WINDSON GOMES HORA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE GEO₂-
PBO**

São Paulo
2008

WINDSON GOMES HORA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE GeO_2 -
PBO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

São Paulo
2008

WINDSON GOMES HORA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE GEO₂-
PBO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof^a. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

São Paulo
2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, dede 200...

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Hora, Windson Gomes

**Produção e caracterização de filmes finos de GEO2-PBO
/ W.G. Hora. -- São Paulo, 2008.
124 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrô-
nicos.**

**1.Filmes finos (Produção) 2. Germânio 3. Nanopartículas 4.
Tratamento térmico I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas
Eletrônicos II.t.**

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais Jackson e
Maria, e a minha namorada Amanda*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jackson e Maria, pelo apoio e incentivo ao longo de minha vida.

À minha namorada, Amanda, pelo amor, companheirismo e incentivo, durante todo o período juntos.

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, esclarecimentos e pela oportunidade em desenvolver esta pesquisa.

À FATEC-SP por permitir o desenvolvimento deste trabalho no Laboratório de Vidros e Datações.

Ao Prof. Marcos Massi do Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pela autorização do uso do equipamento de deposição.

Aos alunos Helson e Rodrigo do Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pelo auxílio com os equipamentos durante as deposições.

Ao Prof. Dr. Acácio Luiz do Laboratório de Sistemas Integrados (LSI-EPUSP), pelo auxílio nas evaporações de alumínio para a confecção dos dispositivos.

Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho do Laboratório de Sistemas Integrados (LSI-EPUSP), pelas medidas de AFM e pelos esclarecimentos realizados durante a pesquisa.

Ao Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI), pela realização das medidas de RBS.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, por ceder o laboratório para a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Simone Perche do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP pela realização e análise das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Prof. Dr. Victor Sonnenberg da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), pelo auxílio nas medidas elétricas e pelos esclarecimentos realizados durante a pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado e pelo apoio financeiro através da rede Nanofoton, para a compra de materiais de consumo e equipamentos.

A algumas pessoas que se tornaram especiais ao longo do tempo em que convivemos: Renata que se tornou uma irmã e ao José Francisco, Davinson e Ricardo que se tornaram grandes amigos, estando próximos nos mais diversos momentos.

Aos amigos do Laboratório (em ordem alfabética): Alexandre, Carlos, Diego Renan, Diego Silvério, Érika, Francisco, Giuliano, Kátia, Márcio, Newton, René, Ruan, Silvio,

Thiago e Vanessa que sempre me apoiaram e incentivaram durante a realização deste trabalho.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu sincero agradecimento. Obrigado!

Resumo

Este trabalho apresenta a produção e a caracterização de filmes finos produzidos a partir da técnica de RF Magnetron Sputtering. Foram produzidos filmes finos sobre substrato de silício a partir de alvos vítreos de germânio de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ preparados com e sem os reagentes AgNO_3 e Cu_2O . Foi desenvolvida metodologia adequada para a obtenção de nanopartículas em filmes finos por meio de tratamento térmico. Os filmes foram caracterizados por técnicas de perfilometria, elipsometria, Microscopia de Força Atômica (AFM), Rutherford Backscattering (RBS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e medidas elétricas para a obtenção das curvas de capacitância e corrente em função da tensão. Os valores dos índices de refração medidos ficaram em torno de 1,9, isto é, próximo do valor do alvo vítreo utilizado para as deposições. Através do AFM foi observado que a rugosidade vale-pico variou de 2 a 4 nm. Através de TEM verificou-se em todos os filmes a presença de nanopartículas metálicas e também facetas cristalinas formadas pelos próprios elementos da matriz. Pelas medidas elétricas, foram obtidos os resultados das constantes dielétricas que variaram com o tratamento térmico. Os valores variaram de 8 a 15 superando o valor do SiO_2 que é de 3,9. Com todos os resultados elétricos, foi notado que o filme preparado com o reagente Cu_2O foi o que apresentou maior estabilidade com o tratamento térmico o que é adequado para o preparo de dispositivos MOS. Neste caso o valor obtido para a constante dielétrica foi de 14.

Palavras-chave: Filmes finos, germânio, nanopartículas, tratamento térmico.

ABSTRACT

This work presents the production and characterization of thin films produced by the RF Magnetron Sputtering technique. There were produced thin films on silicon substrate from vitreous targets of $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ prepared with and without AgNO_3 and Cu_2O reagents. It was developed adequate methodology to obtain metallic nanoparticles in thin films by means of heat treatment. The films were characterized using profilometry, ellipsometry, Atomic Force Microscopy (AFM), Rutherford Backscattering (RBS), Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques and electrical measurements in order to obtain the curves of current and capacitance as a function of the voltage. The values of refractive indices were measured around 1.9 next to the value of the vitreous target used for the deposition. Through the AFM, it was observed that the valley-peak roughness varied from 2 to 4 nm. Through TEM, it was observed in all films the presence of metallic nanoparticles and also some crystalline faces formed by the elements of the matrix. With the electrical measurements, there were obtained the dielectric constants that varied with the heat treatment. The values ranged from 8 to 15 surpassing the value of SiO_2 which is 3.9. With all the electric results, it was noted that the film prepared with copper was the one that presented the highest stability with the heat treatment that is appropriate for the preparation of MOS devices.

Keywords: Thin film, germanium, nanoparticles, heat treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ANALOGIA BIDIMENSIONAL ESQUEMÁTICA, SEGUNDO ZACARIASEN, PARA ILUSTRAR A DIFERENÇA ENTRE: ESTRUTURA REGULAR REPETIDA DO CRISTAL (À ESQUERDA) E A REDE CAÓTICA DO VIDRO DE MESMA COMPOSIÇÃO (À DIREITA).	22
FIGURA 2 – VOLUME ESPECÍFICO VERSUS TEMPERATURA PARA O VIDRO E O SÓLIDO CRISTALINO.	23
FIGURA 3 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UMA CÂMARA DE SPUTTERING CONVENCIONAL.	32
FIGURA 4 - MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS	33
FIGURA 5 - ETAPA DE NUCLEAÇÃO DE FILMES FINOS.	34
FIGURA 6 - PROCESSO DE CRESCIMENTO E COALESCÊNCIA DE ILHAS.	35
FIGURA 7 - PROCESSO DE CRESCIMENTO E COALESCÊNCIA DE CAMADAS.	35
FIGURA 8 - PROCESSO DE CRESCIMENTO STRANSKI-KRASTANOV.	36
FIGURA 9 - MEV DE UM DISPOSITIVO MICROELETRÔNICO CONSTRUÍDO A PARTIR DE FILMES FINOS	38
FIGURA 10 - NÍVEIS DE ENERGIA PARA UM ÚNICO ÁTOMO	41
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DAS BANDAS DE ENERGIA EM UM SÓLIDO EM FUNÇÃO DA SEPARAÇÃO INTERATÔMICA	42
FIGURA 12 - POSSÍVEIS ESTRUTURAS DE BANDAS NOS SÓLIDOS A 0 K. A) ESTRUTURA DE UM MATERIAL METÁLICO, COMO POR EXEMPLO, O COBRE. B) ESTRUTURA DE UM MATERIAL METÁLICO, COMO POR EXEMPLO, O MAGNÉSIO. C) ESTRUTURA DE UM ISOLANTE. D) ESTRUTURA DE UM SEMICONDUTOR .	43
FIGURA 13 - DIAGRAMA DE CARGAS ESPACIAIS PARA UM CAPACITOR PMOS A) ACUMULAÇÃO B) DEPLEÇÃO C) INVERSÃO.	45
FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO DA CAPACITÂNCIA TOTAL (C_T) DE UM CAPACITOR MOS.	46
FIGURA 15 - CURVA C-V EM BAIXA FREQUÊNCIA (BF) E ALTA FREQUÊNCIA (AF) DE UM CAPACITOR MOS.	47
FIGURA 16 - MODELO PARA O CÁLCULO DE R_s	49
FIGURA 17 - MODELO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DE Y_c	49
FIGURA 18 - DIAGRAMA DE PREPARO DOS ALVOS.	51
FIGURA 19 - FORNO DE FUSÃO USADO JUNTAMENTE COM O AGITADOR.	53
FIGURA 20 – MOLDE DE GRAFITE UTILIZADO PARA CONFORMAÇÃO DO ALVO.	54
FIGURA 21 - ALVOS VÍTREOS PRODUZIDOS A) GP-A B) GP-C C) GP.	55
FIGURA 22 - DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO DE RF MAGNETRON SPUTTERING.	57
FIGURA 23 - FILME FINO 1GP-A.	58
FIGURA 24 - TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZADO PARA OS FILMES DE GERMANATO.	59
FIGURA 25 - DIVISÃO DAS LÂMINAS PARA A PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS.	60
FIGURA 26 - DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS MEDIDOS PELA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA A) NO PRIMEIRO GRUPO DE FILMES B) NO SEGUNDO GRUPO DE FILMES	63
FIGURA 27 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM AFM.	64
FIGURA 28 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO UTILIZADO	67
FIGURA 29 - DIAGRAMA DO PREPARO PARA ANÁLISE DE TEM.	68
FIGURA 30 - DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO PARA AS MEDIDAS C-V EM ALTA FREQUÊNCIA.	69

FIGURA 31 - DIAGRAMA DO EQUIPAMENTO PARA AS MEDIDAS I-V	70
FIGURA 32 - IMAGEM DE AFM DO FILME 1GP SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	77
FIGURA 33 - IMAGEM DE AFM DO FILME 1GP-A SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	78
FIGURA 34 - IMAGEM DE AFM DO FILME 1GP-C SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	78
FIGURA 35 - IMAGEM DE AFM DO FILME 1GP-C TRATADO POR 10 HORAS.	79
FIGURA 36 - IMAGEM DO FILME GP-C TRATADO POR 20 HORAS.	80
FIGURA 37 - REGIÃO DE ANÁLISE DA AMOSTRA 1GP-C COM 20 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.	81
FIGURA 38 - ESPECTRO DE RBS E CURVA SIMULADA DA AMOSTRA 1GP	82
FIGURA 39 - ESPECTRO DE RBS E CURVA SIMULADA DA AMOSTRA 1GP-A	83
FIGURA 40 - ESPECTRO DE RBS E CURVA SIMULADA DA AMOSTRA 1GP-C.	83
FIGURA 41 - ESPECTRO DE RBS E CURVA SIMULADA DA AMOSTRA 2GP	84
FIGURA 42 - ESPECTRO DE RBS E CURVA SIMULADA DA AMOSTRA 2GP-A	84
FIGURA 43 - ESPECTRO DE RBS E CURVA SIMULADA DA AMOSTRA 2GP-C.	85
FIGURA 44 – ESPECTRO DE RBS DO FILME 2GP SIMULADO COM E SEM COBRE.	86
FIGURA 45 - TEM DO FILME 1GP SEM TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO CLARO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	87
FIGURA 46 - TEM DO FILME 1GP-C SEM TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO CLARO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	88
FIGURA 47 - TEM DO FILME 1GP 10 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO CLARO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	89
FIGURA 48 - TEM DO FILME 1GP-A 10 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO CLARO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	89
FIGURA 49 - TEM DO FILME 1GP-C 10 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO ESCURO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	90
FIGURA 50 – HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NANOESTRUTURAS DE CUO DO FILME 1GP-C TRATADO POR 10 HORAS.	91
FIGURA 51 - TEM DO FILME 1GP 20 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO ESCURO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	92
FIGURA 52 - TEM DO FILME 1GP-A 20 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO ESCURO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	92
FIGURA 53 - TEM DO FILME 1GP-C 20 HORAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. A) IMAGEM DE CAMPO ESCURO. B) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	93
FIGURA 54 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS NANOESTRUTURAS DE CUO DO FILME 1GP-C TRATADO POR 20 HORAS.	94
FIGURA 55 – MEDIDA DE C-V DO FILME 2GP PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	95
FIGURA 56 - CONDUTÂNCIAS MEDIDA PARA O FILME 2GP COM DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS	96
FIGURA 57 - MEDIDA DE C-V DO FILME 2GP-A PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	96
FIGURA 58 - CONDUTÂNCIAS MEDIDAS PARA O FILME 2GP-A COM DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	97
FIGURA 59 - MEDIDA DE C-V DO FILME 2GP-C PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	97
FIGURA 60 - CONDUTÂNCIAS MEDIDAS PARA O FILME 2GP-C COM DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	98

FIGURA 61 – CURVA C-V CORRIGIDA DO FILME 2GP.....	99
FIGURA 62 - CURVA C-V CORRIGIDA DO FILME 2GP-A.....	99
FIGURA 63 - CURVA C-V CORRIGIDA DO FILME 2GP-C.....	100
FIGURA 64 - PERMISSIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO PARA OS FILMES DO 2GP, 2GP-A E 2GP-C.....	102
FIGURA 65 - GRÁFICO DE Y_C MÉDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO PARA CADA UM DOS FILMES.	103
FIGURA 66 - DENSIDADE DE CORRENTE DE FUGA EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA PARA O FILME 2GP COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	105
FIGURA 67 - DENSIDADE DE CORRENTE DE FUGA EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA PARA O FILME 2GP-A COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	105
FIGURA 68 - DENSIDADE DE CORRENTE DE FUGA EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA PARA O FILME 2GP-C COM TRATAMENTO TÉRMICO.	106
FIGURA 69 - DENSIDADE DE CORRENTE DE FUGA EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA PARA O FILME 2GP-C SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	106
FIGURA 70 - CORRENTE DE FUGA EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO PARA OS FILMES 2GP, 2GP-A E 2GP-C.....	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VALORES DE K PARA DIVERSOS DIELETRICOS .	20
TABELA 2 - ENERGIA DE FÔNON PARA DIVERSOS VIDROS	24
TABELA 3 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS VIDROS DE GERMANATO DO GRUPO .	26
TABELA 4 - ESTUDOS DE NÃO LINEARIDADE DE FILMES FINOS DE $\text{GeO}_2\text{-PbO}$	27
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DOS ALVOS VÍTREOS PRODUZIDOS.	51
TABELA 6 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES.	57
TABELA 7 - FOTOS DAS ESTRUTURAS DOS 3 FILMES E SEUS RESPECTIVOS TRATAMENTO TÉRMICOS.	61
TABELA 8 - MEDIDAS DAS ESPESSURAS DOS FILMES OBTIDAS POR PERFILOMETRIA.	72
TABELA 9 - MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA NO FILME DE 1GP.	73
TABELA 10 - MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA NO FILME 1GP-A.	73
TABELA 11 - MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA NO FILME 1GP-C.	74
TABELA 12 - MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA NO FILME DE 2GP.	75
TABELA 13 - MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA NO FILME DE 2GP-A.	75
TABELA 14 - MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA NO FILME DE 2 GP-C.	76
TABELA 15 - VALORES DAS TAXAS DE DEPOSIÇÃO PARA OS DOIS GRUPOS DE FILMES.	76
TABELA 16 – VALORES DA ANÁLISE DE AFM PARA OS TRÊS FILMES SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	79
TABELA 17 - VALORES DA AMOSTRA 1GP-C PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	81
TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DE TODOS OS FILMES.	86
TABELA 19 - VALORES MÉDIOS DO FILME FINO 2GP E OS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	101
TABELA 20 - VALORES MÉDIOS DO FILME FINO 2GP-A OS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	101
TABELA 21 - VALORES MÉDIOS DO FILME FINO 2GP-C E OS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	101
TABELA 22 – VALORES DE Y_c DOS FILMES DO SEGUNDO GRUPO PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.	103
TABELA 23 - VALORES DA DENSIDADE DE CORRENTE (J) PARA $V_G = -1V$ DOS TRÊS FILMES.	107
TABELA 24 - VALORES DE K E J ENCONTRADOS NA LITERATURA.	108
TABELA 25 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	114
TABELA 26 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS.	114
TABELA 27 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 20 HORAS.	114
TABELA 28 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP-A SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	115
TABELA 29 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP-A COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS.	115
TABELA 30 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP-A COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 20 HORAS.	115
TABELA 31 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP-C SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	116
TABELA 32 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP-C COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS.	116
TABELA 33 - VALORES OBTIDOS DO FILME 2GP-C COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 20 HORAS.	116
TABELA 34 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	117
TABELA 35 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS.	117
TABELA 36 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 20 HORAS.	117

TABELA 37 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP-A SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	118
TABELA 38 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP-A COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS.	118
TABELA 39 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP-A COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 20 HORAS.	118
TABELA 40 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP-C SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	119
TABELA 41 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP-C COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS.	119
TABELA 42 - VALORES OBTIDOS PARA O FILME 2GP-C COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 20 HORAS.	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Alta frequência
AFM	Atomic Force Microscopy
APCVD	atmospheric-pressure CVD
BF	Baixa frequência
CI'S	Circuitos Integrados
C-V	Capacitância por Tensão
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct current
DI	Deionizada
DNA	DesoxirriboNucleic Acid
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
GP	$\text{GeO}_2\text{-PbO}$
GP-A	$\text{GeO}_2\text{-PbO- AgNO}_3$
GP-C	$\text{GeO}_2\text{-PbO- Cu}_2\text{O}$
G-V	Condutância por tensão
HDPCVD	high-density plasma CVD
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IR	Infravermelho
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
I-V	Corrente por Tensão
LAMFI	Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LECVD	laser-enhanced CVD
LPCVD	low-pressure CVD
LPD	Liquid Phase Deposition
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
MEMS	Microelectromechanical Systems
MOS	Estrutura Metal-Óxido-Semicondutor
NEMS	Nanoelectromechanical Systems

NPs	Nanopartículas
PECVD	plasma-enhanced CVD
PVD	Physical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RF	Rádio Frequência
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	Transição vítrea
T_f	Temperatura de fusão
ν	Vibração fundamental
k_f	Constante elástica de restauração
μ	Massa de redução dos íons
m_c	Massa atômica do cátion
m_o	Massa atômica do oxigênio
n_2	Índice de refração não linear
k	Constante dielétrica
K	Kelvin
V_G	Tensão de porta
V_{FB}	Tensão de banda plana
V_T	Tensão de limiar
ϕ_M	Função trabalho do metal
ϕ_{Si}	Função trabalho do silício
N_A	Impurezas aceitadoras
t_{ox}	Espessura do óxido
W_d	Largura da região de depleção
$W_{dmáx}$	Largura máxima da região de depleção
C_T	Capacitância total
C_{ox}	Capacitância do óxido
C_{Si}	Capacitância do silício
ϵ_0	Permissividade do vácuo ($8,84 \cdot 10^{-14}$ F/cm)
ϵ_{ox}	Permissividade do óxido
A	Área do capacitor
C_D	Capacitância de depleção
ϵ_{Si}	Permissividade do silício ($11,7 \cdot 10^{-13}$ F/cm)
C_I	Capacitância de inversão
C_{ma}	Capacitância no ponto
G_{ma}	Condutância no ponto

