deste material em tecnologia MOS seria inviável devido ao alto consumo de potência envolvido ⁵⁷. Assim, a modificação da estrutura de bandas de forma a obter um valor de E_g maior que zero é uma das prioridades na pesquisa em grafeno. Uma das abordagens mais estudadas para contornar essa dificuldade é a utilização de grafeno bicamada (GBC). Como mostrado na Figura 6, no GBC as bandas π se desdobram em 2 níveis, apresentando uma dispersão parabólica, em contraste com a linearidade do GMC. A aplicação de um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas quebra a simetria do arranjo, e uma banda proibida não-nula se estabelece ⁵⁸⁻⁶⁰. Até o presente momento, valores em torno de 0,25 eV já foram obtidos usando essa técnica ⁶¹.

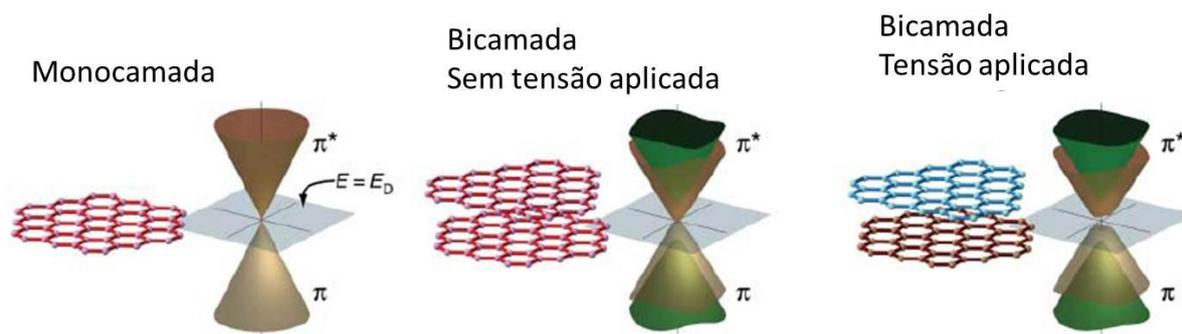


Figura 6: Comparação entre a estrutura eletrônica do grafeno nos casos: (i) monocamada, (ii) bicamada), e (iii) bicamada com aplicação de campo elétrico perpendicular ao plano das camadas.

Adaptado de ⁵⁸.

1.4 Objetivos e organização do texto

Apesar das conhecidas potencialidades do Ge e do grafeno em relação a aplicações em eletrônica de ponta, ambos os materiais ainda apresentam dificuldades quanto aos métodos de processamento. Em relação ao Ge, a passivação da interface GeO_2/Ge é um dos principais problemas, em virtude de sua alta densidade de estados elétricos. Quanto ao grafeno, a presença de contaminantes e a interação com o substrato acarretam alterações significativas nos valores de concentração de carga e mobilidade de portadores, degradando as propriedades de transporte dessas estruturas. Nesse contexto, os estudos desenvolvidos nesta tese tem o objetivo comum de investigar as modificações físico-químicas associadas a diferentes métodos de processamento aplicados a esses materiais, de forma a elucidar os mecanismos subjacentes aos comportamentos observados e propor soluções para os problemas tecnológicos relacionados a cada caso.

O presente trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 são descritos os métodos de síntese e processamento das amostras, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Os capítulos 3, 4 e 5 apresentam e discutem os resultados obtidos durante o desenvolvimento da tese, seguindo os seguintes temas (respectivamente): (i) estabilidade térmica e interação do H em estruturas GeO_2/Ge ; (ii) interação de H_2O em grafeno depositado sobre substratos SiO_2/Si ; e (iii) efeito sinérgico do H_2O e do O_2 na formação de grafeno bicamada sobre SiC por meio de intercalação de O. No capítulo 6, são colocadas as conclusões gerais e perspectivas do trabalho até o presente momento, com considerações finais a respeito de aplicações tecnológicas previstas para os próximos anos

envolvendo o Ge e grafeno. Os artigos originados a partir dos estudos aqui desenvolvidos se encontram nos anexos, após as referências (Capítulo 7).

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação de amostras

2.1.1 Limpeza de substratos

Substratos de Ge

Os substratos de Ge (100), usados no estudo do capítulo 3, são do tipo-p, dopados com Ga e com resistividade variando entre 0,24 e 0,47 ohm.cm., adquiridos junto à empresa Umicore. Esses *wafers* seguiram o procedimento de limpeza proposto por Okumura et al.⁶²: as amostras foram submetidas a uma limpeza química utilizando água deionizada e uma solução aquosa concentrada com 40% de ácido clorídrico (HCl). Realizaram-se quatro ciclos de limpeza, nos quais as amostras ficavam imersas por 1 min em cada uma das soluções. Imediatamente após esse tratamento, os substratos foram introduzidos na câmara de *sputtering* (seção 2.1.2.1) ou no forno (seção 2.1.2.3), visando a minimizar a formação de óxido nativo em sua superfície.

Substratos de Si

Os substratos de Si (100) foram limpos com uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H_2SO_4/H_2O_2) na proporção 4:1, aquecida em um copo de béquer por dez minutos, a uma temperatura de 80°C. Essa mistura remove a contaminação orgânica que existe sobre a amostra⁶³. A seguir, os substratos sofreram *etching* químico em uma solução de água deionizada e HF, na proporção 9:1. Esses substratos foram também empregados nos estudos dos capítulos 3 e 4.

Substratos de SiC

Os substratos de SiC(0001) tipo-n e semi-isolantes ($0,5 \times 1 \text{ cm}^2$), usados no crescimento de grafeno epitaxial (capítulo 5), foram adquiridos junta à empresa SiCrystal AG. O procedimento de limpeza foi conduzido em três etapas de banhos ultrasônicos, nas seguintes condições: (i) 10 minutos em acetato de n-butil; (ii) 5 minutos em acetona; e (iii) 5 minutos em propanol.

2.1.2 Síntese de amostras

2.1.2.1 Deposição por *sputtering*²

O fenômeno do *sputtering* ocorre quando átomos da superfície de um material são arrancados devido ao choque com partículas incidentes, por meio de transferência de *momentum*. Para que a ejeção dos átomos aconteça, a partícula incidente deve ter uma energia cinética mínima – chamada energia limiar de *sputtering* – definida como a energia de ligação dos átomos da superfície mais fracamente ligados. Embora a energia limiar fique em torno de 20 eV, nessa faixa de energia o *sputtering* se realiza em um regime de colisões únicas, com valores de produção de *sputtering* (S) muito baixos ($\sim 10^{-2}$). O intervalo de energias considerado “útil” para a deposição se encontra entre 50 e 700 eV, onde o processo ocorre no regime de cascata linear: o choque do projétil com um átomo da superfície faz que este penetre no material, desencadeando mais colisões. Essa reação em cadeia possibilita a obtenção de valores para S da ordem de 10, podendo ser maximizados se houver um casamento entre as massas do projétil e do alvo⁶⁴.

O processo de deposição ocorre da seguinte maneira: inicialmente, a câmara de *sputtering* é bombeada até uma pressão na faixa de alto vácuo, a fim de minimizar a presença de contaminantes. A seguir, o gás de trabalho é admitido no processo. O argônio (Ar) é utilizado na maior parte dos estudos e aplicações industriais, e será o gás de escolha no decorrer da explicação. Assim, temos átomos de Ar e elétrons livres dentro da câmara. Uma tensão negativa é aplicada pelo cátodo, acelerando os elétrons e fazendo-os colidir com os elétrons mais externos do Ar, ionizando o gás e formando um plasma. Nessa

² *Sputtering* pode ser traduzido como “Pulverização Catódica”.

condição, os íons Ar^+ são atraídos em direção ao cátodo e, conseqüentemente, ao alvo. Inicia-se, dessa forma, o processo de *sputtering*. À medida que as colisões se sucedem e os átomos são arrancados do alvo, elétrons secundários são emitidos. Esses são novamente acelerados em direção ao plasma, sendo responsáveis por realimentar o processo. Os átomos/moléculas arrancados do alvo depositam-se nos substratos posicionados sobre o ânodo. 99% desse material é neutro, se considerarmos alvos metálicos ⁶⁵.

Magnetron sputtering

A grande maioria das aplicações de *sputtering* utiliza a configuração *magnetron* (Figura 7). As principais razões para isso são: (i) maiores taxas de deposição alcançadas com menor tensão aplicada, significando economia de energia; e (ii) o plasma formado é mais denso, permitindo trabalhar-se com menores pressões de base. Nessa configuração, utiliza-se um campo magnético perpendicular à tensão aplicada pelo cátodo. Dessa maneira, o cruzamento dos campos elétrico e magnético tem o efeito de confinar os elétrons secundários, emitidos devido ao bombardeamento iônico, em uma região muito próxima do alvo. A formação desse anel de acumulação de elétrons – também conhecido como *etch track* – torna o plasma extremamente denso, arrancando material do alvo a taxas muito maiores. Os filmes investigados no presente estudo foram depositados por *magnetron sputtering*, usando o sistema Orion-8 UHV da empresa AJA Internacional Inc, localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS.

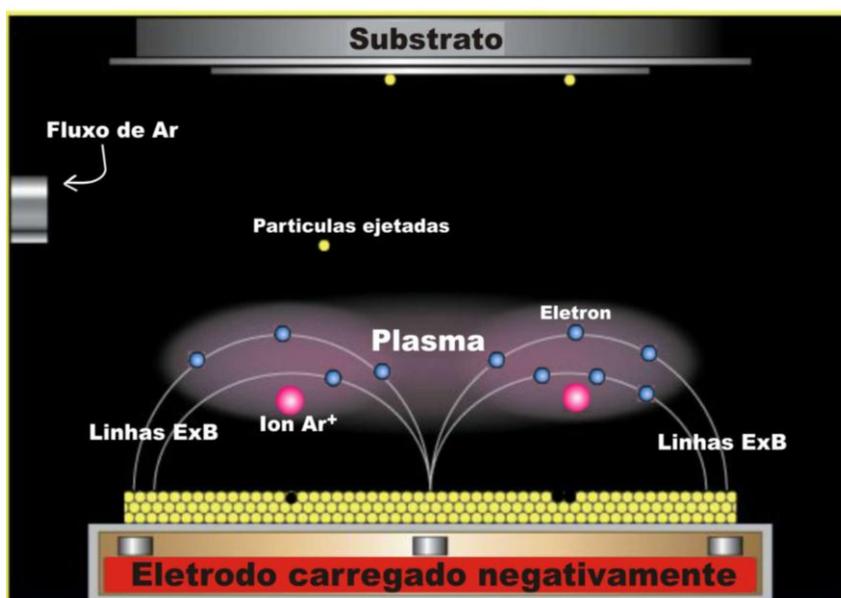


Figura 7: Representação esquemática do processo de deposição por magnetron sputtering. Adaptado de ⁶⁶.

Sputtering reativo

O *sputtering* reativo consiste em admitir um fluxo de gás reativo durante o processo de deposição, adicionalmente ao gás de trabalho. Este gás reagirá com os átomos provenientes do alvo já depositados sobre o substrato, formando o composto desejado^{65,67}. O uso dessa técnica proporciona maior controle do processo, além de possibilitar a obtenção de maiores taxas de deposição. Como benefício adicional, elimina o problema do carregamento dos alvos isolantes, no caso de certos materiais compostos (como nitretos e óxidos), viabilizando sua deposição em configuração DC^{65,67}.

Deposições do presente trabalho

Filmes de GeO₂ foram depositados sobre substratos de Ge e Si por meio de *magnetron sputtering* reativo. Antes de serem colocados na câmara, os substratos semicondutores foram presos ao porta-amostras por meio de fitas de carbono. Após ser atingida uma pressão da ordem de 10⁻⁶ mbar, as amostras eram levadas à câmara de deposição por meio de um braço mecânico, e presas em um suporte giratório. Esse mecanismo tem o papel de homogeneizar a deposição, pois o giro compensa as assimetrias intrínsecas ao fluxo de átomos arrancados do alvo de Ge e da admissão do gás reativo (no caso, O₂ enriquecido no isótopo ¹⁸O). A deposição foi realizada com uma pressão de 10⁻⁸ mbar na câmara. Para determinar a configuração experimental que produz o GeO₂ estequiométrico, várias condições foram testadas. Essa técnica foi usada para a produção de amostras usadas no estudo descrito no capítulo 3, onde os parâmetros de deposição estão especificados.

2.1.2.2 Etching e decomposição térmica do SiC

A superfície dos substratos de SiC normalmente apresenta degraus, resultado do processo de corte dos *wafers*. Sua presença é fundamental para a decomposição térmica do SiC, pois os limites desses degraus (*step edges*) funcionam como centros de nucleação, em virtude das fracas ligações Si-C que se estabelecem nessas regiões⁶⁸⁻⁷⁰. Visando a obter uma superfície composta de degraus, adequada para o crescimento epitaxial do grafeno, os substratos de SiC devem ser submetidos a um processo de *etching* a altas temperaturas –

entre 1350 e 1550 °C – em atmosfera de H₂. Além da formação dos degraus, esse processo também elimina as irregularidades ocasionadas pelo polimento dos *wafers* ⁷¹.

O mecanismo básico de crescimento de grafeno sobre SiC consiste em aquecer o substrato a temperaturas entre 1200° e 1800° C, em vácuo ou atmosfera inerte ⁷². Nessas temperaturas, as ligações Si-C dos átomos da superfície são quebradas e o Si é desorvido. Os átomos de C restantes se rearranjam em ligações C-C, termodinamicamente mais estáveis ⁷³. As camadas formadas por meio deste processo apresentam diferenças significativas dependendo da face do SiC utilizada, i.e., se crescidas na face SiC(000_1) ou na face SiC(0001). Esse tema será discutido em maior profundidade na seção 5.1.

No presente trabalho, ambos os processos foram realizados em um forno de indução, disponível no instituto de pesquisa *Paul-Drude Institut für Festkörperelektronik* (PDI), em Berlim (Alemanha). Os *etchings* foram realizados a 1400°C por 15 minutos, em uma atmosfera de 900 mbar de *forming gas* (FG: mistura gasosa composta de 95% de Ar e 5% de H), com fluxo de 500 sccm. O GMC foi crescido a 1600°C por 15 minutos, em uma atmosfera de 900 mbar de Ar, também com fluxo de 500 sccm. Antes de iniciar os procedimentos de *etching* e crescimento, os substratos foram degasados a 800°C em alto-vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar) por 10 minutos, de modo a remover contaminantes da superfície.

2.1.2.3 *Tratamentos térmicos em atmosfera estática*

Os tratamentos térmicos em atmosfera estática foram realizados em um reator disponível no Laboratório de Traçagem Isotópica (LTI), na UFRGS (representado na Figura 8). A pressão dentro do tubo é reduzida até a ordem de 10^{-6} mbar por meio de uma bomba mecânica de diafragma e uma bomba turbomolecular. Após fechamento da válvula que liga o tubo ao sistema, o gás de interesse é introduzido no tubo. Os gases enriquecidos no isótopo ¹⁸O (designado ¹⁸O₂), por serem caros e de difícil obtenção, são recuperados após os tratamentos térmicos. Para o D₂¹⁸O, esse processo é realizado por meio do resfriamento da garrafa no N₂ líquido, levando ao condensamento do vapor d'água em suas paredes. No caso do ¹⁸O₂, a recuperação é auxiliada por um reservatório de zeólita previamente ativada. O uso dos isótopos raros ¹⁸O e D (abundâncias isotópicas de 0,2% e 0,015%, respectivamente) permite quantificar a incorporação de O e H oriundos exclusivamente dos tratamentos térmicos, por meio de reações nucleares. Esse aparato foi empregado nos experimentos com GeO₂ (capítulo 3), e para os tratamentos térmicos com grafeno (capítulo 4).

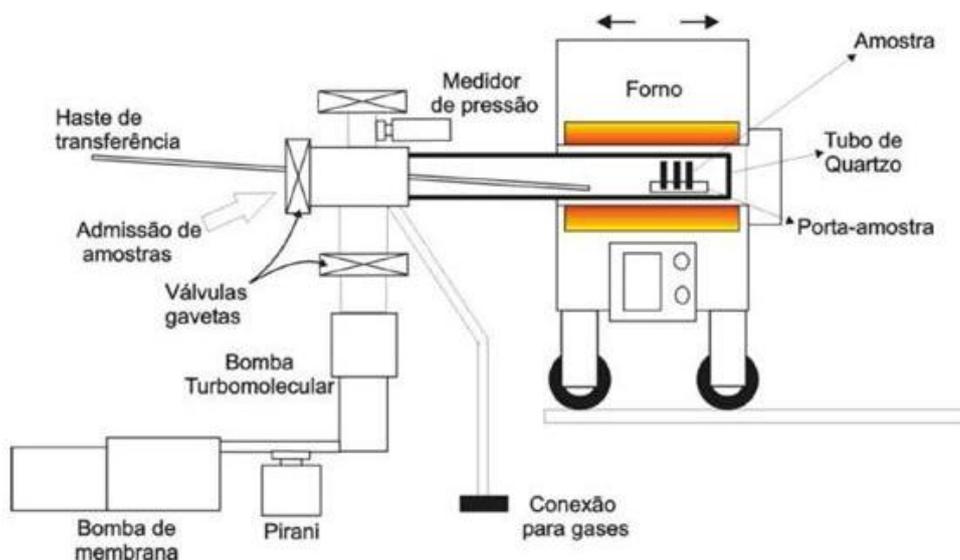


Figura 8: Desenho esquemático do reator de atmosfera estática utilizado nos tratamentos térmicos, com seus principais componentes representados.

2.1.2.4 Tratamentos térmicos em fluxo gasoso

Para os tratamentos térmicos em fluxo, utilizou-se o sistema representado na Figura 9, também localizado no PDI: as amostras são colocadas sobre um suporte ligado a uma resistência, que é aquecida até a temperatura desejada. O sistema é envolto por um tubo de vidro, ligado a uma mangueira. Por meio dela, a mistura gasosa é admitida dentro da câmara, com proporções variáveis de N_2 e O_2 , dependendo do experimento. O H_2O é introduzido na câmara de tratamento pela interposição de um *bubbler* – no caso, um béquer com água – entre a saída dos gases e a entrada do forno. Antes do início de cada tratamento, foi realizada a purga da linha com fluxo de N_2 , por 30 minutos. Esse sistema foi utilizado durante os experimentos de intercalação do capítulo 5.

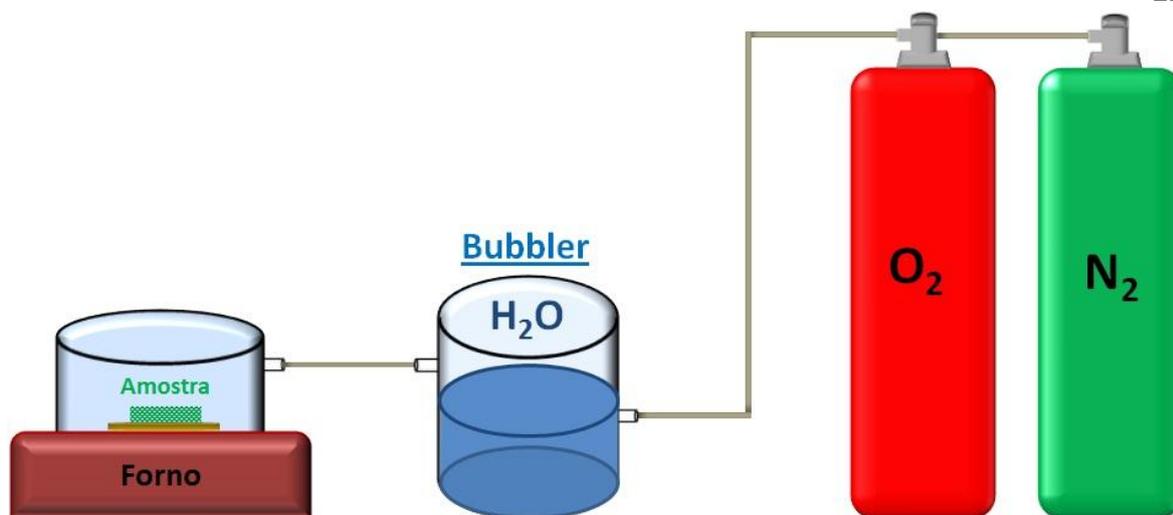


Figura 9: Desenho esquemático do sistema de aquecimento usado para tratamentos térmicos em fluxo. Os elementos não estão em escala.

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

A técnica de XPS é um importante método de caracterização utilizado em ciências dos materiais. Possui alta sensibilidade à superfície da amostra – apenas alguns nanômetros abaixo da primeira monocamada atômica do material são analisados – e ainda fornece informações a respeito do ambiente químico dos elementos de interesse. A amostra é colocada primeiramente em uma condição de UHV, sendo então irradiada com fótons na frequência de raios-X. O uso dessa radiação altamente energética se justifica, pois estamos interessados nos elétrons das camadas atômicas mais internas, que permitem a associação com átomos específicos. É possível identificar todos os elementos de uma amostra, desde que possuam concentrações atômicas iguais ou superiores a 1% do total⁷⁴. A exceção fica por conta do H e do He, em função de sua baixa seção de choque de ionização por raios-X. Ainda assim, mesmo nesses casos, a presença desses elementos pode ser detectada de forma indireta, a partir dos deslocamentos em energia de átomos de número atômico maior.

A radiação transmite energia aos elétrons dos níveis mais internos do material, provocando sua emissão, processo conhecido como *efeito fotoelétrico* (Figura 10). A

energia desses fotoelétrons pode ser relacionada ao átomo emissor e seu ambiente químico, enquanto sua quantidade é proporcional à concentração do átomo emissor. O efeito fotoelétrico só ocorrerá se o feixe tiver uma frequência maior ou igual a certo valor característico, abaixo do qual nenhum elétron será fotoemitido. Quantitativamente, o efeito fotoelétrico é descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (3)$$

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

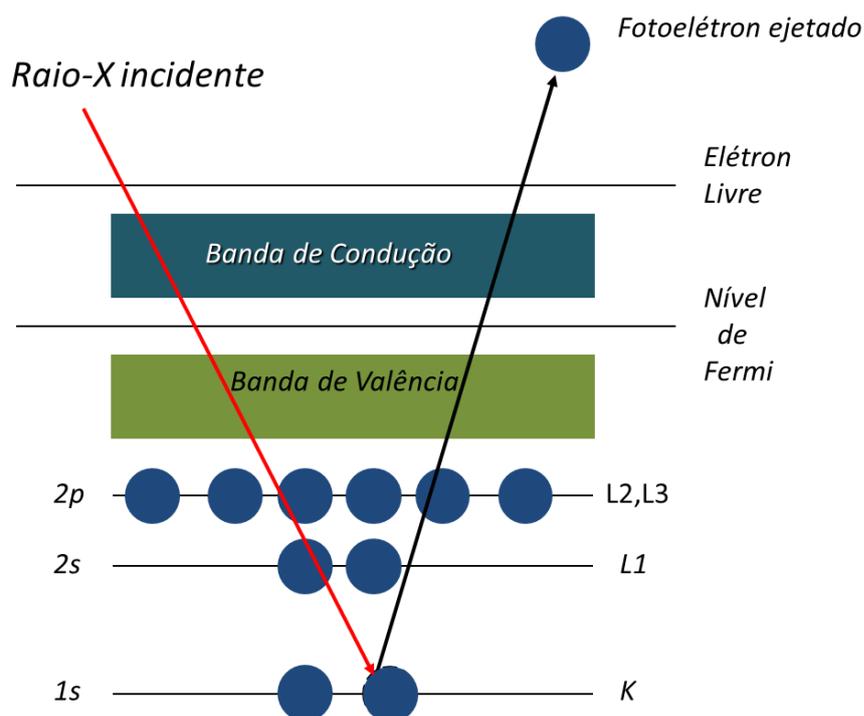


Figura 10: Esquema explicativo do efeito fotoelétrico.

Contudo, é necessário estabelecer um referencial energético para o cálculo preciso da energia cinética dos elétrons. Isso é feito aterrando-se o porta-amostras e o espectrômetro, no caso de amostras condutoras, com o objetivo de igualar seus níveis de Fermi. Nesse arranjo, a equação 3 é modificada da seguinte forma:

$$BE = h\nu - KE - \varphi_S \quad (4)$$

onde φ_S representa a função trabalho do espectrômetro. Esta função é relacionada com o nível de Fermi (E_F) e a energia do vácuo (E_{VAC}) pela seguinte expressão:

$$\varphi_S = E_{VAC} - E_F \quad (5)$$

Embora tenham sido utilizadas amostras com camadas de óxidos – portanto, isolantes – suas espessuras eram suficientemente finas de forma a permitir o fluxo de cargas. Assim, o aterramento foi suficiente para compensar o excesso de cargas positivas induzido durante a análise.

A produção dos raios-X se dá pelo bombardeamento de alvos (ânodos) com elétrons altamente energéticos, provenientes de um filamento aquecido. A energia transferida para o alvo dessa maneira ocasiona transições eletrônicas nos seus níveis internos, e a sua posterior desexcitação produz os fótons desejados para a análise. Para fontes de Al e Mg, usualmente empregadas em experimentos aparatos de XPS, a emissão de linhas K_α predomina ⁷⁵, resultado das transições do nível 2p para o 1s. A produção de elétrons de alta energia, ocasionada pelo bombardeamento do ânodo, pode causar danos e aquecer a amostra. Para evitar esse efeito, é colocada uma fina camada de Al em frente ao ânodo, de modo a reter esses elétrons. Nos presentes experimentos, foram utilizadas fontes de raios-X com as seguintes características: (i) fótons de 1253,6 eV e largura de linha 0,7 eV, no caso do Mg; e (ii) fótons de 1486,6 eV e largura de linha 0,85 eV, no caso do Al.

O espectro de fotoemissão é construído a partir das medidas de KE dos elétrons que chegam ao detector. Em um espectro de XPS típico, os picos correspondem aos elétrons ejetados do material sem sofrer colisões até a detecção. Esses picos estão associados aos níveis quânticos dos átomos de maneira bastante específica, possibilitando a caracterização do sistema analisado. Muitas vezes, porém, o valor absoluto de BE não é de grande interesse, mas sim os deslocamentos de energia que ocorrem em um mesmo pico. Essas nuances do espectro indicam mudanças relevantes no ambiente químico do material, i.e., como se dão as ligações entre seus elementos constituintes. A Figura 11 mostra um exemplo desse efeito para o pico de Si 2p, onde o deslocamento permite distinguir os diferentes estados químicos do Si.

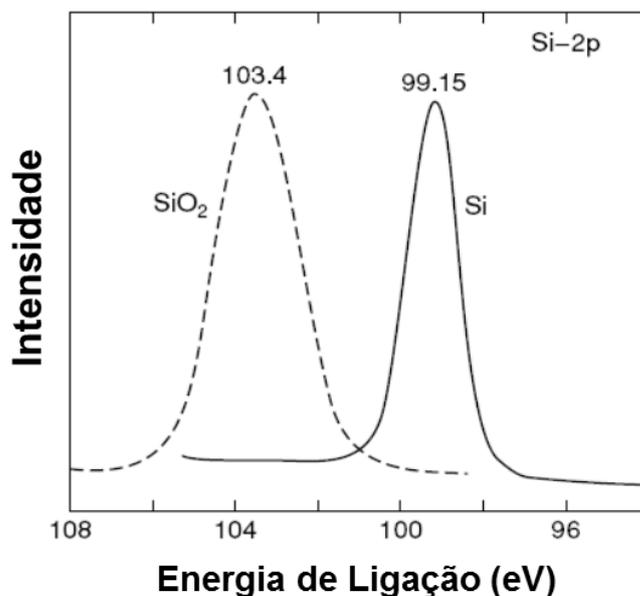


Figura 11: Deslocamento em energia do pico Si 2p de 99,15 eV para 103,4 eV, indicando a presença de SiO₂. Adaptado de ⁷⁵.

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

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z) \cdot \cos \theta}\right)} \quad (6)$$

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

O parâmetro λ corresponde à profundidade da camada da qual aproximadamente 63% dos fotoelétrons associados a um determinado pico são originados. Analisando o comportamento exponencial dado pela equação 6, percebe-se que as probabilidades de contribuição estão associadas a valores inteiros de λ . Assim, 23 % dos elétrons detectados são originados da camada entre λ e 2λ , e 9 % entre 2λ e 3λ , como mostra a Figura 12. Em geral, a equação é resolvida utilizando-se valores de λ previamente determinados. Com base no livre caminho médio para várias energias de fotoelétrons e elementos (Figura 13), observa-se que o valor de λ está entre 1 e 3 nm nas energias de interesse, implicando em uma profundidade de análise entre 3 e 9 nm ⁷⁴. Outra consequência da lei de Beer-Lambert é a dependência no ângulo de detecção, dado pelo fator $\cos \theta$ presente no expoente. Quando o experimento é feito em ângulo normal à amostra, obtém-se uma medida em

máxima profundidade. Em ângulos mais rasantes, a análise é mais sensível à superfície. Essa propriedade é explorada nas análises de XPS do capítulo 5.

