

Guilherme K. Rolim¹(IC)* e Cláudio Radtke¹(PQ)

*guilkro@hotmail.com

1- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS

Introdução:

A passivação química da superfície do Ge é um importante passo para a utilização e o processamento desse material na indústria microeletrônica. No caso do Si, a superfície é oxidada formando uma camada passivadora. Tal abordagem não é apropriada para o Ge uma vez que o óxido formado (GeO_2) é solúvel em água. Assim, entre alternativas para passivar a superfície do Ge, utiliza-se uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ visando à formação de uma camada de $\text{GeS}^{1,2}$. Foram testados diversos tempos e temperaturas de reação das amostras em uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Para a produção de dispositivos microeletrônicos, é necessária a deposição do dielétrico de porta^{3,4}, nesse caso o HfO_2 , que foi realizada através da técnica de *sputtering*. As amostras foram caracterizadas através de espectroscopia de foto emissão induzidas por raios x (XPS), Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e medidas de ângulo de contato.

Metodologia:

Primeiramente, realiza-se a limpeza do Ge, afim de obter uma superfície livre de óxidos. Para tanto, utiliza-se a seguinte sistemática: A amostra é sonicada em acetona, durante dez minutos. Após, prepara-se uma solução aquosa de HCl (4M), para remover o GeO_2 que está presente na superfície. Ge é imerso em H_2O_2 para oxidar o GeO remanescente à GeO_2 e novamente imerso na solução de HCl. Este procedimento é repetido três vezes, para garantir uma superfície livre de óxidos e uniforme.⁵ As amostras são então imersas em uma solução aquosa 20% de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Foram avaliados a influência i) da temperatura da solução e ii) do tempo de imersão na composição da superfície resultante.

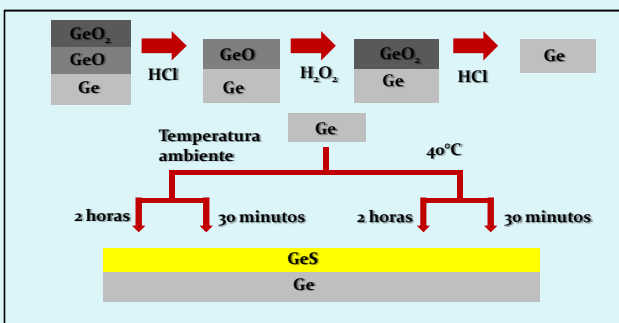


Figura 1 - Esquema do procedimento experimental

Resultados e Discussões:

Para observar se houve a incorporação de enxofre na superfície do germânio, utilizamos a técnica de XPS, uma vez que o enxofre apresenta um sinal característico em aproximadamente 163 eV. Houve incorporação de enxofre na superfície do material para todas as condições testadas.

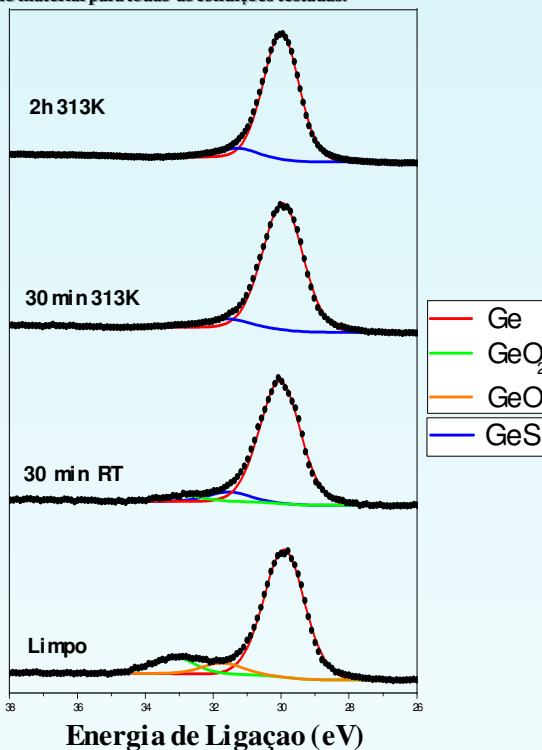


Figura 2 - Regiões do Ge 3d dos espectros de XPS da amostra após a incorporação de S.

Para determinar a eficiência do tratamento, devemos também investigar a região do Ge 3d, onde podemos inferir sobre o ambiente químico desse elemento.

Observa-se na Figura 2 que, ao atingirmos 30 minutos, temos praticamente a mesma proporção de incorporação de enxofre. Porém, a temperatura provou-se uma importante variável no processo, quando o tempo de tratamento é curto. Nas amostras tratadas durante 2 horas, a temperatura não apresentou efeito. À temperatura ambiente, em 30 minutos de tratamento, observou-se a permanência de óxidos de germânio.