R_s	Resistência série
f	Frequência
ω	Frequência angular
Y_C	Admitância
C'_o	Capacitância do óxido (com a correção de R_s)
C''_o	Capacitância do óxido (com R_s aproximado)
d_{hkl}	Distâncias interplanares características de cada elemento
$2R$	Distância entre pontos e/ou anéis de difração
$2\lambda L$	Constante característica do feixe de elétrons do microscópio
$R_{\max}$	Rugosidade máxima pico/vale
R_{ms}	Rugosidade média quadrática
Q_{ss}	Carga efetiva no óxido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 VIDROS.....	22
2.1.1 FORMAÇÃO DE VIDROS	22
2.1.2 CARACTERÍSTICAS DE VIDROS DE ÓXIDOS DE METAIS PESADOS	24
2.1.3 CARACTERÍSTICAS DE VIDROS DE GERMANATO	25
2.2 FILMES FINOS.....	28
2.2.1 DEFINIÇÃO	28
2.2.2 PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE FILMES FINOS	29
2.2.2.1 SPUTTERING.....	31
2.2.3 FORMAÇÃO DE FILMES FINOS.....	33
2.2.4 FILMES FINOS EM MICROELETRÔNICA	37
2.2.5 PAPEL DOS FILMES FINOS EM NANOTECNOLOGIA	39
2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	40
2.3.1 MODELO DE BANDAS DE ENERGIA NOS SÓLIDOS	40
2.3.2 CAPACITOR MOS.....	44
2.3.2.1 EQUAÇÕES BÁSICAS DO CAPACITOR MOS [41,].....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 PRODUÇÃO DOS ALVOS.....	51
3.1.1 PESAGEM E MISTURA DOS REAGENTES	52
3.1.2 FUSÃO E AGITAÇÃO	52
3.1.3 VERSÃO E TRATAMENTO TÉRMICO	53
3.1.4 PREPARO DOS ALVOS	54
3.2 PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS.....	55
3.2.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS	55
3.2.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	56
3.2.3 TRATAMENTO DOS FILMES PARA NUCLEAÇÃO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS.....	59
3.3 PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS PARA MEDIDAS ELÉTRICAS	59
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	61
3.4.1 PERFILOMETRIA.....	62
3.4.2 ELIPSOMETRIA	62
3.4.3 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	64
3.4.4 RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS).....	65
3.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	66
3.4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	69
3.4.6.1 MEDIDA C-V AF (CAPACITÂNCIA X TENSÃO)	69
3.4.6.2 MEDIDAS I-V (CORRENTE X TENSÃO).....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 PERFILOMETRIA	72

4.2 ELIPSOMETRIA.....	72
4.3 AFM.....	77
4.4 RBS	82
4.5 TEM	87
4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	94
4.6.1 MEDIDAS C-V	94
4.6.2 MEDIDAS I-V.....	104
<u>5 CONCLUSÕES</u>	<u>110</u>
<u>6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DA PESQUISA</u>	<u>113</u>
<u>ANEXO A - TABELAS DE VALORES.....</u>	<u>114</u>
A-1 PERMISSIVIDADE ELÉTRICA	114
A-2 DADOS DE ADMITÂNCIA	117
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>120</u>

1 INTRODUÇÃO

Os filmes finos têm sido amplamente utilizados nos mais diversos setores da indústria, como cobertura de lentes, coberturas de ferramentas de corte, proteção ambiental, na indústria de semicondutores, na tecnologia de gravação de dados, entre outras. Dentre as áreas citadas anteriormente, a de semicondutores foi a que teve praticamente todo o seu desenvolvimento com base na tecnologia de filmes finos. Com o desenvolvimento tecnológico e o aumento do número de dispositivos segundo a lei de Moore [1], a busca por novos materiais para a produção de circuitos integrados (CI'S) se tornou essencial, uma vez que os materiais já consagrados começaram a não atender as características necessárias vinculadas à diminuição de tamanho. Um material já consagrado dentro dessa indústria é o dióxido de Silício (SiO_2), que é amplamente utilizado e como isolamento de porta em dispositivos MOS (Metal – Óxido – Semicondutor), devido às diversas vantagens (poucos defeitos do óxido térmico, ótima interface, entre outras) observadas durante o desenvolvimento tecnológico. Essa diminuição tomou tal proporção que filmes de SiO_2 com poucos nanômetros estão sendo utilizados como isolamento, produzindo uma alta corrente de tunelamento nos dispositivos [2]. Essa alta corrente de tunelamento além de aumentar o consumo de energia e a dissipação de calor no estado de repouso do dispositivo, proporciona a degradação das características necessárias dos mesmos, sendo um fator limitante na tecnologia.

Uma solução para melhorar a corrente de tunelamento seria aumentar a espessura do óxido de porta. Entretanto, isso contrariaria as necessidades tecnológicas, pois a corrente de tunelamento varia exponencialmente com a espessura do óxido de porta. Então, uma alternativa seria a utilização de outro material de porta, que proporcionasse as mesmas características que o SiO_2 com baixas correntes de tunelamento [1]. Sabe-se ainda que para poder manter as características de capacitância de um dispositivo MOS sem alterar a sua área é necessário que o valor da constante dielétrica (k) seja maior que a constante do SiO_2 (3,9), possibilitando a utilização de um óxido de maior espessura que minimizasse a corrente de tunelamento. A Tabela 1 mostra valores de k conhecidos para diversos materiais dielétricos.

Tabela 1 - Valores de k para diversos dielétricos [1].

Óxido	k
SiO₂	3,9
SiO_xN_y	7
Al₂O₃	9
Ta₂O₅	22
TiO₂	80
SrTiO₃	2000
ZrO₂	25
HfO₂	25
HfSiO₄	11
LaO₃	30
Y₂O₃	15
a-LaAlO₃	30

Entretanto, o alto valor de k não é o único requisito que o óxido deve possuir, pois ele também deve ter boa estabilidade térmica, boa estabilidade química, interface de qualidade com o silício e uma grande banda proibida. Com isso a grande maioria dos materiais citados na Tabela 1, não podem ser utilizados como óxidos isolantes de porta. O material que tem sido o substituto do SiO₂ é o SiO_xN_y. Entretanto, ele também está chegando no seu limite para a tecnologia [3, 4]. Assim a pesquisa por materiais que possuam essas características é de grande interesse tecnológico. Para o vidro GeO₂-PbO, já foram estudadas as propriedades ópticas com íons de terras-raras [5,6,7] e a influência de nanopartículas metálicas em suas propriedades de luminescentes [8,9,10]. Este material também tem sido investigado pelo grupo para aplicações em óptica não linear [11,12].

As nanopartículas metálicas estão dentro de uma nova área da ciência denominada nanotecnologia. Essa nova área pode ser definida como “a pesquisa e desenvolvimento de tecnologia em escala atômica, molecular e mesoescala que compreende aproximadamente de 1 a 100 nanômetros, com o objetivo de fornecer um entendimento fundamental de fenômenos e materiais e criar e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas que apresentam propriedades e funções inéditas devido ao seu tamanho reduzido” (*National Science Foundation*) [13].

O presente trabalho visa a caracterização de filmes finos produzidos pela técnica *RF Magnetron Sputtering* a partir de um alvo vítreo de composição GeO₂-PbO preparado com os AgNO₃ e Cu₂O, visando possíveis aplicações em eletrônica

e opto - eletrônica. A introdução de reagentes metálicos nos filmes finos produzidos tem o objetivo de verificar a nucleação de nanopartículas desses metais e a alteração das propriedades elétricas dos filmes na presença dessas nanopartículas.

Passamos a expor a forma como o trabalho está organizado:

No capítulo 2, serão apresentados os fundamentos teóricos para o entendimento desse trabalho. Inicialmente serão abordados aspectos da formação do vidro e características dos vidros de germanato, compreensão de formação, processos e utilização de filmes finos e por fim características elétricas dos materiais e a compreensão de um dispositivo MOS.

No capítulo 3, será apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, procedimento para produção do alvo vítreo, a obtenção do filme fino, os equipamentos utilizados e as respectivas técnicas de caracterização dos filmes produzidos.

No capítulo 4, serão mostrados os resultados obtidos e as respectivas discussões. Por fim, as conclusões serão relatadas no capítulo 5.

As perspectivas de continuidade da pesquisa serão mostradas no capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS

2.1.1 FORMAÇÃO DE VIDROS

Entre as questões ainda não completamente esclarecidas pela ciência está o entendimento do estado vítreo. Os arranjos atômicos e moleculares nos vidros são similares aos dos líquidos, no entanto, mais compactos.

Os vidros são sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea [14]. Os vidros não têm um ponto de fusão definido e não apresentam ordem estrutural, como os cristais. Como os líquidos, os vidros fluem quando estão sob tensão e apresentam propriedades estruturais isotrópicas [15]. A Figura 1 mostra um esquema bidimensional de uma estrutura ordenada representando um cristal e uma estrutura desordenada, semelhante à de um vidro [15].

Figura 1 - Analogia bidimensional esquemática, segundo Zacariasen, para ilustrar a diferença entre: estrutura regular repetida do cristal (à esquerda) e a rede caótica do vidro de mesma composição (à direita).

Os vidros podem ser entendidos como um líquido super-resfriado, que não apresenta cristalização. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem por uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), na qual

um líquido super-resfriado apresenta mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas. Na Figura 2 é mostrada a variação do volume específico com a temperatura para um dado líquido.

Figura 2 - Volume específico versus temperatura para o vidro e o sólido cristalino.

Considerando o resfriamento e partindo do ponto A, observa-se a diminuição constante do volume ao longo da linha AB. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, a cristalização poderá ocorrer quando o líquido passar pela temperatura de fusão (T_f) e conseqüentemente haverá uma mudança brusca de volume (linha BC). Em seguida, o sólido se contrai ao longo de CD à medida que o resfriamento prossegue. Mas, se a velocidade de resfriamento for suficientemente rápida, o líquido não se cristaliza em B, e segue uma trajetória de líquido super-resfriado ao longo da linha BE, que é continuação de AB. Então, na temperatura T_g (ponto E), o gráfico volume específico-temperatura apresenta uma mudança significativa em sua inclinação continuando quase paralela à linha CD, referente ao estado cristalino. Somente em temperaturas inferiores a T_g (temperatura de transição vítrea) o material é chamado de vidro. Em temperaturas um pouco acima de T_g o material começa a mudar suas propriedades estruturais e mais acima

transforma-se em um líquido [16]. O conhecimento da T_g é importante para o tratamento térmico dos vidros.

2.1.2 CARACTERÍSTICAS DE VIDROS DE ÓXIDOS DE METAIS PESADOS

Os vidros de óxidos de metais pesados formados por cátions (mais do que 50%) com grande massa atômica têm propriedades exclusivas, quando comparadas com as dos vidros de silicato e de borato. Apresentam menores energias de ligação entre os cátions e os átomos de oxigênio [17], que proporcionam transmissão até longos comprimentos de onda na região do infravermelho médio (até $\sim 8 \mu\text{m}$). Como consequência, suas energias de fônon são inferiores às dos silicatos e boratos (conforme Tabela 2) [18]. Assim sendo, as perdas de energia por processos não-radiativos podem ser pequenas, possibilitando a eficiência da luminescência produzida por íons de terras-raras, quando usados como dopantes. São também caracterizados por alta densidade (superior a 6 g/cm^3) e pelo alto índice de refração ($\geq 1,8$), também proveniente da presença de elementos com grande massa atômica, o que lhes permite muitas aplicações em fotônica e em circuitos optoeletrônicos [17].

Tabela 2 - Energia de fônon para diversos vidros [18].

Vidros	Energia de fônon (cm^{-1})
Silicato	1100
Borato	1400
Germanato	900
Fosfato	1200
Telureto	700
ZBLA- Fluoreto de metal pesado	460-500
Calcogenetos	350
PbO-Bi ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ -BaO	500

A intensidade de campo elétrico local é dada pela carga do cátion dividida pelo quadrado da distância interiônica (distância entre os íons). Bismuto e chumbo com suas baixas intensidades de campo local produzem vidros com transmissão nos maiores comprimentos de onda do infravermelho médio.

O princípio de formação de vidros com transmissões significativas até a região do infravermelho médio baseia-se no uso de elementos cujas ligações cátion-

oxigênio são relativamente mais fracas comparando aos silicatos, e ao mesmo tempo apresentam baixa frequência de vibração fundamental (ν), dada pela eq.(1) que segue:

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (1)$$

Onde k_f é a constante elástica de restauração e μ é a massa de redução dos íons dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (2)$$

Onde m_c é a massa do cátion e m_o é a massa do oxigênio.

A eq.(2) acima nos revela que cátions com grandes massas atômicas são responsáveis pelas baixas frequências de vibração fundamental e, portanto, por maiores transmissões no infravermelho médio.

Vidros com altas concentrações de chumbo e/ou de bismuto possuem maiores índices de refração [19]. Os vidros de óxidos de metais pesados, da mesma forma que os calcogenetos, caracterizam-se pela alta não linearidade de seus índices de refração. Esta característica peculiar relativa à não linearidade tem aplicações em telecomunicações. Nestes casos os vidros têm aplicações como, limitadores ópticos [20].

2.1.3 CARACTERÍSTICAS DE VIDROS DE GERMANATO

A habilidade do óxido de germânio em formar vidro foi reconhecida há muito tempo. “Em 1926, Dennis e Laubengayer” [21] sinterizaram o vidro de dióxido de germânio seguido por “Krakau em 1939” [22]. Entretanto, grande parte dos estudos sobre vidros de germanato foram realizados nas ultimas décadas.

Os estudos realizados com vidros de germanato, têm na maioria das vezes o objetivo de conhecer as propriedades ópticas dos mesmos. Uma característica conhecida dos vidros de germanato é a capacidade que eles apresentam em transmitir luz na região do infravermelho (IR), tornando-os de grande interesse para aplicações em telecomunicações [23]. Outra característica óptica de vidros de germanato é o alto índice de refração (maior que 1,8) quando dopado com baixas concentrações de outros óxidos de metais pesados (por exemplo, PbO, TiO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅).

Nos últimos anos, o nosso grupo tem realizado diversas pesquisas com os vidros de germanato. Essas pesquisas têm tido o objetivo de verificar luminescência de íons de terras-raras nesses vidros. Foram utilizadas diversas composições de germanatos com outros elementos (PbO, Bi₂O₃, Ga₂O₃ e Nb₂O₅) e foram estudadas as diversas propriedades luminescentes. A Tabela 3 mostra o estudo realizado nas diversas matrizes de germanato.

Tabela 3 - Estudo das propriedades ópticas dos vidros de germanato do grupo [10].

Matrizes Vítreas	Íon de Terra-Rara	Estudo Realizado	Referência
GeO₂-PbO GeO₂-PbO-Bi₂O₃	Yb ³⁺	Efeito Cooperativo (emissão em 500nm)	[5,24]
GeO₂-PbO GeO₂-PbO-Bi₂O₃ GeO₂-PbO-Ga₂O₃ GeO₂-PbO-Nb₂O₅	Er ³⁺	Emissão em 1500nm e na região do visível associada à conversão ascendente (530, 550 e 670nm).	[6,7,25,26,27]
GeO₂-PbO-Ga₂O₃	Er ³⁺ /Yb ³⁺	Aumento da emissão da conversão ascendente e intensificação da emissão em 670nm com a concentração de Yb ³⁺	[27]
GeO₂-PbO GeO₂-PbO-Ga₂O₃	Tm ³⁺ Tm ³⁺ /Nd ³⁺ Tm ³⁺ /Nd ³⁺ /Yb ³⁺	Conversão Ascendente (480nm)	[28]
GeO₂-PbO	Pr ³⁺ e NPs de prata	Aumento da Luminescência da terra-rara na presença de NPs de prata	[8,9]
GeO₂-PbO GeO₂-PbO-Ga₂O₃	Er ³⁺ e NPs metálicas	Aumento da Luminescência da terra-rara na presença de NPs de prata	[10]

A adição de outros elementos em vidros de germanato causa mudanças nas suas propriedades, como densidade, índice de refração, condutividade elétrica,

viscosidade, entre outras. Essas mudanças se devem à alteração no número de coordenação do germânio com o oxigênio de 4 para 6, modificando a estrutura do material de um tetraedro para um octaedro [29,30], para concentrações menores do que 20% quando tratando de elementos alcalinos, e até 30% para o uso de PbO.

Uma das características utilizadas dos vidros de dióxido de germânio é o coeficiente linear de expansão térmica ($75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) maior do que qualquer vidro de silício ou boro. Com isso, pesquisadores têm desenvolvido vidros com sistema $\text{Na}_2\text{O-RO-GeO}_2$, que possuem coeficiente de expansão térmica de $(118-159) \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, sendo isolantes e com baixo ponto de derretimento $400-453^{\circ}\text{C}$.

Outra utilidade para vidros de germanato é a confecção de fibras ópticas. O sistema $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ é reconhecido como um vidro prático, que apresenta boas propriedades e baixo custo, podendo ser utilizado para a construção de guias de onda [31].

Além das características ópticas citadas acima, os filmes de vidros de germanato possuem ainda características ópticas não lineares. A não linearidade óptica de maneira simples é uma característica dos materiais quando são submetidos a fontes de luz LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) que produzem uma grande amplitude de campo elétrico, pois esse campo elétrico externo afeta o campo elétrico das ligações dos átomos, de forma a modificá-las [10]. Devido à influência desse campo, o índice de refração do material muda, deixando de ser linear. Foram feitos estudos pelo grupo sobre a não linearidade do filme $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ cujos resultados são mostrados na Tabela 4. Pela tabela, observa-se que o índice de refração não (n_2), para excitação de 800nm (150 fs), tem alteração de uma ordem de grandeza na presença de nanopartículas de cobre com aplicações em chaves ópticas ultra-rápidas [12].

Tabela 4 - Estudos de não linearidade de filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ [12].

Filme	λ (nm)	Duração do pulso	n_2 (cm^2/W)	α_2 (cm/GW)	$n_2/\lambda\alpha_2$
$\text{GeO}_2\text{-PbO}$	1064	15 ps	6×10^{-12}	200	2.8×10^{-1}
$\text{GeO}_2\text{-PbO}$	532	15 ps	6×10^{-12}	1200	9.4×10^{-2}
$\text{GeO}_2\text{-PbO}$	800	150 fs	$(2 \pm 1) \times 10^{-13}$	$(3 \pm 1) \times 10^3$	8.3×10^{-4}
$\text{GeO}_2\text{-PbO}$ com nanoestruturas de Cu e CuO_2	800	150 fs	6.3×10^{-12}	<660	$>1.2 \times 10^{-1}$

2.2 FILMES FINOS

Os estudos sobre filmes finos tiveram início na década de 20, por pesquisadores dos laboratórios Cavendish, na Inglaterra [32,33]. Entretanto, os estudos relacionados a filmes ficaram praticamente estagnados até a década de 50, quando interesses industriais reanimaram as pesquisas. Nas duas décadas seguintes, o interesse por filmes finos cresceu; na década de 70 já eram bem estabelecidos os modelos teóricos de crescimento de filmes finos.

Atualmente, os filmes finos possuem uma grande importância tecnológica em diversos setores da indústria atual, tendo como destaque a indústria de semicondutores. Os filmes produzidos podem ser isolantes, semicondutores ou metálicos, e apresentam diversas funções; isolação de óxido de porta, camada ativa do dispositivo, linhas de conexão, entre outras. Contudo, os filmes devem possuir características adequadas para a utilização, tais como: espessura e composição uniforme, poucos defeitos, baixa contaminação, boa aderência, baixa tensão e boa cobertura de degrau. Devido a essa grande utilização da tecnologia de filmes finos, faz-se necessário um maior entendimento do que é um filme fino.

2.2.1 DEFINIÇÃO

Denomina-se filme fino uma fina camada de um dado material produzida sobre uma base sólida, denominada substrato. O filme fino é produzido pela condensação de espécies (atômica, moleculares ou iônicas), por meio de um processo físico, químico, ou eletroquímico. Contudo, não é apenas a espessura de um filme que o define, mas sim a microestrutura resultante. Os filmes espessos apresentam características diferentes dos filmes finos [34].