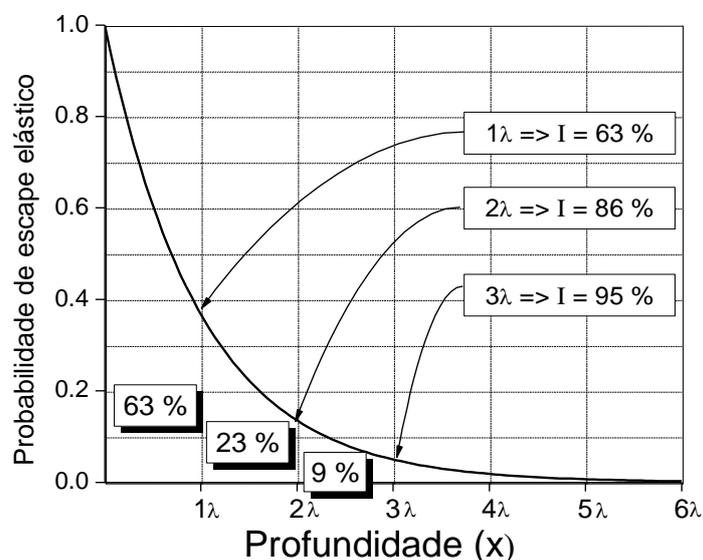


Figura 12: Gráfico mostrando a probabilidade de escape inelástico em função da profundidade de emissão do fotoelétron, de acordo com a lei de Beer-Lambert. Os valores percentuais de contribuição para λ , 2λ e 3λ estão indicados pelas flechas.

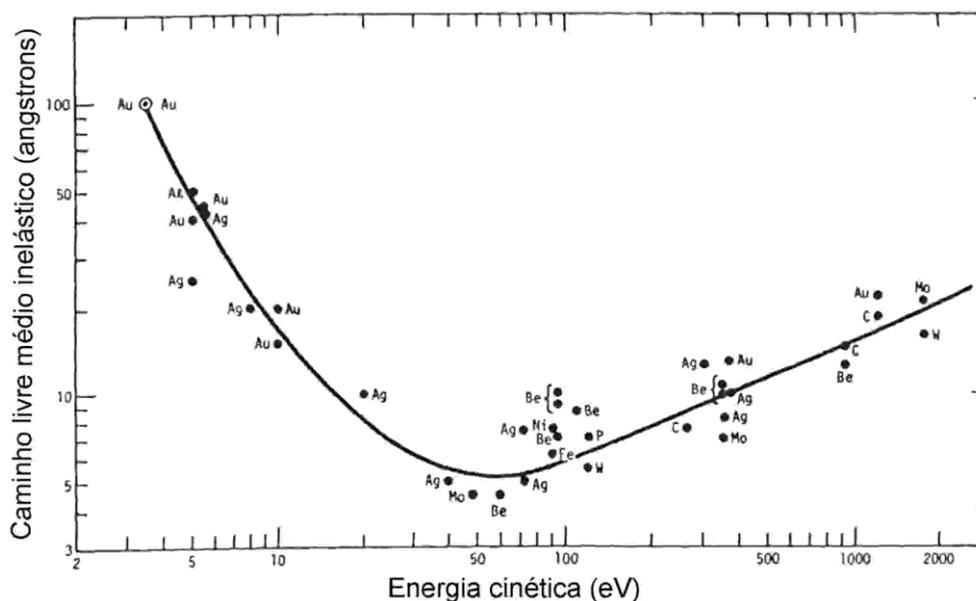


Figura 13: “Curva universal” do caminho livre inelástico, onde cada um dos pontos representa uma medida individual. Adaptado de ⁷⁶.

O aparato experimental do XPS deve ser mantido em pressões na faixa de UHV. Há 3 razões para isso: (i) alguns componentes do sistema devem permanecer nessa pressão para manterem um bom funcionamento; (ii) evitar o espalhamento dos elétrons antes da

detecção; e (iii) evitar a contaminação da amostra. No equipamento utilizado nas medidas de XPS no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS (Figura 14), essa pressão é alcançada através de um sistema composto de bombas turbomoleculares, bombas iônicas e uma sublimadora de titânio. O porta-amostras é disposto sobre um manipulador, que permite movimentos nas 3 direções, e ainda possibilita rotações em torno do eixo que corta o plano formado pelos eixos da fonte de raios-X e do analisador. Além de posicionar a amostra pra análises de espalhamento de íons, esse “giro” torna possível a modificação do ângulo de detecção em relação à normal da amostra.

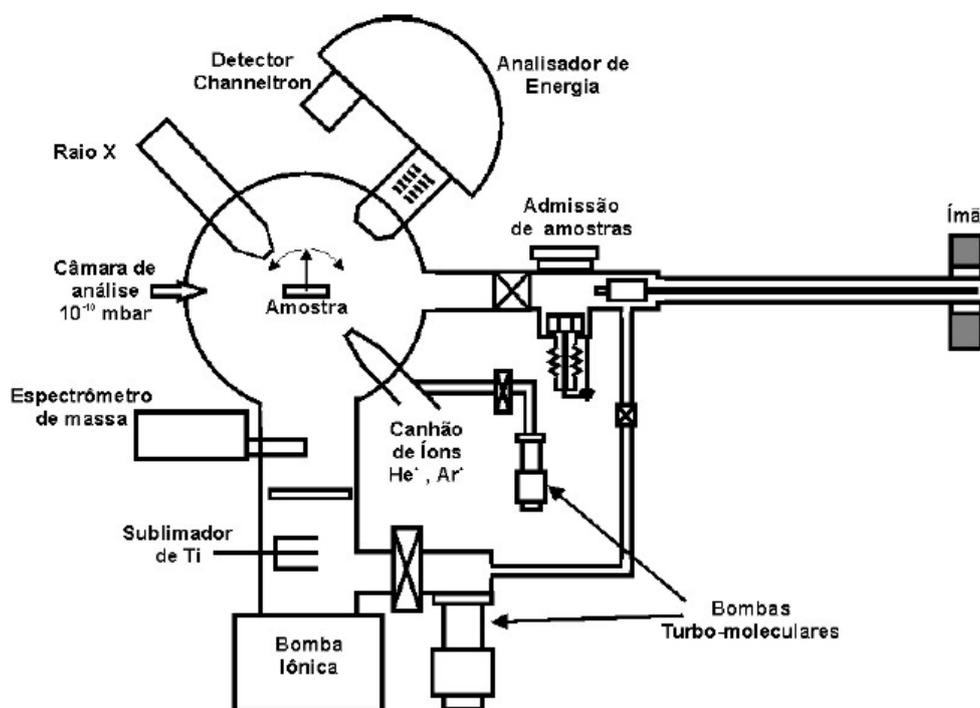


Figura 14: Representação do equipamento de análise de superfícies do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.

Para a detecção e análise de energia dos elétrons, foi usado o analisador de energia do tipo hemisférico (**CHA: Concentric Hemispherical Analyser**), da empresa alemã Omicron (modelo EA125 SPHERA). O processo consiste em permitir a passagem de elétrons com determinadas energias. Tal seleção é feita através de um potencial eletrostático de dispersão entre as calotas do aparelho. Passando pelo analisador, os fotoelétrons chegam a um contador do tipo *channeltron*. Nesses dispositivos, o choque dos elétrons primários com suas calotas provoca a geração de elétrons secundários, que são acelerados por um potencial de 2 kV (Figura 15). No final do processo, o número de elétrons é multiplicado

por um fator de até 10^8 . A seguir, o sinal é detectado e registrado. A geração do espectro se dá em vários passos. Em cada um deles, são contados os fotoelétrons em um determinado intervalo de energias.

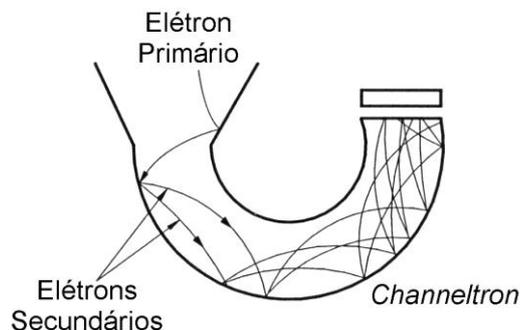


Figura 15: Representação do processo de multiplicação de elétrons dentro do *channeltron*. O sinal original é multiplicado pela geração de elétrons secundários, resultantes do choque com as calotas do dispositivo.

2.2.2 Técnicas de análise por feixes de íons

Em uma análise por feixes de íons, estamos interessados na interação de projéteis – no caso, íons – com um dado material por meio de colisões ou reações nucleares. Como resultado dessa interação, diversos fenômenos podem ocorrer. Valendo-se de instrumentação e referencial teórico adequados, esses eventos fornecem diversas informações a respeito das propriedades da amostra analisada. Tais investigações são realizadas com feixes de íons monoenergéticos de massa conhecida, sendo registradas as quantidades e energias dos produtos dessa interação. A geometria do experimento constitui um fator importante, sendo caracterizada pelo ângulo entre a direção do feixe incidente e o eixo de detecção. Um arranjo experimental desse tipo é mostrado na Figura 16. A seguir, serão introduzidos alguns conceitos físicos necessários para a interpretação dos dados coletados durante processo.

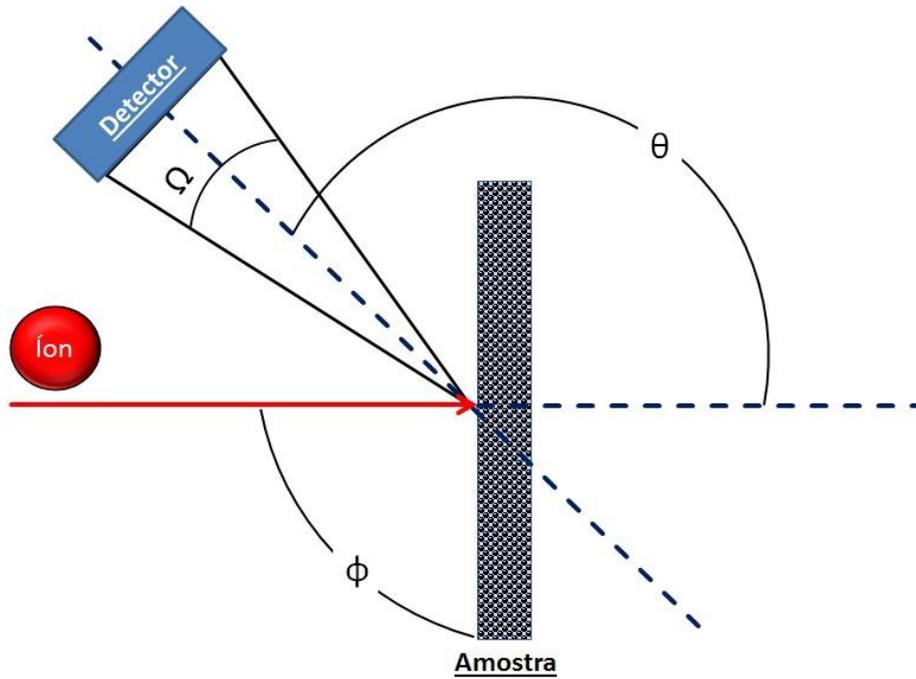


Figura 16: Representação de um arranjo experimental típico para experimentos com feixes de íons. No desenho, são representados o feixe de íons, os parâmetros da geometria (ângulos θ e ϕ) e o detector, caracterizado pelo ângulo sólido Ω .

Se assumirmos que um espalhamento ocorre na superfície da amostra, o único mecanismo responsável pela perda de energia é a transferência de *momentum* para o átomo-alvo. Supondo uma colisão elástica entre duas partículas, o problema pode ser resolvido aplicando conservação de energia e *momentum*. A razão entre a energia do projétil antes e depois da colisão é chamada fator cinemático (K). Considerando o modelo aqui proposto para o processo de colisão, a seguinte expressão pode ser deduzida^{75,77}:

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

De acordo com essa equação, o fator cinemático depende da massa do íon incidente (m_1), do elemento alvo (m_2), e do ângulo de espalhamento (θ). Como sabemos qual é geometria do experimento e a massa do íon incidente, essa equação nos permite identificar quais elementos estão presentes no material analisado. À medida que a massa do alvo aumenta, diminui o *momentum* transferido, e E_f tende assintoticamente a E_0 . Isso significa que

melhores resoluções em energia são obtidas para elementos mais leves nas técnicas de espalhamento.

Outro aspecto que deve ser levado em conta nas técnicas por feixes de íons é a seção de choque. Esta grandeza pode ser entendida como a área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão/reação, sendo determinada a partir do potencial envolvido na interação íon-alvo. Nesse modelo, leva-se em conta tanto a energia do feixe quanto as propriedades do sistema estudado, sendo específica para cada técnica e intervalo de energia considerado.

O poder de freamento é definido como a perda média de energia por unidade de comprimento percorrida pela partícula. Ao penetrar em um material, o íon interage com os átomos do alvo, perdendo gradativamente sua energia inicial. Usualmente, os mecanismos que ocasionam essa perda de energia são divididos em dois grupos:

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

Formalmente, temos a seguinte expressão para o poder de freamento:

$$\mathbf{Lim}_{\Delta X \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta X} = \frac{dE}{dX} (E) \quad (8)$$

onde a variação de energia ΔE sofrida pelo íon que atravessa um comprimento Δx do material é tomada no limite tendendo a zero. Para feixes com energias superiores a algumas centenas de keV's, a perda de energia é modelada com boa exatidão pela fórmula de Bethe ⁷⁷. Em energias menores, contudo, não há expressão analítica para a perda de energia, e numerosos estudos são já foram realizados para calcular valores correspondentes a sistemas específicos. O modelo semi-empírico proposto por Ziegler, Biersack e Littmark – chamado freamento ZBL – é o mais usado nessas aplicações, e está implementado no programa SRIM ⁷⁸.

Por fim, como resultado das sucessivas colisões que uma partícula sofre ao atravessar um material, o processo de perda de energia está sujeito a flutuações estatísticas.

Assim, após percorrerem determinada distância dentro da amostra, partículas inicialmente idênticas apresentam discrepâncias que se expressam em um alargamento de sua distribuição de energia. Esse fenômeno é chamado de *straggling*, e tem implicações importantes em experimentos com feixes de íons, na medida em que o alargamento da distribuição de energia aumenta a incerteza dos resultados. Isso acarreta perda de precisão na determinação das massas e da escala de profundidade do elemento alvo. De acordo com o regime de espalhamento, são usados diferentes modelos para descrever essas flutuações estatísticas. Para íons de altas energias, a aproximação de Bohr para o *straggling* constitui um bom modelo, não levando em conta a energia do projétil. É expressa matematicamente da seguinte forma:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 t \quad (9)$$

onde N e t são a densidade e espessura do elemento alvo, respectivamente. Contudo, para energias mais baixas, é necessária uma correção do modelo de Bohr, de forma a incluir a contribuição das ligações eletrônicas, que diminuem sensivelmente o *straggling* em relação aos valores calculados pela equação 9. Esse fator é considerado pelo modelo de Chu:

$$\Omega_{\text{CHU}}^2 = H\left(\frac{E}{M_1}, Z_2\right) \Omega_B^2 \quad (10)$$

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

2.2.2.1 *Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)*

Na técnica de RBS, é utilizado um feixe de íons de alta energia, em uma faixa que compreende desde centenas de keV até alguns MeV. A técnica está baseada no espalhamento clássico exercido por um campo de força coulombiano. As colunas do acelerador e o terminal de alta energia são envoltos por um tubo de gás que isola eletricamente o sistema. A coleta dos dados é feita geralmente por meio de detectores semicondutores do tipo barreira de superfície.

A Figura 17 mostra uma representação do processo de análise por RBS, onde um feixe com energia E_0 incide sobre um filme sólido contendo os elementos A e B. As

partículas retroespalhadas pelo alvo adquirem energias E_A ou E_B , de acordo com o elemento-alvo. As energias inicial e final do íon são relacionadas pelo fator cinemático (equação 7), permitindo a determinação de sua massa e, conseqüentemente, a identificação do elemento presente na amostra. Como resultado desse cálculo, a escala de energia do espectro pode ser convertida em uma escala de massas. Outra informação importante dada pela técnica é a distribuição em profundidade dos elementos. Apenas uma pequena fração do feixe é espalhada por átomos da superfície. O restante das colisões ocorre em camadas mais profundas do material. Nesse caso, as partículas detectadas originam sinais com valores menores do que $K_x E_0$, devido a perda de energia por outros mecanismos, descritos na seção anterior. Se levarmos em conta o poder de freamento do material na faixa de energia da análise, pode-se transformar a escala de energia em escala de profundidade. Assim, é possível determinar o perfil distribuição dos elementos e mesmo a espessura de um dado filme.

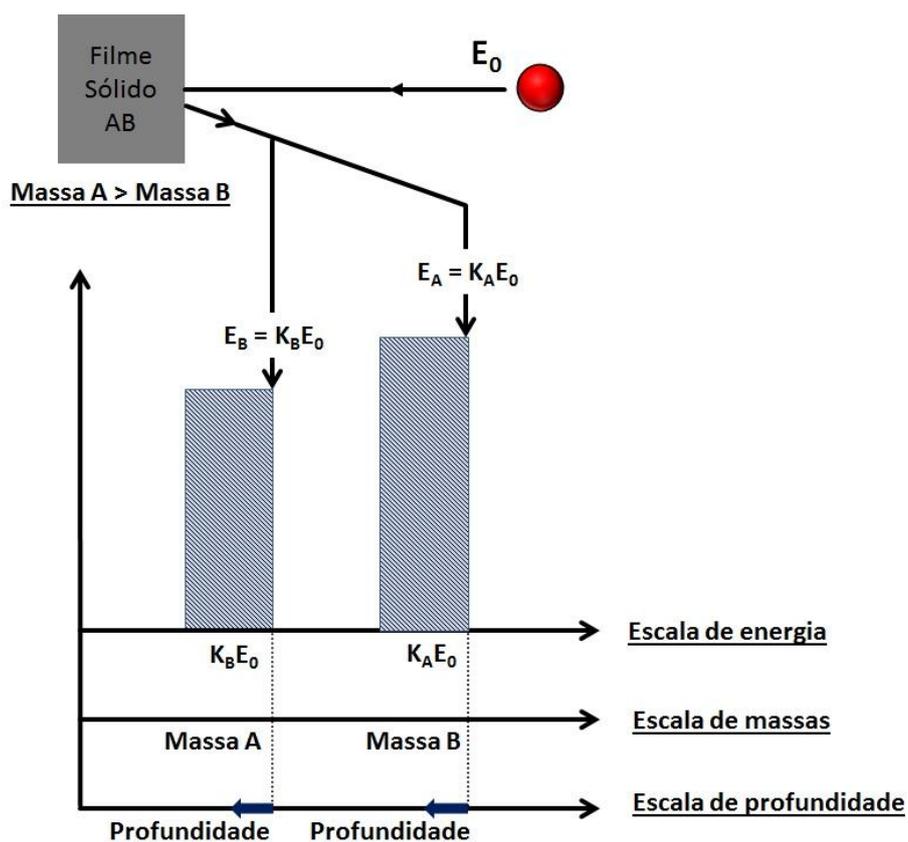


Figura 17: Representação simplificada de um espectro de RBS correspondente a um sólido contendo os elementos A e B.

Por fim, essa técnica ainda possibilita obter informações a respeito da concentração de um elemento dentro da amostra. A expressão da seção de choque de espalhamento Rutherford^{75,77} mostra uma dependência no número atômico:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta\right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2 \theta}} \quad (11)$$

Baseado nesse modelo, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A}{Q_B \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B} \quad (12)$$

Aqui, é estabelecida uma relação entre a quantidade de partículas retroespalhadas pelos elementos A e B (N_A e N_B , respectivamente), as quantidades desses elementos (Q), e suas respectivas seções de choque ($d\sigma/d\Omega$). A equação 12 pode ser utilizada de duas maneiras. Primeiro, pode-se extrair a concentração absoluta de um elemento, desde que tenhamos uma amostra-padrão de concentração conhecida. Nesse caso, é importante manter as mesmas condições experimentais, como geometria do experimento e número de partículas incidentes. Outra informação que essa expressão pode nos fornecer é a concentração relativa dos elementos. Para tal aplicação não é necessário o uso de um padrão, visto estarmos interessados somente na razão Q_A/Q_B , pela qual é obtida a estequiometria do material analisado.

As caracterizações por RBS do presente trabalho foram realizadas no acelerador de íons HV Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, nas seguintes condições: feixes de íons de He^+ com uma energia de 2 MeV, corrente média de 10 nA/cm² e ângulo de detecção de 170°.

2.2.2.2 Análise por reações nucleares (NRA)

Quando um íon incide sobre um determinado material com energia suficiente para romper a barreira coulombiana dos núcleos atômicos, ele é capaz de desencadear reações nucleares. Nessa situação, a partícula é capturada e forma um núcleo composto, altamente excitado, que pode decair formando diversos subprodutos (Figura 18). De acordo com a energia do feixe e o núcleo alvo, pode ocorrer produção de prótons, partículas alfa, nêutrons ou mesmo emissão de raios-gama. A técnica de análise por reações nucleares (NRA) consiste em relacionar o produto dessas reações com a concentração de um isótopo de interesse, sendo que a escolha do feixe de íons incidente é feita de forma a induzir uma reação específica. A técnica é limitada a elementos leves ($Z < 15$), pois à medida que os núcleos aumentam a carga, a ruptura da barreira coulombiana exige feixes com energias muito altas, impraticáveis para os aceleradores usualmente empregados nas análises. A notação usual para esse tipo de reação é:



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

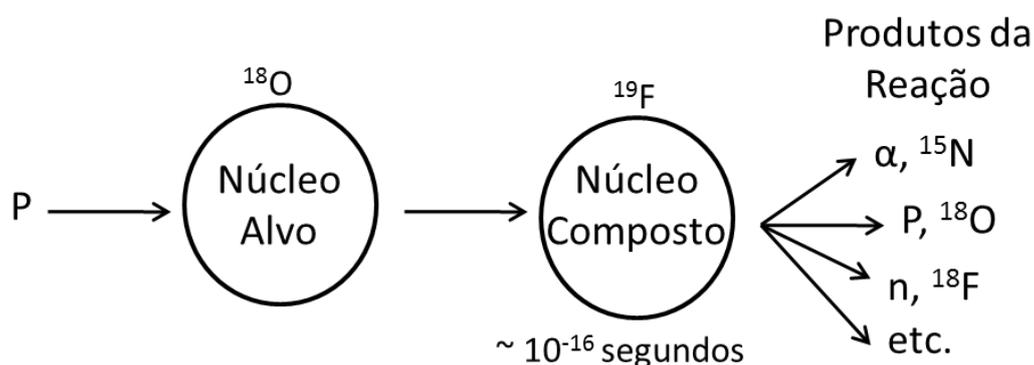


Figura 18: Representação de um processo de reação nuclear induzido por feixe de íons. É tomada como exemplo a reação entre um próton e o isótopo ^{18}O , onde há formação de um núcleo intermediário. No fim, são indicados possíveis produtos resultantes de seu decaimento. Adaptada de ⁷⁵.

As análises por NRA permitem obter informações tanto a respeito da concentração absoluta dos isótopos quanto sobre sua distribuição em profundidade dentro da amostra. A relação entre essas grandezas e as partículas detectadas é estabelecida por meio da curva de seção de choque da reação, específica para cada conjunto de íons-alvo-produtos. Como exemplo, na Figura 19 é mostrada a curva de seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em função da energia da partícula incidente. Cabe ressaltar que esse processo de espalhamento depende também do ângulo. Porém, a proximidade entre as curvas obtidas para os ângulos de espalhamento de 135° e 90° demonstra a isotropia da reação nesse intervalo. Pode-se perceber um aumento na seção de choque à medida que a energia do feixe aumenta. Este fato pode ser explicado pela maior probabilidade das partículas romperem a barreira coulombiana do núcleo de ^{18}O , aumentando a probabilidade de ocorrência da reação nuclear.

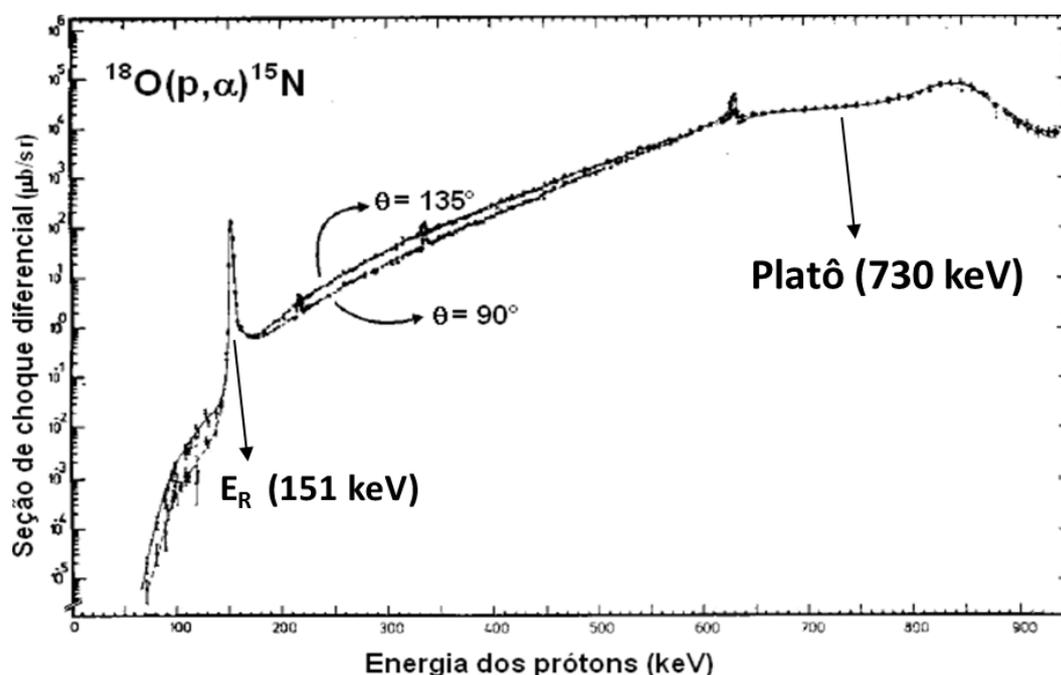


Figura 19: Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. O platô e a ressonância estreita estão indicados. Adaptado de ⁷⁹.

Para se determinar a concentração total de um elemento na amostra, é utilizada a região de platô da curva de seção de choque. Nessa condição, a perda de energia que o feixe sofre ao penetrar no material analisado não acarreta mudanças significativas na seção de choque. Por conseguinte, a probabilidade da reação nuclear ocorrer se mantém praticamente constante. Assim, o sinal detectado durante o experimento é proporcional a

concentração total do isótopo de interesse na amostra. Essa técnica foi usada para determinar as concentrações dos isótopos ^{18}O e D por meio das seguintes reações nucleares: (i) $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ a 730 keV, e (ii) $\text{D}(\text{p},\alpha)^4\text{He}$ a 400 keV. A análise consiste em integrar o pico de partículas detectadas (um exemplo é mostrado na Figura 20) e compará-lo com aquele obtido para uma amostra padrão, de concentração conhecida.

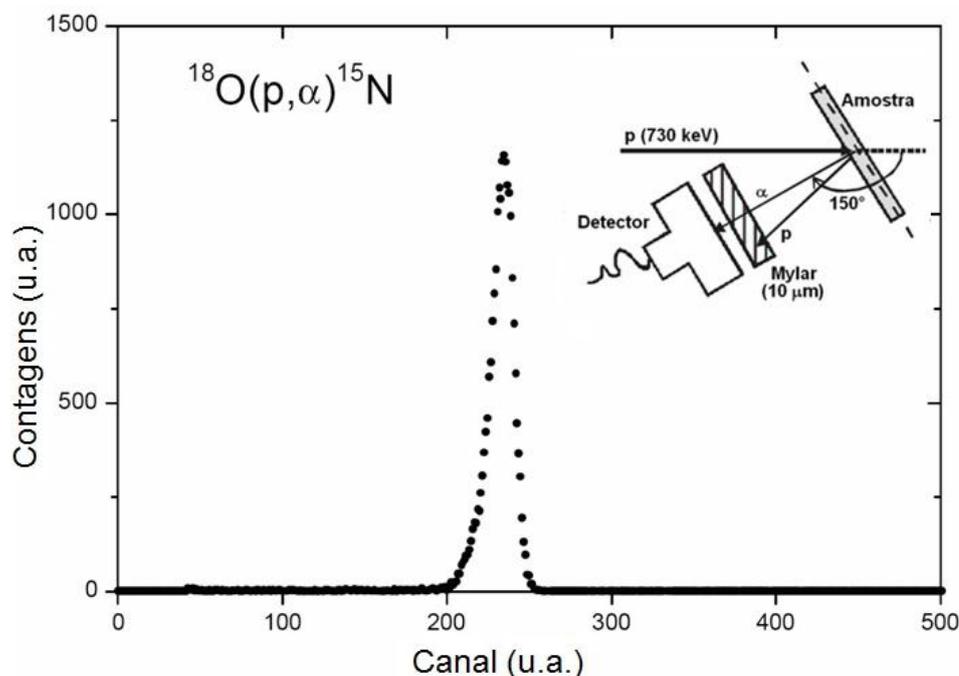


Figura 20: Pico de partículas α detectadas como produto da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$, ocorrendo em energias na região de platô da curva de seção de choque. No detalhe, é mostrado o arranjo experimental usado nos experimentos de NRA. U.a. corresponde a unidades arbitrárias.