Assim, sabendo que o tratamento de 30 min e 40°C foi efetivo na limpeza dos óxidos e sub-óxidos de Ge, e que mostrou uma componente referente à ligação GeS , realizamos uma análise mais sensível a superfície alterando o ângulo de detecção (Fig. 4). Comparando os espectros das figuras 3 e 4, observa-se que a formação de GeS ocorre na superfície da amostra.

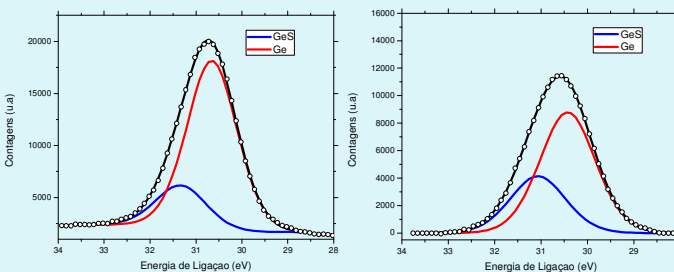


Figura 3 - Região do Ge 3d do espectro de XPS da amostra tratada por 30 min à 40°C. Análise realizada no ângulo de detecção de 127°

Figura 4 - Região do Ge 3d do espectro de XPS da amostra tratada por 30 min à 40°C. Análise realizada no ângulo de detecção de 202°

Foram realizadas as medidas de ângulo de contato das amostras. Como podemos observar na tabela 1, o tratamento com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ aumenta o ângulo de contato entre a gota de água e a linha de base. Esse aumento comprova que o dióxido de germânio foi removido da superfície, uma vez que o mesmo é hidrofílico.

Tabela 1 - Resultados de ângulo de contato para cada tratamento

Tratamento	Ge limpo	Ge 30min RT	Ge 30min 40°C
Θ (em graus)	21,44	39,53	35,80

Assim, determinado o tratamento para incorporação de S mais eficiente, realizamos a deposição do óxido de háfnio para observar uma possível remoção do S incorporado na superfície do Ge. Conforme mostra os espectros de XPS da amostra resultante (Fig. 5), o S continua presente mesmo após o processo de deposição.

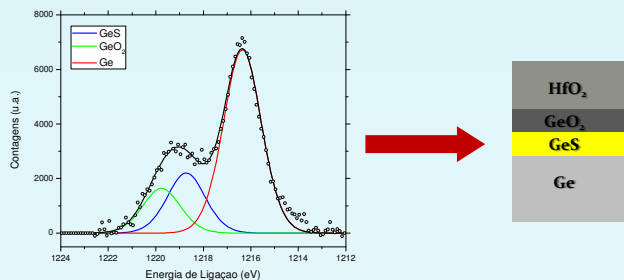


Figura 5 - Região do Ge 2p_{3/2} do espectro de XPS, após sputtering, sensível à superfície.

Conclusão:

Podemos concluir que o tratamento com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ incorpora enxofre na superfície do germânio. Entre os tratamentos feitos, observamos que, quando submetido a longo tempo de tratamento, a superfície incorpora praticamente a mesma proporção e, à 30 minutos, a temperatura garante a eliminação dos sub-óxidos. O tratamento à 30 minutos e 40°C é eficiente na incorporação de enxofre e remoção de óxidos. Os resultados mostram que a deposição de HfO_2 não remove o enxofre depositado na superfície. Como perspectiva, testaremos a resistência dessa estrutura a tratamentos oxidantes.

Agradecimentos:

Agradecimentos a CNPQ pelo apoio financeiro.

Referências:

- Anderson, G. W.; Hanf, M. C.; Norton, P. R.; Lu, Z. H. e Graham M. J. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66 (9).
- Lyman, P. F.; Sakata, O.; Marasco, D. L.; Lee, T. L.; Breneman, K. D.; Keane D. T. e Bedzyk, M. J. *Surface Science* 2000, 462, 594.
- Lee, Y.; Park, K.; Im, K. T.; Lee, J. Y.; Im, S.; Lee, J. H.; Yi, Y.; Lim S. *Applied Surface Science* 255 2009 7179-7182
- Caymaxa M.; Van Elshocht S.; Houssa M.; Delabie A.; Conard T.; Meuris M.; Heyns M.M.; Dimoulas A.; Spiga S.; Fanciulli M.; Seo J.W.; Goncharova L.V. *Materials Science and Engineering B* 135 2006 256-260
- Okumura, H.; Akane, T.; Matsumoto. *Applied Surface Science*. 1998, 125, 125
- Lee, Y.; Park K.; Cho Y.; Lim S. *Applied Surface Science*. 2008, 254, 7544