Em geral as propriedades de um mesmo material na forma de filme fino diferem da sua forma maciça, pois no filme existe uma maior influência da superfície. A relação entre a área da superfície e o volume do material é muito maior no filme

do que do material em sua forma maciça. Contudo, as propriedades do filme fino são dependentes da técnica de deposição e dos parâmetros utilizados na mesma [35].

As técnicas de deposição de filmes espessos são relativamente mais baratas do que as de filmes finos. Entretanto elas não oferecem controle ou a qualidade, quando comparadas com as técnicas de filmes finos. As técnicas de deposição de filmes finos podem produzir também filmes de grande espessura, podendo até ultrapassar a espessura obtida através de técnicas de filmes espessos.

2.2.2 PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE FILMES FINOS

Para discutirmos os processos de produção de filmes finos, é necessário antes apresentar o processo de formação dos filmes finos. O processo de formação de filmes finos pode ser dividido em duas classes: [35]

- 1) A formação do filme se dá a partir do próprio substrato por meio de uma reação química, com o reagente que se encontra na superfície do substrato.
- 2) A formação do filme ocorre sem reação com o substrato, estando esta classe divididas em três grupos:

- Deposição em fase líquida (LDP – Liquid Phase Deposition);
- Deposição química em fase de vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition);
- Deposição física em fase vapor (PVD – Physical Vapor Deposition).

Dentre os filmes que se formam a partir do próprio substrato podemos citar a oxidação do silício. Essa se dá em um forno à alta temperatura, onde é existe um fluxo de O_2 (processo seco) ou ainda H_2O (processo úmido). Devido à presença de um desses gases na atmosfera do forno e à alta temperatura do mesmo, ocorre consumo de silício para a formação do SiO_2 . Vale ressaltar que esses processos podem ser demorados.

Dentre os processos onde ocorre a formação do filme sem reação com o substrato, está a LPD. Dentro das técnicas de LPD estão a “spin-coating” e a “dip-coating”. A “spin-coating” é realizada a partir do gotejamento de um líquido sobre a superfície do substrato e sua posterior centrifugação para a uniformização do filme. Já a técnica “dip-coating” é realizada através da imersão do substrato no líquido que

produzirá o filme. Neste caso, o substrato é retirado da imersão com uma taxa constante que determina a espessura do filme depositado.

O processo CVD é um processo no qual ocorre uma reação química em fase de vapor. Para o mesmo são utilizados gases precursores que com a adição de energia (térmica, magnética, etc.) reagem produzindo o filme a ser depositado, sobre a superfície da lâmina (reação heterogênea) e não no ambiente da câmara (reação homogênea). Além do filme produzido é importante que os demais produtos da reação sejam voláteis para que esses possam ser eliminados da câmara de deposição pelo sistema de bombeamento. O processo CVD depende de muitos parâmetros, sendo que a variação de alguns desses determina o tipo de CVD. Dentre os principais tipos de CVD estão:

- APCVD (*atmospheric-pressure CVD*);
- LPCVD (*low-pressure CVD*);
- PECVD (*plasma-enhanced CVD*);
- LECVD (*laser-enhanced CVD*);
- HDPCVD (*high-density plasma CVD*).

Dentro da tecnologia MOS, muitas etapas dos dispositivos são produzidas a partir da técnica CVD, graças as diversas variantes que possuem características distintas para a produção dos mais variados filmes.

O último grupo de deposições, para os quais não ocorre reação com o substrato é o PVD, que tem duas principais técnicas: a evaporação e o sputtering. Na evaporação, como o próprio nome sugere, o material a ser depositado é evaporado para a superfície do substrato. Para isso, é necessário que tanto o material do filme quanto o substrato estejam em alto-vácuo. Neste caso, o material é aquecido (termicamente, por laser, feixe de elétrons, etc.) até alcançar a temperatura de evaporação, onde o mesmo é depositado em todas as direções de forma rápida, devido ao alto livre caminho médio na câmara. A técnica de *sputtering* será vista com detalhes na seção seguinte, pois foi utilizada para a produção dos filmes deste trabalho.

2.2.2.1 SPUTTERING

O *sputtering* é uma técnica em que promove-se a ejeção de material de uma superfície (denominada alvo) através do bombardeamento por íons com alta energia. O substrato onde é obtido o filme é colocado em oposição ao alvo, e o material que é ejetado do alvo é depositado em todas as direções, sendo depositado tanto no substrato como na câmara de deposição.

No processo de *Sputtering* por RF, uma fonte de corrente alternada proporciona a geração do plasma. O gás que se encontra a uma baixa pressão na câmara (em torno de 100 mTorr) sofre a influência do campo elétrico variável; elétrons e íons que se encontram livres na câmara são acelerados segundo o campo elétrico. Devido à frequência do sinal (13,56 MHz) os íons (na maioria positivos) possuem mobilidade pequena, devido à grande massa. Os elétrons são os maiores responsáveis pela ionização de outros átomos devido à pequena massa. Da mesma forma que no *Sputtering* DC, no *Sputtering* RF o responsável pelo bombardeamento do alvo é a diferença de tamanho entre o eletrodo do alvo e do substrato, sendo que o eletrodo do alvo é bem menor que o do substrato. A diferença de tamanho proporciona uma densidade de cargas negativas muito maior no alvo, o que cria um potencial na superfície do alvo, denominado bainha do plasma. Essa bainha é responsável pelo processo de bombardeamento, pois quando um íon positivo entra nessa região, fica sujeito a uma grande força elétrica em direção ao alvo, provocando uma aceleração do mesmo; assim que se dá o processo de “*Sputtering*”. A Figura 3 ilustra uma câmara de *sputtering*, mostrando suas principais partes.

Figura 3 - Desenho esquemático de uma câmara de sputtering convencional.

Pode-se observar através da Figura 3 que a diferença de área entre a base do alvo (catodo) e a base do substrato (anodo) é significativa, pois substrato se encontra aterrado assim como toda a superfície da câmara proporcionando uma grande área com o mesmo potencial, enquanto o alvo que possui uma base com área muito menor, que produz nessa região a denominada bainha, já que a densidade de cargas por unidade de área é muito maior nessa região.

O processo de *sputtering* apresenta algumas vantagens e desvantagens [35].

a) Vantagens:

- permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de grandes diâmetros;
- controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- proporciona a deposição de filmes de ligas e materiais compostos;
- proporciona a deposição de filmes com aderência excepcional;
- deposição de multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos;
- não produz raios-X.

b) Desvantagens:

- alto custo do equipamento;

- a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa;
- alguns materiais degradam pelo bombardeamento de alta energia;
- como em geral, o processo é efetuado em pressões maiores que as utilizadas em evaporações, pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado.

2.2.3 FORMAÇÃO DE FILMES FINOS

A formação de filmes finos a partir de fase de vapor (CVD, PVD, etc.) pode se dar por três mecanismos (Figura 4): de ilhas (ou Volmer-Weber), de camada-a-camada (ou Frank-Van der Merwe), e a combinação dos dois mecanismos anteriores que é chamada de Stranski-Krastanov [32]. A definição dos modos de crescimento do filme fino é determinada por diferenças no processo de formação do mesmo, dividida em quatro etapas: nucleação, crescimento e coalescência dos núcleos, preenchimento dos canais e aumento da espessura do filme. Para explicar como se dão os processos acima mencionados é mostrada uma visão atomística [32], considerando as energias dos átomos a serem depositados em relação ao substrato.

Figura 4 - Mecanismos de crescimento de filmes finos [33].

A nucleação do filme fino consiste na condensação de átomos do material a ser depositado. Essa nucleação depende de fatores de energia, pois quando um átomo a ser depositado chega ao substrato, ele pode ou não ser depositado

dependendo da energia que possui em relação ao substrato. Caso a relação dessa energia seja baixa o átomo poderá ser depositado no local em que ele chegou ao substrato; caso contrário, ele pode migrar sobre a superfície do substrato até encontrar um local de menor energia ou ainda ser ejetado da superfície do substrato. Estes fatos influenciam na taxa de deposição do filme, sendo a temperatura do substrato um fator determinante para o processo. No momento em que os átomos a serem depositados encontram essas regiões de menor energia dá-se a primeira parte do processo, a nucleação. A Figura 5 representa os processos decorrentes da chegada do átomo na superfície do substrato e os núcleos formados.

Figura 5 - Etapa de nucleação de filmes finos.

Após a formação dos núcleos, segue-se a etapa seguinte referente ao crescimento e a coalescência dos mesmos. Entretanto durante essa etapa existem duas possibilidades distintas, definidas pelas energias dos átomos a serem depositados em relação à superfície do substrato ou a superfície dos núcleos. Essa diferença define se o processo de crescimento do filme se dará em ilhas ou camada-a-camada. No processo de crescimento por ilhas a energia do átomo a ser depositado em relação à superfície do núcleo, é menor do que a energia em relação à superfície do substrato. Devido a isto, os átomos se depositam preferencialmente na superfície do núcleo, e como possuem tamanho considerável (de forma planar até então) eles têm uma área relativa grande, com relação ao substrato. Isso proporciona um crescimento vertical dos núcleos, gerando as ilhas, que se expandem horizontalmente até se encontrem, o que define o processo de coalescência. Vale lembrar que para materiais cristalinos, o processo de coalescência define os contornos de grãos do filme. A Figura 6 ilustra a deposição

preferencial dos átomos na superfície dos núcleos, enquanto há uma grande ejeção de átomos ou a migração para um núcleo na superfície do substrato. Definindo assim o crescimento de ilhas e a coalescência das mesmas.

Figura 6 - Processo de crescimento e coalescência de ilhas.

No crescimento por camadas, a energia dos átomos com relação à superfície dos núcleos é maior do que a energia com relação ao substrato, o que faz com que os átomos tendam a caminhar sobre a superfície dos núcleos até encontrarem a superfície do substrato para depositar-se ou serem ejetados dos núcleos, formando assim uma camada uniforme [33]. Esse mecanismo de crescimento é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Processo de crescimento e coalescência de camadas.

Com a primeira camada formada, ocorre a formação de novos núcleos sobre essa, o que cria novas relações de energias entre átomos e superfícies, agora não

sendo mais a superfície do substrato mais sim a do próprio filme fino. Essa nova relação de energias é que define se o crescimento continua em camadas ou passa a crescer no modo Stranski-Krastanov. Quando o filme cresce em camadas a energia do átomo a ser depositado continua a ser maior na superfície dos novos núcleos, fazendo com que o átomo migre por essa superfície até encontrar a região com ausência do núcleo (conforme a Figura 7). Já no crescimento Stranski-Krastanov ocorre inversão dessas energias, onde após o crescimento de uma ou algumas monocamadas, a energia sobre a superfície dos núcleos passa a ser menor em relação a energia das monocamadas, favorecendo o crescimento de “ilhas” sobre esses núcleos. Este crescimento representa a combinação dos dois primeiros modos e é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Processo de crescimento Stranski-Krastanov.

Em todos os processos de crescimento citados, pode ocorrer a formação de canais, que seriam regiões sem deposições de átomos. Entretanto, com a chegada de átomos a referida superfície acaba sendo preenchida. Por fim, ocorre o aumento da espessura do filme fino, seguindo as características dos modos de crescimento. Nesta etapa, consegue-se a espessura desejada, dependendo da finalidade do filme; pode-se observar uma porosidade no filme decorrente dos processos anteriores que definiram sua formação. Vale salientar que o mecanismo de crescimento do filme influencia diretamente a rugosidade do mesmo.

2.2.4 FILMES FINOS EM MICROELETRÔNICA

Falar em microeletrônica sem falar em filmes finos é uma tarefa impossível, pois os dispositivos que hoje existem, só foram produzidos devido ao avanço e melhoria das técnicas de deposição de filmes finos. Os avanços nos filmes utilizados vão desde a melhoria na qualidade dos filmes (diminuição de contaminantes, controle da composição), como na deposição de novos materiais (dielétricos de alto k). A melhoria das técnicas de análise dos filmes finos também contribuem muito para o aperfeiçoamento dos dispositivos microeletrônicos.

Os dispositivos microeletrônicos costumam ser compostos por diversas camadas de filmes. Esses filmes são produzidos utilizando as mais variadas técnicas. Os filmes podem ser crescidos termicamente, como é o caso do SiO_2 de porta, depositados por CVD como o SiO_2 de isolamento, deposição de TiSi_2 (por sputtering) para contato elétrico, entre outros. Dentre as técnicas de deposição de filmes para produção de dispositivos microeletrônicos, encontramos a epitaxia. A epitaxia é uma palavra grega que significa “arranjo sobre” e refere-se à técnica de deposição de camadas atômicas, em arranjo cristalino, sobre um substrato cristalino, seguindo a mesma estrutura e orientação cristalográfica. A epitaxia classifica-se em dois tipos: homoepitaxia e heteroepitaxia. A homoepitaxia refere-se ao crescimento de um filme sobre um substrato, onde ambos são formados pelo mesmo material. Como por exemplo, o crescimento de uma camada de Si sobre um substrato de Si (independendo das dopagens da camada e do substrato, que podem ou não ser diferentes). No caso da heteroepitaxia temos o crescimento de uma camada semicondutora de composição diferente da relativa ao material do substrato; neste caso ambos têm a mesma estrutura e orientação cristalográfica. Como por exemplo, camada de Si sobre safira, SiGe/Si , GaAs/Si , AlGaAs/GaAs , etc.

Em um único dispositivo microeletrônico podemos encontrar filmes isolantes, semicondutores e metálicos, que desempenham as mais diversas funções nos dispositivos. Podem ser utilizados como barreira de difusão de dopantes, metal de porta, contato elétrico entre regiões, isolamento entre dispositivos, linhas de conexão entre dispositivos, entre outros. Dispositivos com alta integração (processadores, por exemplo) possui diversos filmes finos para a formação de linhas de conexão e filmes de isolamento entre linhas, sendo necessário um excelente controle no processo de

deposição desses filmes finos. A Figura 9 mostra uma imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) de um dispositivo microeletrônico ilustrando as diversas camadas necessárias para as conexões entre dispositivos.

Figura 9 - MEV de um dispositivo microeletrônico construído a partir de filmes finos [36].

Como pode ser observado na Figura 9 é necessária a deposição de diversos filmes para a construção de todo o dispositivo com a suas linhas de conexão.

A evolução dos dispositivos e a diminuição ocorrida devidos aos avanços obtidos com a tecnologia de deposição de filmes finos, fez com que um dos mais consagrados materiais em microeletrônica o SiO_2 de porta, fosse substituído por outros materiais, primeiramente pelo SiO_xN_y e atualmente pelos materiais de alta constante dielétrica [37]. Com toda a evolução que aconteceu ao longo do tempo e a diminuição do tamanho dos dispositivos, fez com que a barreira do 100nm fosse quebrada entrando em uma nova escala tecnológica: a nanotecnologia.

2.2.5 PAPEL DOS FILMES FINOS EM NANOTECNOLOGIA

O desenvolvimento da tecnologia de filmes finos tem ocorrido de tal forma que as possibilidades na utilização tornaram-se fantásticas. Um exemplo do desenvolvimento dos filmes finos são os MEMS (microelectromechanical systems - sistemas microeletromecânicos), esse desenvolvimento não se restringe a produção e o controle dos parâmetros dos filmes finos, mas também no controle dos tipos de processos que esses sofrem (corrosão isotrópica, anisotrópica, seletiva, entre outros). Para a construção dos MEMS é necessária a produção de diversos filmes finos de poucos nanômetros que sofrem diversos processos para construção de um dispositivo.

Contudo, os filmes finos de poucos nanômetros não são simplesmente utilizados na construção de MEMS, mas esses também são responsáveis pelos mais atuais dispositivos eletrônicos [37]. Os dispositivos eletrônicos atuais têm dimensões em torno ou até menores que 100 nanômetros. Todos os avanços ocorridos durante esses últimos anos, proporcionaram uma nova área em dispositivos os NEMS (nanoelectromechanical systems – sistemas nanoeletromecânicos), dispositivos como: Microcantilever com nanopontas para Scanning Tunneling Microscopy (STM – Microscópio de Tunelamento) e Atomic Force Microscopy (AFM - Microscópio de Força Atômica), pontas de AFM para nanolitografia com moléculas alto alinháveis (“dip-pen”), motores biológicos (DNA - DesoxirriboNucleic Acid, ou ácido desoxirribonucléico), engrenagens moleculares, nanopartículas, nanotubos de carbono, entre outros [38].

Dentre os dispositivos citados acima, as pontas de AFM para nanolitografia podem ser um dos caminhos para o futuro dos dispositivos eletrônicos, pois como o próprio nome diz a nanolitografia é capaz de produzir nanolinhas de resiste com uma boa qualidade, fato que em técnicas convencionais (ópticas) isto não é possível. A técnica é simples, pois uma nanoponta de AFM é impregnada com uma solução contendo moléculas orgânicas, que em contato com uma superfície de ouro possuem a capacidade de se alto alinharem produzindo monocamada de uma linha nanométrica, podendo ser utilizada para processos na confecção de dispositivos [39]. Dentre as técnicas para processamento de filmes em escala nanométrica, existe também um método denominado de “microcontact printing” (impressão por

microcontato). Esse método baseia-se em uma estampa de escala nanométrica onde é aplicada a solução contendo moléculas orgânicas alto alinháveis. Essa estampa é colocada em contato com uma superfície de ouro, as moléculas então se alinham sobre a superfície formando o padrão da estampa. As linhas produzidas através dessa técnica podem possuir diâmetros menores que 50 nanômetros [39].

Com todos os avanços ocorridos, os filmes que já possuíam espessuras de poucos nanômetros (em dispositivos microeletrônicos) começaram a possuir granulométrica nanométrica. Com isso, os efeitos quânticos que não eram tão significativos passaram a ser de grande importância, sendo que para a construção desses novos dispositivos devem ser considerados esses efeitos.

2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

2.3.1 MODELO DE BANDAS DE ENERGIA NOS SÓLIDOS

O modelo de bandas de energia dos sólidos permite explicar as propriedades elétricas dos materiais, ou seja, como se comporta um material condutor, semicondutor ou isolante. Para se entender o modelo de bandas, é primeiramente necessário entender e conhecer a distribuição dos níveis de energia para um único átomo conforme é mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Níveis de energia para um único átomo

Como pode ser observado na Figura 10 em um átomo isolado os níveis de energia são discretos, sendo que segundo o princípio da exclusão de Pauli cada nível pode possuir dois elétrons com *spin* diferente. Contudo, um material sólido é constituído por uma grande quantidade de átomos muito próximos, e devido a essa proximidade entre os átomos que constitui os sólidos ocorre um efeito denominado degenerescência dos níveis de energia. Essa degenerescência pode ser entendida como uma sobreposição dos níveis de energia entre os átomos que constitui um material sólido. A Figura 11 representa o que ocorre com os níveis de energia de um material sólido.

Figura 11 - Representação da formação das bandas de energia em um sólido em função da separação interatômica [16].

Como pode ser observado devido à degenerescência dos níveis causado pela proximidade entre os átomos dentro do sólido, cada nível de energia pode ser representado por uma banda formada por níveis de energia muito próximos. Vale salientar que para os níveis mais internos dos átomos, a degenerescência dos níveis torna-se menos presente, já que esses sofrem uma menor influência dos átomos vizinhos.

No entanto a simples formação das bandas de energia não explica as propriedades elétricas dos materiais. Essas propriedades são sim explicadas pelo modo que as bandas de energia permitidas são preenchidas. A Figura 12 correlaciona o preenchimento das bandas de energia com as características elétricas dos materiais.