Dois aspectos da configuração experimental do NRA (Fig. 20) são fundamentais para a otimização da análise. Primeiro, o ângulo entre a normal da amostra e o feixe incidente determina a espessura efetiva que o íon percorre dentro do material. Isto é, um ponto de profundidade x em relação à superfície é alcançado somente depois de atravessar uma espessura corrigida pelo ângulo de desvio em relação à incidência normal ($y = x / \cos \theta$). Assim, o aumento desse ângulo melhora a resolução em profundidade da técnica. Em nossos experimentos, foi usado um detector de estado sólido tipo diodo de 1200 mm^2 da empresa ORTEC, com o ângulo θ fixado em 150° . Outro elemento importante é a camada de Mylar aluminizado disposta em frente ao detector. Esse material tem a função de filtrar o sinal e diminuir as contagens de fundo do espectro, impedindo a detecção de prótons retroespalhados, mas permitindo a passagem dos produtos das reações – de acordo com a

projeção de alcance mostrada na Figura 21. Além disso, o *pile-up* e o tempo morto são minimizados. A combinação dessas condições experimentais faz com que a sensibilidade do NRA seja da ordem de 10^{12} átomos/cm², equivalente a um milésimo de monocamada⁸⁰.

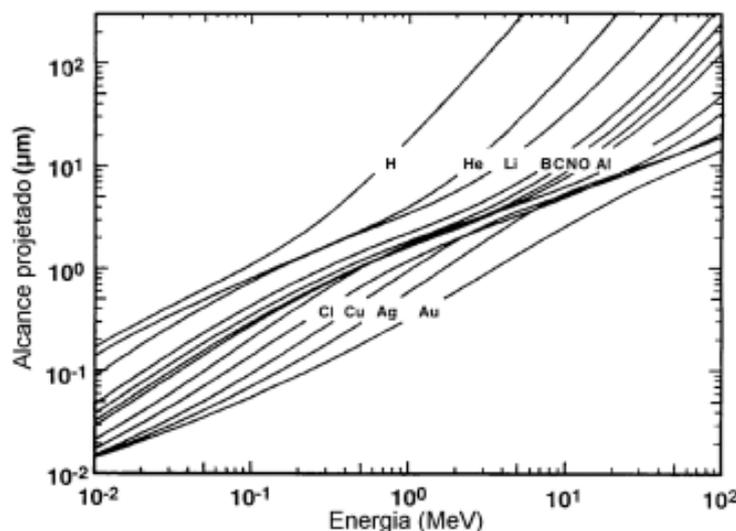


Figura 21: Projeção do alcance de partículas na folha de Mylar em função de sua energia de incidência. Adaptado de⁸¹.

2.2.3 Espectroscopia Raman (ER)

A espectroscopia Raman (ER) se insere no grupo das espectroscopias vibracionais: informações estruturais são obtidas por meio das vibrações fundamentais características de uma molécula. Em termos gerais, em experimentos de ER as amostras são irradiadas com um laser monocromático, com comprimento de onda entre 229-1064 nm. O fóton incidente cria uma perturbação no Hamiltoniano dependente do tempo, como representado na Figura 22. Devido à alta frequência desses fótons, apenas os elétrons respondem à perturbação. Essa interação leva o sistema a um estado não-estacionário (nível virtual), correspondendo à soma da energia do fóton incidente ($\hbar\nu_L$) mais a energia do estado fundamental (E_{EF}). Passado o período de transiência, o sistema perturbado volta a um estado estacionário, podendo tanto emitir quanto absorver um fônon (Ω) no momento da recombinação entre elétrons e lacunas. As bandas vibracionais Raman são caracterizadas pela frequência (ou energia), intensidade (polarizabilidade) e forma das bandas (ambiente químico das ligações). Considerando que esses níveis são característicos para cada molécula, o espectro de Raman fornece uma “impressão digital” de um dado composto.

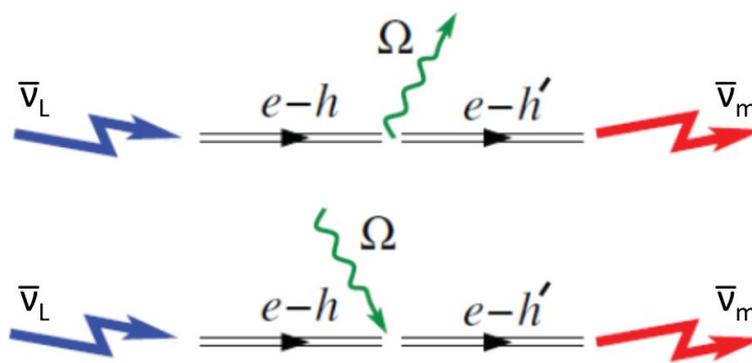


Figura 22: Representação do processo de espalhamento Raman. O fóton incidente $\bar{\nu}_L$ perturba o sistema, excitando um par elétron-lacuna (e-h). Na recombinação, o sistema emite um fóton ($\bar{\nu}_m$) e volta a um estado estacionário, com emissão ou absorção de um fônon. Adaptado de ⁸².

O espalhamento da luz pode ser descrito como a indução de dipolos elétricos em uma molécula, que ocorre como resultado da polarizabilidade molecular – i.e., a facilidade de se distorcer a distribuição de cargas de uma molécula por meio de um campo elétrico externo. Nesse processo, o sistema pode voltar ao estado vibracional inicial (espalhamento Rayleigh), ocupar um estado de maior energia (espalhamento Stokes), ou de menor energia (espalhamento anti-Stokes), como mostrado na Figura 23. O espalhamento Rayleigh é o evento mais provável, com intensidade de $\sim 10^{-3}$ em relação ao feixe incidente. O espalhamento Raman ocorre com uma probabilidade muito menor, em torno de $\sim 10^{-6}$ do feixe original. Entre os dois tipos de espalhamento Raman, as linhas Stokes são mais intensas, devido à maior população eletrônica nos níveis de menor energia. Assim, na maior parte da literatura os resultados se referem às linhas Stokes. Os espectros são apresentados geralmente como a intensidade da radiação espalhada em função da diferença entre as energias do fóton incidente e do fóton espalhado (deslocamento Raman).

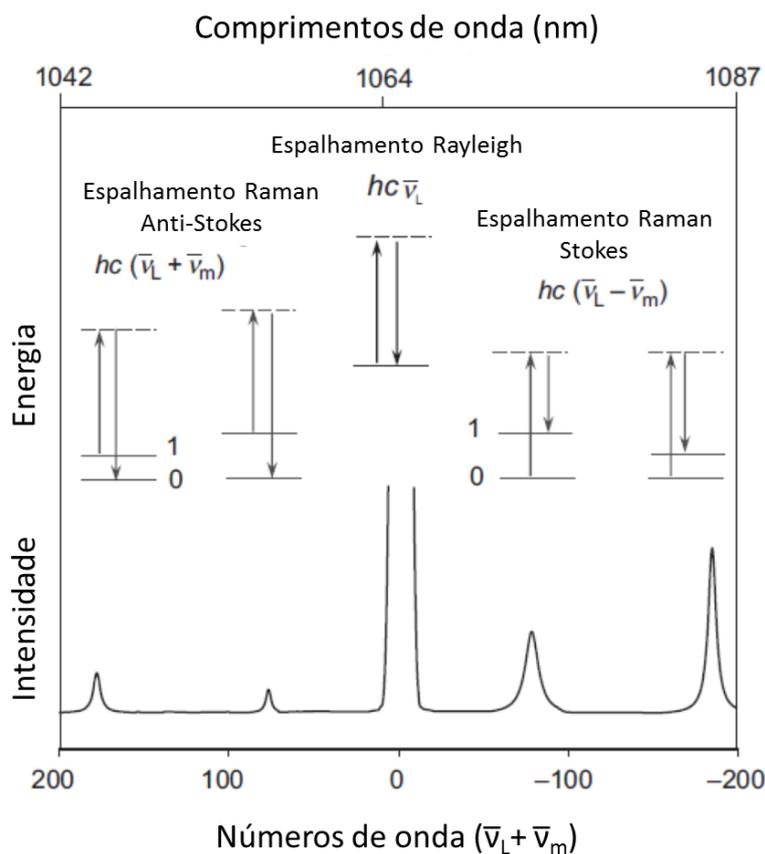


Figura 23: Representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. As flechas para cima correspondem à frequência $\bar{\nu}_L$ do laser incidente, muito maior do que a energia das vibrações moleculares. As flechas para baixo correspondem aos fótons espalhados. Adaptado de ⁸³.

A intensidade da radiação espalhada I no processo Raman é dada pela seguinte expressão:

$$I \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (13)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, ν é a frequência do laser, N é o número de moléculas que participam do espalhamento em um dado estado (estado fundamental ou excitado, dependendo se é Stokes ou anti-Stokes), α a polarizabilidade e Q a amplitude vibracional. A partir da análise da equação 13, fica claro que o espalhamento Raman só ocorrerá caso a grandeza entre parênteses for diferente de zero. Essa é a *regra de seleção fundamental Raman* (ou regra de seleção de Gross): o espalhamento Raman é condicionado a variações na polarizabilidade durante a vibração. Formalmente, essa regra é expressa como:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0 \quad (14)$$

2.2.3.1 Espectro Raman do grafeno

A ER apresenta todas as características de uma ferramenta de caracterização ideal: é rápida, não-destrutiva, oferece alta resolução, e ainda pode ser aplicada na produção industrial. A técnica é especialmente adequada para o grafeno, fornecendo dados referentes tanto à estrutura atômica quanto às propriedades elétricas. Também é possível identificar danos estruturais, determinar o número de camadas, e monitorar grupos funcionais e modificações químicas ocorridas durante os processos de preparação, processamento e transporte. Contudo, apesar da relativa simplicidade na realização das medidas, a ER apresenta algumas complicações referentes à interpretação dos dados. Os materiais gráficos exibem poucas bandas características proeminentes. Porém, suas formas, posições e intensidades são ricas em informação. Várias propriedades específicas podem ser inferidas a partir de um espectro Raman, como dopagem, *strain/stress*, desordem estrutural, e hidrogenação – entre outras.

Um espectro de Raman típico (Figura 24a) para amostras de grafeno apresenta duas bandas características principais: (i) o pico G, localizado em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde aos fônons E_{2g} simétricos no centro da zona de Brillouin⁸⁴, e (ii) o pico 2D, em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, referente ao espalhamento de fônons de segunda ordem devido a um processo de ressonância dupla^{85,86}. Outro modo característico frequentemente observado é o pico D em $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ (não-mostrado). Ele ocorre como consequência dos modos de vibração naturais dos anéis de carbono, e só são ativados na presença de defeitos⁸⁷. É possível perceber uma diferença qualitativa entre os espectros do grafeno monocamada e bicamada (Fig.24). O pico 2D é simétrico e mais estreito para o GMC. Contudo, no caso do GBC, há um significativo alargamento e assimetria do pico, sendo necessárias 4 curvas lorentzianas para a simulação adequada – no caso do GMC, apenas uma é suficiente.

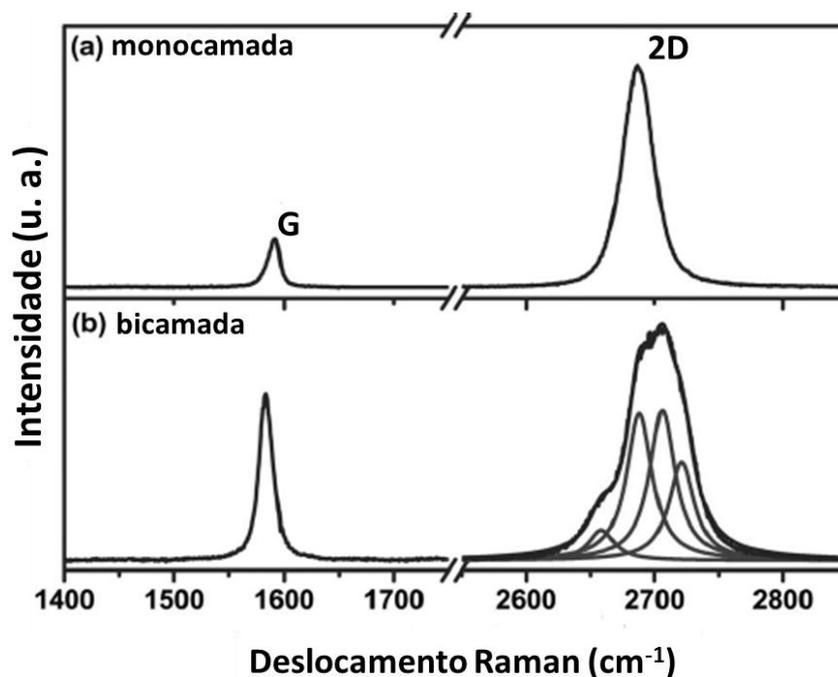


Figura 24: Espectro Raman típico para amostras de grafeno (a) monocamada e (b) bicamada.

Adaptado de ⁸⁸.

A explicação para esse comportamento está na origem do pico 2D, resultado da ressonância intervalas. Tal processo envolve quatro transições eletrônicas virtuais: (i) o laser induz a criação de um par elétron-lacuna, e o elétron salta da banda π para π^* ; (ii) espalhamento elétron-fônon provoca uma troca de *momentum*, e ocorre o espalhamento intervalas; (iii) novo espalhamento elétron-fônon faz elétron ganhar *momentum* e retornar à banda original; e (iv) par elétron-lacuna se recombina. A condição para essa ressonância ocorrer é a conservação de energia durante as transições, de forma a satisfazer as regras de seleção. No caso do GMC, o processo é simétrico, pois para cada valor de *momentum* considerado há apenas um processo possível. Porém, no GBC, as bandas π se desdobram em dois níveis. Por conseguinte, nessa situação quatro ressonâncias são possíveis para cada valor de *momentum*, como mostrado na Figura 25, correspondendo às quatro componentes do pico 2D mostradas na Fig. 24b. As ressonâncias P_{12} e P_{21} , localizadas nas posições intermediárias do pico 2D, possuem maior intensidade.

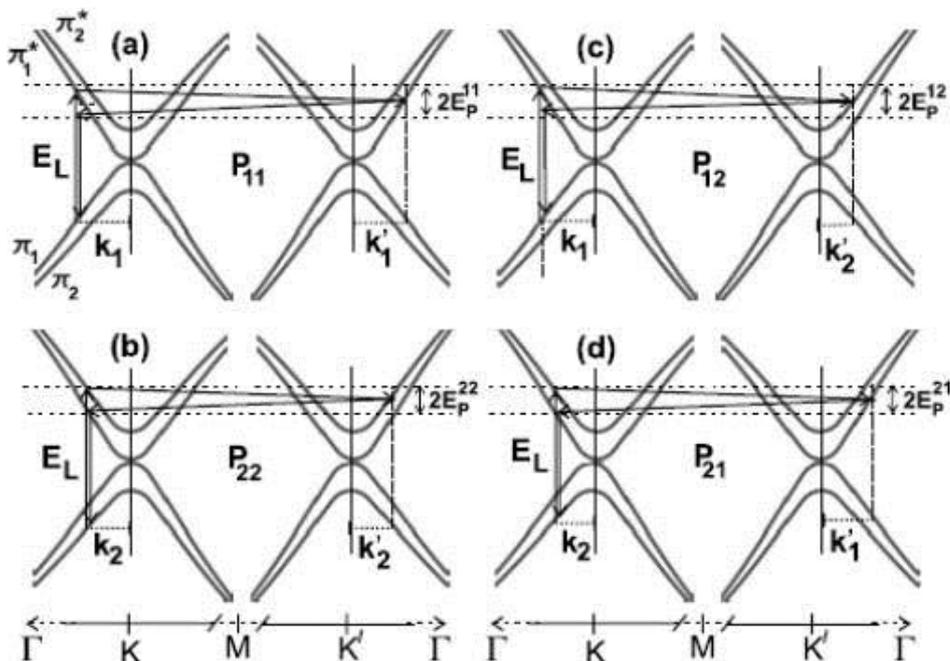


Figura 25: Representação esquemática da dispersão eletrônica ocorrida no GBC. Os quatro processos de ressonância-dupla estão indicados: (a) P_{11} , (b) P_{22} , (c) P_{12} e (d) P_{21} . Adaptado de ⁸⁸.

2.2.3.2 Instrumentação

Um experimento de Raman consiste em incidir um laser focalizado sobre a amostra. A luz emitida é focalizada em direção a um monocromador, permitindo a transmissão apenas dos comprimentos de onda selecionados dentro do largo espectro de emissão da fonte. Na maior parte dos sistemas comerciais, a manocromatização do laser é feita por meio de um interferômetro. Essa etapa é de fundamental importância, pois evita a coleta do forte sinal de espalhamento Rayleigh, que pode sobrepor-se ao sinal de espalhamento Raman. Dois fitros de frequência adicionais (“passa-faixa” e “rejeita-faixa”) são comumente usados para corrigir o sinal, diminuindo sua intensidade dentro um intervalo de comprimentos de onda específico – com objetivo de diminuir razão ruído/sinal – e ainda realizam uma filtragem adicional do espalhamento Rayleigh. A grade de difração contém várias linhas paralelas em um plano refletor, com espaçamento semelhante ao comprimento de onda analisado. A lente objetiva tem a função de selecionar a região de interesse na amostra. O feixe espalhado na amostra é detectado por um *dispositivo de carga acoplado* (CCD: *charge-coupled device*) resfriado com nitrogênio líquido. Esse sistema está representado na Figura 26. No presente trabalho, foi utilizado o aparato de medida localizado no PDI, em Berlim. Foi empregado um laser de Kr^+ com comprimento de onda de 482,5 nm, e objetiva com resolução espacial de $\sim 1 \mu m$.

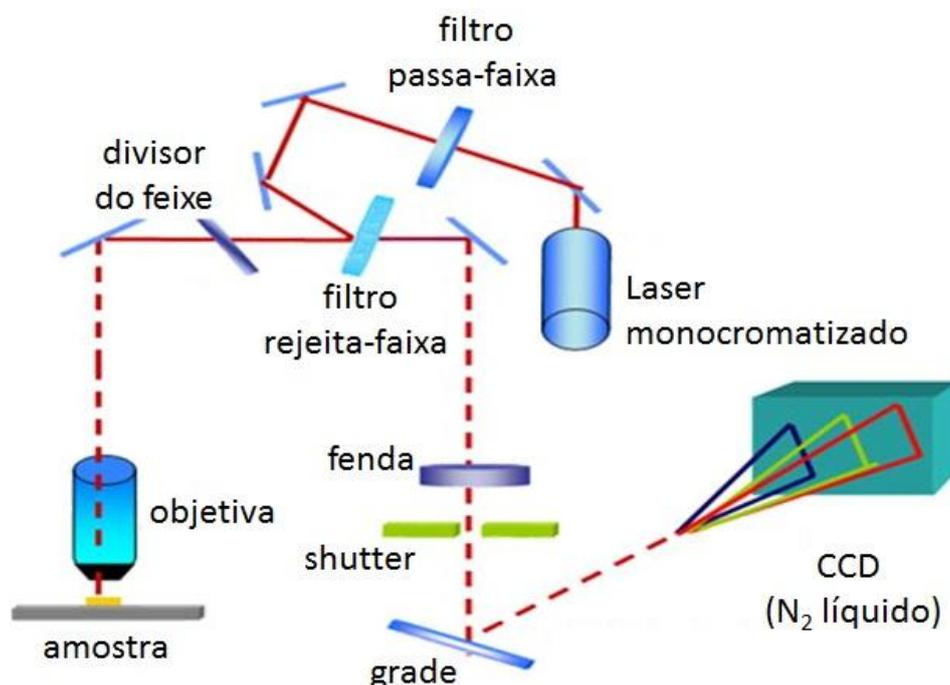


Figura 26: Representação esquemática do aparato básico de Raman, com os principais elementos indicados.

2.2.4 Método de Van der Pauw

Em 1958, Van de Pauw⁸⁹ demonstrou que a resistividade de um dado material poderia ser determinada em amostras com formatos arbitrários. Dessa forma, são eliminados problemas quanto à determinação precisa da geometria das estruturas analisadas. Os requisitos para o uso desta técnica são:

- (i) os contatos devem estar posicionados nas bordas da amostra, de forma a preservar a simetria cilíndrica das superfícies equipotenciais;
- (ii) os contatos devem ser suficientemente pequenos - ao menos uma ordem de grandeza menor do que a área total da amostra;
- (iii) a amostra deve ser homogênea quanto à espessura, também por questões geométricas,
- (iv) toda a superfície analisada deve estar interconectada, sem partes isoladas e/ou buracos.

Se estes requisitos são obedecidos, a seguinte relação é válida para o cálculo da resistividade ρ :

$$e\left(-\pi\frac{R_{AB,CD}d}{\rho}\right) + e\left(-\pi\frac{R_{BC,AD}d}{\rho}\right) = 1 \quad (15)$$

com a resistência R sendo dada por:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad (16)$$

onde as letras A, B, C, e D representam os contatos, como representado na Figura 27. V e i se referem à tensão e corrente entre os contatos indicados, respectivamente. O d é a espessura do material. Uma relação análoga à eq. (16) pode ser usada para calcular $R_{BC,AD}$.

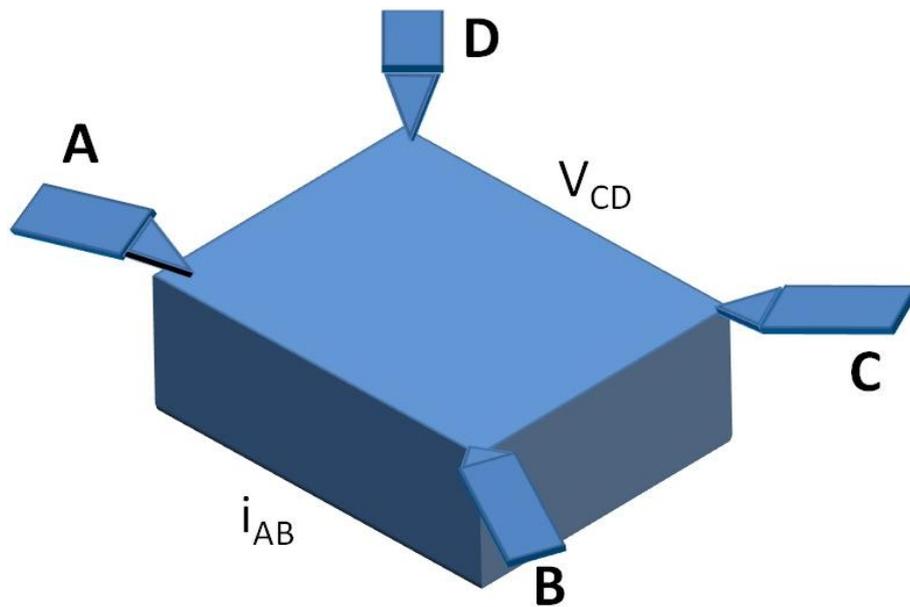


Figura 27: Representação esquemática da configuração de contatos para medidas de Van der Pauw. Enquanto a corrente flui entre os contatos A-B, a tensão é medida entre contatos C-D. Para a determinação de V_H – quando um campo B é aplicado – as tensões são medidas nas quatro combinações possíveis de contatos.

Embora a eq. (15) estabeleça uma relação implícita para a resistividade, esta fórmula pode ser grandemente simplificada caso haja um eixo de simetria na amostra. Se os contatos A e C estiverem neste eixo, e os contatos B e D foram simétricos a ele (arranjo da Fig. 27, mesmo usado nas medidas do cap. 4) temos a seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (17)$$

Para determinar a densidade de carga, o tipo de dopante e a mobilidade dos portadores de carga de uma amostra, medidas de *efeito Hall* devem ser realizadas. No caso específico da técnica de Van der Pauw, o procedimento consiste na aplicação de um campo magnético \mathbf{B} transversal à corrente elétrica que atravessa a amostra. Dois conjuntos de medidas são obtidos, um para cada sentido em que o campo \mathbf{B} é aplicado (positivo ou negativo). A partir desses valores, a tensão Hall (V_H) experimental é determinada pela seguinte relação:

$$V_H = \frac{V_{AC} + V_{BD} + V_{CA} + V_{DB}}{8} \quad (18)$$

A polaridade de V_H indica se a amostra é tipo-p ou tipo-n, i.e., se os portadores de carga majoritários são elétrons ou lacunas. Para calcularmos a densidade de carga da amostra, emprega-se a expressão matemática para a tensão Hall deduzida a partir da força de Lorentz, rearranjada para n ⁹⁰:

$$n = \frac{iB}{q|V_H|} \quad (19)$$

Para a determinação da mobilidade, a resistividade ρ calculada pela eq. 17 é substituída na seguinte equação:

$$\mu = \frac{1}{q\rho n} \quad (20)$$

onde μ é a mobilidade da amostra. Esta equação é derivada a partir da resistividade de um semiconductor no limite de alta dopagem, condição na qual os portadores de carga majoritários superam os minoritários por várias ordens de grandeza. O método de Van der Pauw foi utilizado na determinação das densidades de carga e mobilidades das amostras GMC/SiO₂/Si investigadas no estudo apresentado no cap. 4.

3. INCORPORAÇÃO DO H EM ESTRUTURAS GeO₂/Ge POR MEIO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS EM DEUTÉRIO

3.1 Introdução

No processo de fabricação padrão de MOSFETs de SiO₂/Si, há uma etapa onde o óxido de porta é crescido termicamente sobre o substrato semiconductor. Idealmente, essa estrutura apresenta um arranjo onde cada átomo de Si se liga a 4 átomos de oxigênio, em uma estrutura tetragonal (Figura 28a). Contudo, na região de transição entre o SiO₂ amorfo e o substrato de Si cristalino, formam-se defeitos eletricamente ativos que consistem em ligações pendentes – as chamadas *dangling bonds* (DBs) – principais defeitos pontuais das estruturas SiO₂/Si⁹¹ (Fig. 28b). Esses defeitos alteram as características eletrônicas da interface, criando estados dentro da banda proibida do Si⁹². A passivação das DBs no Si é realizada através de tratamentos térmicos em atmosfera de gás hidrogênio (H₂) - seu efeito é amplamente descrito na literatura⁹³⁻⁹⁵. Durante este processo, o H liga-se ao Si pendente de forma estável, removendo os estados eletrônicos da banda proibida⁹⁶. Como resultado, a D_{it} é reduzida em torno de duas ordens de grandeza, de 10¹² para 10¹⁰ cm⁻².eV⁻¹⁹⁷. Em função desses benefícios, o tratamento térmico em H₂ foi incorporado à indústria, sendo uma das etapas finais do processo de fabricação MOS.

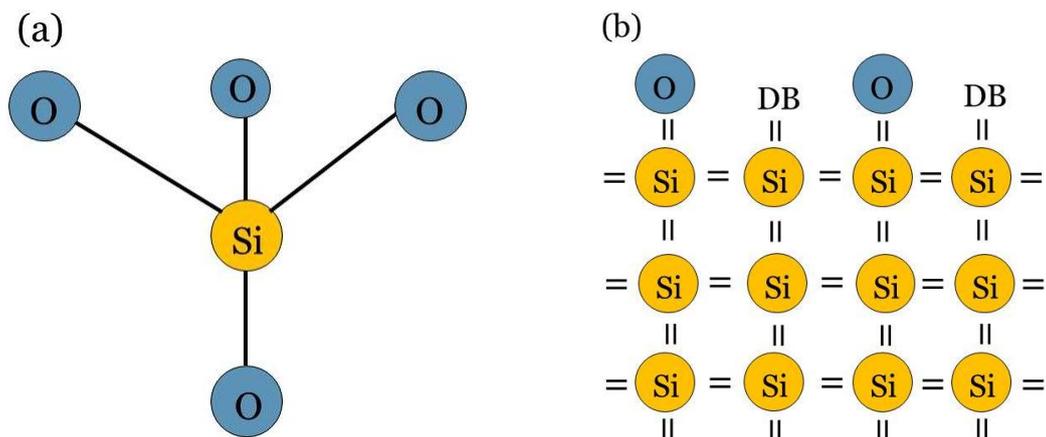


Figura 28: Representação da (a) estrutura tetragonal do SiO_2 e (b) das DBs formadas na superfície do Si como resultado do processo de oxidação.