Figura 12 - Possíveis estruturas de bandas nos sólidos a 0 K. a) estrutura de um material metálico, como por exemplo, o cobre. b) estrutura de um material metálico, como por exemplo, o magnésio. c) estrutura de um isolante. d) estrutura de um semicondutor [16].

Observando a Figura 12 nota-se que tanto **a** como **b** são estruturas referentes a metais, sendo que na estrutura **a** o que ocorre é que os elétrons que compõem o material (cobre, por exemplo) não são suficientes para completar todos os possíveis estados de energia de uma banda. Isso proporciona estados de energia possíveis que são facilmente preenchidos quando um pequeno campo elétrico é aplicado no material. Já na estrutura **a** o que temos é a sobreposição de uma banda vazia (sem elétrons) com uma banda cheia (com elétrons), assim da mesma forma que na estrutura **a** com um pequeno campo aplicado ao material, ele pode conduzir elétrons, tornando ambas estruturas boas condutoras de eletricidade.

Nas estruturas **c** e **d** o que ocorre é que a banda encontra-se cheia (banda de valência) e a próxima banda com estados permitidos (banda de condução), encontra-se separada por uma banda onde não existem estados permitidos de energia (banda proibida), ou seja, os elétrons não podem ocupar essa banda. Com isso é necessário que uma energia maior do que a da banda proibida seja aplicada ao material para retirar o elétron da banda de valência para a banda de condução. O que diferencia um material isolante de um semicondutor, (estrutura **c** e **d**, respectivamente) é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Em um material semicondutor essa diferença não é grande ($< 2\text{eV}$), mas em um material isolante ela é significativa ($> 2\text{eV}$). Quando um elétron no material absorve uma energia com o valor mínimo da energia da banda proibida, ele passa da banda de valência para a banda de condução, tornando-se livre para se mover na banda de condução, pois ela possui estados livres de energia. Essa excitação pode

provir de energia elétrica, térmica ou óptica. Entretanto, é a excitação térmica que ocorre primeiro. Os elétrons nos materiais semicondutores já possuem condução elétrica à temperatura ambiente, pois a energia térmica é suficiente para retirá-los da banda de valência para a banda de condução. Nos materiais isolantes a energia térmica à temperatura ambiente não é suficiente para a excitação do elétron, e devido às ligações (em geral iônicas ou fortemente covalentes) esses materiais degradam com a temperatura necessária para excitação do elétron.

Para os semicondutores, propriedades tais como as elétricas são drasticamente alteradas com a adição de impurezas, também chamadas de dopantes. Os dopantes em semicondutores (o silício é o mais utilizado) têm a capacidade de produzir características elétricas para a utilização em dispositivos eletrônicos, desde simples diodos até processadores. De uma forma simples os dopantes quando adicionados no silício produzem dois tipos de portadores elétricos: os elétrons e as lacunas. Os elétrons são fornecidos por dopantes pentavalentes, como fósforo e arsênio, produzindo uma dopagem do tipo n. As lacunas por sua vez são geradas devido à adição de dopantes trivalentes, como boro, e produzem uma dopagem tipo p. Devido a essas dopagens, o potencial de superfície do semicondutor é alterado. Contudo, o entendimento sobre o que causa a mudança no potencial de superfície do semicondutor não é trivial sendo necessárias explicações mais detalhadas [16,40], estando fora dos objetivos desse trabalho.

2.3.2 CAPACITOR MOS

O capacitor MOS diferencia-se de um capacitor de placas paralelas comum, pois ao invés de ser composto por dois metais separados por um isolante, ele possui um material semicondutor no lugar de um dos metais. Com a substituição de um metal por um semicondutor é produzida uma nova capacitância que é adicionada à estrutura, o que produz uma série de peculiaridades [41,42] com um grande interesse prático, tais como a construção de transistores CMOS que utilizam como base o capacitor MOS.

Para a compreensão do funcionamento do dispositivo, é necessário vermos os três regimes de operação do capacitor MOS: acumulação, depleção e inversão. Possuem duas tensões de porta (V_G), que definem a mudança de um regime de operação para o outro, denominadas: tensão de banda plana (V_{FB}) e tensão de limiar (V_T). Na tensão de banda plana ocorre a ausência de encurvamento de bandas entre a porta e o semiconductor, e no caso de um capacitor ideal (sem cargas no óxido) é representada pela diferença entre a função trabalho do metal da porta (ϕ_M), e a função trabalho do silício (ϕ_{Si}). V_{FB} define a mudança do regime de acumulação para o de depleção, enquanto que V_T é a tensão que define a mudança do capacitor do regime de depleção para o de inversão. A Figura 13 mostra o diagrama de cargas espaciais no capacitor MOS para o caso de um capacitor tipo p, ou seja, dopado com impurezas aceitadoras (N_A).

Figura 13 - Diagrama de cargas espaciais para um capacitor PMOS a) acumulação b) depleção c) inversão.

Na Figura 13, t_{ox} representa a espessura do óxido, W_d , a largura da região de depleção e $W_{dmáx}$, a largura máxima que a região de depleção atinge. Podemos observar através da Figura 13 o que ocorre com as cargas em cada um dos regimes. Na acumulação, as cargas majoritárias, ou seja, do mesmo tipo que a dopagem do substrato (nesse caso positiva), formam uma fina camada no semiconductor junto à interface semiconductor-óxido, devido ao fato de a tensão na porta ser inferior à tensão de banda plana ($V_G < V_{FB}$). Durante o regime de depleção ($V_{FB} < V_G < V_T$) ocorre a depleção de portadores no semiconductor, e como a dopagem é aproximadamente uniforme em todo o semiconductor à medida que V_G aumenta W_d também aumenta, já que ocorre a depleção em maior profundidade. Contudo, o aumento da região de depleção tem um valor máximo denominado $W_{dmáx}$. Para valores superiores a este todo o aumento de V_G produz cargas

minoritárias no semiconductor junto à interface semiconductor-óxido, entrando assim no regime de inversão, onde $V_G > V_T$.

Devido à variação de cargas no semiconductor a capacitância total varia conforme a distribuição das mesmas. A Figura 14 representa a capacitância total (C_T) de um capacitor MOS [42].

Figura 14 - Representação da capacitância total (C_T) de um capacitor MOS.

Na Figura 14, C_{ox} representa a capacitância do óxido e C_{si} a capacitância do silício. O C_{ox} é obtido através de eq.(3), enquanto que C_{si} varia de acordo com o regime de operação que o capacitor se encontra [42].

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

Na eq.(3), ϵ_0 representa a permissividade do vácuo ($8,84 \cdot 10^{-14}$ F/cm), ϵ_{ox} a permissividade do óxido, A a área do capacitor e t_{ox} a espessura do óxido.

Devido a associação série das capacitâncias C_{ox} e C_{si} conforme mostrado na Figura 14, o valor de C_T é dado pela eq.(4):

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{si}}} \quad (4)$$

Na acumulação o comportamento do capacitor MOS é o mesmo que o de um capacitor de placas paralelas, ou seja, $C_T = C_{ox}$. Contudo durante o regime de depleção ocorre uma mudança no potencial dentro do semiconductor devido à região de depleção. Nessa situação $C_{si} = C_D$, onde C_D é a capacitância de depleção dada pela eq.(5).

$$C_D = \frac{\epsilon_o \epsilon_{Si} A}{W_d} \quad (5)$$

Na eq.(5), ϵ_{Si} representa a permissividade relativa do silício (11,7) e W_d a largura da região de depleção, que varia de acordo com V_G .

Já no regime de inversão um potencial devido à região de inversão é adicionado ao silício, ou seja, $C_{Si} = C_D + C_I$, onde C_I é a capacitância devido a inversão. Substituindo esta expressão na eq.(4) obtemos a eq.(6):

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D + C_I}} \quad (6)$$

Como já havia sido mencionando anteriormente, existe uma mudança na capacitância total do dispositivo com a alteração do regime de operação do capacitor, que por sua vez depende da tensão V_G aplicada. Essa variação da capacitância em função da tensão na porta gera a curva C-V característica do capacitor MOS. A Figura 15 mostra as curvas C-V em baixa frequência (BF) e alta frequência (AF).

Figura 15 - Curva C-V em baixa frequência (BF) e alta frequência (AF) de um capacitor MOS.

Como pode ser notado na Figura 15 existem dois tipos de curva C-V: a realizada em baixa frequência e a de alta frequência [42]. De uma maneira simples o que ocorre é que na medida de C-V AF os portadores minoritários responsáveis pelo aparecimento da região de inversão, não conseguem responder à alta frequência. Assim, a região de inversão não responde, a capacitância de inversão não aparece com o aumento de V_G , e a capacitância do silício é simplesmente representada pela capacitância de depleção ($C_{Si} = C_D$). No caso da curva C-V BF, existe o surgimento da camada de inversão e assim $C_{Si} = C_D + C_I$. Vale ressaltar que foi dado tratamento simples com relação às curvas C-V BF e C-V AF, somente para facilitar a compreensão do leitor com relação às curvas que serão apresentadas na seção 4.6.1. Estas últimas são curvas do tipo C-V AF, e os cálculos realizados para extração de alguns parâmetros. Para a compreensão mais detalhada do que ocorre na curva C-V AF é necessário um maior detalhamento com relação ao comportamento da curva [41,43], o que está fora do objetivo desse trabalho.

2.3.2.1 EQUAÇÕES BÁSICAS DO CAPACITOR MOS [41,44]

Essa seção tem o objetivo de mostrar o equacionamento básico de um capacitor MOS para a obtenção de alguns parâmetros importantes. Um dos primeiros parâmetros que devem ser extraídos de uma curva C-V AF é a resistência série (R_s), que pode surgir de diversas fontes tais como: contatos elétricos durante a medida, resistência do substrato, presença de filme contaminante entre o contato das costas e a base do equipamento de medida, e no caso das medidas realizadas nesse trabalho uma resistência adicional que foi colocada durante a medida, devido a uma limitação no equipamento. A resistência série, dependendo do valor, produz uma grande interferência na medida no regime de inversão. Desse modo é necessária a sua correção o que é realizado considerando a capacitância medida (C_{ma}) e a condutância medida (G_{ma}). O modelo físico equivalente ao modelo medido como indicado na Figura 16.

Figura 16 - Modelo para o cálculo de R_s .

Pelo modelo o cálculo de R_s é obtido através da eq.(7), que segue.

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + (\omega C_{ma})^2} \quad (7)$$

onde,

$$\omega = 2\pi f \quad (8)$$

Na eq.(8), f é a frequência em que a medida C-V é realizada.

Contudo, o modelo real dos dispositivos inclui uma admitância (Y_c) que está paralela à capacitância do óxido. Essa admitância se deve ao fato de que o óxido do capacitor não é perfeito, permitindo a passagem de uma corrente de fuga. O modelo utilizado para a o cálculo de Y_c é mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Modelo utilizado para o cálculo de Y_c .

A admitância (Y_c) é dada pela eq.(9), que segue [44].

$$Y_c = \sqrt{\omega C'_o \left(-\omega C'_o + \omega C_{ma} \left(1 + \frac{G_{ma}^2}{(\omega C_{ma})^2} \right) \right)} \quad (9)$$

Na eq.(9) C'_o é dado pela eq.(10) [44].

$$C'_o = \frac{C_{ma} \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right)}{(\omega C_{ma})^2 + \left(G_{ma} - R_s \left((\omega C_{ma})^2 + G_{ma}^2 \right) \right)} \quad (10)$$

A admitância é um parâmetro que demonstra a qualidade dos capacitores MOS, pois quanto menor for seu valor melhor é o desempenho do capacitor já que em condições ideais não deveria existir corrente através do isolante do capacitor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRODUÇÃO DOS ALVOS

Os alvos foram produzidos no Laboratório de Vidros e Datações da FATEC-SP. Os reagentes utilizados têm pureza superior a 99,99%. A partir de uma matriz de germanato denominada GP, foram produzidos outros dois alvos contendo AgNO_3 e Cu_2O , denominados GP-A e GP-C, respectivamente. Os dopantes AgNO_3 e Cu_2O foram inseridos adicionando-se 1% em peso ao valor total da matriz. A Tabela 5 mostra a composição dos alvos. Os valores mostrados na tabela estão em porcentagem em peso.

Tabela 5 - Composição dos alvos vítreos produzidos.

Nomenclatura	GeO_2	PbO	AgNO_3	Cu_2O
GP	40,0	60,0	-	-
GP-A	40,0	60,0	1,0	-
GP-C	40,0	60,0	-	1,0

A Figura 18 mostra um diagrama com as etapas do processo de produção dos alvos.

Figura 18 - Diagrama de preparo dos alvos.

Todas as etapas mencionadas no diagrama da Figura 18 são descritas a seguir.

3.1.1 PESAGEM E MISTURA DOS REAGENTES

Os reagentes foram pesados em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$. Para cada um deles foi utilizado um béquer que já se encontrava limpo. Foram utilizadas espátulas descartáveis durante o processo de pesagem; os dopantes (AgNO_3 e Cu_2O) foram pesados diretamente no cadinho (de alumina pura). Após a pesagem dos reagentes, os óxidos foram misturados mecanicamente diretamente no cadinho, com uma espátula limpa. Para o caso do alvo que contém AgNO_3 (GP-A) a pesagem e a mistura dos óxidos foram realizadas em uma sala com luz controlada, pois o reagente AgNO_3 é sensível à mesma.

3.1.2 FUSÃO E AGITAÇÃO

A fusão dos reagentes foi realizada em um forno de atmosfera não controlada, a uma temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$; a fusão se deu em duas etapas. Uma primeira etapa se dá durante os primeiros 15 minutos, para que os reagentes fundam, e formem um líquido com alta viscosidade. Na segunda etapa ocorre o processo de agitação mecânica através de uma vareta de quartzo, que melhora a homogeneização. Este procedimento é essencial para que os componentes sejam miscíveis entre si e foi usado para as amostras GP-A e GP-C.

O agitador foi desenvolvido anteriormente pelo grupo [6], a fim de melhorar as características ópticas dos vidros, tais como eliminação de estrias, bolhas, etc. A Figura 19 mostra o sistema de agitação juntamente com o forno. A vareta de quartzo utilizada no processo, para agitação dos óxidos fundidos, é mostrada para facilitar a compreensão. A velocidade de rotação da vareta deve ser adequada de modo a evitar a presença de bolhas.

Figura 19 - Forno de fusão usado juntamente com o agitador.

3.1.3 VERSÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

Após o término da fusão, os reagentes se encontram em estado líquido, e é feita a versão. O processo de versão consiste em derramar o líquido em um molde de grafite, que se encontra pré-aquecido à temperatura de tratamento térmico (420°C), o que propicia o processo de vitrificação, pois o líquido derramado sofre um processo de resfriamento rápido, que forma o vidro. Esse molde tem a finalidade de definir a forma do alvo, para que possa ser utilizado no equipamento de *Sputtering*. O molde então é levado para o forno de tratamento térmico, que se encontra a uma temperatura de 420°C. Ele permanece dentro desse forno por um período de três horas. O tratamento térmico tem a finalidade de aliviar as tensões internas do vidro,

conferindo a ele uma maior resistência mecânica e evitando que trinque facilmente quando submetido às solicitações externas.

A Figura 20 mostra a foto do molde de grafite utilizado. Os alvos produzidos possuem um diâmetro de 34 mm e a espessura tende a variar de acordo com a quantidade de material utilizada, ficando em torno de 3mm.

Figura 20 – Molde de grafite utilizado para conformação do alvo.

Vale lembrar que a temperatura de tratamento térmico está situada abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), para evitar a cristalização do alvo, e assim a perda do mesmo.

3.1.4 PREPARO DOS ALVOS

O preparo dos alvos visa à utilização do equipamento de “sputtering”. Por esse motivo deve-se colar um pedaço metálico na parte de traz do alvo, em seu centro, em geral uma arruela que tem a função de fixar o alvo no referido equipamento “sputtering”. Nesse processo é usada cola que suporta baixa pressão, pois a fixação do alvo se dá por campo magnético. A Figura 21 mostra as fotos dos alvos produzidos com a arruela fixada.

Figura 21 - Alvos vítreos produzidos a) GP-A b) GP-C c) GP

3.2 PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS

3.2.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS

Para a produção dos filmes finos inicialmente deve-se realizar a limpeza das lâminas. Essa limpeza tem a finalidade de deixar a superfície das lâminas sem resíduos de óxido de silício, ou de partículas, que eventualmente foram incorporadas à superfície. As lâminas de silício utilizadas possuem orientação $\langle 100 \rangle$ e são dopadas do tipo p, com resistividade de aproximadamente $10\Omega\cdot\text{cm}$ e diâmetro de 75mm. Foi utilizada a limpeza completa SPM+RCA+DIP em HF [45] que é amplamente empregada na indústria de semicondutores. Essa limpeza consiste das seguintes etapas:

- Lavagem em água deionizada (DI);
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aquecida;
- Lavagem em água DI;
- Solução de hidróxido de amônio ($\text{NH}_4(\text{OH})$) + peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aquecida;

- Lavagem em água DI;
- Solução de ácido clorídrico (HCl) aquecida;
- Lavagem em água DI;
- Solução de ácido fluorídrico (HF);
- Lavagem em água DI;
- Secagem em jato de N₂.

3.2.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

A deposição dos filmes finos foi realizada através de um equipamento de *RF Magnetron Sputtering*. Esse equipamento se utiliza da técnica de *Sputtering* convencional denominada *Sputtering RF*. Nesse caso um ímã ou um eletro-ímã é posicionado atrás do alvo, produzindo assim um campo magnético perpendicular ao campo elétrico do RF próximo à região do alvo. Essa configuração de campo elétrico e campo magnético acaba por produzir uma força resultante nos elétrons, de tal forma que os mesmos tenham movimentos helicoidais. Devido aos movimentos helicoidais dos elétrons ocorre um aumento na taxa de ionização, que por sua vez proporciona uma redução na pressão mínima para a formação do plasma. Em sistemas de *Sputtering* convencionais a pressão é de aproximadamente 10 mTorr. Com a diminuição da pressão do processo, o livre caminho médio dentro da câmara aumenta o que proporciona um significativo aumento na taxa de deposição, tornando o *RF Magnetron Sputtering* uma excelente técnica para a deposição dos mais variados materiais. Além disso, como o campo magnético fica somente na região do alvo, a geração de plasma ocorre apenas próximo ao alvo, diferente de um *Sputtering* convencional, onde o plasma é gerado em todo o ambiente.

O equipamento utilizado para as deposições foi desenvolvido e construído pelo Laboratório de Plasmas e Processos do ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica), possuindo para bombeamento da câmara de deposição uma bomba mecânica M-18 modelo EDWARDS duplo estágio, com velocidade de bombeamento de 160 l/min., e uma bomba de difusão EDWARDS E04, com velocidade de

bombeamento de 600 l/min. A Figura 22 mostra o diagrama esquemático do equipamento utilizado para a deposição dos filmes finos.

Figura 22 - Diagrama do equipamento de RF Magnetron Sputtering.

Na Figura 22 podem ser observadas as diversas partes do equipamento utilizado dentre eles o sistema de resfriamento, sendo que esse é essencial para a deposição dos alvos vítreos, já que os mesmos são muito sensíveis à alta temperatura. As deposições foram divididas em dois grupos, sendo realizadas em ocasiões diferentes. A Tabela 6 mostra os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes a partir dos alvos (GP, GP-A e GP-C).

Tabela 6 - Parâmetros utilizados para deposição dos filmes.

Filme	Pressão de fundo (Torr)	Pressão de trabalho (mTorr)	Fluxo de argônio (sccm)	Potência da fonte (W)	Temperatura da água (°C)	Distância Alvo / substrato (cm)	Tempo de deposição (min)
1GP	10^{-5}	5	12,5	50	15	5	30
1GP-A	10^{-5}	5	12,5	50	15	5	30
1GP-C	10^{-5}	5	12,5	50	15	5	30
2GP	10^{-5}	5	12,5	50	15	8	6
2GP-A	10^{-5}	5	12,5	50	15	10	17
2GP-C	10^{-5}	5	12,5	50	15	8	15

Como os filmes foram produzidos em dias diferentes foram colocados os números 1 e 2 para estabelecer esta diferenciação.

Os filmes do segundo grupo foram realizados todos em um outro dia, sendo que a ordem de deposição foi: primeiro o 2GP-A, seguido do 2GP-C e por último o 2GP. A mudança da distância de deposição teve como objetivo melhorar a uniformidade do filme. No primeiro grupo de filmes houve uma grande variação da espessura quando comparados os valores do centro e da borda da lâmina como pode ser observado na Figura 23. A faixa central sem filme depositado foi obtida através da colocação de um anteparo (pedaço de lâmina de silício) durante o processo de deposição, que serve para a realização da medida de perfilometria.

Figura 23 - Filme fino 1GP-A.

Cabe acrescentar que foi inicialmente utilizada distância de 10 cm para a deposição do filme 2GP-A. Contudo durante o processo de deposição foi notado que a espessura era menor do que a esperada (100 nm). Desta forma para as deposições dos filmes 2GP-C e 2GP, foram utilizadas distâncias de 8 cm, a fim de se obter maior espessura. Contudo durante a deposição do filme GP ocorreu o descolamento da arruela de fixação do alvo (Figura 21), resultando na interrupção do processo em 6 minutos.

3.2.3 TRATAMENTO DOS FILMES PARA NUCLEAÇÃO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS

O tratamento térmico foi realizado para os três filmes GP, GP-A e GP-C. Entretanto para os filmes contendo reagentes metálicos (GP-A e GP-C) o tratamento térmico teve como objetivo a nucleação das nanopartículas metálicas. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno de atmosfera não controlada, a uma temperatura de 420 °C. A Figura 24 mostra o gráfico de temperatura em função do tempo. Os filmes foram tratados por 10 e 20 horas conforme mostrado na Figura 24. Em todos os filmes o resfriamento se deu lentamente até que fosse atingida a temperatura ambiente.

Figura 24 - Tratamento térmico utilizado para os filmes de germanato.

3.3 PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS PARA MEDIDAS ELÉTRICAS

A produção dos dispositivos para as medidas elétricas, tem a finalidade de obter uma estrutura metal/filme/silício. Para isso, foram utilizados $\frac{1}{4}$ de amostra para cada um dos filmes 2GP, 2GP-A e 2GP-C, tratados por 0, 10 e 20 horas, e o ultimo $\frac{1}{4}$ utilizado para análises. A Figura 25 mostra como foram divididas as amostras (lâminas).

Figura 25 - Divisão das lâminas para a produção dos dispositivos.

As estruturas foram produzidas por evaporação de alumínio através de uma máscara mecânica. Cada estrutura metal/filme/silício tem um formato circular de diâmetro de aproximadamente 1mm. Foi realizada a deposição de alumínio no substrato do lado oposto aos dispositivos, com objetivo de promover contato elétrico dos dispositivos durante as medidas. A **Tabela 7** mostra as estruturas em cada $\frac{1}{4}$ de lâmina onde foram evaporados alumínio.

Tabela 7 - Fotos das estruturas dos 3 filmes e seus respectivos tratamento térmicos.

Amostra	0 hora	10 horas	20 horas
2GP
2GP-A
2GP-C

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização dos filmes finos tem como objetivo extrair os seguintes parâmetros: espessura dos filmes, índice de refração, composição atômica, rugosidade, nucleação e características elétricas. Para tanto foram utilizadas as técnicas de perfilometria, elipsometria, AFM, RBS, TEM e obtenção das curvas C-V e I-V (corrente x tensão). As seguintes técnicas serão explicadas a seguir:

3.4.1 PERFILOMETRIA

A perfilometria consiste de uma medida mecânica para a obtenção da topografia de um material através do movimento de uma ponta. Essa ponta é chamada de ponteira. A ponteira é feita de diamante, onde a extremidade utilizada para a medida possui um diâmetro de 12,5 μm . A técnica de perfilometria possui algumas limitações:

- Caso o diâmetro da ponteira seja maior que o diâmetro do buraco a ser medido a medida será destorcida.
- Alta rugosidade no filme a ser medido, pois dependendo do passo horizontal do equipamento podem ocorrer saltos da ponteira, que distorcem a medida.
- Vibração no equipamento. Esse parâmetro é de grande importância devido à alta precisão do sistema de medida do equipamento; pequenas vibrações causam alterações na medida [32]. Para solucionar esse problema, os equipamentos são colocados em mesas que evitam essas vibrações.

As medidas de perfilometria realizadas no trabalho foram feitas utilizando um perfilômetro *Dektak-3030*, e o degrau para a medida foi gerado no processo de deposição, conforme mostrado na Figura 23. Essas medidas só foram realizadas no primeiro grupo de filmes, pois apenas elas possuíam o degrau. As medidas foram utilizadas como o parâmetro inicial no equipamento de elipsometria, que será explicado a seguir.

3.4.2 ELIPSOMETRIA

A elipsometria pode ser definida como uma técnica que mede o estado de polarização de uma luz monocromática. Essa mudança no estado de polarização da luz, traz informações referentes ao sistema óptico que está sendo medido, devido à interação do mesmo com a luz. Para isso deve-se medir o estado inicial de polarização da luz e depois o estado final de polarização, ou seja, após a luz ter

passado pelo material a ser medido. Então utilizam-se os valores em equações matemáticas de onde podemos extrair os parâmetros do material [46].

A técnica de elipsometria apresenta algumas vantagens com relação a outras técnicas [47].

- Permite a determinação do índice de refração em filmes finos com espessuras desconhecidas.
- Permite efetuar medida em ambientes opticamente transparentes como ar ou um líquido
- Não requer especiais condições de uso como vácuo, aquecimento ou bombardeamento de elétrons que podem alterar as propriedades da amostra.

Para as medidas do índice de refração e da espessura utilizamos um elipsômetro *Rudolph Research-Auto*, Para esta técnica foram utilizados feixes incidentes de comprimentos de onda de 632,8 nm e 830,0 nm, incididos em vários pontos sobre a superfície da amostra. Porém, cabe destacar que para a determinação do índice de refração e da espessura das amostras é preciso dar ao equipamento um valor inicial de espessura próximo ao real do filme que está sendo medido. Este problema é solucionado medindo primeiramente a espessura com a técnica de perfilometria e com este resultado se inicia o processo de medida no elipsômetro. O ingresso de valores iniciais de espessura afastados do valor real pode causar a convergência do programa numérico a valores equivocados.

As medidas foram realizadas nos dois grupos de filmes. A Figura 26 mostra a distribuição dos pontos medidos em cada uma dos grupos.

Figura 26 - Distribuição dos pontos medidos pela técnica de elipsometria a) no primeiro grupo de filmes b) no segundo grupo de filmes

3.4.3 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O AFM tem princípio de funcionamento muito similar ao do perfilômetro. Entretanto, representa uma melhoria do mesmo, pois possui uma resolução muito maior devido à precisão no sistema que realiza a medida. Isso se dá através de um sistema óptico baseado na reflexão de um LASER em uma microalavanca (cantilever). Outro fator que influencia a medida é a ponta do AFM, que tem raio de curvatura bem menor do que a do perfilômetro (em torno de 10nm), permitindo uma maior precisão da medida. A automatização dos movimentos da ponta do AFM permite que ele seja utilizado para obtermos perfis da superfície dos filmes em escala nanométrica. A automatização é baseada em uma cerâmica piezo elétrica, com alto grau de controle e uma resposta muito rápida. Na Figura 27 é mostrado um diagrama de um AFM com suas partes principais.

Figura 27 - Diagrama esquemático de um AFM.

Conforme mostra a Figura 27 a realização da medida é feita por um laser que incide na parte traseira da microalavanca que possui um espelho que reflete o laser até o detector. Quando a ponta do AFM não está sobre a influência de nenhuma força, o laser fica localizado no centro do detector; assim quando a microalavanca é deslocada o laser também sofre um deslocamento em relação à posição em que estava sendo então registrado o sinal no detector. A precisão devido a esse sistema

é muito elevada; o outro fator que a eleva é o sistema que movimenta a microalavanca, que é um sistema piezo elétrico nas três direções (x, y e z).

O AFM possui alguns modos de operação:

- O de contato, a ponta do AFM se desloca em contato direto com a superfície da amostra de forma a gerar a imagem da topografia;
- O modo de tateamento, a ponta do AFM é colocada em uma oscilação de amplitude constante; quando a ponta toca a superfície da amostra a amplitude da oscilação sofre variação proporcional à variação da altura na superfície;
- O modo lift, que proporciona uma varredura no modo de contato para em seguida afastar-se da ponta em uma distância determinada. Inicia-se assim varredura magnética, sobre o mesmo perfil obtido na varredura por contato.

O AFM utilizado é Nanoscope da Veeco/Digital no modo de contato e taxa de varredura de 2,001 Hz.

3.4.4 RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)

O RBS é uma técnica de caracterização conhecida para filmes finos, que utiliza feixes de íons com alta energia e de baixa massa (em geral $^4\text{He}^+$). Esses íons têm a propriedade de penetrar centenas de nanômetros de profundidade nos filmes ou na combinação filme-substrato. Esses íons de pequena massa ao penetrarem no filme, são retroespalhados devido a choques que ocorrem com os núcleos dos átomos que compõem o filme. Os íons retroespalhados são então coletados por um detector que faz a contagem dos mesmos, com relação à energia com que eles chegam. A diferença de energia entre os íons retroespalhados tem como principal objetivo determina o peso atômico do átomo com que o íon se choca. Existem outros fatores que influenciam a medida como a espessura da amostra. Esse é um fator determinante, pois quando o filme é muito espesso não é possível obter uma análise adequada por RBS [32].

Para as medidas de RBS foi utilizado o equipamento do Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) da USP. O LAMFI conta essencialmente com um

acelerador eletrostático tipo Pelletron-Tandem. Acopladas ao acelerador existem duas câmaras de alto vácuo sendo que uma delas é utilizada para análise de RBS.

A câmara para análise de RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. A aquisição dos dados é controlada por computador através de um *buffer* multicanal. O tamanho das amostras deve ser da ordem de 1 a 2 cm. A área efetivamente analisada é essencialmente definida pelas dimensões do feixe, em geral, de 1 a 4 mm² podendo chegar até 10 mm², a energia do feixe utilizado foi de 2,2 MeV. São utilizados dois detectores dentro da câmara do RBS, sendo colocados com ângulos de 10° e 60°. Contudo os resultados que serão mostrados na seção 4.4 são referentes ao ângulo de 10°, devido ao seu menor erro.

As medidas de RBS tiveram como objetivo a determinação da concentração de cada elemento presente nos filmes finos, para que esses fossem comparados com a composição do alvo.

3.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

O microscópio eletrônico de transmissão é utilizado para obtermos imagem de materiais que são suficientemente finos para transmitir elétrons; dentre esses materiais estão os filmes finos. O TEM possui dois modos básicos de operação: o de imagem e o de difração. O de imagem é utilizado para se observar a amostra a ser analisada, podendo mostrar aspectos físicos das mesmas em uma escala muito reduzida. O modo de difração é utilizado para verificar o tipo de estrutura do material a ser analisado: cristalino, amorfo ou com ambas as fases. Além disso é capaz de determinar os materiais que compõem as fases cristalinas da amostra.

As medidas no TEM são produzidas da seguinte forma: elétrons que são gerados termicamente são acelerados com energias entre 100 keV e 1 MeV passando por uma lente que condensa os elétrons, permitindo que atravessem a amostra. Os elétrons ao atravessarem a amostra sofrem interações que são responsáveis pela geração de imagem. Após atravessarem a amostra os elétrons passam por uma série de lentes que têm o objetivo de gerar a imagem de forma nítida; para isso as lentes focam os feixes para serem observados na tela. Essas

lentes posicionadas após a passagem do feixe pela amostra também têm a finalidade de definir o modo em que o microscópio está: modo imagem ou no modo difração [32].

O microscópio utilizado nesse trabalho foi um modelo Philips CM 200 operado a 200 kV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, a Figura 28 mostra o microscópio utilizado.

Figura 28 - Microscópio eletrônico de transmissão utilizado [48].

O microscópio possui um catodo de grampo de tungstênio, que ao ser aquecido emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimado pelo cilindro de Wehnelt. O feixe eletrônico divergente é focalizado sobre a amostra pelas duas lentes condensadoras. Assim, com o condensador duplo, os elétrons deixando a ponta do catodo são focalizados na posição da amostra em uma mancha pequena que pode variar de 2 a 10 μm de diâmetro. Com os feixes passando através da abertura da objetiva, é formada a primeira imagem ampliada da amostra. No plano desta imagem, a abertura designada seletora é focalizada. A lente intermediária e projetora ampliam sucessivamente a primeira imagem de forma a duplicar. A ampliação total é obtida pela multiplicação dos aumentos individuais da série de lentes. A imagem ampliada em três estágios é visível sobre o anteparo fluorescente final; quando o anteparo é levantado esta é registrada na placa fotográfica. Importante ressaltar que a colimação do feixe de elétrons só é eficaz quando o sistema está em alto vácuo. O que garante a identificação da composição da amostra é a difração por feixes de elétrons que o microscópio gera durante o ensaio e através da eq.(11) que segue; são identificados os elementos da difração eletrônica [49].

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{2R} \quad (11)$$

onde d_{hkl} são as distâncias interplanares características de cada elemento, $2R$ são obtidos através das distâncias entre os pontos e/ou anéis da difração e, $2\lambda L$ é a constante característica do feixe de elétrons do microscópio.

Para a realização das medidas nos filmes finos que produzimos, foi necessário o desenvolvimento de um método próprio para a extração de material da superfície do substrato que constituiu na raspagem da superfície do filme como mostra a Figura 29. Tal método foi desenvolvido especificamente para os filmes do trabalho em questão e é explicado a seguir:

Figura 29 - Diagrama do preparo para análise de TEM.

A raspagem mostrada na Figura 29 foi realizada das bordas para o centro da amostra (lado esquerdo). Para isso foi utilizado uma ponta de quartzo, que foi limpa em álcool. Esse método foi definido após outras tentativas de preparo para a análise de TEM, como a raspagem da superfície do filme por ponta de diamante, que apesar de remover com mais eficiência o filme também removia uma grande quantidade de silício (substrato); isso acabava inviabilizando a análise final, pois ao realizar a medida quase não se encontrava material referente ao filme fino e sim o silício do substrato. Do lado direito da Figura 29 podemos observar o acúmulo do “pó” do filme fino no centro da amostra, onde o porta-amostra do equipamento é umedecido em água destilada e depois colocado sobre o centro da amostra, proporcionando assim a passagem do material para o porta-amostra. Apesar de obtermos pouco material a

ser utilizado este método nos assegura que teremos o material de interesse para a análise.

3.4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

3.4.6.1 MEDIDA C-V AF (CAPACITÂNCIA X TENSÃO)

Para as medidas C-V foi utilizado o equipamento HP-4280 do Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) da Escola Politécnica da USP (EPUSP), controlado via software. A Figura 30 mostra as principais partes do sistema utilizado para a medida C-V.

Figura 30 - Diagrama do equipamento para as medidas C-V em alta frequência.

Podemos observar na Figura 30 que para a realização das medidas C-V foi colocado um resistor de 100Ω em série com a ponta de prova devido a limitações (capacitância que o equipamento pode medir). A medida C-V foi extraída com alta

freqüência, onde sobreposta a uma rampa linear de tensão era somado um sinal de 1MHz. O intervalo de medida foi de 3 a $-3V$ (medido da inversão para acumulação) com a alimentação feita pela porta do dispositivo (ponta de prova) e o aterramento no “chuck” (base metálica para fixação da amostra). O passo de medida foi de 0,02V realizado a cada 0,1s. A caixa escura mostrada possui função de isolamento, já que qualquer luz interfere nos resultados das medidas, pois o silício do substrato é foto-sensível. Vale ressaltar que antes da realização das medidas foi corrigida a capacitância parasitária devido ao sistema, impedindo que ocorresse erros durante as medidas.

3.4.6.2 MEDIDAS I-V (CORRENTE X TENSÃO)

Para as medidas I-V foi utilizado o equipamento HP-4140 também do LSI-EPUSP. A Figura 31 mostra as principais partes do equipamento para a medida I-V.

Figura 31 - Diagrama do equipamento para as medidas I-V

A Figura 31 mostra que para as medidas I-V a porta do dispositivo é aterrada, enquanto a tensão é aplicada no substrato através do “chuck”. A tensão inicial é de

-3V e foi aumentada. Assim, foram realizadas diversas medidas no mesmo dispositivo com diferentes intervalos (-3 a 2V, -3 a 4V, -3 a 6V, etc.) até a observação da ruptura dielétrica. A medida foi realizada em forma de rampa com passo de 0,05V medido a cada 0,5s. Vale observar que essas medidas foram realizadas após as medidas C-V, pois os dispositivos são destruídos após a ruptura dielétrica, tornando inviável a realização de outra medida posterior à ruptura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PERFILOMETRIA

Seguem os resultados obtidos a partir das medidas de perfilometria que foram efetuadas no centro das lâminas do primeiro grupo de filmes, no degrau gerado como mostrado na Figura 23. Os parâmetros de deposição estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 8 - Medidas das espessuras dos filmes obtidas por perfilometria.

Filme	1GP	1GP-A	1GP-C
Espessura (nm)	402	400	250
Taxa de deposição (nm/min)	13,4	13,3	8,3

As taxas de deposição foram obtidas através da divisão das espessuras medidas por perfilometria, pelo tempo do processo de deposição. Para todos os filmes do primeiro grupo o tempo foi de 30 minutos.

Observamos pela Tabela 8 uma variação considerável na espessura do filme 1GP-C, e conseqüentemente uma taxa de deposição menor. Esse fato é muito provavelmente um indício de que muito provavelmente não há reprodutibilidade no sistema de deposição.

4.2 ELIPSOMETRIA

A seguir são mostrados os resultados das medidas de elipsometria dos 3 filmes do primeiro grupo (Tabela 6). As tabelas apresentam os pontos sobre os filmes onde foram efetuadas as medidas (conforme mostrado na Figura 26 a)). Para garantir que os valores medidos realmente condizem com as espessuras dos filmes,

foram utilizados dois comprimentos de onda (632,8 e 830,0 nm) do feixe incidente sobre a amostra. Foram calculados os valores médios tanto da espessura quanto do índice de refração, onde o valor médio da espessura foi utilizado para o cálculo da taxa de deposição do mesmo modo como calculado na perfilometria.

Tabela 9 - Medidas de elipsometria no filme de 1GP.