Levando em conta a efetividade do recozimento de estruturas SiO_2/Si em atmosfera de H_2 , considerou-se a possibilidade do H atuar de maneira semelhante nas interfaces GeO_2/Ge , com a remoção dos estados da banda proibida como consequência da passivação das DBs. De fato, diversos estudos mostram que tratamentos térmicos em atmosfera de H_2 também promovem a melhoria das características elétricas de estruturas MOS baseadas em Ge. Por exemplo, ao submeter estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ ^{98,99} e HfO_2/Ge ^{100,101} a tratamentos em FG, observam-se interfaces com qualidade elétrica superior – a D_{it} diminui em torno de uma ordem de grandeza. Contudo, o papel desempenhado pelo FG nestes experimentos ainda não é claro. Investigações sobre os defeitos presentes em sistemas dielétrico/Ge indicam a ocorrência de processos físico-químicos distintos daqueles observados no SiO_2/Si .

Afanas'ev e co-autores¹⁰⁰ verificaram que a D_{it} de estruturas $\text{HfO}_2/\text{GeO}_x/\text{Ge}$ é dominada por centros aceitadores, associados a defeitos na estrutura da interface entre o semiconductor e o óxido. Também foram detectados defeitos análogos às DBs do Si. Entretanto, esses centros se mostraram resistentes à passivação por H¹⁰⁰. No intuito de explicar essa observação, as propriedades das DBs no Ge foram investigadas por meio de cálculos de primeiros princípios. Weber et al.¹⁰² demonstraram que estados eletrônicos gerados pelas DBs se localizam abaixo da banda de valência, enquanto para a maioria dos semicondutores – incluindo o Si – eles estão localizados na banda proibida. Isso faz com que cargas negativas se acumulem na região dos defeitos. Por outro lado, as simulações também mostraram que o único estado estável para o H no Ge é na forma negativa, oposto

ao caráter anfotérico³ do H no Si. Assim, esses íons são repelidos da região negativamente carregada, tornando as ligações Ge-H instáveis. Houssa et al.¹⁰³ avaliaram a dinâmica molecular da interface GeO₂/Ge em interação com o H. Concluiu-se que nessa situação as ligações Ge-H também são instáveis, sendo mais favorável termodinamicamente a formação de ligações O-H. Nesse caso, a impossibilidade de H passivar as DBs é novamente prevista. Alguns mecanismos alternativos à passivação das DBs foram propostos para explicar a melhoria das propriedades elétricas após tratamentos em FG, como a oxidação do substrato de Ge⁹⁹ e difusão de átomos de Ge para o interior do dielétrico¹⁰⁴.

Ogawa e co-autores¹⁰⁵ investigaram experimentalmente a absorção de impurezas no GeO₂/Ge, fornecendo evidências que ajudam a clarificar os processos de incorporação de H no interior dos filmes de GeO₂. Revelou-se que a concentração de H no interior da camada de GeO₂ é significativamente maior na região da interface GeO₂/Ge. Esse processo pode ser associado a vacâncias de O (Vo) presentes nesta região, que seriam responsáveis pela captura de espécies móveis H. As Vos são formadas na interface por meio da reação química descrita na equação 2 (pg. 8), sendo então transportadas da região interfacial até a superfície do óxido e, por fim, desorvidas na forma de GeO¹⁰⁶. Esse processo é dominado pelo movimento do O no filme, de acordo com o modelo de difusão de vacâncias proposto por Wang et al.¹⁰⁶.

De acordo com a discussão acima, compreender os mecanismos de incorporação de H em filmes GeO₂ é fundamental para explicar a diminuição da D_{it} em estruturas Ge-MOS frente a tratamentos em FG. Um estudo sistemático a respeito da estabilidade térmica desses sistemas é necessário para elucidar a natureza dessas interações. Tal conhecimento terá papel decisivo na escolha dos parâmetros adequados de processamento em aplicações industriais envolvendo Ge. No presente estudo, são descritos os resultados de experimentos com filmes de GeO₂ crescidos/depositados sobre substratos de Ge e Si, de forma a avaliar o papel das reações interfaciais na incorporação de H.

³ Anfotérico se refere a uma espécie química – molécula ou íon – que pode se comportar como ácido ou base, i.e., receber ou doar um elétron.

3.2 Procedimento experimental

Os substratos de Ge e Si foram limpos em um banho ultrasônico, seguindo o procedimento descrito na seção 2.1.1. O gás enriquecido $^{18}\text{O}_2$ foi usado no crescimento dos óxidos, enquanto que os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera de deutério (D_2), ambos os experimentos efetuados no reator de atmosfera estática descrito na seção 2.1.2.4, a pressão de 1 atm.

Na primeira etapa, filmes de GeO_2 foram crescidos termicamente sobre substratos de Ge a 500°C por 6 horas. A espessura esperada para filmes crescidos nessas condições é de ~ 10 nm. A seguir, as amostras GeO_2/Ge foram submetidas a tratamentos em 1 atm de hidrogênio enriquecido em D_2 por 1h, no intervalo de temperaturas entre 250 e 550°C . Para fins de comparação, também foram usadas amostras SiO_2/Si crescidas termicamente (100 mbar de ^{18}O , a 950°C por 1h).

Na segunda etapa, filmes de GeO_2 foram depositados sobre substratos de Ge e Si por meio de *magnetron sputtering* reativo. Os parâmetros utilizados na deposição foram: fonte DC pulsada, frequência = 5 khz, potência = 55W, fluxo de Ar = 20 sccm, fluxo de O = 4,5 sccm, pressão na câmara = 6 mtorr, e distância entre o porta amostras e o alvo = 35 cm (escala do aparelho). Tanto o Ar quanto o O_2 foram introduzidos na câmara a fluxo constante, de forma a manter a pressão em 4 mTorr durante o processo. Esses parâmetros de deposição foram otimizados pela técnica de RBS, de forma a obter uma camada estequiométrica de GeO_2 . O tempo de duração das deposições foi de 4:20 minutos, produzindo filmes de GeO_2 com espessura aproximada de 25 nm. Os tratamentos térmicos mantiveram os mesmos parâmetros experimentais da primeira etapa. A técnica de XPS também foi usada na caracterização, fornecendo informações a respeito do ambiente químico das amostras.

3.3 Resultados e discussão

A Figura 29a mostra as concentrações areais de átomos de D em função da temperatura de tratamento, obtidas por NRA. Após tratamento a 250°C , não há detecção de D dentro do limite de sensibilidade da técnica. A partir de 350°C , verifica-se maior incorporação de D nas amostras GeO_2/Ge em comparação ao conjunto SiO_2/Si . Essa fato

está provavelmente relacionado à produção de Vos nas amostras GeO₂/Ge, que atuam como sítios de incorporação para o D. Para ambos os grupos de amostras, o pico de incorporação de D ocorre a 450°C ($1,31 \cdot 10^{14}$ atm.cm⁻² no Ge; $1,57 \cdot 10^{13}$ atm.cm⁻² no Si). No caso do Si, esses resultados estão de acordo com os dados de Myers e co-autores¹⁰⁷. Nesse estudo, é proposta a existência de uma barreira de ativação significativa para a formação de ligações Si-D. Assim, essa configuração só seria observada após a exposição ao D₂ a temperaturas maiores que 300°C. A dependência funcional entre incorporação de D e a temperatura é semelhante para as amostras de Ge e Si, sugerindo que os mecanismos subjacentes a esse comportamento são análogos em ambos os casos. Porém, convém lembrar que no intervalo de altas temperaturas em nosso experimento (450 – 550°C), o GeO₂ não é estável sobre o Ge¹⁰⁸. De forma a investigar a estabilidade térmica dessas estruturas frente a experimentos em atmosfera de D₂, foram quantificadas as concentrações areais de ¹⁸O por NRA, conforme mostrado na Fig. 29b. Acima de cada ponto é indicada a porcentagem de ¹⁸O remanescente após tratamentos, em relação às amostras como-oxidadas. As estruturas SiO₂/Si mantêm 76% de sua camada de óxido recozimento em 250°C. Para temperaturas a partir de 350°C, essa porcentagem varia em torno de 60%. A perda de ¹⁸O verificada nesse conjunto de amostras se deve provavelmente a trocas isotópicas induzidas pelo tratamento térmico¹⁰⁹. Uma perda mais acentuada é observada para as amostras GeO₂/Ge. Após tratamento a 250°C, apenas 54% do ¹⁸O original permanece. Para temperaturas maiores, essa tendência de redução se mantém. A 550°C, não é mais detectado ¹⁸O dentro do limite de sensibilidade da técnica. Mesmo considerando a possibilidade de troca isotópica durante o experimento, é evidente a menor estabilidade térmica de estruturas GeO₂/Ge em comparação aos seus pares SiO₂/Si.

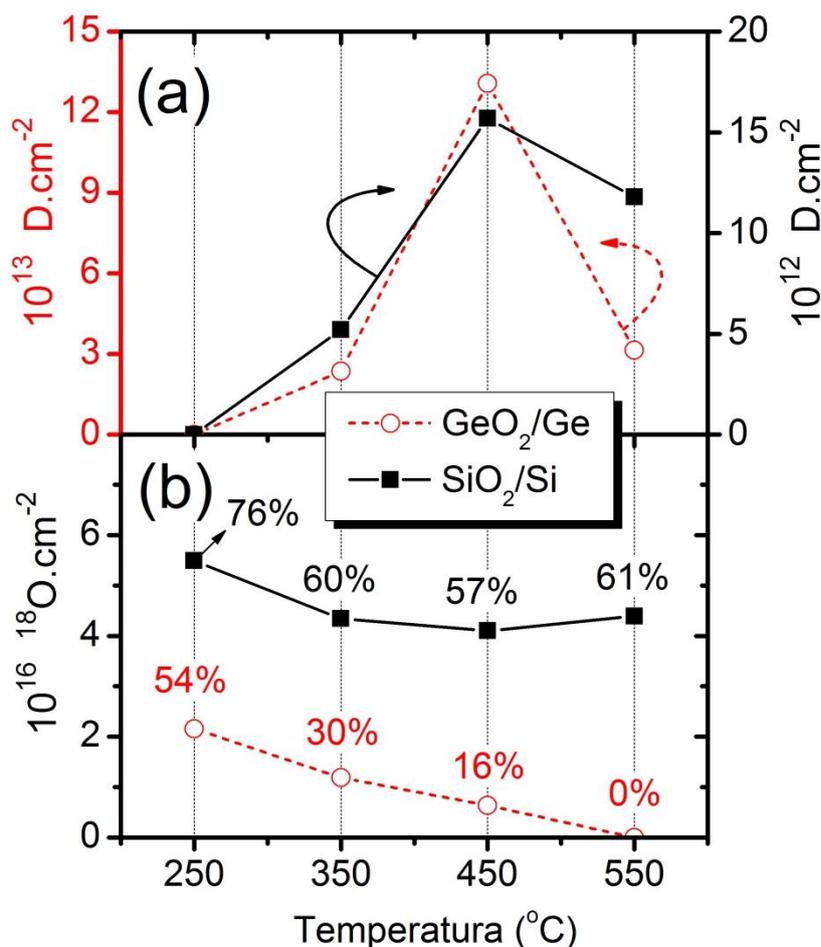


Figura 29: Concentrações areais de (a) D e (b) ¹⁸O em amostras GeO₂/Ge e SiO₂/Si submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de D₂ nas temperaturas indicadas. As porcentagens mostradas na parte (b) correspondem às concentrações de ¹⁸O remanescente, relativas às amostras como-oxidadas.

Seguindo a linha de raciocínio desenvolvida até aqui, seria plausível afirmar que a interface GeO₂/Ge desempenha um papel importante nos mecanismos de incorporação de D e dessorção de ¹⁸O, mostrados na Fig. 29. Contudo, a influência de propriedades intrínsecas ao filme de GeO₂ e reações diretas com a fase gasosa não podem ser descartadas. No sentido de isolar esse fatores, o experimento anterior foi repetido com amostras GeO₂/Si preparadas por *sputtering* reativo. Dessa forma, a reação entre o filme de GeO₂ e o substrato de Ge (equação 2) será evitada, com objetivo de interromper a produção de Vos na interface. Assim, será possível investigar outros possíveis mecanismos pelos quais o H seria incorporado no interior do óxido. Para fins de comparação, também foram produzidas amostras GeO₂/Ge pelo mesmo método. A Figura 30 mostra as concentrações areais de D resultantes destes experimentos. Ambas as curvas apresentam comportamento semelhante ao observado em amostras GeO₂/Ge crescidas termicamente (Fig. 29a). Entretanto, os dois conjuntos de dados parecem estar deslocados entre si no

eixo horizontal. Este efeito pode ser verificado no pico de incorporação de D, localizado em 450°C na curva GeO₂/Ge e em 500°C na curva GeO₂/Si. Esse deslocamento reflete o papel do substrato semiconductor: considerando a maior estabilidade do GeO₂ sobre o Si em relação ao Ge¹¹⁰ - devido à ausência de Vos na interface GeO₂/Si – uma menor taxa de volatilização é esperada em altas temperaturas (a partir de 450°C). Este efeito pode explicar a maior incorporação de D nas amostras de Si. Por outro lado, no regime de temperaturas mais baixas (< 450°C), onde a volatilização do GeO₂ não é tão pronunciada, a produção de Vos na região da interface GeO₂/Ge pode produzir uma maior concentração de sítios de incorporação para D.

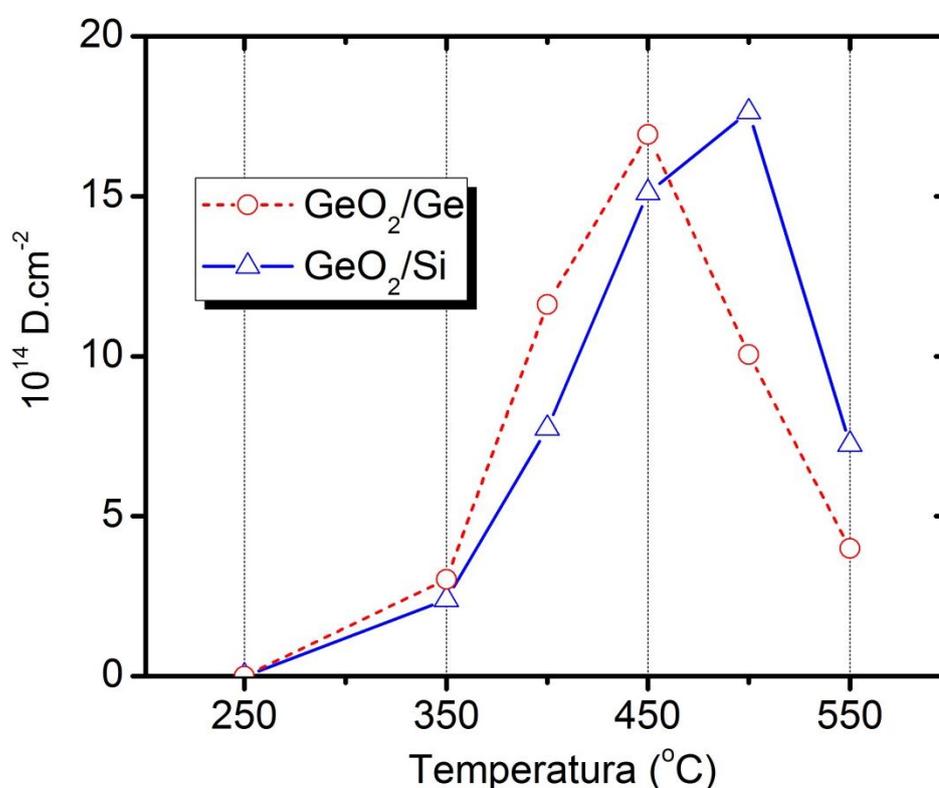
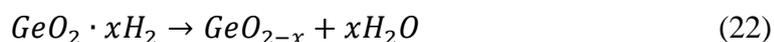
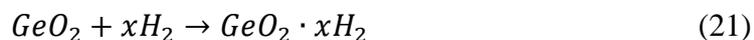


Figura 30: Concentrações areais de D nas amostras GeO₂/Si e GeO₂/Ge (depositadas por *sputtering*) após tratamentos térmicos em atmosfera de D₂.

As evidências até aqui indicam que a incorporação de D e a volatilização de GeO₂ estão diretamente relacionadas à produção de Vos. Essa afirmação aparentemente entra em contradição com os resultados para as amostras de GeO₂/Si, pois estas últimas apresentam concentrações de D quase idênticas aos valores medidos para as amostras GeO₂/Ge (Fig. 30). Além disso, estudos com traçagem isotópica mostram que não há formação de Vos na interface GeO₂/Si¹¹⁰. Dessa forma, a volatilização deveria ser suprimida quando o GeO₂ é

depositado sobre substratos de Si. Porém, na Figura 31a é possível observar a ocorrência de volatilização do GeO_2 também nas amostras GeO_2/Si . Uma perda pronunciada de Ge já é observada (por RBS) a partir de 450°C , atingindo aproximadamente 50% da concentração original após tratamento a 550°C . Esses resultados evidenciam um padrão semelhante nas estruturas GeO_2/Si e GeO_2/Ge (depositadas por *sputtering*) no que diz respeito à estabilidade do óxido, indicando outras causas para a volatilização do GeO_2 – além da formação de Vos na interface GeO_2/Ge . Devido ao seu caráter redutor, a atmosfera de D_2 empregada nos experimentos pode cumprir um papel importante neste processo. A interação entre o GeO_2 e o H_2 já foi previamente investigada ¹¹¹, e a seguinte sequência de reações químicas foi proposta:



Essas reações mostram que a exposição do GeO_2 ao H_2 leva, primeiramente, à formação do complexo $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2$. A seguir, ocorre a dissociação do O_2 e criação de um óxido não-estequiométrico. No contexto de nossos experimentos, o H_2 da fase gasosa extrairia O da camada de GeO_2 , ocasionando a incorporação de H e subsequente volatilização do filme. O segundo efeito poderia ser resultado da produção de Vos seguida de decomposição do óxido subestequiométrico ¹¹². No sentido de confirmar o papel desempenhado pela atmosfera de D_2 , amostras de GeO_2/Si foram novamente submetidas a tratamentos térmicos nas mesmas condições, mas com uma diferença: o D_2 foi substituído por uma atmosfera inerte de Ar. As concentrações restantes de Ge nessas amostras foram determinadas por RBS (Fig. 31a). Verifica-se que, mesmo após recozimento na condição mais extrema de temperatura (550°C), aproximadamente 85% da cobertura de GeO_2 ainda permanece sobre o substrato, em contraste com o valor observado para a amostras tratada em D_2 (~50%). Trata-se de uma evidência clara do papel redutor do D_2 , que desestabiliza o GeO_2 e promove sua volatilização.

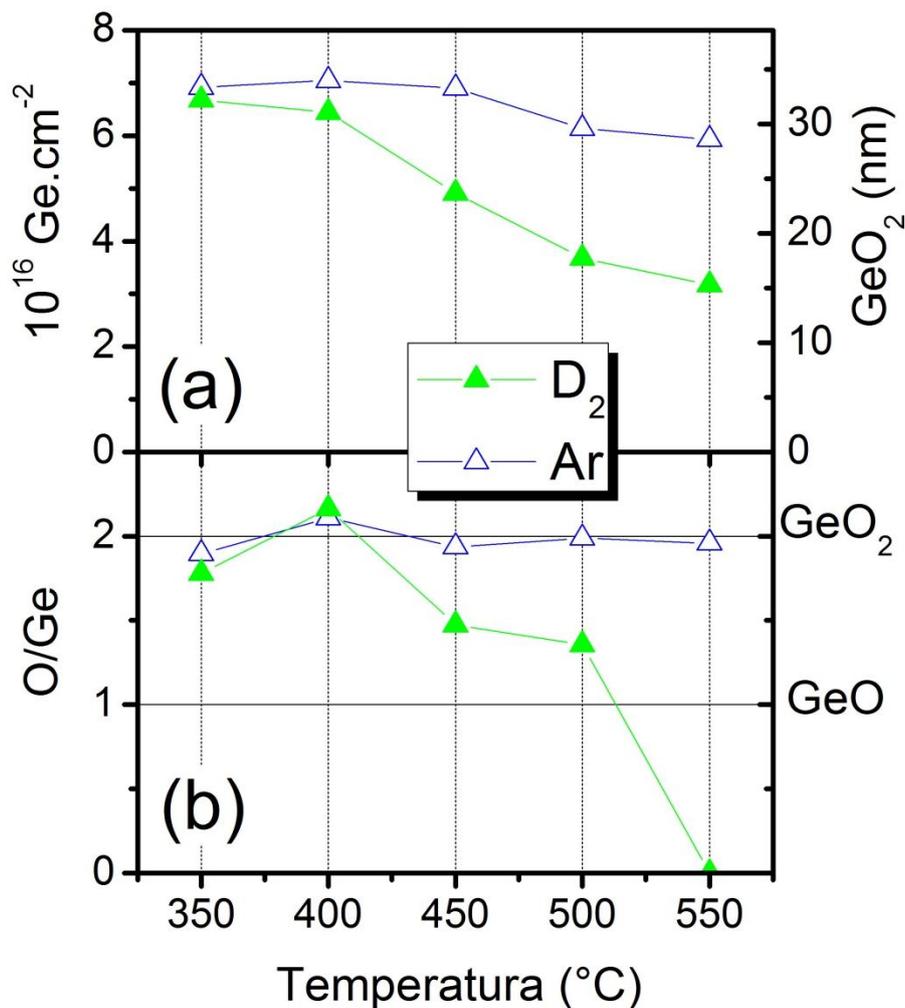


Figura 31: (a) Concentrações areais de Ge nas amostras GeO_2/Si após tratamentos térmicos em atmosfera de D_2 (pontos verdes) e Ar (pontos azuis). O eixo vertical à direita corresponde às espessuras da camada de óxido calculadas a partir dessas concentrações, supondo uma densidade de $3,6 \text{ g/cm}^3$ para o filme de GeO_2 . (b) Razões atômicas O/Ge referentes às mesmas amostras.

Além da volatilização da camada de óxido, os tratamentos em D_2 podem também alterar a composição e a estrutura química do filme remanescente. A Fig. 31b mostra as razões atômicas O/Ge, obtidas a partir das concentrações de Ge e O medidas por RBS. As amostras GeO_2/Si tratadas em Ar apresentam razões em torno de 2, indicando que a estequiometria ainda corresponde a do GeO_2 , mesmo se submetidas à condição mais extrema de temperatura. Por outro lado, o recozimento em D_2 induz à redução da camada de GeO_2 – o óxido já se mostra subestequiométrico a 450°C . A 550°C , não há mais detecção de O dentro da sensibilidade da técnica. A Figura 32 mostra os espectros de XPS referentes ao nível Ge 3d após tratamentos térmicos em D_2 . Até 400°C , os espectros apresentam duas componentes: uma relacionada ao GeO_2 e outra ao óxido

subestequiométrico (GeO_x). A partir de 450°C , a intensidade relativa da componente GeO_x aumenta em relação à componente GeO_2 , em concordância com a diminuição do conteúdo de O observada por RBS (Fig. 31b). Além disso, observa-se o surgimento de uma componente com energia de ligação característica do Ge metálico, que tem sua intensidade relativa aumentada em função da temperatura. Esses resultados confirmam a redução progressiva do filme de GeO_2 como efeito dos recozimentos em D_2 .

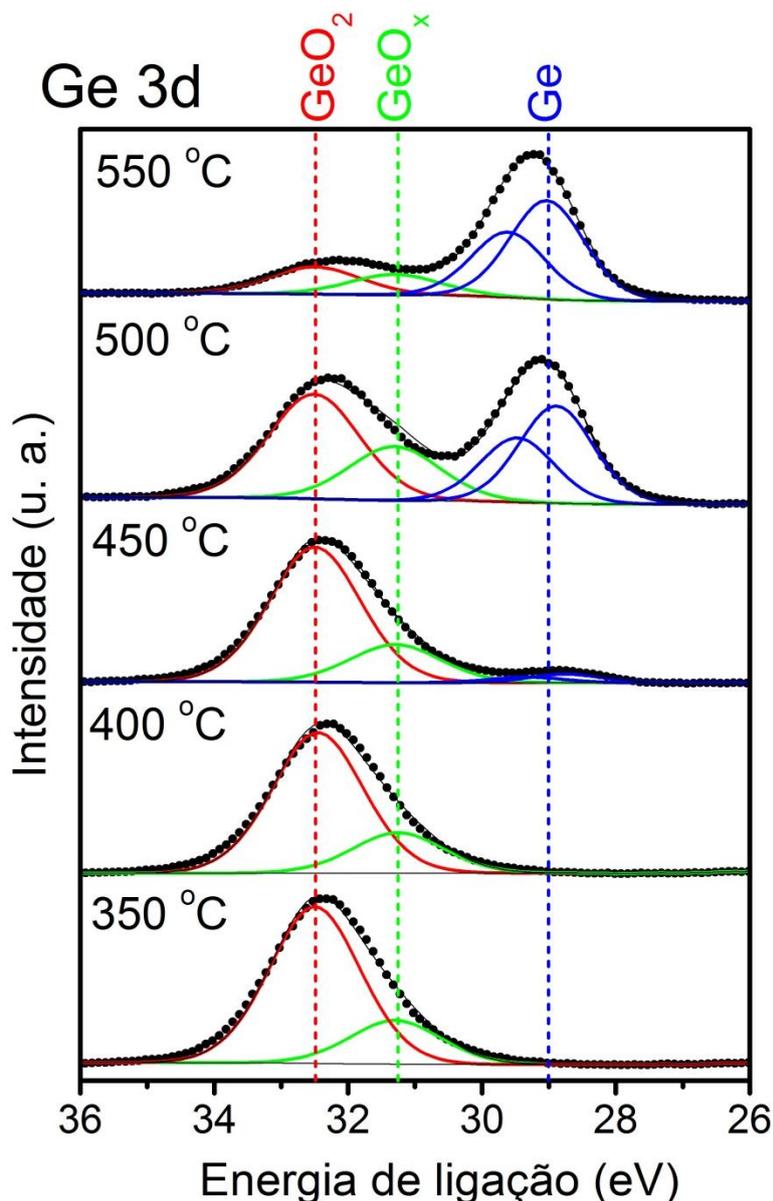


Figura 32: Espectros de XPS do nível Ge 3d para as amostras GeO_2/Si (deposição por *sputtering*) submetidas a tratamentos térmicos em D_2 nas temperaturas indicadas. As linhas sólidas correspondem às componentes obtidas por simulação, ajustadas por funções de Voigt (70% Gaussiana + 30% Lorentziana). O fundo Shirley foi subtraído de todos os espectros. A posição em energia das componentes GeO_2 , GeO_x e Ge estão indicadas no gráfico. U. a. se refere a unidades arbitrárias.

Apesar de ser clara a modificação da camada de GeO_2 como consequência dos tratamentos em D_2 para as amostras de Ge e Si, não podemos desconsiderar o papel do método de síntese – crescimento térmico ou *sputtering* – nos comportamentos observados. O GeO_2 depositado por *sputtering* é mais defeituoso do que aquele crescido termicamente. Esse fato explica as maiores concentrações de D observadas na Fig. 30 (depositadas por *sputtering*) em comparação às da Fig. 29a (crescimento térmico), mesmo considerando a maior espessura do óxido depositado – no mínimo, 3 vezes mais espesso do que o óxido crescido. Por conseguinte, o decréscimo das quantidades de O no GeO_2 devido à exposição ao D_2 poderia ser atribuído ao caráter mais defeituoso das amostras depositadas, em detrimento das reações de redução propostas anteriormente (equações 21 e 22). De forma a confirmar o papel desempenhado pelo D_2 , amostras GeO_2/Si foram novamente submetidas a tratamentos térmicos em D_2 a 550°C . Contudo, no sentido de aumentar a qualidade das camadas de GeO_2 , nesta etapa elas foram pré-tratadas por 60 min nas seguintes condições: (i) 1 atm de O_2 a 350°C e (ii) 1 atm de Ar a 550°C . As concentrações remanescentes de O e Ge obtidas por RBS revelam que, mesmo depois de uma etapa de pré-tratamento, a estequiometria do óxido se altera: as razões O/Ge decrescem para 0,66 (pré-tratamento em O_2) e para 0,30 (pré-tratamento em Ar).