Pontos	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$		$\lambda = 830,0 \text{ nm}$	
	Espessura (nm)	Índice de Refração	Espessura (nm)	Índice de Refração
1	462,2	1,917	433,8	1,933
2	398,1	1,912	369,8	1,955
3	357,3	1,928	343,1	1,930
4	445,7	1,867	420,8	1,949
5	439,1	1,862	405,3	1,915
6	342,9	1,965	341,2	1,916
Valores Médios	408±50	1,91±0,04	386±40	1,93±0,02
Taxa de deposição (nm/min)	13,6±0,1		12,9±0,1	

Tabela 10 - Medidas de elipsometria no filme 1GP-A.

Pontos	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$		$\lambda = 830,0 \text{ nm}$	
	Espessura (nm)	Índice de Refração	Espessura (nm)	Índice de Refração
1	450,6	1,864	415,8	1,936
2	435,7	1,833	443,7	1,951
3	431,8	1,842	448,6	1,992
4	449,6	1,864	402,6	1,925
5	448,6	1,860	431,9	1,966
6	439,5	1,836	442,0	1,958
Valores Médios	443±8	1,85±0,01	431±18	1,96±0,02
Taxa de deposição (nm/min)	14,75±0,02		14,36±0,04	

Tabela 11 - Medidas de elipsometria no filme 1GP-C.

Pontos	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$		$\lambda = 830,0 \text{ nm}$	
	Espessura (nm)	Índice de Refração	Espessura (nm)	Índice de Refração
1	301,5	1,911	306,8	1,860
2	267,2	1,885	260,6	1,877
3	268,3	1,890	264,4	1,901
4	286,9	1,897	289,8	1,859
5	252,3	1,863	251,4	1,870
6	246,6	1,849	239,0	1,919
Valores Médios	271±21	1,88±0,02	269±25	1,88±0,02
Taxa de deposição (nm/min)	9,02±0,08		8,96±0,09	

Comparando os valores médios das espessuras para cada um dos comprimentos de onda (632,8 e 830 nm), podemos observar uma boa concordância de resultados, indicando que as medidas realmente estão coerentes quanto às espessuras dos filmes medidos. Os índices de refração também estão próximos aos dos vidros de germanato (~1,9) anteriormente medidos [6]. Como podemos notar nas tabelas o filme que teve a maior variação para o índice de refração foi o 1GP-A (1,85 para 1,95) para diferentes comprimentos de onda. Os outros dois apresentaram valores mais próximos para os diferentes comprimentos de onda utilizados para medidas.

Comparando as medidas de espessura da perfilometria (Tabela 8) com as da elipsometria, observamos novamente uma boa concordância entre os valores. Podemos atribuir a diferença ao fato de o elipsômetro considerar a média de 6 pontos nas lâminas, enquanto que o perfilômetro apenas considera um valor medido na região central.

As tabelas a seguir mostram os resultados das medidas realizadas no segundo grupo de filmes, onde a distribuição dos pontos medidos é mostrada na Figura 26 b.

Tabela 12 - Medidas de elipsometria no filme de 2GP.

Pontos	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$		$\lambda = 830,0 \text{ nm}$	
	Espesura (nm)	Índice de Refração	Espessura (nm)	Índice de Refração
1	18,5	1,857	18,6	2,061
2	21,9	1,764	21,5	1,878
3	14,3	1,815	14,5	2,047
4	17,4	1,698	16,7	1,833
5	17,8	1,855	18,0	2,070
6	19,0	1,765	18,5	1,912
7	20,2	1,843	20,2	2,004
8	19,6	1,770	19,3	1,898
9	19,7	1,822	19,6	1,986
Valores Médios	18,7±2,1	1,80±0,05	18,5±2,0	1,97±0,09
Taxa de deposição (nm/min)	3,1±0,1		3,1±0,1	

Tabela 13 - Medidas de elipsometria no filme de 2GP-A.

Pontos	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$		$\lambda = 830,0 \text{ nm}$	
	Espesura (nm)	Índice de Refração	Espessura (nm)	Índice de Refração
1	30,8	1,929	30,8	1,989
2	37,3	1,894	37,0	1,935
3	30,1	1,918	30,2	1,971
4	29,2	1,901	29,1	1,943
5	32,2	1,934	32,2	2,005
6	32,1	1,908	31,9	1,949
7	35,1	1,924	35,1	1,971
8	32,1	1,910	32,0	1,963
9	34,4	1,912	34,2	1,970
Valores Médios	33±3	1,91±0,01	33±3	1,97±0,02
Taxa de deposição (nm/min)	1,90±0,08		1,90±0,08	

Tabela 14 - Medidas de elipsometria no filme de 2 GP-C.

Pontos	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$		$\lambda = 830,0 \text{ nm}$	
	Espesura (nm)	Índice de Refração	Espesura (nm)	Índice de Refração
1	33,3	1,909	33,2	1,952
2	42,5	1,891	42,3	1,910
3	32,5	1,887	32,4	1,922
4	32,7	1,886	32,5	1,916
5	35,5	1,895	35,3	1,934
6	36,7	1,893	36,5	1,922
7	36,4	1,902	36,2	1,939
8	35,7	1,893	35,6	1,918
9	35,9	1,903	35,8	1,944
Valores Médios	35,7±3,0	1,895±0,008	35,5±3,0	1,93±0,01
Taxa de deposição (nm/min)	2,40±0,08		2,40±0,08	

O primeiro aspecto que pode ser notado nas tabelas anteriores é a significativa queda da taxa de deposição, em relações aos filmes do primeiro grupo. O único parâmetro que foi alterado de um grupo para o outro foi a distância entre o alvo e o substrato. Mesmo assim essa alteração não é suficiente para explicar essa queda abrupta na taxa de deposição. Foram realizadas deposições, com distâncias de 8 cm nos filmes 2GP e 2GP-C e as taxas encontradas para essa situação ficavam em torno de 10 nm/min. Comparando as taxas de deposição é possível ver que para alguns casos está última diminuiu em 10 nm. A Tabela 15 mostra a comparação dos resultados da taxa de deposição dos dois grupos de amostras, no comprimento de onda de 830 nm. O valor da taxa de deposição do primeiro grupo para GP-C foi deixado em branco pois o valor obtido não pôde ser interpretado devido a uma provável falta de reprodutibilidade do equipamento.. Cabe lembrar que para o grupo 1 foi utilizada distâncias de 5 cm entre o alvo e o substrato e para o grupo 2 distância de 10 cm para o filme GP-A e de 8 cm para os filmes GP e GP-C conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 15 - Valores das taxas de deposição para os dois grupos de filmes.

Filme	Primeiro grupo (1)	Segundo grupo (2)
GP (nm/min)	12,9±0,1	3,1±0,1
GP-A (nm/min)	14,36±0,04	1,90±0,08
GP-C (nm/min)		2,40±0,08

Como pode ser observado, existe uma grande diferença entre os dois grupos. Essa diferença não pode ser justificada pelo aumento da distância entre o alvo e o substrato, pois como mostra a Tabela 6 a distância de deposição do filme 2GP-A é de 10 cm enquanto as dos filmes 2GP e 2GP-C são de 8 cm. Mesmo com a diferença de 2 cm a taxa de deposição não diminuiu na mesma proporção com relação às amostras do primeiro grupo. Esses resultados indicam uma possível falta de reprodutibilidade da taxa de deposição do sistema utilizado.

4.3 AFM

As medidas de AFM foram realizadas utilizando a área de $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ em todos os três filmes do primeiro grupo. As figuras que seguem apresentam os resultados dos filmes 1GP, 1GP-A e 1GP-C, todas sem tratamento térmico.

Figura 32 - Imagem de AFM do filme 1GP sem tratamento térmico.

Figura 33 - Imagem de AFM do filme 1GP-A sem tratamento térmico.

Figura 34 - Imagem de AFM do filme 1GP-C sem tratamento térmico.

Nas figuras de AFM dos filmes 1GP, 1GP-A e 1GP-C é possível visualizar um quadro contendo as informações referentes à análise, como o valor pico/vale de

rugosidade ($R_{\max}$) e a rugosidade média quadrática (R_{ms}). A Tabela 16 resume os resultados referentes aos três filmes.

Tabela 16 – Valores da análise de AFM para os três filmes sem tratamento térmico.

Filme	$R_{\max}(\text{nm})$	$R_{\text{ms}}(\text{nm})$
1GP	4,033	0,323
1GP-A	3,441	0,200
1GP-C	2,001	0,256

Na Tabela 16 é possível observar os valores de $R_{\max}$, e R_{ms} , onde a amostra 1GP é a que possui os maiores valores para ambos. Vale lembrar que o valor de rugosidade é importante na caracterização elétrica, pois um parâmetro a ser medido é a capacitância do óxido (C_{ox}) que depende da espessura do filme (t_{ox}) segundo a eq. 3. Com isso uma alta rugosidade acarretaria um maior erro de medida, já que o valor de t_{ox} teria uma maior variação para um mesmo dispositivo.

As figuras que seguem mostram o AFM do filme 1GP-C que sofreram tratamento térmico de 10 horas e de 20 horas.

Figura 35 - Imagem de AFM do filme 1GP-C tratado por 10 horas.

Figura 36 - Imagem do filme GP-C tratado por 20 horas.

Podemos observar pelos dados das figuras que para o filme 1GP-C com tratamento de 10 horas o R_{ms} é menor quando comparado com o filme GP-C sem tratamento. Quando comparamos com o filme GP-C com 20 horas de tratamento o valor de R_{ms} volta a aumentar. Contudo o aumento que ocorre no filme com 20 horas de tratamento se deve ao pico presente que tem amplitude muito maior do que o restante do filme. Assim esse valor pode ser proveniente de alguma impureza o que nos levou a fazer uma outra análise na região mostrada na Figura 37, em $(0,5 \times 0,5)$ m^2 situada no canto superior direito.

Figura 37 - Região de análise da amostra 1GP-C com 20 horas de tratamento térmico.

Os valores obtidos com essa análise são mostrados na Tabela 17, para todos os diferentes tratamentos térmicos do filme 1GP-C observados nas Figuras 34, 35 e 37.

Tabela 17 - Valores da amostra 1GP-C para os diferentes tratamentos térmicos.

Tratamentos					
0 hora		10 horas		20 horas	
$R_{\max}(\text{nm})$	$R_{\text{ms}}(\text{nm})$	$R_{\max}(\text{nm})$	$R_{\text{ms}}(\text{nm})$	$R_{\max}(\text{nm})$	$R_{\text{ms}}(\text{nm})$
2,001	0,256	4,612	0,167	2,479	0,151

Através dos resultados podemos observar que com o tratamento térmico a rugosidade média quadrática diminui. Isso se deve muito provavelmente ao fato de que a temperatura de tratamento causa a difusão de átomos para a superfície dos filmes. Assim, os átomos que se encontrariam em regiões mais elevadas migrariam para regiões mais baixas. Outro fato interessante observado pelas medidas de AFM é que os valores de rugosidade encontrados demonstram que o modo de crescimento dos filmes deve se dar por camadas, como mostrado na seção 2.2.3.

4.4 RBS

As medidas de RBS foram realizadas nos dois grupos de filmes, com o objetivo de verificar o percentual de todos os elementos que os compõem. A seguir são mostrados os espectros de RBS pertencentes ao primeiro grupo de filmes (1GP, 1GP-A e 1GP-C), juntamente com as curvas simuladas (em vermelho) através do software “RUMP”. Esse *software* funciona com base na entrada de cada um dos elementos que deve compor o filme. Com isso ajusta-se a curva simulada a partir da variação da concentração dos elementos que compõem o filme e sua espessura, de modo a obter um melhor ajuste. Deve ser considerado também que existe o substrato de silício cujos dados devem ser inseridos na simulação.

Figura 38 - Espectro de RBS e curva simulada da amostra 1GP.

Figura 39 - Espectro de RBS e curva simulada da amostra 1GP-A.

Figura 40 - Espectro de RBS e curva simulada da amostra 1GP-C.

Em todos os espectros de RBS acima podemos notar que ocorreu a incorporação de argônio (Ar). Esse argônio é proveniente da câmara de deposição, onde foi realizado o processo de “sputtering”. A seguir são mostrados os espectros referentes ao segundo grupo de filmes (2GP, 2GP-A e 2GP-C), juntamente com as curvas simuladas (em vermelho).

Figura 41 - Espectro de RBS e curva simulada da amostra 2GP.

Figura 42 - Espectro de RBS e curva simulada da amostra 2GP-A.

Figura 43 - Espectro de RBS e curva simulada da amostra 2GP-C.

Podemos notar que nos espectros dos filmes do segundo grupo não ocorre a adsorção de argônio. Muito provavelmente isto deve ter ocorrido devido a fina espessura dos filmes, que não é suficiente para aprisionar o argônio por ser inerte e não conseguir reagir com outro elemento. Um outro aspecto que pode ser notado é que no filme 2GP aparece uma deformação na banda do elemento Ge mostrando uma possível contaminação. Para a comprovação de uma contaminação por cobre, foi feita a simulação mostrada na Figura 44. A Figura 44 mostra então o resultado das simulações com e sem cobre, juntamente com o resultado da simulação do filme 2GP mostrado na Figura 41.

Figura 44 – Espectro de RBS do filme 2GP simulado com e sem cobre.

A partir das curvas simuladas é possível calcular a concentração de cada elemento presente nos filmes. Para isso é necessário somar a quantidade de todos os elementos de cada filme e obter o percentual relativo a cada elemento. Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Concentração dos elementos de todos os filmes.

Filme	Ge(%)	Pb(%)	O(%)	Ag(%)	Cu(%)	Ar(%)
1GP	22,41	18,14	58,70	0,00	0,00	0,75
1GP-A	20,55	16,45	61,66	0,62	0,00	0,72
1GP-C	20,28	16,23	60,85	0,00	2,03	0,61
2GP	20,56	22,44	56,07	0,00	0,93	0,00
2GP-A	19,68	20,67	59,06	0,59	0,00	0,00
2GP-C	19,61	19,61	58,82	0,00	1,96	0,00

Primeiramente o que podemos observar com os resultados da Tabela 18 é que a concentração dos elementos Ge-Pb-O não varia muito. Ainda é possível observar que a composição deve ser mantida, pois, o alvo tem composição $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, ou seja, para cada átomo de germânio há dois de oxigênio e para cada átomo de chumbo há outro de oxigênio. Outro aspecto a ser destacado é a contaminação de cobre no filme 2GP, comprovando assim o que foi mencionado anteriormente. Essa contaminação deve-se ao fato de o filme 2GP ter sido depositado após o filme 2GP-C que possui cobre, como foi relatado na seção 3.2.2.

4.5 TEM

As análises de TEM foram realizadas somente no primeiro grupo de filmes, pois os filmes do segundo tinham espessuras menores o que dificultaria a retirada de material para análise. As figuras a seguir mostram as imagens de TEM das amostras 1GP e 1GP-C sem tratamento térmico juntamente com a imagem de difração de elétrons.

Figura 45 - TEM do filme 1GP sem tratamento térmico. a) Imagem de campo claro. b) Difração de elétrons.

Figura 46 - TEM do filme 1GP-C sem tratamento térmico. a) Imagem de campo claro. b) Difração de elétrons.

Nas imagens de difração é possível observar a presença de anéis, o que mostra que o material que está sendo analisado é amorfo. Contudo na Figura 45 b) é notada ainda a presença de pontos de difração, indicando a presença de uma estrutura cristalina junto com a estrutura amorfa. Através da análise dos padrões de difração foram identificados duas possíveis composições para o material cristalino: PbO_2 tetragonal ou PbO ortorrômbico. Isto não foi observado na Figura 46 que revela que o material é totalmente amorfo havendo somente anéis na imagem de difração. Com relação às estruturas observadas no filme 1GP o que pode ter ocorrido é que durante o processo de deposição os elementos do filme sofrem uma cristalização, formando assim uma facetas cristalinas de PbO ou PbO_2 . Isto pode ter ocorrido em todos os filmes depositados em maior ou menor concentração. Vale salientar que as medidas de TEM do filme 1GP-A não foram realizadas, pois como à princípio o objetivo era a verificação do surgimento de facetas cristalinas com o tratamento térmico, foi dada a preferência para a realização dessas medidas, não sobrando assim material para as micrografias do filme 1GP-A sem tratamento térmico.

A seguir serão apresentadas as micrografias dos filmes 1GP, 1GP-A e 1GP-C com tratamento de 10 horas.

Figura 47 - TEM do filme 1GP 10 horas de tratamento térmico. a) Imagem de campo claro. b) Difração de elétrons.

Figura 48 - TEM do filme 1GP-A 10 horas de tratamento térmico. a) Imagem de campo claro. b) Difração de elétrons.

Figura 49 - TEM do filme 1GP-C 10 horas de tratamento térmico. a) Imagem de campo escuro. b) Difração de elétrons.

Com os tratamentos térmicos de 10 horas foi possível notar através das análises das difrações, que os filmes GP-A e GP-C apresentaram alguma fase cristalina além da fase amorfa. No filme 1GP-A (Figura 48) foi possível constatar que existe PbO na forma tetragonal ou ortorrômbica ou ainda Pb cúbico. Entretanto não foi constatada a presença de qualquer estrutura com prata. A ausência de facetas cristalinas de prata nas micrografias pode ser atribuída à sua baixa concentração no filme, como pode ser visto na Tabela 18, o que dificulta a identificação de facetas cristalinas com prata como será observado nas micrografias do filme 1GP-A com tratamento de 20 horas. Nas análises do filme 1GP-C (Figura 49) foi possível constatar a presença de facetas cristalinas de CuO monoclinico. Neste caso a concentração de cobre é superior (2,03%) conforme mostra a Tabela 18. A Figura 50 mostra o histograma com a distribuição do tamanho das facetas cristalinas de CuO da amostra 1GP-C tratada por 10 horas, obtido considerando as regiões vermelhas mostradas na Figura 49.

Figura 50 – Histograma da distribuição de tamanho das facetas cristalinas de CuO do filme 1GP-C tratado por 10 horas.

Através do histograma do filme 1GP-C tratado por 10 horas é possível observar que o tamanho médio das facetas cristalinas fica em torno de 2nm. É possível observar facetas cristalinas de até 4nm. Contudo ao observarmos a Figura 49 é possível notar a ocorrência de aglomerados de facetas cristalinas que chegam até 25nm, que foram desconsideradas na execução do histograma.

As micrografias que seguem são referentes aos filmes tratados por 20 horas.

Figura 51 - TEM do filme 1GP 20 horas de tratamento térmico. a) Imagem de campo escuro. b) Difração de elétrons.

Figura 52 - TEM do filme 1GP-A 20 horas de tratamento térmico. a) Imagem de campo escuro. b) Difração de elétrons.

Figura 53 - TEM do filme 1GP-C 20 horas de tratamento térmico. a) Imagem de campo escuro. b) Difração de elétrons.

Com a análise das difrações para os filmes de 20 horas de tratamento térmico foi possível observar, que novamente os filmes apresentam fase cristalina. No filme 1GP (Figura 51) ao contrário das micrografias sem tratamento e com tratamento de 10 horas onde foram observadas facetas cristalinas com chumbo, no tratamento de 20 horas foi observado facetas cristalinas de Ge cúbico. Isso mostra mais uma vez que os próprios elementos de matriz tendem a cristalizar. Contudo o filme continua sendo predominantemente formado por estrutura amorfa. No filme 1GP-A tratado por 20 horas (Figura 52) foi possível identificar duas prováveis facetas cristalinas de PbO ortorrômbico ou de Ag_4GeO_4 triclinico ou ainda uma mistura das duas estruturas. Já no filme 1GP-C (Figura 53) assim como no filme tratado por 10 horas foram identificadas facetas cristalinas de CuO monoclinica, que novamente podem ser atribuídas ao fato de a concentração de cobre ser de 2,03%. A Figura 54 mostra o histograma de distribuição de tamanho do filme 1GP-C tratado por 20 horas.

Figura 54 - Histograma da distribuição do tamanho das facetas cristalinas de CuO do filme 1GP-C tratado por 20 horas.

O tamanho médio das facetas cristalinas neste caso está em torno de 2nm, e o tamanho máximo das facetas cristalinas é de 8nm; notam-se também aglomerados de aproximadamente 35nm, o que demonstra uma tendência de aumento de tamanho com o aumento do tempo de tratamento térmico. Os histogramas não foram realizados com os demais filmes, dada a presença de pequena concentração de facetas cristalinas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.6.1 MEDIDAS C-V

As medidas C-V realizadas tem como objetivo a extração de alguns parâmetros elétricos dos filmes. Contudo devido às próprias características dos filmes foi necessário utilizar uma seqüência de cálculos que utilizam a correção das curvas medidas a fim de extrairmos os parâmetros de forma mais precisa. Para as correções das curvas é necessária a utilização das curvas C-V e G-V (condutância

por tensão). As figuras que seguem mostram estas curvas C-V e G-V para os dispositivos dos filmes 2GP, 2GP-A e 2GP-C com diferentes tratamentos térmicos. Vale salientar que não pôde ser feita comparação entre elas, pois existem diferenças de espessura e área entre os dispositivos. Nas figuras que seguem V_G representa a tensão da porta. Contudo podemos notar que existe uma variação da carga efetiva no óxido (Q_{ss}) com o tratamento térmico fato que ficará evidente quando forem apresentadas as curvas de densidade de corrente (J) em função da tensão de porta.

Figura 55 – Medida de C-V do filme 2GP para diferentes tratamentos térmicos.

Figura 56 - Condutâncias medida para o filme 2GP com diferentes tratamentos térmicos

Figura 57 - Medida de C-V do filme 2GP-A para diferentes tratamentos térmicos.

Figura 58 - Condutâncias medidas para o filme 2GP-A com diferentes tratamentos térmicos.

Figura 59 - Medida de C-V do filme 2GP-C para diferentes tratamentos térmicos.

Figura 60 - Condutâncias medidas para o filme 2GP-C com diferentes tratamentos térmicos

Podemos notar que em todas as curvas existe um comportamento muito semelhante, tanto na curva C-V quanto na curva G-V. Contudo é notado que no filme 2GP-C sem tratamento, existe uma diferença que pode estar ligada à carga no filme, que desloca as tensões de operação do capacitor, como já comentado anteriormente. Um outro comportamento observado através das curvas C-V é que na região de inversão ocorre uma variação na capacitância, identificada pelas setas vermelhas nas curvas. O formato da curva apresentada indica que o material possui comportamento de semi-isolante [44], com características de um isolante, pois permite maior passagem de corrente. Isto fica claro com os resultados de admitância (Y_c) que serão mostrados mais adiante. A queda da capacitância na região de acumulação que ocorre nas curvas C-V é devido à resistência série, como já foi mencionado anteriormente na seção 2.3.2.1. Para a correção das curvas é necessário calcular a resistência série (R_s) em cada ponto da curva através da eq.(7) e substituir o resultado na eq.(10), para obter as curvas C-V corrigidas que são mostradas a seguir.

Figura 61 – Curva C-V corrigida do filme 2GP.

Figura 62 - Curva C-V corrigida do filme 2GP-A.

Figura 63 - Curva C-V corrigida do filme 2GP-C.

Como pode ser notado através das Figuras 61, 62 e 63, a correção devido à resistência série torna as curvas muito mais semelhantes à curva C-V característica de um capacitor MOS. Com os valores corrigidos da capacitância podemos calcular a permissividade relativa (ϵ_r ou k) através da eq.(12).

$$k = \frac{C_{\max} t_{OX}}{\epsilon_0 A} \quad (12)$$

Na equação acima $C_{\max}$ representa a capacitância máxima da curva corrigida, A a área referente a cada dispositivo obtida através de imagens e t_{OX} a espessura de cada dispositivo obtida pelos valores de elipsometria. As tabelas a seguir mostram os valores médios de k para os filmes 2GP, 2GP-A e 2GP-C para os diferentes tratamentos térmicos e os valores médios de A , $C_{\max}$ e t_{OX} . Os valores do cálculo de cada dispositivo são mostrados no anexo A-1.

Tabela 19 - Valores médios do filme fino 2GP e os diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento	A (10^{-3}cm^2)	C _{max} (10^{-9}F)	t _{ox} (10^{-6}cm)	k
0h	8,4±0,6	4,6±0,6	1,9±0,12	12±1
10h	8,6±0,4	5,7±0,9	1,9±0,1	14±1
20h	8,7±0,2	6±1	2,0±0,2	15±1

Tabela 20 - Valores médios do filme fino 2GP-A os diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento	A (10^{-3}cm^2)	C _{max} (10^{-9}F)	t _{ox} (10^{-6}cm)	k
0h	9,3±0,8	2,2±0,3	3,3±0,1	9±1,
10h	8,8±0,6	2,2±0,1	3,4±0,1	9,8±0,8
20h	7,4±0,2	1,5±0,2	3,0±0,1	7,9±0,8

Tabela 21 - Valores médios do filme fino 2GP-C e os diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento	A (10^{-3}cm^2)	C _{max} (10^{-9}F)	t _{ox} (10^{-6}cm)	K
0h	8,9±0,2	2,9±0,2	3,7±0,2	13,6±0,7
10h	7,3±0,7	2,5±0,2	3,5±0,2	13,9±0,5
20h	8,4±0,5	2,7±0,2	3,7±0,2	13,5±0,5

Para podermos observar o comportamento de k com o tratamento térmico e comparar os resultados dos filmes foram calculados os valores de k em função do tratamento térmico conforme mostra a Figura 64.

Figura 64 - Permissividade em função do tempo de tratamento térmico para os filmes do 2GP, 2GP-A e 2GP-C.

Através do gráfico da Figura 64 nota-se que para todos os filmes existe uma variação da permissividade com o aumento do tempo de tratamento térmico. Para o filme 2GP o valor da permissividade aumenta com o tratamento térmico. Já no caso do filme 2GP-A o a permissividade diminui com o tratamento térmico. Este filme apresenta o menor valor da permissividade dentre os três. O GP-C é o que apresenta a menor variação de permissividade e um menor erro sendo que seu valor médio está em torno de 13,5 e o erro em torno de 0,5. Cabe acrescentar que GP-C apresenta maior estabilidade com o tratamento térmico. Vale lembrar que o filme 2GP apresenta uma contaminação por Cu como foi observado através dos espectros de RBS. Isso nos leva a acreditar que a adição de Cu no filme contribui para aumentar o valor de sua permissividade, pois os filmes que possuem cobre apresentam os maiores valores de k . Para o filme com Ag a permissividade é a menor de todas.

Comparando os resultados de k dos filmes com os mostrados na Tabela 1 nota-se que os valores das permissividades dos filmes são maiores do que de alguns materiais consagrados (SiO_2 , Si_3N_4 e Al_2O_3). Entretanto o valor de k não é o único parâmetro que define um isolante de porta do dispositivo MOS.

Um outro parâmetro a ser considerado é a admitância (Y_C), que representa a corrente através do isolante como mostrado no modelo da Figura 17, sendo

calculada através da eq.(9). Entretanto a admitância não pode ser obtida com precisão, mas por meio de valor aproximado utilizando na eq.(10) um R'_s que utiliza apenas as duas primeiras casas decimais do valor de R_s , o que permite obter valor aproximado para C'_o isto é C''_o . A Tabela 22 mostra os resultados médios dos valores de Y_C para os filmes com diferentes tratamentos térmicos. Os valores de Y_C para cada dispositivo juntamente com os valores de R'_s , C'_o e C''_o são apresentados no Anexo A-2.

Tabela 22 – Valores de Y_C dos filmes do segundo grupo para diferentes tratamentos térmicos.

Filme	Admitância ($10^{-3}\Omega^{-1}$)		
	0h	10h	20h
2GP	8 ± 3	9 ± 4	12 ± 5
2GP-A	$3,2\pm0,8$	3 ± 1	$1,6\pm0,8$
2GP-C	3 ± 2	2 ± 1	3 ± 1

Para uma melhor visualização dos resultados foi feito um gráfico de Y_C em função do tempo de tratamento térmico para cada um dos filmes, cujos resultados são apresentados na Figura 65.

Figura 65 - Gráfico de Y_C médio em função do tempo de tratamento térmico para cada um dos filmes.

Para um capacitor MOS ideal a admitância deve ser nula. Assim quanto menor for o valor da admitância, mais próximo de um capacitor ideal se encontrará. Na Figura 65 é possível notar que para o filme 2GP o valor médio de Y_C aumenta

progressivamente para os tratamentos de 10 e 20 horas e o erro do cálculo também cresce com o tratamento. No caso do filme 2GP-A o valor de Y_c não altera muito tendo uma pequena queda com o tratamento térmico, estando entretanto sempre dentro do erro. Para o filme 2GP-C também quase não ocorre mudanças com o tratamento térmico. Há uma pequena queda entretanto no valor médio de Y_c para o tratamento de 10 horas. Entretanto as variações estão dentro do erro.

O filme que mais sofreu variação de Y_c com o tratamento térmico foi o 2GP. Isto pode ser atribuído à presença da contaminação de cobre.

De forma resumida observamos que Y_c é maior para o filme GP e que seu valor aumenta com o tempo de tratamento. Tal comportamento não é observado para os filmes GP-A e GP-C. Isto pode ser atribuído à presença de facetas cristalinas de germânio encontradas no filmes 1GP com tratamento de 20 horas; nos demais filmes (1GP-A e 1GP-C) as facetas cristalinas encontradas eram formadas por óxido metálico.

4.6.2 MEDIDAS I-V

As medidas I-V realizadas tiveram duas funções: primeiramente verificar se os filmes depositados comportam-se realmente como óxidos e, em seguida, determinar a corrente de fuga dos dispositivos para a tensão de -1V. Esse parâmetro é importante já que dispositivos MOS idealmente não devem consumir potência a não ser durante a mudança do modo de operação, pois a corrente no capacitor deveria ser zero em uma situação estática de funcionamento. As figuras a seguir mostram os resultados da densidade de corrente (J (A/cm²)) em função da tensão aplicada na porta (V_G).

Figura 66 - Densidade de corrente de fuga em função da tensão de porta para o filme 2GP com e sem tratamento térmico.

Figura 67 - Densidade de corrente de fuga em função da tensão de porta para o filme 2GP-A com e sem tratamento térmico.

Figura 68 - Densidade de corrente de fuga em função da tensão de porta para o filme 2GP-C com tratamento térmico.

Para a amostra 2GP-C não foi apresentado o resultado da densidade de corrente em função de V_G (Figura 68) da amostra sem tratamento térmico. Ao realizar a medida C-V (Figura 59) o valor de V_G chegou a -8V o que provavelmente implicou na ruptura dielétrica dos dispositivos. Isto pode ser visto na Figura 69 que mostra a densidade de corrente de fuga em função de V_G para o filme 2GP-C sem tratamento térmico. Nota-se uma curva típica de um capacitor que já sofreu a ruptura dielétrica.

Figura 69 - Densidade de corrente de fuga em função da tensão de porta para o filme 2GP-C sem tratamento térmico.

Cabe acrescentar que nas Figura 66 e 67 podemos também notar a ruptura dos filmes 2GP e 2GP-A respectivamente, que não estão definidas como as do filme 2GP-C para os quais isto ocorre em torno de -5V.

O que é notado nos gráficos de densidade de corrente para os filmes 2GP e 2GP-A (Figura 66 e 67, respectivamente) é que com o tratamento térmico o patamar de corrente para V_G positivo (região de inversão) torna-se menor com o tratamento térmico. Para o tratamento inicial de 10 horas a mudança é muito mais significativa do que para 20 horas. Como falado anteriormente essa diferença deve-se à diminuição da carga total do óxido (Q_{ss}) indicando uma melhora na qualidade de interface entre o silício/óxido. Além disso, deve ter ocorrido uma melhora na qualidade do filme, pois o próprio processo de *Sputtering* proporciona ligações incompletas pois é realizado em temperatura ambiente, sendo necessário um tratamento para melhorar a qualidade do filme depositado.

As correntes de fuga dos capacitores foram extraídas dos gráficos I-V ($V_G = -1V$) mostrados anteriormente, e os resultados são mostrados na Tabela 23, a seguir, para todos os filmes produzidos com seus respectivos tratamentos térmicos.

Tabela 23 - Valores da densidade de corrente (J) para $V_G = -1V$ dos três filmes.

Filme	J (A/cm ²)		
	0 hora	10 horas	20 horas
2GP	$1,94 \times 10^{-6}$	$7,31 \times 10^{-7}$	$9,12 \times 10^{-7}$
2GP-A	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-6}$
2GP-C	xxx	$1,53 \times 10^{-7}$	$1,79 \times 10^{-7}$

Para a melhor visualização do comportamento da corrente de fuga com relação ao tratamento térmico, foi feito um gráfico da corrente de fuga ($V_G = -1V$) em função do tempo de tratamento térmico, mostrado na Figura 70.

Figura 70 - Corrente de fuga em função do tratamento térmico para os filmes 2GP, 2GP-A e 2GP-C.

Nota-se que o filme 2GP-A sofreu a maior variação da corrente de fuga com o tratamento térmico. Esta corrente diminuiu com o tempo de tratamento térmico e de forma mais significativa do que para os filmes 2GP. Entretanto para o tratamento térmico de 20 horas todos os filmes tendem a ter valores próximos para a corrente de fuga, em torno de $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$.

Para comparação com outros filmes (Tabela 24) foram utilizados os valores de densidade de corrente dos filmes deste trabalho tratados por 20 horas. Para este valor de tratamento térmico os valores de densidade de corrente (J) se aproximam embora isto não ocorra para o parâmetro k.

Tabela 24 - Valores de k e J encontrados na literatura.

Óxido de porta	k	J (A/cm ²)	Referência
TiO ₂ (40% de O ₂)	45,0±1,9	3,40x10 ⁻²	[3]
TiO ₂ (40% de O ₂) – 1000 °C	29,0±5,0	4,20x10 ⁻⁵	[3]
TiO _x (35% de O ₂)	75,4±0,7	1,10	[3]
TiO _x (35% de O ₂) – 1000 °C	49,0±1,0	3,30x10 ⁻⁵	[3]
TiO _x (30% de O ₂)	153,6±3,0	2,20x10 ⁻¹	[3]
TiO _x (30% de O ₂) – 1000 °C	48,0±1,8	3,4x10 ⁻⁸	[3]
SiO ₂ térmico	3,9	<10 ⁻⁸	[50]
2GP	15±1	9,12x10 ⁻⁷	[este trabalho]
2GP-A	7,9±0,8	1,26x10 ⁻⁶	[este trabalho]
2GP-C	13,5±0,5	1,79x10 ⁻⁷	[este trabalho]

Nota-se que os valores de densidade de corrente dos filmes produzidos nesse trabalho, são menores quando comparados com a maior parte dos filmes encontrados na literatura. Isto é satisfatório pois propiciam menor dissipação de potência

Com relação aos resultados da constante dielétrica, observamos que superam os relativos à SiO_2 . Cabe acrescentar que quanto maior o valor de k maior será a capacitância, o que é excelente para fabricação de memórias voláteis de computador. Devido aos altos valores de k a espessura do óxido do dispositivo pode ser aumentada de tal forma que a corrente de fuga diminua.

Comparando os resultados elétricos com os resultados de TEM acreditamos que com a cristalização dos elementos (presença de facetas cristalinas de óxido de cobre) ocorre uma melhora nas características elétricas. Isto pode ser visto pelos resultados do filmes 2GP-C que apresentou a melhor estabilidade térmica, menor valor de J , alto valor de K devido à cristalização dos elementos metálicos em formas de facetas cristalinas de CuO .

5 CONCLUSÕES

Este trabalho nos deu a possibilidade de demonstrar a deposição dos filmes finos a partir de alvos vítreos por *sputtering*; os alvos foram preparados com e sem reagentes metálicos. Com relação ao processo de deposição foi notado que existe uma instabilidade no equipamento de deposição, pois as taxas de deposição variaram e não puderam ser justificadas pela variação das distâncias de deposição, havidas entre os dois grupos de filmes produzidos. Apesar destas variações nas taxas de deposição foi possível determinar que a concentração de cada elemento é estável mostrando que o equipamento de *sputtering* pode ser utilizado para a deposição dos filmes vítreos e garantir a estequiometria do alvo usado.

Notamos que os valores dos índices de refração dos filmes encontram-se muito próximos. Foram utilizados dois comprimentos de onda para a realização das medidas de elipsometria (632,8 e 830 nm) e a maior variação para o índice de refração foi obtido para o filme 1GP-A, que alterou-se de 1,85 para 1,95 com a mudança de comprimento de onda de 632,8 para 830 nm, respectivamente.

Os resultados de AFM mostram que as rugosidades dos filmes apresentam pouca variação. Um outro fato interessante a ser destacado relaciona-se com o filme 1GP-C: com o aumento do tratamento térmico de 10 para 20 horas ocorre uma diminuição na rugosidade média quadrática (R_{ms}), indicando que existe uma movimentação dos átomos no filme com o tratamento térmico.

Com os resultados de RBS é notado também que existe uma diferença na composição dos filmes, relativo à contaminação por argônio aprisionado nos filmes, já que o mesmo é inerte. Essa contaminação ocorreu somente no primeiro grupo de filmes que possui uma maior espessura. Isso deve ter proporcionado o aprisionamento, pois a maior espessura possibilitaria uma maior concentração de poros. Ainda por meio das medidas de RBS foi notado um fato importante que interferiu nas caracterizações elétricas: a contaminação por cobre do filme 2GP. Os resultados das medidas de RBS mostram que as concentrações de cobre nos filmes 2GP e 2GP-C não são iguais, sendo de aproximadamente 1 e 2%, respectivamente. Estes resultados de RBS foram importantes para mostrar que as concentrações dos elementos metálicos não foram mantidas com as deposições.

As medidas de TEM mostraram que com o tratamento térmico ocorre o aparecimento de facetas cristalinas; puderam ser identificadas facetas cristalinas de CuO para os quais o tamanho máximo passou de 4 para 8 nm com o aumento do tratamento. Os demais filmes apresentaram facetas cristalinas de Ge-O-Pb, ou ainda formadas por prata ligada a um dos elementos da matriz como foi o caso do filme 1GP-A.

Os resultados das medidas elétricas mostraram que ocorreram mudanças nos filmes com o tratamento térmico, que podem ser atribuídas à mudanças na interface filme/silício e à presença das facetas cristalinas. Foi notado que todos os filmes apresentaram um comportamento definido como semi-isolante [44]. Esse comportamento se mostra evidente na região de inversão que foi representado por setas nas Figura 55, 57 e 59.

Com relação aos valores das constantes dielétricas há um intervalo de variação de 8 para 15. Com o tratamento térmico ocorre mudança significativa no filme 2GP que tem o valor da constante dielétrica alterado de 12 para 15, para os tratamentos de 0 a 20 horas, respectivamente. No caso do filme 2GP-C o valor da constante dielétrica ficou em torno de 14 para os diversos tratamentos térmicos. Se compararmos os valores das constantes dielétricas com o do óxido de silício (3,9) todos os filmes produzidos nesse trabalho apresentam um valor superior. Contudo para que os filmes produzidos sejam compatíveis com a tecnologia usada para o SiO₂ é necessário que possam suportar um tratamento térmico de 15 segundos a uma temperatura de ~1100°C, que serve para ativação dos dopantes do silício poli. Não foi possível realizar essa medida, e a deixamos registrada como sugestão para trabalhos futuros.