Os resultados da incorporação de D obtidos para o GeO_2/Ge são distintos daqueles obtidos para estruturas SiO_2/Si . Neste último caso, o D passiva os defeitos da interface e é incorporado na região do óxido próxima à interface. A incorporação de hidrogênio (em forma de deutério) no sistema estudado ocorre devido principalmente a interações entre o D_2 molecular e os defeitos pré-existentes, sendo dominante frente a reações químicas envolvendo a quebra das ligações Si-O. Myers e co-autores¹⁰⁷ compararam a quantidade de D incorporada em camadas de SiO_2 submetidas ou não à irradiação com íons He de alta-energia. A etapa de irradiação aumentou a taxa de incorporação de D. No caso do GeO_2/Ge , concentrações significativamente mais altas de D são verificadas em relação a amostras SiO_2/Si preparadas nas mesmas condições. Comparando as entalpias de formação das ligações do Ge-H e Ge-O ($\text{Ge-H} \leq 321.8 \text{ kJ/mol}$, $\text{Ge-O} \leq 658.1 \text{ kJ/mol}$ ¹¹³) com aquelas do Si-H e Si-O ($\text{Si-H} \leq 299.2 \text{ kJ/mol}$, $\text{Si-O} \leq 809.6 \text{ kJ/mol}$ ¹¹³), é plausível supor que a incorporação de D deve ser similar em ambos os casos: sem quebra de ligações do óxido durante os tratamentos em D_2 e incorporação de D nos sítios criados pelos defeitos. Por conseguinte, uma concentração maior de defeitos no óxido resulta em maior incorporação de D. Seguindo essa linha de raciocínio, a produção de Vos pode criar sítios

de incorporação para o D tanto na superfície do GeO_2 – induzido pelos tratamentos térmicos – quanto na interface GeO_2/Ge . Vale lembrar que os valores de entalpia apresentados aqui podem diferir consideravelmente das energias reais no estado sólido.

3.4 Conclusões

No presente estudo, a incorporação de D em estruturas GeO_2/Ge após tratamentos térmicos em atmosfera de D_2 foi investigada. Concentrações mais altas de D foram obtidas para amostras GeO_2/Ge em comparação a amostras SiO_2/Si tratadas nas mesmas condições. As VOs produzidas durante a etapa de recozimento em D_2 atuam como sítios de incorporação para o D, análogos aos defeitos do SiO_2/Si na região interfacial. Essas vacâncias são criadas tanto na interface GeO_2/Ge quanto no interior do GeO_2 . O segundo mecanismo resulta da interação entre o D_2 com a camada de óxido. Além da incorporação de D, a volatilização do GeO_2 também é observada como consequência dos tratamentos, especialmente no regime de altas temperaturas ($> 450^\circ\text{C}$). Concomitantemente a essa volatilização, a estequiometria do óxido também é modificada: o filme de GeO_2 é reduzido pela atmosfera de D_2 , transformando-se em Ge metálico. Os resultados apresentados aqui se colocam como referências importantes na escolha de parâmetros para o processamento de dispositivos baseados em Ge. Além disso, permitem uma compreensão mais profunda a respeito da relação entre as modificações físico-químicas e as características elétricas associadas às estruturas Ge-MOS submetidas a tratamentos em FG.

4. INCORPORAÇÃO DE H₂O EM ESTRUTURAS GMC/SiO₂/Si

4.1 Introdução

A técnica de CVD térmico em superfícies metálicas catalíticas^{114,115} é um método bem-sucedido na fabricação de filmes de grafeno policristalino uniforme e em larga escala. Consiste em expor um substrato metálico (Cu é o metal mais usado) a um precursor gasoso – vapor de metano (CH₄), por exemplo – que é decomposto até a saturação, formando o material desejado. Porém, o CVD tem uma desvantagem intrínseca: processos adicionais são necessários para transferir o material depositado sobre matriz metálica para um substrato não-metálico. Na maioria dos casos, isso é realizado por meio de um polímero, que é removido após o processo. Poli(metil metacrilato) (PMMA) é o material mais comum em filmes de apoio usados para essa transferência. Contudo, é fato conhecido que resíduos de PMMA permanecem sobre o grafeno mesmo após processos de transferência¹¹⁶⁻¹¹⁸, degradando suas propriedades de transporte elétrico em virtude da maior sensibilidade química na superfície do material¹¹⁹. Além disso, é esperado que um número não-desprezível de moléculas de H₂O se acumule na região da interface GMC/substrato durante a transferência devido à hidrofiliabilidade do substrato, impactando negativamente nas características elétricas dos dispositivos de grafeno^{120,121}.

O processamento e modificação das propriedades do grafeno para fins tecnológicos também é um desafio. Nesse contexto, a adsorção de impurezas no GMC e sobre os substratos SiO₂/Si – a escolha mais comum de substratos para crescimento em CVD¹²⁰ – é de importância fundamental. A hidrogenação do GMC resulta no aparecimento das bandas D e D' no espectro Raman (cap. 2.2.4), associadas a desordens estruturais no material. Neste caso específico, esses picos são atribuídos a mudanças na hibridização do C, que passa da configuração sp² para sp³ devido à formação de ligações C-H, ocasionando

diminuição significativa da mobilidade dos portadores de carga ¹²². Além disso, a concentração de carga aumenta devido à adsorção de moléculas de NH₃, NO₂, CO, H₂O e O₂ ¹²³⁻¹²⁵. Em relação ao O₂, a dopagem por lacunas induzida por este agente é grandemente aumentada pela presença de vapor d'água. Esse efeito é atribuído a reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do SiO₂ ¹²⁵. Nesse ponto, cabe ressaltar que também foi observado um aumento na concentração de lacunas como consequência de tratamentos em vácuo ^{119,124,126}. Duas causas explicam esse efeito: (i) o tratamento térmico aumenta a proximidade física entre a camada de grafeno e a superfície do óxido, resultando em uma maior interação entre estas camadas e – consequentemente – aumentando a dopagem, (ii) durante o tratamento, grande parte das moléculas adsorvidas é removida, aumentando o número de sítios de adsorção para moléculas de H₂O e O₂ quando a amostra é exposta ao ar ¹²⁴. Suzuki e co-autores ¹²¹ propõem que o aquecimento prévio à exposição ao ar aumenta a concentração de defeitos no grafeno, que também atuam como sítios de adsorção. Apoiando essa suposição, cálculos de Cabrera-Sanfeliu e Darling ¹²⁷ usando *teoria do funcional da densidade (DFT: density functional theory)* demonstram que a interação entre moléculas de água e camadas de grafite é muito mais forte nos sítios defeituosos.

Considerando o que foi discutido até aqui, no presente trabalho é realizada uma investigação sistemática acerca da incorporação de H e O em camadas de grafeno crescidas por CVD, frente a tratamentos térmicos em atmosfera de vapor d'água (H₂O) empregando uma atmosfera enriquecida isotopicamente. O impacto do H₂O nas propriedades físico-químicas e elétricas das camadas de grafeno é uma questão crucial. Porém, os aspectos quantitativos dessas interações ainda não foram efetivamente explorados. O uso do H₂O enriquecido nos permite empregar a técnica de NRA para quantificar o D e o ¹⁸O. Além disso, podemos identificar a incorporação de H e O exclusivamente relacionada aos tratamentos térmicos. Os resultados aqui apresentados sugerem diferentes mecanismos de incorporação para o H₂O dependendo do intervalo de temperaturas considerado, associados a modificações na estrutura – e consequentemente, na reatividade – das camadas de grafeno.

4.2 Procedimento experimental

Foram utilizadas amostras de GMC crescido por CVD e transferido para substratos SiO₂(285 nm)\Si, adquiridas junto a *Graphene Supermarket*TM. O GMC cobre homogeneamente os substratos. Amostras SiO₂/Si (sem grafeno) crescidas termicamente foram preparadas para fins de comparação. Antes de cada tratamento, as amostras passaram por uma etapa de degasamento térmico em vácuo (200 °C, 30 min). Os tratamentos térmicos foram realizados em um reator de atmosfera estática (seção 2.1.2.3) no intervalo de temperaturas entre 100 e 1000°C, em atmosfera de 10 mbar de vapor d'água enriquecido nos isótopos D e ¹⁸O (D₂¹⁸O), por 1h. Esta pressão de tratamento corresponde aproximadamente à pressão parcial de H₂O no ar, considerando umidade relativa de 30% a 25°C. A quantificação do D e do ¹⁸O foi realizada por meio de NRA. A caracterização por ER foi realizada com um laser de Kr⁺ de 482,5 nm e resolução espacial de 1 μm. De forma a verificar a homogeneidade das camadas, as amostras foram medidas em diversos pontos. A técnica de Van-der Pauw (ver cap. 2.2.5) foi empregada para avaliar a densidade de carga e a mobilidade dos portadores nas estruturas GMC/SiO₂/Si, aplicando campos magnéticos baixos (0,6 T) à temperatura ambiente.

4.3 Resultados e discussão

A Figura 33a mostra a concentração areal de D em função da temperatura de tratamento para amostras GMC/SiO₂/Si (quadrados) e SiO₂/Si (círculos). As amostras não submetidas a tratamento (T ambiente) apresentam concentração areal de D abaixo do limite de detecção da técnica. A 100°C já é possível perceber uma discreta incorporação de D para ambas as amostras. Quando o tratamento é realizado entre 200 e 400 °C, a incorporação de D é significativamente maior nas estruturas GMC/SiO₂/Si em comparação ao grupo SiO₂/Si, indicando que os átomos de D se concentram predominantemente na camada de grafeno no primeiro caso. Os valores obtidos para a concentração areal de D estão entre 0,7-1,2 10¹⁵ D/cm², correspondendo a 18-30% da concentração de átomos C em uma monocamada de grafeno (~ 3,9.10¹⁵ C/cm²).

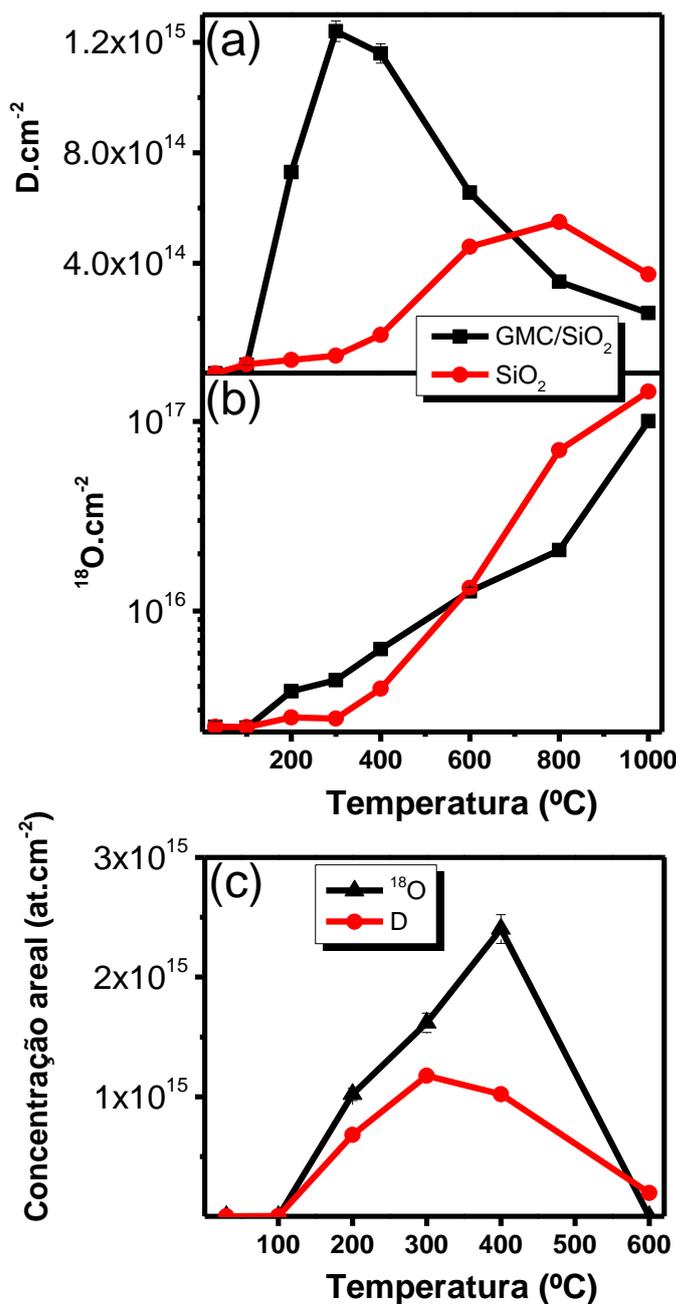


Figura 33: Concentração areal de (a) D e (b) ^{18}O em função da temperatura de tratamento térmico. Os quadrados representam as amostras GMC/SiO₂/Si, e os círculos o conjunto SiO₂/Si. (c) Concentrações areais de ^{18}O (triângulos) e D (círculos) incorporadas no grafeno em função da temperatura, correspondentes à diferença entre as curvas GMC/SiO₂/Si e SiO₂/Si nas partes (a) e (b).

Considerando a policristalinidade dos filmes depositados – i.e., consiste em domínios com diferentes orientações cristalográficas – é plausível supor que o D seja incorporado nos contornos de grão entre os planos do material ¹²⁸. Este comportamento também pode ser atribuído à formação de ligações C-H na camada de grafeno, que alteram a hibridização dos átomos de C de sp^2 para sp^3 . Neste caso, espera-se a ativação de bandas

D e D' no espectro Raman devido à quebra da simetria translacional das ligações C-C sp^2 ¹²². A formação de ligações C–OH também não pode ser desconsiderada, como proposto por cálculos teóricos¹²⁹. Para amostras de grafeno tratadas a partir de 600°C verifica-se uma diminuição na incorporação de D, enquanto que o SiO₂/Si apresenta um comportamento oposto. Essa observação é consistente com resultados descritos na literatura: ligações entre o D e os átomos na camada de grafeno são instáveis acima de 450°C¹²², de maneira semelhante ao que ocorre na passivação de DB's pelo D na interface SiO₂/Si^{109,130}. Já o aumento observado para o SiO₂ pode ser atribuído à formação de grupos silanol (SiOH) na superfície do SiO₂¹³¹.

A Fig. 33b mostra as concentrações areais de ¹⁸O em função da temperatura dos tratamentos. A camada de SiO₂ possui 285 nm de espessura nominal. Podemos usar a relação $1.10^{15} \text{ O/cm}^2 = 0,226 \text{ nm}^{109}$ para determinar a quantidade total de ¹⁸O no filme. Considerando a abundância natural do ¹⁸O (0.2 %), essa quantidade está em torno de $2,5 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O/cm}^2$, valor observado em amostras não-tratadas. Tal quantidade corresponde ao filme inicial de SiO₂ presente no substrato. A 100°C, nenhuma das amostras apresenta uma incorporação significativa de ¹⁸O. No intervalo de temperaturas 200-400°C, novamente há uma maior incorporação nas amostras GMC/SiO₂/Si. No intervalo 600-1000°C, a incorporação de ¹⁸O mantém sua tendência de aumento em ambas as amostras, sendo maior no SiO₂/Si. Esse efeito pode ser atribuído à troca isotópica entre ¹⁶O e ¹⁸O da fase gasosa. A incorporação é menor no GMC provavelmente porque o grafeno atua como um caminho de difusão adicional para o H₂O⁴⁵, reduzindo a troca isotópica. Contudo, alterações químicas e estruturais da camada de grafeno não podem ser descartadas como causas possíveis deste comportamento. A figura 33c mostra a diferença entre o ¹⁸O e o D incorporado em ambas as séries de amostras, permitindo estimar a incorporação destes isótopos estritamente no GMC. A razão de concentração ¹⁸O/D é aproximadamente constante no intervalo de temperaturas 200-400°C, sugerindo que um mecanismo comum opera nessa faixa de temperaturas. Entretanto, uma ressalva deve ser feita: estas quantidades são subestimadas no cálculo, pois o GMC age como uma barreira para o H₂O. Por conseguinte, a concentração de espécies reativas sobre o SiO₂ nas amostras GMC/SiO₂/Si é menor do que na série SiO₂/Si.

De modo a avaliar as modificações estruturais e físico-químicas associadas à interação entre o H₂O e o GMC, medidas Raman foram realizadas nas amostras GMC/SiO₂/Si antes e depois dos tratamentos térmicos. A Figura 34 mostra o conjunto de espectros Raman, correspondentes a uma média de medidas realizadas em cada amostra

em diferentes pontos. Espectros muito similares foram obtidos para dados coletados em diferentes pontos da superfície das amostras, evidenciando a homogeneidade da cobertura de GMC. Os espectros exibem as bandas principais: o pico G ($\sim 1591 \text{ cm}^{-1}$), associado ao fônon E_{2g} no centro da Zona de Brillouin; e o pico 2D ($\sim 2701 \text{ cm}^{-1}$), correspondendo ao processo de ressonância dupla (ver seção 2.2.3.1). O espectro da amostra como-depositada indica baixa densidade de defeitos do material, exibindo um pico D (induzido por defeitos) de baixa intensidade ($\sim 1353 \text{ cm}^{-1}$). A amostra tratada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ não exibe alterações significativas, em concordância com a pequena incorporação de D e ^{18}O verificada por NRA (Fig. 33). É possível observar que a razão entre as intensidades dos picos G e 2D (I_G/I_{2D}) aumenta até 200°C , se mantendo constante a 300°C . A 400°C , verifica-se nova tendência de aumento, atingindo um pico a 600°C (Figura 35a). Como I_G/I_{2D} é diretamente relacionada à dopagem oxidativa do grafeno¹³²⁻¹³⁴, isso indica que a incorporação de O no GMC é favorecida entre 400°C e 600°C . Entretanto, no intervalo de temperaturas $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ I_G/I_{2D} cai significativamente. Considerando que a curva de incorporação de ^{18}O mantém sua tendência de crescimento nessas temperaturas (Fig. 33b), evidencia-se a atuação de outros mecanismos na (des)dopagem do GMC/ SiO_2/Si . Este tema será retomado nos próximos parágrafos.

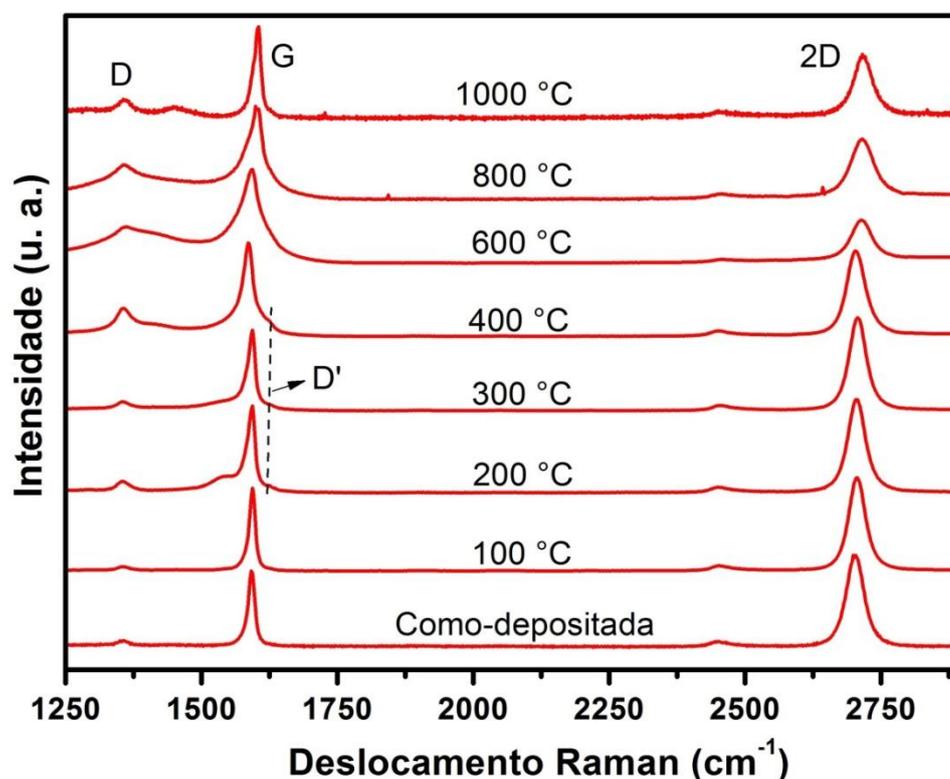


Figura 34: Espectro Raman das amostras antes e depois de tratamentos térmicos em D_2^{18}O . As bandas G, 2D, D e D' estão indicadas. Os espectros estão normalizados pela intensidade do pico G.

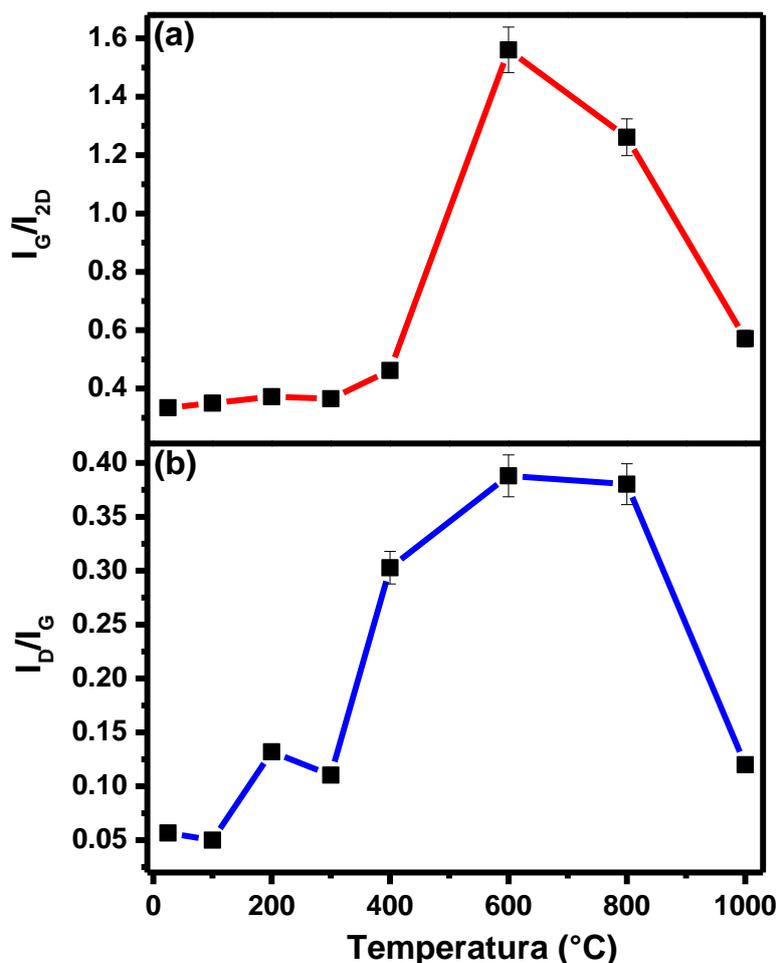


Figura 35: Evolução da razão entre as intensidades dos picos (a) G e 2D (I_G/I_{2D}) e (b) D e G (I_D/I_G) em função da temperatura de tratamento, correspondentes aos espectros Raman da Fig. 34.

Quanto à incorporação de deutério, o espectro Raman também mostra boa concordância com os dados de NRA. A hidrogenação do grafeno é associada à ativação e intensificação dos picos D e D', relacionados à presença de defeitos¹³⁵. Nesse caso específico da hidrogenação, os defeitos ocorrem como resultado da formação de ligações C-H sp^3 e quebra da simetria translacional da rede sp^2 C=C do grafeno¹²². Além disso, segundo Eckmann e co-autores¹³⁵, esses picos também fornecem informações a respeito da natureza desses defeitos. Defeitos do tipo *on-site*, referentes ao grafeno com hibridização sp^3 , dão origem a picos D' mais intensos. De fato, observa-se que no intervalo de temperaturas 200-400°C o pico D' aparece à direita do pico G, como indicado na Fig. 34. Essa faixa de temperaturas coincide com o intervalo onde há maior concentração areal de deutério – conforme mostrado na Fig. 33a – dando suporte a essa interpretação.

A desordem da rede pode ser monitorada pela razão entre picos D e G (I_D/I_G), inversamente relacionada à distância média entre os defeitos na camada de grafeno¹³⁵ (Fig. 35b). A evolução da razão I_D/I_G em função da temperatura mostra uma clara tendência de aumento até 600°C, mantendo-se aproximadamente constante em 800°C. Além disso, a análise qualitativa dos espectros revela um alargamento do pico D a partir de 400°C, com a formação de um “ombro” à direita (Fig. 34). Entre 600 e 800°C, esse efeito é ainda mais pronunciado, e também se observa o alargamento da porção esquerda da banda G. Essas observações são consistentes com a incorporação de H e O da fase gasosa, bem como a formação de defeitos na rede do grafeno, ambos os efeitos já descritos anteriormente. Contudo, a 1000°C não é detectado sinal de grafeno na maior parte dos pontos. Nas regiões onde ele é detectado, observa-se uma queda acentuada no valor de I_D/I_G . Ademais, o espectro apresenta o seguinte padrão qualitativo: (i) maior razão/sinal ruído, indicando desacoplamento total entre o grafeno e o substrato; (ii) pico G estreito, característico de grafeno sem desordens estruturais; e (iii) pico D estreito e intenso, associado à formação de cristalitos de grafeno^{133,136}. Essas características podem ser interpretadas como resultado de um processo de *etching* da camada de grafeno, onde o recobrimento remanescente consistiria em cristalitos completamente desacoplados do substrato e com alto grau de cristalinidade. Neste caso, a remoção do material depositado faria com que ambas as amostras GMC/SiO₂/Si e SiO₂/Si apresentassem comportamento semelhante. Corroborando essa hipótese, as concentrações areais de D e ¹⁸O (Fig. 33) em ambas as amostras convergem para o mesmo valor a 1000°C. A diferença pode ser atribuída ao grafeno residual na amostra GMC/SiO₂/Si.

Levando em conta evolução do espectro Raman em função da temperatura, conforme descrito nos parágrafos anteriores, percebe-se a ocorrência de um desordenamento estrutural de longo-alcance no GMC induzido pelos tratamentos térmicos. Esse processo inicia-se em torno de 400°C, culminando no *etching* parcial da camada de grafeno. Pistas para explicar esse comportamento são dadas pelos cálculos de DFT de Cabrera-Sanfeliu e Darling¹²⁷, onde é demonstrado que a adsorção química de H₂O no grafeno é dada preferencialmente nas regiões defeituosas. Nas zonas onde o recobrimento de grafeno é perfeito, a barreira energética para a ligação dos átomos O com o C do anel de carbono faz com que a fisiossorção na superfície do material predomine. Logo, uma combinação de parâmetros experimentais que induzisse o aumento da concentração de zonas defeituosas no anel de grafeno favoreceria a incorporação de O no interior de sua estrutura. Como consequência dessa interação, haveria a formação de compostos voláteis

que levariam a dessorção dessa camada. Além disso, à medida que o sistema se tornasse mais defeituoso, a dissociação das moléculas de água seria maior, potencializando sua reatividade. De acordo com os dados de Raman correspondentes ao pico D (Figs. 34 e 35b), a 400°C há um aumento significativo na concentração de defeitos e na desordem global do sistema, apoiando fortemente essa explicação. A introdução de defeitos na estrutura aumenta a taxa de incorporação de ^{18}O (Fig. 33b) e inicia o processo de *etching* da camada de grafeno, que é completado a 1000°C. Para temperaturas < 400°C, a incorporação de D e ^{18}O se daria presumivelmente por meio de fisissorção, não havendo energia necessária para romper a barreira de adsorção química. A criação de defeitos na rede do grafeno no regime de altas temperaturas pode ser atribuída a um processo de amorfização do GMC termicamente induzido^{137,138}. Outra possibilidade está relacionada à interação grafeno-substrato: à medida que o GMC se aproxima do SiO_2 devido ao aquecimento, a corrugação aumenta o tensionamento da camada depositada, enfraquecendo as ligações C-C e aumentando sua reatividade. Um mecanismo semelhante foi verificado para o grafeno epitaxial sobre substratos de $\text{Ru}(0001)$ ^{139,140}.

De forma a estabelecer uma conexão entre as modificações físico-químicas e as propriedades elétricas do grafeno, foram realizadas medidas de transporte usando a técnica de Van der Pauw. A amostra como-depositada apresenta as seguintes características: dopagem tipo-p com valor em torno de $4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (em concordância com valores da literatura^{115,141}), e mobilidade de lacunas de $942 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. A amostra tratada a 200°C apresenta redução expressiva da mobilidade em relação ao valor inicial (Figura 36a), acompanhada de aumento da concentração de carga (Fig. 36b). Ambas as modificações podem ser associadas à incorporação de D e O na camada de grafeno, evidenciada pelos resultados de NRA (Fig. 33). A formação de complexos oxigênio-grafeno na interface GMC/ SiO_2 é responsável pela transferência de elétrons¹²⁵, e esse efeito é intensificado pela presença de moléculas de H_2O , que estabilizam as ligações entre o O e a superfície do SiO_2 ¹⁴². Somando-se a isso, a remoção de contaminantes aumenta a concentração de sítios para absorção de espécies gasosas¹²⁴.