Outro resultado elétrico interessante refere-se aos valores de admitância dos filmes. O filme 2GP pode ser citado como exemplo para o qual ocorre variação do valor de admitância com o tratamento térmico (altera-se de 8 para $12 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ com a mudança de tratamento térmico). Para o filme 2GP-C observou-se estabilidade com o tratamento térmico cujo valor ficou em torno de $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

Através das medidas I-V foram obtidos importantes resultados como os valores das densidades de corrente de fuga dos filmes para $V_G = -1V$. Esses resultados mostraram que há para todos a tendência de estabilização dos valores da densidade da corrente de fuga com o aumento tratamento térmico. Cabe acrescentar que os valores de corrente de fuga são muito próximos dos valores do

silício, um fato importante para a possível aplicação dos filmes para a tecnologia de semicondutores, já que apresentam uma constante dielétrica maior do que do silício. Isso por sua vez permite o aumento da espessura do filme para isolamento do dispositivo MOS, sem alteração na capacitância do óxido.

O mais interessante foi que quando comparados os resultados elétricos dos três filmes o que apresentou uma maior estabilidade dos parâmetros elétricos com o tratamento térmico foi o filme 2GP-C. Tal resultado indica que esse filme poderia ser utilizado para aplicações na tecnologia MOS, nas quais há necessidade de que as características elétricas não variem com a temperatura.

6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DA PESQUISA

Com os resultados obtidos através das caracterizações realizadas com essa pesquisa, nota-se a possibilidade de continuidade da mesma. As possibilidades de continuidade são mostradas a seguir:

- Produção de filmes com tratamentos térmicos intermediários, para a melhor verificação do comportamento físico com o tratamento térmico.
- Dispositivos com menor área, para um refinamento nas medidas elétricas proporcionando assim resultados mais confiáveis.
- Produção e caracterização de um número maior de dispositivos de um mesmo filme, possibilitando uma estatística mais eficiente quanto as tensões e correntes características dos dispositivos.
- Caracterização elétrica de um filme sem qualquer reagente metálico (contaminação), para a verificação do comportamento do filme puro e comparação dos resultados com os filmes dopados.
- Realização de tratamentos térmicos dos filmes a alta temperatura ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$ durante 15 s), e posterior verificação das características estruturais e elétricas dos filmes, para verificação de compatibilidade com a tecnologia do SiO_2 .

ANEXO A - TABELAS DE VALORES

A-1 PERMISSIVIDADE ELÉTRICA

Tabela 25 - Valores obtidos do filme 2GP sem tratamento térmico.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	K
2	8,22	3,54	2,10	10,22
5	7,51	4,28	1,90	12,24
11	8,92	5,10	1,90	12,28
15	9,04	4,55	2,05	11,65
17	8,84	4,65	1,80	10,70
20	8,88	4,96	1,90	11,99
22	7,69	5,06	1,80	13,39
MÉDIA	8,44±0,64	4,59±0,55	1,92±0,12	11,78±1,06

Tabela 26 - Valores obtidos do filme 2GP com tratamento térmico de 10 horas.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
2	8,95	5,20	2,10	13,78
4	8,04	4,88	1,97	13,51
7	9,22	4,97	2,10	12,79
11	8,94	7,49	1,70	16,10
15	8,70	6,05	2,00	15,72
19	8,65	5,12	1,85	12,37
20	8,12	5,87	1,85	15,12
24	8,21	5,61	1,85	14,29
MÉDIA	8,60±0,44	5,65±0,86	1,93±0,14	14,21±1,35

Tabela 27 - Valores obtidos do filme 2GP com tratamento térmico de 20 horas.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
2	8,47	4,74	2,50	15,81
4	8,67	5,67	1,95	14,41
9	8,78	5,76	1,95	14,45
11	8,85	7,01	1,80	16,10
14	8,60	6,08	1,90	15,17
16	8,82	6,89	1,80	15,89
18	8,89	5,56	1,95	13,77
24	8,51	5,90	1,85	14,49
MÉDIA	8,70±0,16	5,95±0,73	1,96±0,23	15,01±0,85

Tabela 28 - Valores obtidos do filme 2GP-A sem tratamento térmico.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
4	10,5	2,42	3,30	8,63
5	10,3	2,48	3,30	8,98
7	8,88	1,36	3,50	6,06
8	9,48	2,02	3,50	8,42
10	9,53	2,48	3,30	9,70
14	8,69	2,15	3,30	9,23
16	8,21	2,34	3,20	10,30
24	8,76	2,40	3,10	9,60
MÉDIA	9,29±0,80	2,21±0,38	3,31±0,14	8,87±1,29

Tabela 29 - Valores obtidos do filme 2GP-A com tratamento térmico de 10 horas.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
2	10,5	2,14	3,60	9,71
5	10,3	2,28	3,40	10,71
7	8,88	2,13	3,60	9,17
10	9,48	2,28	3,40	10,68
14	9,53	2,20	3,45	9,54
16	8,69	2,30	3,25	10,51
18	8,21	2,14	3,35	8,64
20	8,76	2,19	3,30	9,30
MÉDIA	9,29±0,80	2,21±0,07	3,42±0,13	9,78±0,77

Tabela 30 - Valores obtidos do filme 2GP-A com tratamento térmico de 20 horas.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
2	8,80	1,42	3,60	6,56
9	8,79	1,89	3,50	8,51
11	8,33	1,90	3,30	8,50
13	8,62	1,62	3,50	7,43
16	8,33	1,80	3,30	8,06
19	8,30	1,64	3,40	7,59
20	8,27	1,91	3,40	8,87
MÉDIA	7,43±0,24	1,52±0,19	3,00±0,11	7,93±0,79

Tabela 31 - Valores obtidos do filme 2GP-C sem tratamento térmico.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
2	8,86	2,60	3,90	12,93
4	8,93	2,78	3,60	12,67
7	8,41	2,64	3,90	13,83
10	8,65	2,84	3,60	13,35
13	8,67	2,76	3,70	13,30
16	8,93	3,04	3,55	13,65
19	8,41	3,07	3,55	14,64
20	8,72	3,15	3,50	14,29
MÉDIA	8,70±0,21	2,86±0,20	3,66±0,16	13,58±0,66

Tabela 32 - Valores obtidos do filme 2GP-C com tratamento térmico de 10 horas.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
3	7,70	2,74	3,35	13,47
7	7,79	2,85	3,50	14,47
8	6,52	2,34	3,50	14,19
11	7,97	2,57	3,70	13,49
15	6,40	2,51	3,30	14,62
22	7,85	2,48	3,80	13,57
24	6,85	2,26	3,60	13,42
MÉDIA	7,30±0,68	2,54±0,21	3,54±0,18	13,89±0,52

Tabela 33 - Valores obtidos do filme 2GP-C com tratamento térmico de 20 horas.

Dispositivo	A (10^{-3}cm^2)	C_{max} (10^{-9}F)	t_{ox} (10^{-6}cm)	k
1	8,84	2,64	4,00	13,49
4	8,14	2,56	3,60	12,79
7	8,86	2,64	3,80	12,80
9	7,53	2,42	3,70	13,44
14	9,15	3,03	3,65	13,66
18	8,64	2,88	3,60	13,56
19	8,27	2,84	3,60	13,97
25	7,98	2,93	3,40	14,11
MÉDIA	8,70±0,21	2,74±0,21	3,67±0,18	13,47±0,48

A-2 DADOS DE ADMITÂNCIA

Tabela 34 - Valores obtidos para o filme 2GP sem tratamento térmico.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
2	144,54	3,35	3,55	5,10
5	155,85	3,81	4,28	8,39
11	133,68	4,33	5,10	11,50
15	134,24	4,19	4,55	7,73
17	134,53	4,63	4,65	1,66
20	133,85	4,21	4,96	11,10
22	135,41	4,49	5,00	9,47
24	149,17	3,90	4,64	10,70
MÉDIA	140,16±8,60	4,11±0,44	4,59±0,50	8,21±3,38

Tabela 35 - Valores obtidos para o filme 2GP com tratamento térmico de 10 horas.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
2	135,03	4,44	5,20	11,60
4	131,80	4,83	4,88	3,13
7	136,86	4,83	4,97	5,11
11	137,28	7,24	7,49	8,42
15	136,40	5,10	6,05	13,80
19	140,85	4,59	5,12	9,80
20	138,35	4,75	5,87	14,50
24	155,15	5,26	5,61	8,52
MÉDIA	138,97±7,04	5,13±0,89	5,65±0,86	9,36±3,96

Tabela 36 - Valores obtidos para o filme 2GP com tratamento térmico de 20 horas.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
2	143,92	4,31	4,74	8,51
4	133,04	5,58	5,67	4,48
9	133,13	5,36	5,76	9,16
11	134,24	5,34	7,01	18,80
14	135,21	5,81	6,08	7,91
16	135,34	5,26	6,89	18,40
18	144,20	4,61	5,56	13,20
24	135,17	4,96	5,90	13,60
MÉDIA	136,78±4,58	5,15±0,50	5,95±0,73	11,76±5,13

Tabela 37 - Valores obtidos para o filme 2GP-A sem tratamento térmico.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
4	178,06	2,25	2,42	3,82
5	177,58	2,41	2,48	2,61
7	233,42	1,30	1,36	1,79
8	190,01	1,91	2,03	2,91
10	183,3	2,28	2,48	4,21
14	187,53	2,02	2,15	3,17
16	186,54	2,22	2,34	3,31
24	225,65	2,23	2,40	3,95
MÉDIA	195,26±21,69	2,08±0,35	2,21±0,38	3,22±0,79

Tabela 38 - Valores obtidos para o filme 2GP-A com tratamento térmico de 10 horas.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
2	195,25	2,05	2,14	2,64
5	296,11	2,07	2,28	4,17
7	196,56	2,12	2,13	1,13
10	199,71	2,12	2,28	3,70
14	194,79	2,13	2,20	2,30
16	196,46	2,27	2,30	1,81
18	197,83	2,02	2,14	3,04
20	197,61	2,06	2,19	3,30
MÉDIA	209,29±35,11	2,10±0,08	2,21±0,07	2,76±1,00

Tabela 39 - Valores obtidos para o filme 2GP-A com tratamento térmico de 20 horas.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
2	249,06	1,41	1,42	0,88
9	220,06	1,81	1,89	2,33
11	219,14	1,88	1,89	0,93
13	226,9	1,55	1,62	1,99
16	230,17	1,80	1,80	0,46
19	224,52	1,54	1,64	2,43
20	219,95	1,85	1,91	2,14
MÉDIA	227,11±10,51	1,69±0,19	1,74±0,18	1,60±0,81

Tabela 40 - Valores obtidos para o filme 2GP-C sem tratamento térmico.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
2	146,71	2,56	2,60	2,10
4	147,08	2,72	2,78	2,57
7	151,64	2,64	2,64	0,41
10	143,91	2,74	2,84	3,35
13	149,4	2,74	2,76	1,66
16	146,27	2,84	3,04	4,71
19	144	2,87	3,07	4,80
20	163,08	2,84	3,15	5,91
MÉDIA	149,01±6,24	2,74±0,11	2,86±0,20	3,19±1,85

Tabela 41 - Valores obtidos para o filme 2GP-C com tratamento térmico de 10 horas.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
3	140,26	2,70	2,74	2,05
7	135,38	2,73	2,85	3,52
8	139,18	2,27	2,34	2,53
11	135,64	2,46	2,57	3,25
15	142,67	2,49	2,51	1,11
22	168,57	2,39	2,48	2,91
24	166,22	2,24	2,26	1,36
MÉDIA	146,85±14,28	2,47±0,19	2,54±0,21	2,39±0,92

Tabela 42 - Valores obtidos para o filme 2GP-C com tratamento térmico de 20 horas.

Dispositivo	$R_s (\Omega)$	$C''_o(10^{-9}F)$	$C'_o(10^{-9}F)$	$Y_o(10^{-3}\Omega^{-1})$
1	153,08	2,61	2,64	1,67
4	143,39	2,55	2,56	1,09
7	135,37	2,58	2,64	2,47
9	135,51	2,31	2,42	3,17
14	134,51	2,91	3,03	3,75
18	134,42	2,74	2,88	3,81
19	136	2,68	2,84	4,11
25	135,47	2,86	2,93	2,90
MÉDIA	138,47±6,58	2,66±0,19	2,74±0,21	2,87±1,07

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Robertson, J. **High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors**, Rep. Prog. Phys., v. 69, p. 327-396, 2006.
- [2] Keyes W. R., **Physical limits of silicon transistors and circuits**, Rep. Prog. Phys., v. 68, p. 2701-2746, 2005.
- [3] Green, M. L., **Ultrathin (<4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microeletrônica: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits**, J. Appl. Phys., v. 90, p. 2057, 2001.
- [4] Albertin, K. F., **Estudo de Camadas Dielétricas Para Aplicações em Capacitores MOS**, Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [5] Cacho, V.D.D. **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [6] Preto, A.O., **Estudo de novos materiais vítreos de germanato dopados com íons de érbio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2005.
- [7] Hora, W.G., **Novos vidros de germanato dopados com érbio para aplicações em 1500nm**, Trabalho de Conclusão de Curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- [8] Naranjo, L. P., et al, **Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., v. 87, p. 241914, 2005.
- [9] Riaño, L.P.N., **Preparação e caracterização óptica e vidros com nanoestruturas de prata dopados com terras raras**, Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- [10] Silva, D. M., **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[11] ARAÚJO, C. B., et al, **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, J. Appl. Phys., v. 101, p. 066103, 2007.

[12] GOMES, L. A., et al, **Near-infrared third-order nonlinearity of PbO–GeO₂ films containing Cu and Cu₂O nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., v. 92, p. 141916, 2008.

[13] Miller, John C.; Serrato R.; Cardenas, J. M. R. e Kundahl, G., **The handbook of nanotechnology business, policy, & intellectual property law**: Wiley, New Jersey, 2005.

[14] OLIVER, G., et al, **Crystal nucleation and growth in na Na₂O-2CaO-3SiO₂ glass**, J. Non-Cryst. Sol., v. 38-39, p. 699-704, 1980.

[15] PAUL, A. **Chemistry of glasses**. 1. ed. New York, N.Y.: Chapman and Hall, 1982.

[16] Callister, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5^a ed., editora LTC.

[17] DUMBAUGH, W. R. **Physics and Chemistry of Glasses**, v.27, p.119, 1986.

[18] CHOI,Y.G., et al., **1.3 μm emission and multiphonon relaxation phenomena in PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses doped with rare-earths**, J. Non-Cryst Sol, v. 217, p. 199-207, 1997.

[19] BALDA R., et al., **Site-selective spectroscopy of Nd³⁺ ions in heavy metal oxide glasses**, J. Non-Cryst Sol, v.256-257, p.271-275, 1999.

[20] BATALIOTO, F. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.

[21] DENIS, L. M., et al., **Germanium XVII. Fused germanium dioxide and some germanium glasses**, J. Phys. Chem., v. 30, p. 1510-1926.

[22] KRAKAU, K. A., Opticomechanical Indusry, v.4. p. 15, 1939.

[23] Margaryan, A., et al., **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**, Artech House, Boston, 1993.

-
- [24] Cacho, V.D., Kassab, L.R.P., Oliveira, S.L., Mansano, R.D. e Verdonk P., **Blue cooperative luminescence properties in Yb³⁺ doped GeO₂-PbO-Bi₂O₃ vitreous system for the production of thin films**, Thin Solid Films, v. 515, p. 764-767, 2006.
- [25] Kassab, L.R.P., et al., **Optical Properties of Er³⁺ doped GeO₂-PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃**, J. Opt. Comm., v. 269, p. 356-361, 2007.
- [26] Kassab, L.R.P., et al, **Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er³⁺-doped GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glasses**, J. Non-Cryst. Solids, v. 351, p. 3468-3475, 2005.
- [27] Bomfim Júnior, F.A., **Produção e caracterização de fibras ópticas de germanato dopadas com íons de érbio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- [28] Assumpção, T. A. A., et al., **Estudo da emissão azul em amostras de germanato codopadas com Tm³⁺:Yb³⁺ e Tm³⁺:Nd³⁺**, Boletim Técnico da FATEC – SP, v. 22, p. 11-13, 2007.
- [29] Witkowska, A. et al, **Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis**, J. Non-Cryst. Sol, v. 352, p. 4356-4361, 2006.
- [30] Henderson, G.S., **The Germanate anomaly: What do we know?**, J. Non-Cryst. Solids, v. 353, p. 1695-1704, 2007.
- [31] Sigoli F. A., **Erbium and ytterbium co-doped SiO₂:GeO₂ planar waveguide prepared by the sol-gel route using an alternative precursor**, J. Sol-Gel Sci Technol, v. 45, p. 179-185, 2008.
- [32] OHRING, M. The Materials Science for Thin Films, **Academic Press Ltd**, 1992.
- [33] CHINAGLIA, F. E., **Caracterização Nanoestrutural de Filmes Finos do Grupo IV-B Depositados por Sputtering Magnetron**, Tese apresentada no Instituto de Física – USP, São Paulo, 2002.
- [34] Chopra, K. L. and Kaur, I., **Thin Film Device Applications**, Springer; 1983.

[35] Peter J. Tatsch, **Deposição de Filmes Finos**, Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CIs MOS, Cap. 11, Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, http://www.ccs.unicamp.br/site_antigo/

[36] <http://www.chipworks.com/blogs.aspx?id=2812&blogid=86> acessado em 06/05/2008.

[37] <http://www.intel.com/technology/> acessado em 06/05/2008.

[38] Bhushan, B., Springer Handbook of nanotechnology. 2004.

[39] Whitesides, G. M., et al., **The Art of Building Small**, Scientific American, Setembro, 2001.

[40] Eisberg R., et al, **Física Quântica; Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, ed. CAMPUS, v. 18.

[41] Albertin, K. F., **Estudo e fabricação de capacitores MOS com camada isolante de SiO_xN_y depositadas por PECVD**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[42] MARTINO, J. A., et al., **Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS**, 1. ed., Thomson, São Paulo, 2003.

[43] Santos Filho, S.G., **Oxidação Térmica Rápida do Silício: Influência dos Procedimentos de Limpeza e dos Perfis Temporais de Temperatura na Qualidade dos Óxidos de Porta MOS**, Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

[44] Rajab, S.M., **Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering**, Thin Solid Films, v. 515, p. 170-175, 2006.

[45] Kern, W., **The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology**, J. Electrochem. Soc., v. 137, p. 1887-1892, 1990.

[46] Biachini, R. F., **Estudo das propriedades ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**, Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2002.

[47] DE SOUSA, D. C. P., **Estudo e produção de filmes de oxinitreto de Silício (SiO_xN_y) pela técnica de PECVD**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[48] PHILIPS CM-200 TEM Twin TEM, Transmission Electron Microscope. Disponível em <<http://www.mse.nsysu.edu.tw/~macwang/zoom-picture.htm>>. Acesso em 10 de outubro de 2006;

[49] Santos, H. S. **Apostila de Microscopia Eletrônica**, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1999;

[50] GREEN, M. L., **Ultrathin (< 4nm) SiO_2 and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits**, J. Appl. Phys. Applied Physics Review, v. 90, p. 2057, 2001.