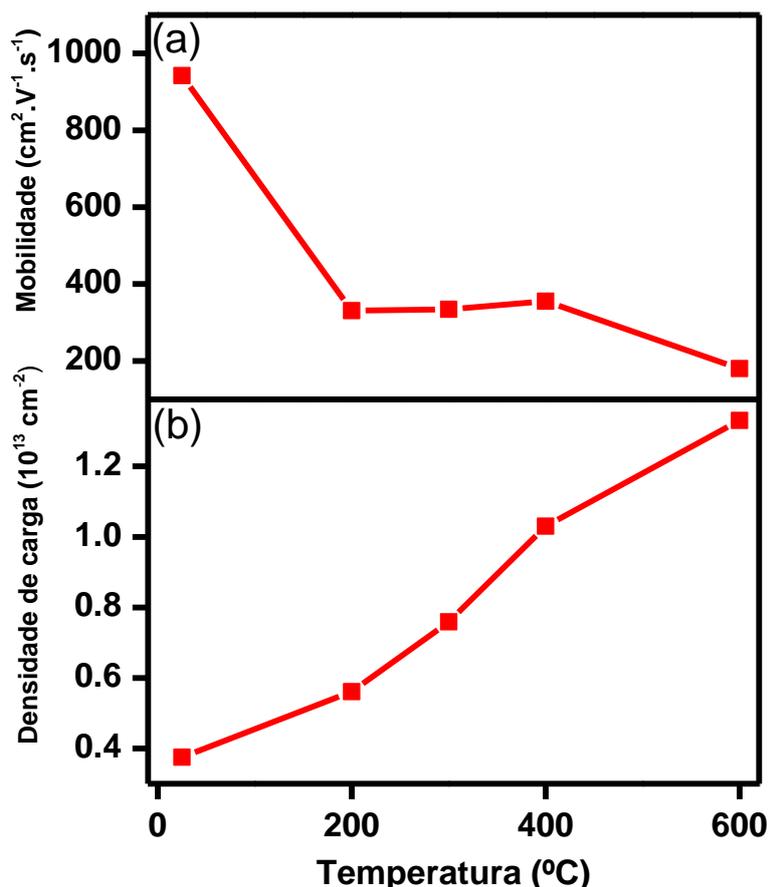


Figura 36: (a) Mobilidades e (b) densidades de carga em função da temperatura de tratamento em D₂O, obtidas por medidas de magneto-transporte à temperatura ambiente.

À medida que a temperatura aumenta, a dopagem apresenta comportamento linear no intervalo de temperaturas 200-400°C, enquanto a mobilidade permanece aproximadamente constante nessa faixa. O comportamento da mobilidade é intrigante – tendo em vista o aumento concomitante da dopagem no mesmo intervalo – podendo ser explicado pela atuação de mecanismos concorrentes: ao mesmo tempo em que a dessorção de contaminantes do grafeno contribui para uma maior condução elétrica, a proximidade com a camada de óxido induz a uma interação eletrostática que degrada essas propriedades e contribui para o aumento da dopagem tipo-p. Assim, enquanto a dopagem aumenta monotonicamente, os efeitos na mobilidade se contrabalançam. Neste ponto, cabe lembrar que a razão entre a incorporação de ¹⁸O e D (Fig. 33c) é aproximadamente constante nesse intervalo, indicando um mecanismo de adsorção comum operando nesta faixa de temperaturas. A 600°C, a mobilidade volta a decrescer, mantendo-se a tendência de aumento na dopagem-p em função da temperatura. Essas observações são consistentes com o mecanismo proposto por Cabrera-Sanfeliix ¹²⁷, e sugerido anteriormente para explicar as

alterações físico-químicas evidenciadas por NRA e Raman. Nesse modelo, a fisiossorção de moléculas de H₂O é o mecanismo dominante até 400°C. Porém, a partir de 600°C, há um aumento significativo na concentração de defeitos na rede do grafeno, favorecendo a quimiossorção das espécies reativas e culminando no *etching* da camada depositada. Seguindo essa linha de raciocínio, também se explica porque as tentativas de medir propriedades de transporte em amostras tratadas a temperaturas > 600°C foram mal-sucedidas: tal fato se deve provavelmente à formação de cristalitos de grafeno, como resultado do processo de *etching*. Dessa forma, a superfície deixa de estar completamente interconectada, violando um dos requisitos básicos para o uso do método de Van der Pauw (cap. 2.2.5).

4.4 Conclusões e perspectivas

Em síntese, investigamos sistematicamente o impacto da absorção de H e O nas propriedades estruturais de camadas de grafeno, por meio de tratamentos térmicos em H₂O em um amplo intervalo de temperaturas. Dados de NRA demonstram que a incorporação é fortemente dependente das temperaturas de tratamento para ambas as espécies químicas. Apoiando esses resultados, resultados referentes ao Raman indicam dois mecanismos distintos operando em cada intervalo de temperatura: (i) abaixo de 400°C, o aumento na dopagem tipo-p é associada à adsorção física de H₂O na estrutura GMC/SiO₂/Si; (ii) para temperaturas ≥ 400°C, a introdução de defeitos na rede do grafeno aumenta consideravelmente, favorecendo a adsorção química de O e a formação de compostos voláteis que culminam no *etching* da camada depositada. Dessa forma, o presente estudo fornece evidências diretas associando as desordens estruturais observadas no grafeno à adsorção de contaminantes do ar – como o H₂O – hipótese sugerida em estudos anteriores, mas que ainda não havia sido verificada experimentalmente. Além disso, a relação observada entre as alterações estruturais do GMC e variação de suas propriedades elétricas têm importantes consequências para aplicações tecnológicas futuras em dispositivos eletrônicos baseados em grafeno.

Como perspectivas para continuação deste trabalho, está prevista a realização de caracterizações físico-químicas no Laboratório Nacional Luz Síncrotron, em Campinas, usando técnicas de XPS e Espectroscopia de absorção de raios X (NEXAFS). Por meio

destas técnicas, é possível obter informações mais detalhadas a respeito do ambiente químico das amostras, permitindo inferir a posição e o tipo de ligação das espécies reativas incorporadas durante os tratamentos térmicos. Tais dados forneceriam bases sólidas para corroborar nossas conclusões e mesmo ampliar o modelo explicativo aqui proposto.

5. EFEITO SINÉRGICO DO H₂O E O₂ NO DESACOPLAMENTO DE GRAFENO EPITAXIAL CRESCIDO SOBRE SiC(0001) POR MEIO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

5.1 Introdução

Um método bastante promissor para a produção de grafeno de alta qualidade em larga escala é a decomposição térmica do SiC^{143,144}. Esta técnica é compatível com os processos empregados na indústria de dispositivos, visto que o material cresce diretamente sobre um substrato semicondutor^{57,145,146}. Dessa forma, camadas grafíticas podem ser crescidas tanto na face Si (0001) quanto na face C (000₁) do SiC. Em ambos os casos, contudo, existem problemas a ser superados. O grafeno obtido na face SiC(000₁) exibe um comportamento QA, apresentando altas mobilidades de portadores de carga¹⁴⁷. Entretanto, ainda é difícil obter um controle preciso do número de camadas crescidas^{72,148,149}. Por outro lado, o GMC pode ser crescido de forma bastante controlada e homogênea na face SiC(0001). Porém, as mobilidades são significativamente menores em comparação àquelas obtidas para o grafeno QA^{144,150}. Esse fato está associado à formação de uma camada de reconstrução $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ entre o GMC e o substrato de SiC, também chamada de “camada de transição” (CT). A CT é composta somente por átomos de C, com estrutura idêntica a do grafeno¹⁵¹. Aproximadamente 30% de seus átomos são ligados covalentemente aos átomos de Si do substrato de SiC, em uma hibridização sp³^{73,152}. Como consequência desse forte acoplamento, a CT não exibe a banda π , apresentando apenas dois estados eletrônicos localizados próximos ao nível de Fermi^{73,152}.

Muitas tentativas foram feitas no sentido de desacoplar a CT do substrato de SiC. Riedl et al.¹⁵² demonstraram pela primeira vez que a ligação entre a CT e o substrato de SiC pode ser eliminada completamente: ao submeter amostras CT/SiC(0001) a tratamentos

térmicos em atmosfera de H_2 de alta pureza, a CT foi convertida em uma camada de grafeno QA, exibindo suas bandas π típicas. Isso ocorre como resultado da difusão de H em direção à CT, quebrando e passivando as ligações covalentes dos átomos de Si. Assim, a camada $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ é desacoplada estrutural e eletricamente do SiC, tornando-se uma camada de grafeno com hibridização sp^2 ^{56,152}, como representado na Figura 37. Medidas de transporte mostram que o GMC obtido por meio da intercalação de H tem mobilidade eletrônica de aproximadamente $3.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ^{153–155}, significativamente maior do que o grafeno epitaxial crescido no topo da CT. Além disso, através do processo de intercalação do H também é possível produzir grafeno bicamada quase-auto-sustentável (GBCQA)^{152,155–157}. Como já discutido (ver seção 1.3.2.1), o GBC é mais adequado para operações lógicas devido à presença de uma banda proibida modulável^{59,60,148}.

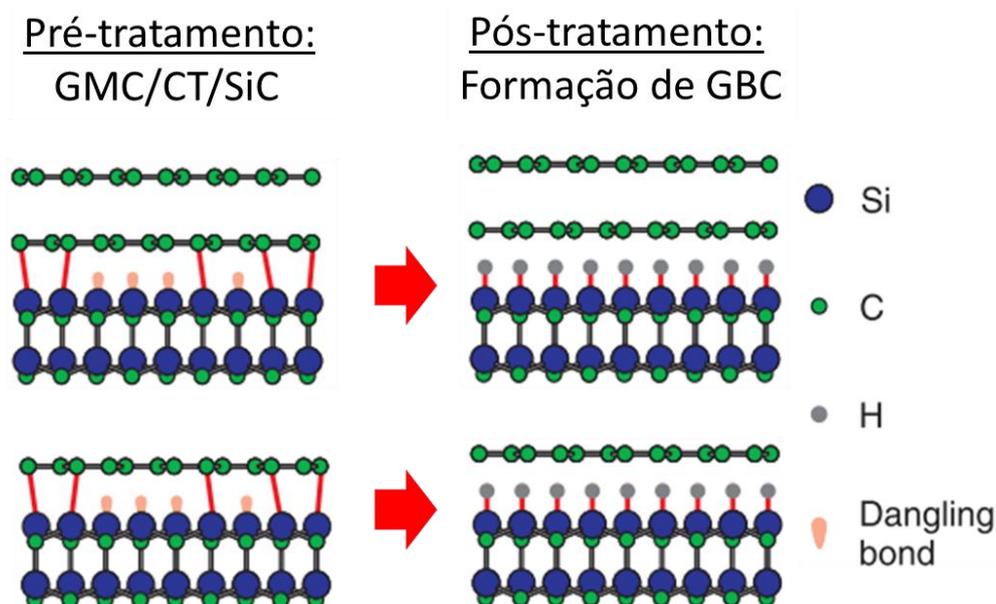


Figura 37: Representação do processo de intercalação de H em estruturas GMC/CT/SiC(0001). Após o tratamento em atmosfera de H_2 , o H quebra as ligações da CT com o substrato e substitui as ligações pendentes na superfície do SiC. Adaptado de¹⁵².

Estudos mostram que o desacoplamento da CT também pode ser alcançado empregando-se outros elementos, tais como Na¹⁵⁸, Si¹⁵⁹, Ge¹⁶⁰, Au¹⁶¹, Li¹⁶², F^{163,164}, e O^{165,166}. Os processos que utilizam Na, Si, Ge, Au ou Li requerem alto grau de controle dos parâmetros de processamento, pois são baseados na deposição de camadas ultrafinas do elemento, seguida por difusão induzida termicamente em direção à CT^{158–162}. Além disso, nenhuma dessas abordagens é bem-sucedida em produzir GBCQA homogêneo. A intercalação de F promove apenas uma intercalação parcial, com a presença de ligações

covalentes residuais entre a CT e o grafeno ^{163,164}. Por outro lado, a intercalação de O obtida por meio de tratamentos térmicos em atmosferas puras de O₂ ou H₂O leva a um desacoplamento completo e homogêneo da CT do substrato de SiC ¹⁶⁵⁻¹⁶⁸. Esse efeito é atribuído à formação de uma camada de SiO₂ na interface CT/SiC ¹⁶⁵. Para o caso específico de estruturas GMC/CT, Mathieu et al. ¹⁶⁷ observaram que tratamentos em O₂ puro levam à formação de GBC devido ao desacoplamento da CT. Porém, os autores concluíram que esse processo se dá apenas parcialmente. Recentemente, Ostler et al. ¹⁶⁸ relataram o desacoplamento completo da CT e formação de GBCQA sem defeitos a partir de tratamentos em atmosfera de H₂O puro. Contudo, esses autores ressaltam que a camada de óxido formada sob a CT durante esse processo é provavelmente inhomogênea e desordenada, o que levaria a inhomogeneidades também na dopagem da camada de grafeno. Essa característica teria o efeito de impedir a detecção de bandas π do GBC pela técnica de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES). Em ambos os trabalhos mencionados, os experimentos foram conduzidos a baixas pressões ($\sim 10^{-4}$ mbar para o O₂ ¹⁶⁷, ~ 28 mbar para H₂O ¹⁶⁸). Surpreendentemente, Oliveira Jr. et al. ¹⁶⁹ mostraram que o desacoplamento da CT pelo O pode ser realizado por meio de tratamentos em ar atmosférico: a estrutura GMC/CT é convertida em GBC de alta qualidade, sem defeitos estruturais ou elétricos ¹⁶⁹. Ao contrário do uso de atmosferas puras, a mistura de O₂ e H₂O presente no ar atmosférico também pode desempenhar um papel fundamental no desacoplamento da CT do substrato SiC(0001) em grandes áreas e livre de defeitos elétricos.

Tendo em vista clarificar o papel do O₂ e do H₂O (e sua mistura) no processo descrito anteriormente ¹⁶⁹, a intercalação de O por meio de tratamentos térmicos em misturas gasosas de N₂, O₂ e H₂O foi investigada sistematicamente. A seguir, temos a descrição detalhada dos experimentos e a discussão dos resultados obtidos no presente estudo.

5.2 Procedimento experimental

O GMC foi crescido em um forno de indução sobre substratos de SiC(0001), que foram previamente submetidos a um processo de *etching* em H, de acordo com o procedimento descrito na seção 2.1.2.2. Os experimentos de intercalação foram realizados

em outro forno (seção 2.1.2.4), em fluxo gasoso constante de 23 l/h, em diferentes porcentagens de N₂ e O₂. Esses tratamentos foram realizados a 600°C, pois esta temperatura permite comparar os resultados com aqueles obtidos para tratamentos em ar atmosférico¹⁶⁹. O efeito do H₂O foi avaliado por meio de um *bubbler*, interposto entre o fluxo de gás e a amostra. A dependência temporal foi verificada variando a duração do tratamento entre 40 e 240 minutos. ER foi usada para avaliar as características e modificações estruturais das camadas de grafeno em resposta aos tratamentos térmicos, enquanto as medidas de XPS complementam a análise fornecendo informações referentes ao ambiente químico das estruturas investigadas.

5.3 Resultados e discussão

A Figura 38 mostra o espectro Raman de amostras GMC/CT/SiC antes e depois dos tratamentos térmicos em atmosfera de N₂+O₂. As medidas foram realizadas sempre na região dos terraços (as regiões de análise foram selecionados por meio de um microscópio ótico), de forma a evitar o sinal de grafeno com maior número de camadas – que normalmente se forma na região das bordas^{69,71}. O espectro da amostra como-crescida exibe as linhas típicas G (~1598 cm⁻¹), 2D (~2746 cm⁻¹) e D (~1360 cm⁻¹ – ver também Fig. 38b). Também são observadas componentes largas entre 1200 e 1580 cm⁻¹, associadas à CT ligada ao SiC^{169,170}. Após o tratamento térmico em N₂ puro, não foram verificadas alterações significativas no espectro. Porém, quando o O₂ é adicionado, as intensidades das componentes CT (intervalo 1200-1580 cm⁻¹) decrescem em relação ao pico G, embora não desapareçam totalmente. Esse resultado indica que uma pequena fração da CT foi convertida em grafeno devido à intercalação parcial de O. Este fato é corroborado pelo alargamento do pico 2D: a largura a meia-altura (FWHM: *full-width at half-maximum*) do pico 2D aumenta de ~31 cm⁻¹ (valor médio da amostra como-crescida) para ~39 cm⁻¹ após tratamentos em 13%, 25% e 35% de O₂. Considerando que uma maior FWHM é esperada para o pico 2D do GBC em relação ao GMC, esse alargamento pode ser atribuído à formação de estruturas bicamada distribuídas em “ilhas” sobre uma cobertura predominantemente monocamada⁸⁵. Esses resultados estão em concordância com o estudo de Mathieu e co-autores¹⁶⁷, onde também foi verificado desacoplamento parcial da CT após tratamentos em O₂. Assim sendo, as evidências aqui apresentadas apontam a

necessidade de outras espécies oxidantes – muito provavelmente H_2O – de forma a promover uma intercalação completa (i.e. formação de GBCQA homogêneo), como demonstrada no caso de experimentos em ar atmosférico ¹⁶⁹.

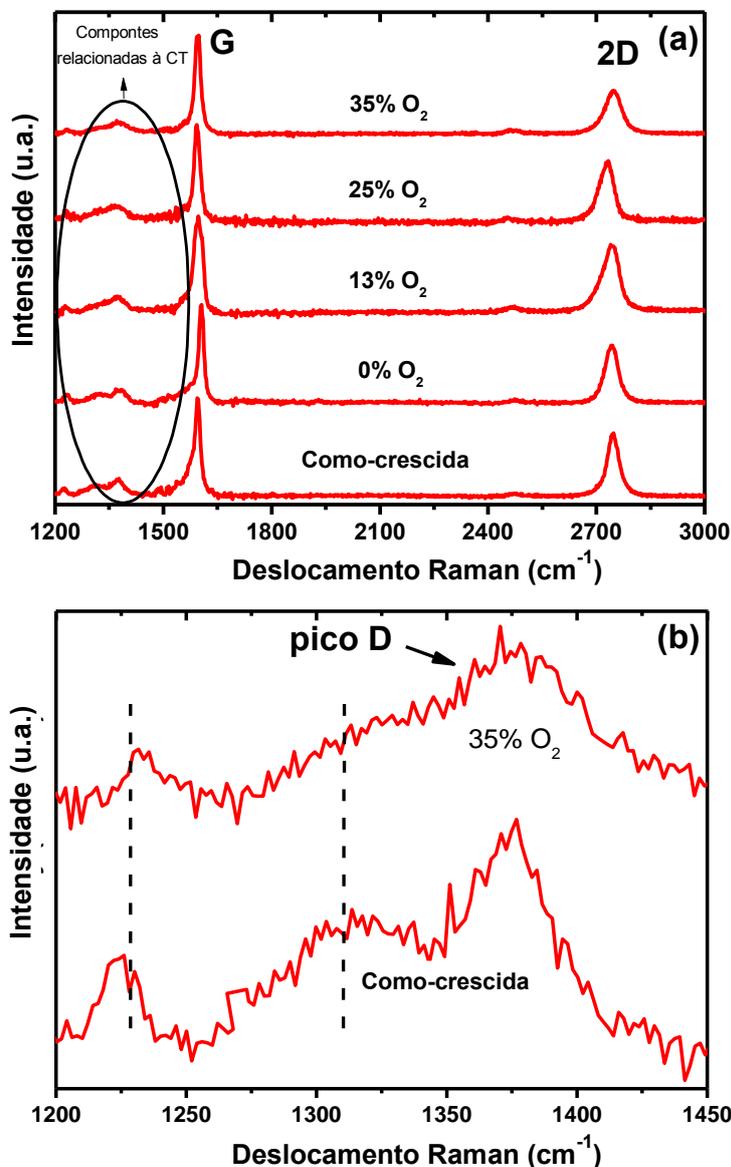


Figura 38: (a) Espectros Raman correspondentes a amostras GMC/CT/SiC antes e após tratamentos térmicos em atmosfera de N_2+O_2 a 600°C por 40 minutos. As porcentagens se referem às proporções de O_2 na mistura com N_2 . As bandas G e 2D estão indicadas. Os espectros estão normalizados pela intensidade do pico G. (b) Imagem aumentada da região do pico D dos espectros das amostras como-crescida e tratada em 35% de O_2 . As linhas pontilhadas representam as componentes da CT.

No sentido de verificar o possível efeito do H_2O no processo de intercalação, os tratamentos térmicos anteriores (Fig. 38) foram repetidos, mas com uma diferença: um *bubbler* contendo H_2O líquido foi interposto entre a linha de gases e a câmara de

aquecimento. A pressão parcial de água nessa mistura é de aproximadamente 31 mbar, estimada com base na pressão de saturação do vapor d'água à temperatura ambiente, correspondendo a 3% do fluxo de gás. Os espectros Raman correspondentes são mostrados na Figura 39. Analisando primeiramente o espectro da amostra tratada em ambiente livre de O₂, percebe-se grande semelhança com aqueles obtidos em 13-35% de O₂ sem H₂O (Fig. 38a): a intensidade das componentes relacionadas à CT decresce levemente em comparação à amostra como-crescida, e a FWHM do pico 2D aumenta para ~40 cm⁻¹. Ambas as mudanças apontam novamente para um desacoplamento parcial da CT e, por consequência, à formação de uma camada não-uniforme de GBC. Um pequeno aumento na intensidade do pico D também é observado, fato que será discutido a seguir.

Contrariamente ao que foi verificado ao conjunto tratado em atmosferas N₂+O₂ ou N₂+H₂O, amostras tratadas com a mistura O₂+H₂O exibem modificações significativas em seus espectros devido à intercalação. Considerando o intervalo entre 1200 e 1580 cm⁻¹, pode-se observar que as componentes CT e o pico D desaparecem completamente após os tratamentos, em todas as proporções de O₂ testadas. Além disso, uma inspeção mais detalhada do pico 2D (Fig. 39b) revela que esses espectros possuem a forma característica do GBC. Os picos foram ajustados adequadamente com quatro curvas Lorentzianas, diferentemente dos espectros correspondentes a CT parcialmente desacoplada, simulados com apenas uma Lorentziana^{85,88,169}. Essas evidências apontam para um efeito sinérgico entre o H₂O e o O₂, pois o desacoplamento completo da CT só é alcançado quando ambos os gases são empregados simultaneamente.

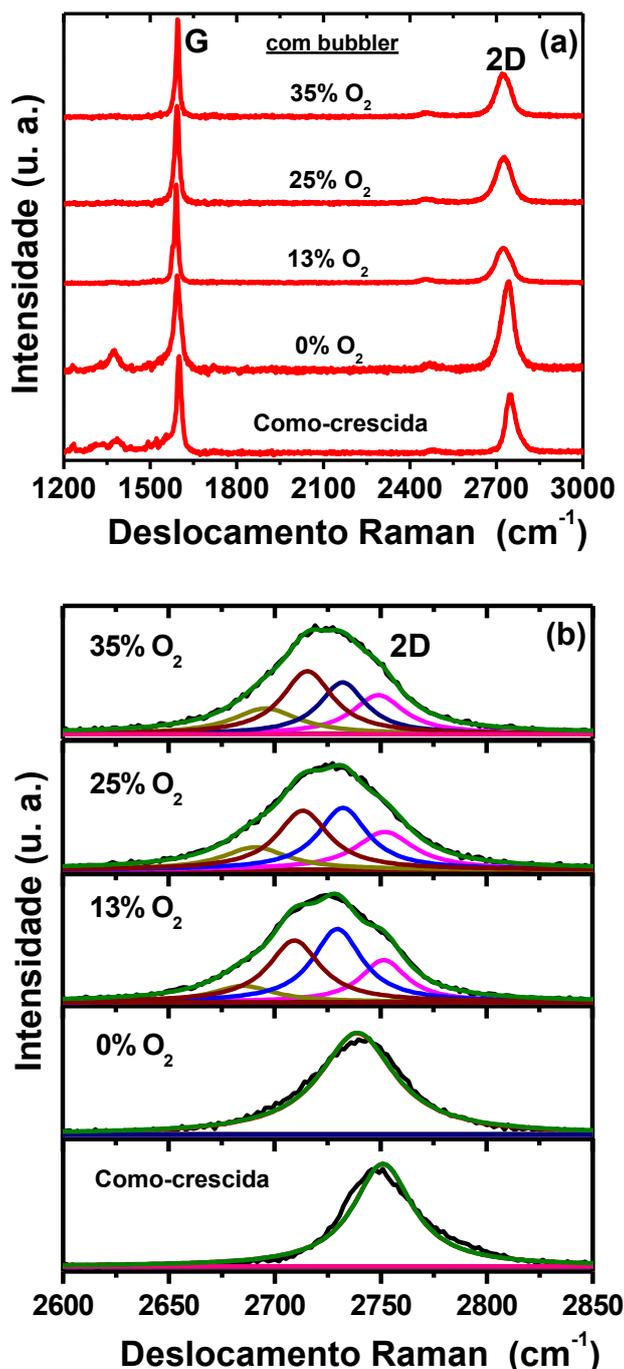


Figura 39: (a) Espectros Raman correspondentes às amostras GMC/CT/SiC antes e depois de tratamentos térmicos em atmosfera de N_2+O_2 a $600^\circ C$ por 40 minutos, com um *bubbler* interposto entre o fluxo gasoso e o forno. As porcentagens se referem às proporções de O_2 na mistura com N_2 . As bandas G e 2D estão indicadas. Os espectros foram normalizados pela intensidade do pico G. (b) Imagem aumentada da banda 2D dos espectros anteriores. Os picos são ajustados por curvas Lorentzianas: uma para GMC e quatro para GBCQA.

Até aqui, demonstramos que tratamentos térmicos em atmosferas de N_2+O_2 (Fig. 38) e N_2+H_2O (caso 0% O_2 da Fig.39) promovem intercalação parcial da CT. É plausível

supor que o processo de intercalação seja uma função do tempo de tratamento, visto que isso aumentaria a disponibilidade de espécies oxidantes sob a CT. Logo, de forma a investigar essa questão, nessa etapa foram realizados tratamentos térmicos nas mesmas condições dos experimentos anteriores, mas com tempos de duração maiores (90 e 240 minutos). Espectros Raman de amostras tratadas em N_2+O_2 (não mostrados) evidenciam que a camada de grafeno é progressivamente removida, de maneira semelhante ao que foi reportado nas referências ¹⁶³ e ¹⁶⁴. Vale mencionar que amostras CT/SiC foram empregadas nestes estudos (sem a presença de uma camada de grafeno QA). O *etching* é possivelmente associado à formação de espécies voláteis de óxido de carbono, que seriam produto de reações entre os átomos de C (e.g. de regiões defeituosas da interface GMC/CT) e moléculas de O_2 do tratamento. Por outro lado, tratamentos de 90 e 240 minutos em atmosferas livres de oxigênio (N_2+H_2O) não provocam o *etching* do grafeno e ainda promovem a formação de GBCQA (Figura 40): as componentes relacionadas à CT somem, e os picos 2D assumem a forma característica de GBC. Porém, em ambos os casos os espectros também apresentam um pico D remanescente em $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$, associado a defeitos. O aparecimento desse pico pode ser atribuído a mudanças na hibridização do carbono de sp^2 para sp^3 , devido à formação de ligações C-H resultantes da hidrogenação do GMC, ou mesmo ao desacoplamento incompleto da CT ¹²². Um padrão semelhante já foi observado após intercalação de H em amostras GMC/CT/SiC ¹⁷¹.

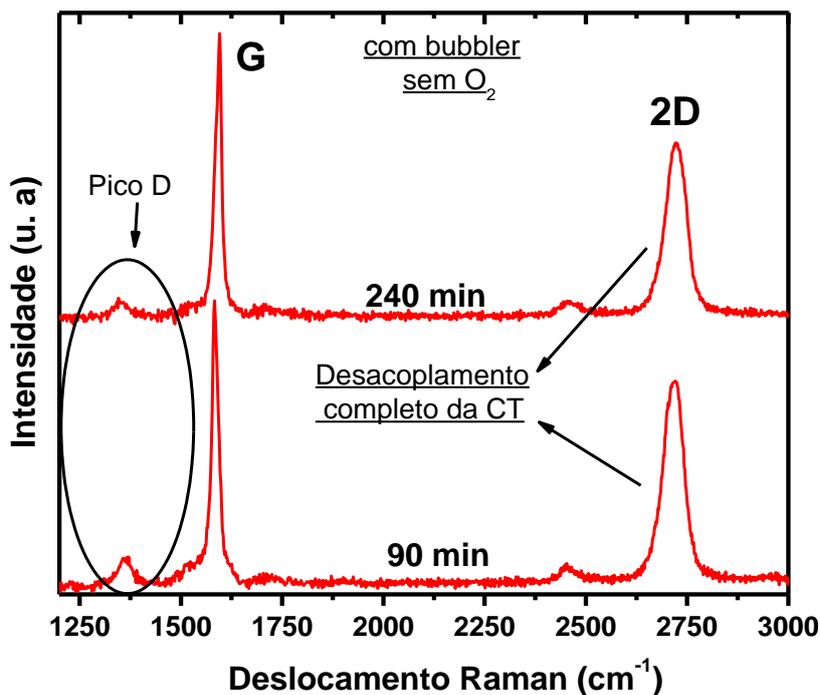


Figura 40: Espectros Raman correspondentes a amostras GMC/CT/SiC submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de N_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, por 240 e 90 minutos. Em ambos os experimentos, o *bubbler* foi interposto entre o fluxo gasoso e a câmara. As bandas G e 2D estão indicadas. Os espectros estão normalizados para a intensidade do pico G.

O efeito sinérgico do H_2O e do O_2 no desacoplamento da CT pode ser compreendido analisando, primeiramente, o efeito de cada agente em separado. Como mostrado na Fig. 38, o desacoplamento parcial da CT é obtido após tratamento em atmosfera de N_2+O_2 . Componentes associadas à CT são observadas mesmo quando é empregado 35% de O_2 no experimento. Além disso, tempos de tratamento mais longos nesses ambientes promovem o *etching* da camada de grafeno. Esses resultados sugerem duas possibilidades: ou os agentes de intercalação – em atmosfera de O_2 – não atingem os carbonos sp^3 na CT, ou eles não interagem com esses sítios defeituosos. Considerando que o *etching* do grafeno foi observado para tempos de tratamento mais longos, a suposição de não-interação é menos plausível. Tratamentos em N_2+H_2O também produzem grafeno parcialmente desacoplado (Fig. 39). O desacoplamento completo, com pico D pouco intenso, foi verificado apenas após tratamento de 240 min (Fig. 40), sem ocorrência de *etching*. Esses resultados estão de acordo com os cálculos de DFT propostos por Cabrera-Sanfeliix et al. ¹²⁷, demonstrando que a interação da água com uma superfície de grafeno perfeita se dá principalmente por adsorção física, sem sítios preferenciais de adsorção. Além disso, concluiu-se que a interação é bem mais forte em sítios defeituosos. Este último

resultado apoia a hipótese da interação da água com carbonos sp^3 na CT. Os picos D remanescentes após tratamentos por 90 e 240 minutos sugerem que uma pequena fração de ligações sp^3 permanece na região interfacial CT/SiC. O desacoplamento mais uniforme (como observado no intervalo $1200-1580\text{ cm}^{-1}$ do espectro Raman respectivo) das amostras submetidas a tratamentos em N_2+H_2O também evidenciam um suprimento maior de espécies oxidantes em comparação ao ambiente de N_2+O_2 . É fato conhecido que a oxidação de superfícies de SiC por meio de atmosferas úmidas (i.e. tratamentos em N_2 , Ar ou O_2 contendo vapor d'água) é mais rápida do que em ambientes secos (O_2 puro, por exemplo) ¹⁷². Isso ocorre primeiramente devido a maior solubilidade do H_2O no SiO_2 em comparação ao O_2 . Logo, atmosferas N_2+H_2O promovem um suprimento maior de espécies oxidantes com reatividade menor que o ambiente de N_2+O_2 .

O uso combinado do H_2O e do O_2 resulta num fornecimento eficiente de espécies oxidantes, com reatividade intermediária em relação aos seus componentes puros. O resultado-chave é aquele observado na Fig. 39: intercalação uniforme sem *etching* ou pico D detectável, após tratamentos no tempo mais curto usado nesse estudo (40 min). A estabilização dos ânions de O_2^- formados na vizinhança da CT é a razão mais provável para a otimização da reatividade: Ryu e co-autores ¹⁴¹ investigaram efeitos na dopagem de camadas de grafeno (lâminas transferidas para o SiO_2) após exposição a atmosferas de O_2 úmido. Eles sugerem que a transferência parcial de carga com ânions de oxigênio (O_2^-) é responsável pela dopagem de lacunas medida no grafeno. Curiosamente, esses ânions O_2^- são estabilizados tanto pela solvatação da água quanto pela interação eletrostática com a superfície do SiO_2 , sem reagir fortemente com a camada de grafeno no topo. No presente caso, a criação de um estado aniônico semelhante – estabilizado pela água – na superfície do SiC oxidado (sob a CT) poderia também estar ocorrendo. Tal mecanismo evitaria interações fortes entre os agentes oxidantes e o C, prevenindo o *etching* das camadas de grafeno e, ao mesmo tempo, oxidando o Si previamente ligado a CT. Além do mais, a solvatação do O_2^- também forneceria um suprimento maior de espécies oxidantes na região da CT.

Dados adicionais, referentes a modificações químicas nas amostras pós-tratamento, foram obtidos por XPS. Os espectros foram adquiridos nos ângulos de emissão eletrônica θ de 53° (modo sensível ao volume da amostra) e 14° (modo sensível à superfície), de acordo com as razões explicitadas na seção 2.1.1. A Figura 41 mostra espectros do nível C 1s (modo sensível ao volume) para as amostras: como-crescida; tratada em $N_2H_2O+(35\%)O_2$ por 40 minutos; e tratada em N_2+H_2O por 240 minutos (a, b e c,

respectivamente). O espectro da amostra como-crescida exibe 3 componentes, atribuídas ao C (i) no substrato de SiC (284,1 eV), (ii) ligado ao grafeno (284,8 eV), e (iii) ligado a CT (285,4 eV) ⁷³. Após tratamentos, as componentes da CT desaparecem em ambas as condições. Além disso, a razão entre as intensidades das componentes associadas ao grafeno e ao SiC aumenta significativamente após ambos os tratamentos. Esse resultado confirma que o processo de intercalação foi completo, como já demonstrado pelos resultados de Raman. Ademais, a diferença de energia de ligação entre o grafeno e o substrato de SiC é aumentada após os tratamentos (em 0,77 eV para (b), e em 0,68 eV para (c)). Essa observação está relacionada a mudanças na curvatura das bandas do SiC, resultantes do desacoplamento eletrônico do grafeno devido à intercalação ^{165,169}.

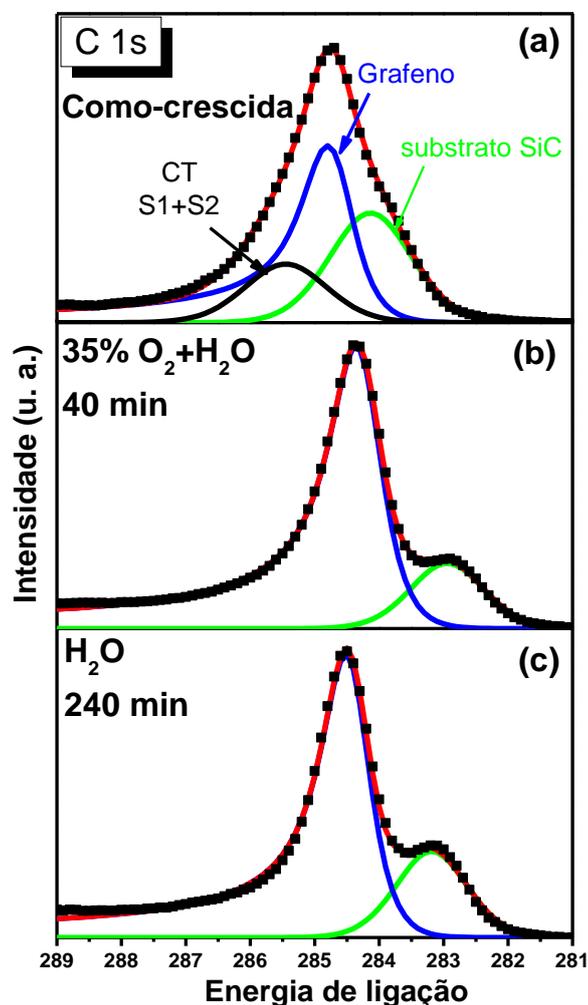


Figura 41: Espectros de XPS do nível C 1s para as amostras (a) como-crescida (GMC/CT/SiC), e após tratamentos térmicos em (b) 35% O₂ + H₂O por 40 minutos e (c) em H₂O por 240 minutos. Os espectros foram ajustados com funções de Voigt (70% Gaussiana + 30% Lorentziana) para os picos de SiC e CT, e com funções Doniach-Sunjic para os picos de grafeno.

Os espectros do nível Si 2p (modo sensível à superfície, Figura 42) confirmam as modificações químicas que ocorrem na camada de grafeno. Os dubletos foram ajustados por duas funções de Voigt, com razão entre componentes $2p_{1/2}/2p_{3/2}$ de 0,5 (razão estatística) e um deslocamento spin-órbita de 0,6 eV. As amostras foram medidas no modo superfície, visando a uma maior sensibilidade à camada de óxido. Após tratamentos térmicos O_2+H_2O , é possível perceber claramente o alargamento do pico em direção a energias de ligação maiores, em comparação à amostra como-crescida. A última apresenta um sinal correspondente ao substrato de SiC (100,6 eV) e uma componente posicionada em 102,0 eV (Si_C), associada ao Si ligado a CT. A região de maior energia tem sua intensidade incrementada após o tratamento: o espectro mostra uma componente adicional a 103,3 eV (Si^{+4}), que pode ser atribuída à formação de óxido de silício. Baseado na intensidade dessas componentes (Fig. 42b), é possível estimar a espessura desse óxido por meio da abordagem descrita por Hill et al.¹⁷³. A espessura calculada por esse método é de 0,3 nm, em concordância com o valor determinado por Oida et al.¹⁶⁵. Além disso, verifica-se o aumento da razão atômica percentual do O/Si de 0,25 (como-crescida) para 0,34 (pós-tratamento) na análise do espectro largo (não mostrado). Ambas as observações corroboram a hipótese de oxidação da superfície do SiC como resultado do processo de intercalação.

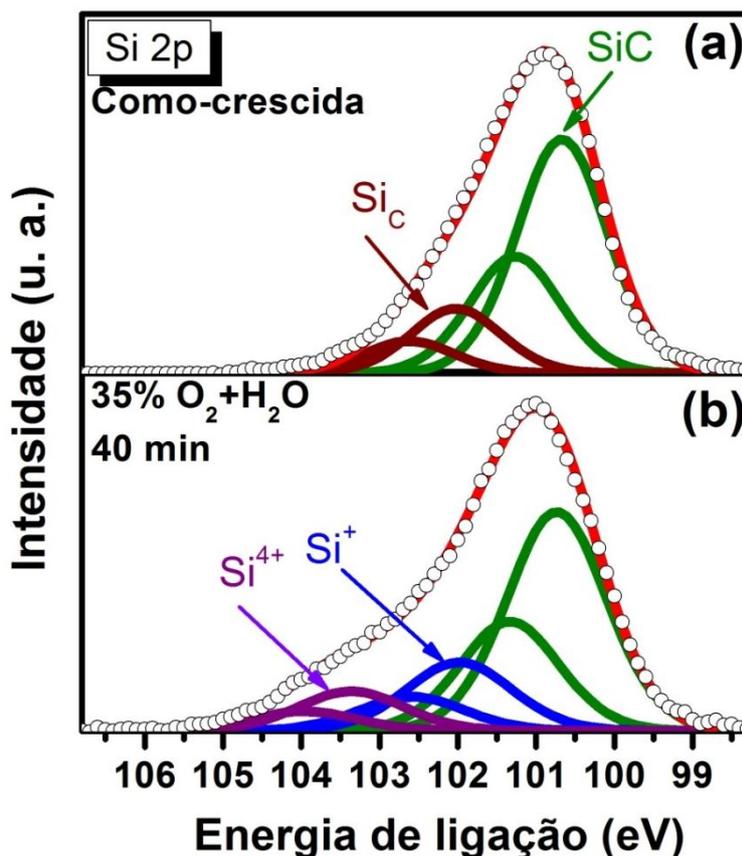


Figura 42: Espectros de XPS do nível Si 2p para as amostras (a) como-crescida (GMC/CT/SiC), e (b) GBC após tratamento térmico em 35% O₂ + H₂O por 40 minutos. Os espectros foram ajustados com funções de Voigt (70% Gaussiana + 30% Lorentziana). As linhas de mesma cor representam os ramos 2p_{3/2} e 2p_{1/2} para cada componente.

5.4 Conclusões

Foi investigado o efeito do O₂ e do H₂O na produção de GBCQA sobre SiC(0001) pela intercalação de O via tratamentos térmicos. Ambos agentes promovem intercalação em diferentes graus. O uso combinado desses gases evidencia um efeito sinérgico, por meio do qual a CT é totalmente desacoplada do substrato sem a criação de defeitos no GBC. Esse efeito se deve à formação de uma camada fina de óxido na interface CT/SiC. Para tempos de tratamento maiores, resultados semelhantes foram obtidos para amostras tratadas em H₂O. Nesse caso – porém – o H provavelmente se liga à camada de grafeno, levando à hibridização sp³ dessa região, degradando as propriedades elétricas da estrutura. Esses resultados abrem uma nova perspectiva na fabricação de grafeno bicamada sobre SiC em largas escalas, usando a técnica-padrão de oxidação térmica úmida. Além disso,

forneem evidências que contribuem para desvendar os processos físico-químicos que ocorrem no desacoplamento do grafeno. Como perspectivas, estudos de traçagem isotópica estão em andamento com objetivo de clarificar os mecanismos de transporte atômico envolvidos e o papel específico de cada agente.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho, foram investigadas etapas de processamento de materiais semicondutores emergentes com alta mobilidade de portadores – Ge e grafeno – visando a futuras aplicações em nanoeletrônica.

Em relação ao Ge, foi observado que a incorporação de D em estruturas GeO₂/Ge é maior em comparação a amostras SiO₂/Si tratadas nas mesmas condições. Esse processo depende fortemente da produção de Vos durante os tratamentos térmicos em D₂. Essas vacâncias – criadas tanto na interface GeO₂/Ge quanto na superfície do óxido – atuam como sítios de incorporação para o D, análogos aos defeitos do SiO₂/Si na região interfacial. Outro efeito resultante dos experimentos é a volatilização do filme crescido, observada para temperaturas a partir de 450°C. Tal comportamento está associado a reações químicas que ocorrem no GeO₂, levando a alterações na composição da camada de óxido e à formação de compostos voláteis que desencadeiam a dessorção de GeO₂. Dessa forma, evidencia-se a necessidade de uma escolha criteriosa dos parâmetros de processamento de dispositivos baseados em Ge, de forma a evitar as instabilidades que decorrem da exposição dessas estruturas a condições extremas e – ao mesmo tempo – maximizar os benefícios oriundos do FG.

Quanto ao grafeno, o impacto da absorção de H e O nas propriedades estruturais de amostras GMC/SiO₂/Si foi investigado sistematicamente por meio de tratamentos térmicos em H₂O enriquecido isotopicamente em D e ¹⁸O. Foi observado que a incorporação dessas espécies é fortemente dependente da temperatura, operando em dois regimes distintos: (i) temperaturas < 400°C, associado à fisiossorção de contaminantes e resultando em aumento da dopagem tipo-p; (ii) temperaturas ≥ 400°C, onde os defeitos estruturais resultantes dos tratamentos térmicos contribuem para a quimiossorção do O e – consequentemente – para o *etching* da camada de grafeno. Assim, é estabelecida uma associação direta entre as desordens estruturais e adsorção de contaminantes, hipótese proposta em diversos estudos

na literatura. Como perspectivas para este trabalho, estão previstas caracterizações físico-químicas por meio de técnicas de XPS e NEXAFS, de forma a obter informações a respeito do ambiente químico das estruturas estudadas, permitindo expandir as conclusões obtidas até então.

Por fim, a formação de GBC sobre substratos SiC(0001) pela intercalação de O também foi investigada. Verificou-se que a CT é completamente desacoplada do substrato quando submetida a tratamentos térmicos em fluxos combinados de O₂ e H₂O por 40 minutos, sendo convertida em GMCQA. Esse efeito está relacionado à formação de uma fina camada de óxido sobre o SiC durante o processo. Também foi observado o desacoplamento total da CT como consequência de tratamentos em atmosfera de H₂O em tempos maiores. Nesse caso, há provável incorporação de H na estrutura e degradação elétrica da estrutura. Os presentes resultados fornecem informações importantes a respeito dos agentes que atuam na intercalação do grafeno. Além disso, abrem perspectivas interessantes para o uso da oxidação úmida convencional na produção de GBC sobre SiC para fabricação de dispositivos eletrônicos em escalas industriais.

Como considerações finais, pode-se afirmar que a investigação destes semicondutores emergentes responde a uma pressão crescente da indústria micro/nanoeletrônica, no sentido de fornecer soluções a curto e longo prazo para as limitações físicas do modelo de produção de dispositivos baseados em Si. A utilização de substratos de Si tensionado por meio de camadas Si_xGe_{1-x} já é uma realidade em dispositivos de última geração, e a substituição completa de Si por Ge em p-MOSFETs é prevista para o ano 2018, com boas possibilidades também para a implementação da tecnologia Ge-MOS dual. Em relação ao grafeno, embora este material revolucionário ainda seja tratado como uma solução a longo prazo para a continuidade da Lei de Moore, alguns avanços tecnológicos recentes envolvendo seu uso indicam que os esforços na pesquisa aplicada vêm produzindo resultados surpreendentemente rápidos. Por fim, estudos recentes relacionados ao crescimento de camadas de grafeno sobre substratos de Ge ou GeO₂ têm se mostrado promissores, apontando para a possibilidade do uso combinado desses materiais em um futuro próximo. Em todos os casos, estratégias eficazes de passivação serão sempre necessárias, como mostrado nesta tese.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Stephen A. Campbell. *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*; 2nd ed.; New York: Oxford University Press, **2001**.
- (2) Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics* **1965**, *38*, 114–117.
- (3) Página da empresa *Intel Corporation*. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>>
- (4) Dennard, R. H.; Gaensslen, F. H.; Hwa-Nien, Y.; Rideout, V. L.; Bassous, E.; LeBlanc, A.; Pomper, M. Design of Ion-Implanted Small MOSFET ' S Dimensions with Very Small Physical Dimensions. *IEEE J. Solid-State Circuits* **1974**, *9*, 256–268.
- (5) Bohr, M. A 30 Year Retrospective on Dennard's MOSFET Scaling Paper. *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.* **2007**, *12*, 11–13.
- (6) Green, M. L.; Gusev, E. P.; Degraeve, R.; Garfunkel, E. L. Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N Gate Dielectric Layers for Silicon Microelectronics: Understanding the Processing, Structure, and Physical and Electrical Limits. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 2057–2121.
- (7) Atalla, M. M.; Tannenbaum, E.; Scheibner, E. J. Stabilization of Si Surfaces by Thermally Grown Oxides. *Bell Syst. Tech. J.* **1959**, *38*, 749–783.
- (8) Pillarisetty, R. Academic and Industry Research Progress in Germanium Nanodevices. *Nature* **2011**, *479*, 324–328.
- (9) Driemeier CE. Físico-química do hidrogênio em óxidos e silicatos de háfnio para aplicação como dielétrico de porta. Tese de doutorado. UFRGS, **2008**.
- (10) Antoniadis, D. A.; Aberg, I.; Ni Chleirigh, C.; Nayfeh, O. M.; Khakifirooz, A.; Hoyt, J. L. Continuous MOSFET Performance Increase with Device Scaling: The Role of Strain and Channel Material Innovations. *IBM J. Res. Dev.* **2006**, *50*, 363–376.

- (11) Lundstrom, M. S. On the Mobility Versus Drain Current Relation for a Nanoscale MOSFET. *IEEE Electron Device Lett.* **2001**, 22, 293–295.
- (12) Saraswat, K.; Chui, C. O.; Krishnamohan, T.; Kim, D.; Nayfeh, A.; Pethe, A. High Performance Germanium MOSFETs. *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, 135, 242–249.
- (13) Lundstrom, M. Elementary Scattering Theory of the Si MOSFET. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, 18, 361–363.
- (14) Kobayashi, M.; Mitard, J.; Irisawa, T.; Hoffmann, T.-Y.; Meuris, M.; Saraswat, K.; Nishi, Y.; Heyns, M. On the High-Field Transport and Uniaxial Stress Effect in Ge PFETs. *IEEE Trans. Electron Devices* **2011**, 58, 384–391.
- (15) Kaji, M. D. I. Mendeleev's Concept of Chemical Elements and the Principles of Chemistry. *Bull. Hist. Chem.* **2002**, 27, 4–16.
- (16) Graham, R. P.; Macnamara, J.; Crocker, H.; MacFarlane, R. B. The Isotopic Constitution of Germanium. *Can. J. Chem.* **1950**, 29, 89–102.
- (17) Haller, E. E. Germanium: From Its Discovery to SiGe Devices. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2006**, 9, 408–422.
- (18) Lubow, A.; Ismail-Beigi, S.; Ma, T. P. Comparison of Drive Currents in Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors Made of Si, Ge, GaAs, InGaAs, and InAs Channels. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 122105.
- (19) Fischetti, M. V.; Laux, S. E. Band Structure, Deformation Potentials, and Carrier Mobility in Strained Si, Ge, and SiGe Alloys. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 2234–2252.
- (20) Goley, P.; Hudait, M. Germanium Based Field-Effect Transistors: Challenges and Opportunities. *Materials*. **2014**, 7, 2301–2339.
- (21) Lin, J.-Y. J.; Roy, A. M.; Nainani, A.; Sun, Y.; Saraswat, K. C. Increase in Current Density for Metal Contacts to N-Germanium by Inserting TiO₂ Interfacial Layer to Reduce Schottky Barrier Height. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 092113.
- (22) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; 8th ed.; Wiley: New York, EUA, **2008**.
- (23) Ritenour, A. P. Design, fabrication, and characterization of germanium MOSFETs with high-k Gate dielectric stacks based on nitride interfacial layers. Tese de doutorado. Massachusetts Institute of Technology, **2007**.
- (24) Jain, N.; Zhu, Y.; Maurya, D.; Varghese, R.; Priya, S.; Hudait, M. K. Interfacial Band Alignment and Structural Properties of Nanoscale TiO₂ Thin Films for Integration with Epitaxial Crystallographic Oriented Germanium. *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, 024303.

- (25) Molle, A.; Spiga, S.; Fanciulli, M. Stability and Interface Quality of GeO₂ Films Grown on Ge by Atomic Oxygen Assisted Deposition. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 011104.
- (26) Kamata, Y. High-k/Ge MOSFETs for Future Nanoelectronics. *Mater. Today* **2008**, *11*, 30–38.
- (27) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; 2nd ed.; Pergamon: Londres, Inglaterra, **1997**.
- (28) Gregory, O. J.; Pruitt, L. A.; Crisman, E. E.; Roberts, C.; Stiles, P. J. Native Oxides Formed on Single-Crystal Germanium by Wet Chemical Reactions. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 923–929.
- (29) Bellenger, F.; Houssa, M.; Delabie, A.; Afanasiev, V.; Conard, T.; Caymax, M.; Meuris, M.; de Meyer, K.; Heyns, M. M. Passivation of Ge(100)/GeO₂/high-κ Gate Stacks Using Thermal Oxide Treatments. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, G33.
- (30) Kuzum, D.; Krishnamohan, T.; Pethe, A. J.; Okyay, A. K.; Oshima, Y.; Sun, Y.; McVittie, J. P.; Pianetta, P. A.; McIntyre, P. C.; Saraswat, K. C. Ge-Interface Engineering with Ozone Oxidation for Low Interface-State Density. *IEEE Electron Device Lett.* **2008**, *29*, 328–330.
- (31) Lee, C. H.; Nishimura, T.; Saido, N.; Nagashio, K.; Kita, K.; Toriumi, A. Record-High Electron Mobility in Ge N-MOSFETs Exceeding Si Universality. *2009 IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2009**, 457-460.
- (32) Bellenger, F.; Jaeger, B. de; Merckling, C.; Houssa, M.; Penaud, J.; Nyns, L.; Vrancken, E.; Caymax, M.; Meuris, M.; Hoffmann, T.; et al. High FET Performance for a Future CMOS GeO₂-Based Technology. *IEEE Electron Device Lett.* **2010**, *31*, 402–404.
- (33) The International Technology Roadmap for Semiconductors **2013**. Disponível em: <<http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm>>
- (34) Radtke, C.; Bom, N. M.; Soares, G. V.; Krug, C.; Baumvol, I. J. R. Interaction of Aluminum Oxide with Germanium during Thermal Annealing in Ar, N₂/H₂, O₂, or H₂O. *ECS Trans.* **2011**, *41*, 21–28.
- (35) Bom, N. M.; Soares, G. V.; Krug, C.; Pezzi, R. P.; Baumvol, I. J. R.; Radtke, C. Evolution of the Al₂O₃/Ge(100) Interface for Reactively Sputter-Deposited Films Submitted to Postdeposition Anneals. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 5707–5711.
- (36) Gao, K. Y.; Seyller, T.; Ley, L.; Ciobanu, F.; Pensl, G.; Tadich, A.; Riley, J. D.; Leckey, R. C. G. Al₂O₃ Prepared by Atomic Layer Deposition as Gate Dielectric on 6H-SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1830–1832.
- (37) Slonczewski, J. C.; Weiss, P. R. Band Structure of Graphite. *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 272–279.

- (38) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- (39) Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, *324*, 1530–1534.
- (40) Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S.; Jiang, D.; Katsnelson, M.; Grigorieva, I.; Dubonos, S.; Firsov, A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- (41) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- (42) Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V; Morozov, S. V; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2396–2399.
- (43) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- (44) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- (45) Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; Zande, A. M. Van Der; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; Mceuen, P. L. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458–2462.
- (46) First graphene-based flexible display produced. Página da Universidade de Cambridge **2014**. Disponível em: < <http://www.cam.ac.uk/research/news/first-graphene-based-flexible-display-produced> >
- (47) Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. Graphene Based Materials: Past, Present and Future. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1178–1271.
- (48) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Intercalation Compounds of Graphite. *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1–186.
- (49) Land, T. A.; Michely, T.; Behm, R. J.; Hemminger, J. C. STM Investigation of Single Layer Graphite Structures Produced on Pt (111) by Hydrocarbon Decomposition. *Surf. Sci.* **1992**, *264*, 261–270.
- (50) Nagashima, A.; Nuka, K.; Itoh, H.; Ichinokawa, T.; Oshima, C. Electronic States of Monolayer Graphite Formed on TiC(111) Surface. *Surf. Sci.* **1993**, *291*, 93–98.
- (51) Forbeaux, I.; Themlin, J.-M.; Debever, J.-M. Heteroepitaxial Graphite on 6H-SiC(0001): Interface Formation through Conduction-Band Electronic Structure. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16396–16406.

- (52) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (53) Castro Neto, A. H.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- (54) Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622–634.
- (55) Reich, S.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Ordejón, P. Tight-Binding Description of Graphene. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 035412.
- (56) Riedl, C.; Coletti, C.; Starke, U. Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on SiC (0001): A Review of Growth, Characterization, Transfer Doping and Hydrogen Intercalation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 374009.
- (57) Schwierz, F. Graphene Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487–496.
- (58) Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T.; Horn, K.; Rotenberg, E. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science* **2006**, *313*, 951–954.
- (59) Zhang, Y.; Tang, T.-T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Crommie, M. F.; Shen, Y. R.; Wang, F. Direct Observation of a Widely Tunable Bandgap in Bilayer Graphene. *Nature* **2009**, *459*, 820–823.
- (60) Castro, E.; Novoselov, K.; Morozov, S.; Peres, N.; dos Santos, J.; Nilsson, J.; Guinea, F.; Geim, A.; Neto, A. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 216802.
- (61) Kim, S.; Ihm, J.; Choi, H.; Son, Y.-W. Origin of Anomalous Electronic Structures of Epitaxial Graphene on Silicon Carbide. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 176802.
- (62) Okumura, H.; Akane, T.; Matsumoto, S. Carbon Contamination Free Ge(100) Surface Cleaning for MBE. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *125*, 125–128.
- (63) Kern, W. Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology. *DCA Rev.* **1970**, *31*, 187–206.
- (64) Seshan, K. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies*; 2nd ed.; Noyes Publications/William Andrew Publishing: Norwich, USA, **2002**.
- (65) Stedile FC. Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente. Tese de Doutorado. UFRGS, **1993**.
- (66) Página da AJA International. Disponível em: < <http://www.ajaint.com/whatis.htm> >
- (67) Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H. *Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials*; William Andrew Publishing/Springer: Norwich, USA/Heidelberg, Germany, **2004**.

- (68) Norimatsu, W.; Kusunoki, M. Formation Process of Graphene on SiC (0001). *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2010**, *42*, 691–694.
- (69) Tanaka, S.; Morita, K.; Hibino, H. Anisotropic Layer-by-Layer Growth of Graphene on Vicinal SiC(0001) Surfaces. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 041406.
- (70) Bolen, M.; Harrison, S.; Biedermann, L.; Capano, M. Graphene Formation Mechanisms on 4H-SiC(0001). *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 115433.
- (71) Oliveira Jr, M. H.; Schumann, T.; Ramsteiner, M.; Lopes, J. M. J.; Riechert, H. Influence of the Silicon Carbide Surface Morphology on the Epitaxial Graphene Formation. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 111901.
- (72) First, P. N.; Heer, W. A. de; Seyller, T.; Berger, C.; Stroscio, J. A.; Moon, J. Epitaxial Graphenes on Silicon Carbide. *MRS Bull.* **2010**, *35*, 296–305.
- (73) Emtsev, K.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L. Interaction, Growth, and Ordering of Epitaxial Graphene on SiC{0001} Surfaces: A Comparative Photoelectron Spectroscopy Study. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155303.
- (74) Watts, J. F.; Wolstholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley: London, UK, **2003**.
- (75) Alford, T. L.; Feldman, L. C.; Mayer, J. W. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*; Springer Science+Business Media: New York, EUA, **2007**.
- (76) Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. In: John Wiley: New York, EUA, **1985**.
- (77) Verma, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2007**.
- (78) Ziegler J. Software SRIM. Disponível em <<http://www.srim.org/>>
- (79) Lorenz-Wirzba, H.; Schmalbrock, P.; Trautvetter, H. P.; Wlescher, M.; Rolfs, C.; Rodney, W. S. The $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ Reaction at Stellar Energies. *Nucl. Phys. A* **1979**, *313*, 346–362.
- (80) Amsel, G.; Nadai, J. P.; E, D.; David, D.; Girard, E.; Moulin, J. Microanalysis by the Direct Observation of Nuclear Reactions. *Nucl. Instruments Methods* **1971**, *92*, 481–498.
- (81) Tesmer, J.; Nastasi, M. *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*; MRS: Pittsburg, EUA, **1995**.
- (82) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235–246.
- (83) Larkin, P. J. *IR and Raman Spectroscopy*; Elsevier: Oxford, UK, **2011**.

- (84) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- (85) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- (86) Thomsen, C.; Reich, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5214–5217.
- (87) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- (88) Malard, L. M.; Nilsson, J.; Elias, D. C.; Brant, J. C.; Plentz, F.; Alves, E. S.; Castro Neto, A. H.; Pimenta, M. A. Probing the Electronic Structure of Bilayer Graphene by Raman Scattering. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 201401.
- (89) Van der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Res. Reports* **1958**, *13*, 1–9.
- (90) Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*; 3^a ed.; John Wiley & Sons: Hoboken (EUA), **2006**.
- (91) Helms, C. R.; Poindexter, E. H. The Silicon-Silicon-Dioxide System: Its Microstructure and Imperfections. *Reports Prog. Phys.* **1994**, *57*, 791–852.
- (92) Brower, K. L. ²⁹Si Hyperfine Structure of Unpaired Spins at the Si/SiO₂ Interface. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43*, 1111–1113.
- (93) Brower, K. L.; Myers, S. M. Chemical Kinetics of Hydrogen and (111) Si-SiO₂ Interface Defects. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 162–164.
- (94) Stesmans, A. Interaction of Pb Defects at the (111)Si/SiO₂ Interface with Molecular Hydrogen: Simultaneous Action of Passivation and Dissociation. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 489–497.
- (95) Brower, K. L. Kinetics of H₂ Passivation of Pb Centers at the (111) Si/SiO₂ Interface. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 9657–9666.
- (96) Edwards, A. H. Interaction of H and H₂ with the Silicon Dangling Orbital at the <111> Si/SiO₂ Interface. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 1832–1838.
- (97) Krug, C.; Baumvol, I. J. R. Ultrathin Gate Dielectric Films for Si-Based Microelectronic Devices. In *Handbook of thin film materials*; Academic Press: London, UK, **2002**; Vol. 3, pp. 169–229.
- (98) Cheng, C.-C.; Chien, C.-H.; Luo, G.-L.; Liu, J.-C.; Kei, C.-C.; Liu, D.-R.; Hsiao, C.-N.; Yang, C.-H.; Chang, C.-Y. Characteristics of Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃

- High-K Dielectric Films Grown on Ge Substrates. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, G203.
- (99) Swaminathan, S.; Shandalov, M.; Oshima, Y.; McIntyre, P. C. Bilayer Metal Oxide Gate Insulators for Scaled Ge-Channel Metal-Oxide-Semiconductor Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 082904.
- (100) Afanas'ev, V. V.; Fedorenko, Y. G.; Stesmans, A. Interface Traps and Dangling-Bond Defects in (100)Ge/HfO₂. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 032107.
- (101) Xie, R.; He, W.; Yu, M.; Zhu, C. Effects of Fluorine Incorporation and Forming Gas Annealing on High-K Gated Germanium Metal-Oxide-Semiconductor with GeO₂ Surface Passivation. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 073504.
- (102) Weber, J. R.; Janotti, A.; Rinke, P.; Van de Walle, C. G. Dangling-Bond Defects and Hydrogen Passivation in Germanium. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 142101.
- (103) Houssa, M.; Pourtois, G.; Afanas'ev, V. V.; Stesmans, A. First-Principles Study of Ge Dangling Bonds in GeO₂ and Correlation with Electron Spin Resonance at Ge/GeO₂ Interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 212103.
- (104) Oshima, Y.; Sun, Y.; Kuzum, D.; Sugawara, T.; Saraswat, K. C.; Pianetta, P.; McIntyre, P. C. Chemical Bonding, Interfaces, and Defects in Hafnium Oxide/Germanium Oxynitride Gate Stacks on Ge(100). *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, G304.
- (105) Ogawa, S.; Suda, T.; Yamamoto, T.; Kutsuki, K.; Hideshima, I.; Hosoi, T.; Shimura, T.; Watanabe, H. Insight into Unusual Impurity Absorbability of GeO₂ in GeO₂/Ge Stacks. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 142101.
- (106) Wang, S. K.; Kita, K.; Nishimura, T.; Nagashio, K.; Toriumi, A. Kinetic Effects of O-Vacancy Generated by GeO₂/Ge Interfacial Reaction. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 10PE04.
- (107) Myers, S. M. Interaction of Deuterium Gas with Dry SiO₂ on Si: An Ion-Beam Study. *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 5428–5437.
- (108) Wang, S. K.; Kita, K.; Lee, C. H.; Tabata, T.; Nishimura, T.; Nagashio, K.; Toriumi, A. Desorption Kinetics of GeO from GeO₂/Ge Structure. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 054104.
- (109) Baumvol, I. J. R. Atomic Transport during Growth of Ultrathin Dielectrics on Silicon. *Surf. Sci. Rep.* **1999**, *36*, 1–166.
- (110) Da Silva, S. R. M.; Rolim, G. K.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Krug, C.; Miotti, L.; Freire, F. L.; da Costa, M. E. H. M.; Radtke, C. Oxygen Transport and GeO₂ Stability during Thermal Oxidation of Ge. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 191907.
- (111) Zukerman, J. J.; Hagen, A. P. Formation of C, Si, Ge, Sn, Pb. In *Inorganic Reactions and Methods*; VCH Publishers: New York, **1991**; Vol. 9, pp. 34–36.

- (112) Kai Wang, S.; Liu, H.-G.; Toriumi, A. Kinetic Study of GeO Disproportionation into a GeO₂/Ge System Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 061907.
- (113) Weast, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, EUA, **1985**; Vol. 179.
- (114) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. Il; et al. Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574–578.
- (115) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- (116) Lin, Y.-C.; Jin, C.; Lee, J.-C.; Jen, S.-F.; Suenaga, K.; Chiu, P.-W. Clean Transfer of Graphene for Isolation and Suspension. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2362–2368.
- (117) Liu, G.; Wu, Y.; Lin, Y.-M.; Farmer, D. B.; Ott, J. A.; Bruley, J.; Grill, A.; Avouris, P.; Pfeiffer, D.; Balandin, A. A.; et al. Epitaxial Graphene Nanoribbon Array Fabrication Using BCP-Assisted Nanolithography. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6786–6792.
- (118) Suk, J. W.; Lee, W. H.; Lee, J.; Chou, H.; Piner, R. D.; Hao, Y.; Akinwande, D.; Ruo, R. S. Enhancement of the Electrical Properties of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition via Controlling the Effects of Polymer Residue. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1462–1467.
- (119) Ahn, Y.; Kim, H.; Kim, Y.-H.; Yi, Y.; Kim, S.-I. Procedure of Removing Polymer Residues and Its Influences on Electronic and Structural Characteristics of Graphene. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 091602.
- (120) Nagashio, K.; Yamashita, T.; Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A. Electrical Transport Properties of Graphene on SiO₂ with Specific Surface Structures. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 024513.
- (121) Suzuki, S.; Orofeo, C. M.; Wang, S.; Maeda, F.; Takamura, M.; Hibino, H. Structural Instability of Transferred Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition against Heating. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22123–22130.
- (122) Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- (123) Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.

- (124) Ni, Z. H.; Wang, H. M.; Luo, Z. Q.; Wang, Y. Y.; Yu, T.; Wu, Y. H.; Shen, Z. X. The Effect of Vacuum Annealing on Graphene. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *41*, 479–483.
- (125) Sque, S. J.; Jones, R.; Briddon, P. R. The Transfer Doping of Graphite and Graphene. *Phys. Status Solidi* **2007**, *204*, 3078–3084.
- (126) Cheng, Z.; Zhou, Q.; Wang, C.; Li, Q.; Wang, C.; Fang, Y. Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 767–771.
- (127) Cabrera-Sanfeliix, P.; Darling, G. R. Dissociative Adsorption of Water at Vacancy Defects in Graphite. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18258–18263.
- (128) Huang, P. Y.; Ruiz-vargas, C. S.; Zande, A. M. Van Der; Whitney, W. S.; Levendorf, M. P.; Kevek, J. W.; Garg, S.; Alden, J. S.; Hustedt, C. J.; Zhu, Y.; et al. Grains and Grain Boundaries in Single-Layer Graphene Atomic Patchwork Quilts. *Nature* **2011**, *469*, 389–392.
- (129) Kostov, M. K.; Santiso, E. E.; George, A. M.; Gubbins, K. E.; Nardelli, M. B. Dissociation of Water on Defective Carbon Substrates. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 136105.
- (130) Baumvol, I. J. R.; Stedile, F. C.; Radtke, C.; Freire Jr., F. L.; Gusev, E.; Green, M. L.; Brasen, D. Nuclear Reaction Analysis of Deuterium in Ultrathin Films of SiO₂ on Si. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1998**, *136-138*, 204–208.
- (131) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- (132) Pantelic, R. S.; Suk, J. W.; Hao, Y.; Ruo, R. S.; Stahlberg, H. Oxidative Doping Renders Graphene Hydrophilic, Facilitating Its Use as a Support in Biological TEM. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4319–4323.
- (133) Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Piscanec, S.; Georgi, C.; Fasoli, A.; Novoselov, K. S.; Basko, D. M.; Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1433–1441.
- (134) Kalbac, M.; Reina-cecco, A.; Farhat, H.; Kong, J.; Kavan, L.; Dresselhaus, M. S.; Heyrovsky, J. The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of CVD Graphene. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6055–6063.
- (135) Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3925–3930.
- (136) Gupta, A. K.; Russin, T. J.; Gutie, H. R.; Eklund, P. C. Probing Graphene Edges via Raman Scattering. *ACS Nano* **2009**, *3*, 45–52.

- (137) Ferrari, A.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- (138) McCulloch, D. G.; Prawer, S.; Hoffman, A. Structural Investigation of Xenon-Ion-Beam-Irradiated Glassy Carbon. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5905–5917.
- (139) Martoccia, D.; Willmott, P. R.; Brugger, T.; Björck, M.; Günther, S.; Schlepütz, C. M.; Cervellino, A.; Pauli, S. A.; Patterson, B. D.; Marchini, S.; et al. Graphene on Ru(0001): A 25×25 Supercell. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 126102.
- (140) Moritz, W.; Wang, B.; Bocquet, M. L.; Brugger, T.; Greber, T.; Wintterlin, J.; Günther, S. Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 136102.
- (141) Ryu, S.; Liu, L.; Berciaud, S.; Yu, Y.-J.; Liu, H.; Kim, P.; Flynn, G. W.; Brus, L. E. Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a SiO₂ Substrate. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4944–4951.
- (142) Shamir, N.; Mihaychuk, J.; van Driel, H.; Kreuzer, H. Universal Mechanism for Gas Adsorption and Electron Trapping on Oxidized Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 359–361.
- (143) Heer, W. A. de; Berger, C.; Ruan, M.; Sprinkle, M.; Li, X.; Hu, Y.; Zhang, B. Large Area and Structured Epitaxial Graphene Produced by Confinement Controlled Sublimation of Silicon Carbide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 16900–16905.
- (144) Emtsev, K. V; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Reshanov, S. A.; Röhrl, J.; et al. Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203–207.
- (145) Kim, M.; Hwang, J.; Lepak, L. A.; Lee, J.-W.; Spencer, M. G.; Tiwari, S. Improvement of Carrier Mobility of Top-Gated SiC Epitaxial Graphene Transistors Using a PVA Dielectric Buffer Layer. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 335202.
- (146) Lin, Y.; Dimitrakopoulos, C.; Jenkins, K. A.; Farmer, D. B.; Chiu, H.; Grill, A.; Avouris, P. H. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science* **2010**, *327*, 662.
- (147) Orlita, M.; Faugeras, C.; Plochocka, P.; Neugebauer, P.; Martinez, G.; Maude, D. K.; Barra, A.-L.; Sprinkle, M.; Berger, C.; de Heer, W. A.; et al. Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 267601.
- (148) Hass, J.; Feng, R.; Millán-Otoya, J.; Li, X.; Sprinkle, M.; First, P.; de Heer, W.; Conrad, E.; Berger, C. Structural Properties of the Multilayer graphene/4H-SiC(000⁻¹) System as Determined by Surface X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 214109.

- (149) Hass, J.; Varchon, F.; Millán-Otoya, J.; Sprinkle, M.; Sharma, N.; de Heer, W. A.; Berger, C.; First, P.; Magaud, L.; Conrad, E. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000⁻¹) Behaves like a Single Sheet of Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 125504.
- (150) Hibino, H.; Tanabe, S.; Mizuno, S.; Kageshima, H. Growth and Electronic Transport Properties of Epitaxial Graphene on SiC. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 154008.
- (151) Goler, S.; Coletti, C.; Piazza, V.; Pingue, P.; Colangelo, F.; Pellegrini, V.; Emtsev, K. V.; Forti, S.; Starke, U.; Beltram, F.; et al. Revealing the Atomic Structure of the Buffer Layer between SiC(0001) and Epitaxial Graphene. *Carbon N. Y.* **2013**, *51*, 249–254.
- (152) Riedl, C.; Coletti, C.; Iwasaki, T.; Zakharov, A. A.; Starke, U. Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 246804.
- (153) Waldmann, D.; Jobst, J.; Speck, F.; Seyller, T.; Krieger, M.; Weber, H. B. Bottom-Gated Epitaxial Graphene. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 357–360.
- (154) Speck, F.; Jobst, J.; Fromm, F.; Ostler, M.; Waldmann, D.; Hundhausen, M.; Weber, H. B.; Seyller, T. The Quasi-Free-Standing Nature of Graphene on H-Saturated SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 122106.
- (155) Tanabe, S.; Sekine, Y.; Kageshima, H.; Hibino, H. Electrical Characterization of Bilayer Graphene Formed by Hydrogen Intercalation of Monolayer Graphene on SiC(0001). *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, *51*, 02BN02.
- (156) Robinson, J. A.; Hollander, M.; Labella, M.; Trumbull, K. A.; Cavalero, R.; Snyder, D. W. Epitaxial Graphene Transistors: Enhancing Performance via Hydrogen Intercalation. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3875–3880.
- (157) Lee, K.; Kim, S.; Points, M. S.; Beechem, T. E.; Ohta, T.; Tutuc, E. Magnetotransport Properties of Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene Bilayer on SiC: Evidence for Bernal Stacking. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3624–3628.
- (158) Xia, C.; Watcharinyanon, S.; Zakharov, A. A.; Johansson, L. I.; Yakimova, R.; Virojanadara, C. Detailed Studies of Na Intercalation on Furnace-Grown Graphene on 6H-SiC(0001). *Surf. Sci.* **2013**, *613*, 88–94.
- (159) Xia, C.; Watcharinyanon, S.; Zakharov, A.; Yakimova, R.; Hultman, L.; Johansson, L.; Virojanadara, C. Si Intercalation/deintercalation of Graphene on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 045418.
- (160) Emtsev, K.; Zakharov, A.; Coletti, C.; Forti, S.; Starke, U. Ambipolar Doping in Quasifree Epitaxial Graphene on SiC(0001) Controlled by Ge Intercalation. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 125423.

- (161) Gierz, I.; Suzuki, T.; Weitz, R. T.; Lee, D. S.; Krauss, B.; Riedl, C.; Starke, U.; Höchst, H.; Smet, J. H.; Ast, C. R.; et al. Electronic Decoupling of an Epitaxial Graphene Monolayer by Gold Intercalation. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235408.
- (162) Virojanadara, C.; Watcharinyanon, S.; Zakharov, A.; Johansson, L. Epitaxial Graphene on 6H-SiC and Li Intercalation. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205402.
- (163) Walter, A. L.; Jeon, K.-J.; Bostwick, A.; Speck, F.; Ostler, M.; Seyller, T.; Moreschini, L.; Kim, Y. S.; Chang, Y. J.; Horn, K.; et al. Highly P-Doped Epitaxial Graphene Obtained by Fluorine Intercalation. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 184102.
- (164) Wong, S. L.; Huang, H.; Wang, Y.; Cao, L.; Qi, D.; Santoso, I.; Chen, W.; Wee, A. T. S. Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC (0001) by Fluorine Intercalation from a Molecular Source. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7662–7668.
- (165) Oida, S.; McFeely, F.; Hannon, J.; Tromp, R.; Copel, M.; Chen, Z.; Sun, Y.; Farmer, D.; Yurkas, J. Decoupling Graphene from SiC(0001) via Oxidation. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 041411(R).
- (166) Ostler, M.; Koch, R. J.; Speck, F.; Fromm, F.; Vita, H.; Hundhausen, M.; Horn, K.; Seyller, T. Decoupling the Graphene Buffer Layer from SiC(0001) via Interface Oxidation. *Mater. Sci. Forum* **2012**, *717-720*, 649–652.
- (167) Mathieu, C.; Lalmi, B.; Menteş, T. O.; Pallecchi, E.; Locatelli, A.; Latil, S.; Belkhou, R.; Ouerghi, A. Effect of Oxygen Adsorption on the Local Properties of Epitaxial Graphene on SiC (0001). *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035435.
- (168) Ostler, M.; Fromm, F.; Koch, R. J.; Wehrfritz, P.; Speck, F.; Vita, H.; Böttcher, S.; Horn, K.; Seyller, T. Buffer Layer Free Graphene on SiC(0001) via Interface Oxidation in Water Vapor. *Carbon*. **2014**, *70*, 258–265.
- (169) Oliveira Jr, M. H.; Schumann, T.; Fromm, F.; Koch, R.; Ostler, M.; Ramsteiner, M.; Seyller, T.; Lopes, J. M. J.; Riechert, H. Formation of High-Quality Quasi-Free-Standing Bilayer Graphene on SiC(0001) by Oxygen Intercalation upon Annealing in Air. *Carbon*. **2013**, *52*, 83–89.
- (170) Fromm, F.; Oliveira Jr, M. H.; Molina-Sánchez, A.; Hundhausen, M.; Lopes, J. M. J.; Riechert, H.; Wirtz, L.; Seyller, T. Contribution of the Buffer Layer to the Raman Spectrum of Epitaxial Graphene on SiC(0001). *New J. Phys.* **2013**, *15*, 043031.
- (171) Speck, F.; Ostler, M.; Röhr, J.; Jobst, J.; Waldmann, D.; Hundhausen, M.; Ley, L.; Weber, H. B.; Seyller, T. Quasi-Freestanding Graphene on SiC(0001). *Mater. Sci. Forum* **2010**, *645-648*, 629–632.
- (172) Opila, E. J. Variation of the Oxidation Rate of SiC with Water-Vapor Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 625–636.
- (173) Hill, J. M.; Royce, D. G.; Fadley, C. S.; Wagner, L. F.; Grunthaner, F. J. Properties of Oxidized Silicon as Determined by Angular-Dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *44*, 225–231.

ANEXO A

APPLIED PHYSICS LETTERS 105, 141605 (2014)



GeO₂/Ge structure submitted to annealing in deuterium: Incorporation pathways and associated oxide modifications

N. M. Bom,^{1,a)} G. V. Soares,² S. Hartmann,² A. Bordin,² and C. Radtke³¹PGMICRO, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil²Instituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil³Instituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

(Received 25 June 2014; accepted 2 October 2014; published online 10 October 2014)

Deuterium (D) incorporation in GeO₂/Ge structures following D₂ annealing was investigated. Higher D concentrations were obtained for GeO₂/Ge samples in comparison to their SiO₂/Si counterparts annealed in the same conditions. Oxygen vacancies produced during the annealing step in D₂ constitute defect sites for D incorporation, analogous to defects at the SiO₂/Si interfacial region. Besides D incorporation, volatilization of the oxide layer is also observed as a consequence of D₂ annealing, especially in the high temperature regime of the present study (>450°C). In parallel to this volatilization, the stoichiometry and chemical structure of remnant oxide are modified as well. These results evidence the broader impact of forming gas annealing in dielectric/Ge structures with respect to SiO₂/Si counterparts. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4898062>]

Germanium (Ge) is considered to be an interesting material for replacing Si due to its high charge carrier mobility, narrow bandgap, and low dopant activation temperatures.^{1–5} However, the passivation of the Ge surface is still an issue. Unlike SiO₂ thermally grown on Si, GeO₂ is unstable under temperatures usually employed in device fabrication.¹ As a result, the interfacial quality of GeO₂/Ge structures following usual device processing steps is rather poor, exhibiting high densities of electronic states. Even considering a scenario where the native oxide is replaced by another dielectric with superior physico-chemical properties, Ge substrate oxidation can occur during deposition of the dielectric material and/or device processing.^{6,7} Thus, in order to overcome these problems, an efficient passivation strategy is required.

Si dangling bond (DB), or Pb center, is the key defect at the SiO₂/Si interface. It has been extensively reported that DBs can be passivated by hydrogen (H₂) thermal treatments,^{8–10} where formation of Si-H bonds remove electronic states from the Si bandgap.¹¹ For Ge-based metal-oxide-semiconductor (MOS) structures, it has been shown that H₂ treatments are also efficient to improve electrical characteristics. Forming gas annealing (FGA) of Al₂O₃/Ge^{12,13} and HfO₂/Ge structures^{14,15} was shown to accomplish superior interface quality and to decrease interface state density values. However, the role played by FGA is not clear. Physico-chemical modifications other than DB passivation were proposed as the origin of these electrical improvements: Swaminathan *et al.*,¹³ for example, proposed that oxidation of the Ge substrate induced by the FGA may passivate the interface. Diffusion of Ge into the HfO₂ during FGA may also stabilize higher-k phases of this dielectric layer improving capacitance scaling.¹⁶ Moreover, first-principle calculations predicted the instability of Ge-H bonds at GeO₂/Ge interfaces, implying that DBs are not effectively passivated by FGA.^{17–19} All these results point to a

different effect of FGA on dielectric stacks prepared on Ge in comparison with SiO₂/Si.

Hints of the mechanisms underlying H incorporation in GeO₂ were provided by Ogawa and coworkers,²⁰ who investigated the depth distribution of H within GeO₂ films. They observed high amounts of H incorporated at the GeO₂/Ge interfacial region, as result of thermal treatments under a humid atmosphere. The H concentration decreases as the distance from interface is increased. This behavior was ascribed to the oxygen vacancies sites (Vo), which should be responsible for capturing H mobile related species. The formation of Vo occurs via the GeO₂ + Ge → GeO reaction at the GeO₂/Ge interface. Subsequent diffusion of these vacancies towards the GeO₂ surface promotes desorption of the oxide layer.^{21,22} This process is dominated by O transport, according to an oxygen vacancy diffusion model. In this picture, the concentration of Vo is much higher at the interfacial region. According to this model, it can be concluded that H behavior in GeO₂/Ge structures is related to O transport within these systems.

In this context, we investigated the incorporation of H in GeO₂/Ge upon thermal treatments. As previously described, GeO₂ can be formed, intentionally or not, on the top of the Ge substrate, acting as the major passivation agent. Thus, understanding the effects of H incorporation in this layer is crucial to tailor efficient passivation routes for Ge based devices. The present findings evidence volatilization of GeO₂ induced by H₂ annealing as well as modification of the stoichiometry of this layer.

p-type epi-ready Ge (100) doped with Ga (Umicore) wafers with a resistivity of 0.24–0.47 Ω cm were first cleaned in an ultrasonic acetone bath and then followed a cleaning procedure with H₂O₂ and HCl aqueous solutions.²³ Si (100) samples were cleaned in a mixture of H₂SO₄ and H₂O₂ followed by etching in 40% HF aqueous solution for 1 min. After rinsing the samples in deionized water, they were immediately transferred to load lock chambers. Thermal treatments were performed in a resistively heated quartz tube furnace that was pumped down to 2 × 10^{−7} mbar

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: nicolau.bom@ufrgs.br

ANEXO B

Water incorporation in graphene/SiO₂/Si structures quantified by nuclear reaction analysis

¹N. M. Bom, ^{2,a)}G. V. Soares, ³M. H. Oliveira Jr, ⁴J. M. J. Lopes, ⁴H. Riechert, and ⁵C. Radtke

¹ PGMICRO, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Brazil;

²Instituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Brazil;

³Departamento de Física, ICEx, UFMG, 31270-901 Belo Horizonte, Brazil;

⁴Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, 10117 Berlin, Germany;

⁵Instituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Brazil

ABSTRACT

H and O incorporation in single-layer graphene (SLG) transferred onto SiO₂/Si substrates following annealings in water vapor (H₂O) was investigated. Nuclear reaction analysis and Raman spectroscopy revealed that the incorporation of these species occur by two distinct mechanisms, depending on the temperature range considered. In the temperature range from 100 to 300 °C, the physisorption of H₂O molecules in the SLG/SiO₂/Si structure is the dominant process. For ≥ 400 °C, the chemisorption of O atoms is favored due the creation of defects in graphene lattice. Transport measurements demonstrated that the observed physico-chemical and structural modifications have a huge impact on the electrical characteristics of these structures.

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 82.80.Gk, 79.60.-i

^aCorresponding author: gabriel.soares@ufrgs.br

ANEXO C

CARBON 78 (2014) 298–304

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Synergistic effect of H₂O and O₂ on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments



N.M. Bom ^{a,b}, M.H. Oliveira Jr. ^{a,1}, G.V. Soares ^c, C. Radtke ^{d,*},
J.M.J. Lopes ^{a,*}, H. Riechert ^a

^a Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin, Germany

^b PGMICRO, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Brazil

^c Instituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Brazil

^d Instituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 March 2014

Accepted 5 July 2014

Available online 11 July 2014

ABSTRACT

The conversion of monolayer graphene grown epitaxially on SiC(0001) into quasi-free standing bilayer graphene (QFSBG) can be achieved by decoupling the buffer layer (BL) from the substrate via an annealing step. We investigated the role of O₂ and H₂O (possible agents of this process) by varying the annealing atmosphere and time. Raman spectroscopy reveals a synergistic effect of O₂ and H₂O, which promotes a complete BL detachment and thus large-area QFSBG formation. Similar results are obtained in a H₂O-rich ambient for longer annealing times. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that in both cases the observed effect is related to the formation of an oxide layer on the SiC surface during annealing.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Graphene is a monolayer of carbon atoms tightly packed in a 2D honeycomb crystal structure [1]. The atomic plane must be sufficiently isolated from its environment to be considered free-standing [2,3]. Due to its supreme properties – such as high mechanical stiffness, high thermal conductivity, high carrier mobility, and near ballistic transport at room temperature [1,2,4,5] – graphene has the potential to replace or complement other materials in existing applications. Moreover, regarding electronic devices, the possibility of making very thin channels will allow to scale the field-effect transistors (FETs) channel lengths and achieve higher speeds [6]. Despite

all superior characteristics demonstrated in laboratory, especially for mechanically exfoliated layers [5,7], the implementation of graphene in the semiconductor industry will only be possible with a wafer-scale fabrication technique.

The growth of epitaxial graphene by surface thermal decomposition of silicon carbide (SiC) shows great potential in that respect. This method enables the production of high quality large-area graphene [8,9] compatible to industrial wafer technology, since the material grows directly on an insulating substrate [6,10,11]. In this approach, graphene layers can be grown either on the silicon (0001) or carbon (000 $\bar{1}$) faces of SiC. Nevertheless, in both cases there are current limitations that must be overcome. Despite the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: claudio.radtke@ufrgs.br (C. Radtke), lopes@pdi-berlin.de (J.M.J. Lopes).

¹ Current address: Departamento de Física, ICEx, UFMG, 31270-901 Belo Horizonte, Brazil
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.006>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.