

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MICROELETRÔNICA - PGMICRO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Instituto de Física – Escola de Engenharia – Instituto de Química  
Instituto de Informática



**Gabriel Vieira Soares**

***Propriedades físico-químicas  
e características elétricas  
de estruturas dielétrico/SiC***

***Tese de Doutorado***

**Fernanda Chiarello Stedile  
Orientadora**

**Porto Alegre, Janeiro/2008**

*“Conhece-te a ti mesmo”*  
Sócrates

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Daiana, com muito amor, pela maravilhosa companhia, e por todo carinho e apoio. Obrigado pela compreensão relativa às noites e finais de semanas investidos na realização deste trabalho;

À minha mãe e irmã, por tudo o que vocês são para mim;

Agradeço a todos os excelentes colegas da equipe do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas: Pee-Wee, Miotti, Claudião, Karen, Alemão, Cristiano, Elisa, Silma e Josiane, que tornam o trabalho, além de mais fácil, mais divertido;

Os funcionários da Universidade, especialmente os do Laboratório de Implantação Iônica, que propiciaram a realização de minhas experiências.

Ao Israel e a Fernanda, pelo apoio, amizade e carinho ao longo de toda minha formação;

Aos meus queridos e fantásticos amigos : Léo e Lavi e especialmente ao meu amigo Thiago, que me acompanha em minha jornada há mais de duas décadas;

A todos eles gostaria de expressar o meu mais profundo agradecimento

## Resumo

Na presente Tese, foi investigado o efeito de tratamentos térmicos reativos nas propriedades físico-químicas e, em alguns casos, nas propriedades elétricas de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre carvão de silício. Foram abordados os principais processos que visam melhorar as propriedades elétricas da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ : reoxidação em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (vapor d'água) e tratamentos térmicos em  $\text{H}_2$  e  $\text{NO}$ . Na etapa em que foi investigado o efeito da temperatura de reoxidação em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , foram utilizadas técnicas de microscopia de força atômica e análise por reação nuclear, que nos permitiram concluir que uma reoxidação em  $\text{O}_2$  realizada a baixa temperatura reduz a rugosidade da interface, enquanto que uma reoxidação em alta temperatura aumenta a sua rugosidade, provavelmente aumentando os defeitos eletricamente ativos dessa estrutura. Na segunda etapa, investigamos a incorporação, distribuição em profundidade e dessorção de hidrogênio no sistema  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  utilizando análises por reações nucleares. Observamos uma ligação química do hidrogênio muito mais forte com a estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e com  $\text{SiC}$  do que no caso do  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e do  $\text{Si}$ . O efeito de tratamentos térmicos em atmosfera de  $\text{NO}$  e  $\text{O}_2$  feitos em diferentes seqüências também foi investigado. Através de análises por Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios-X, análises com feixes de íons e curvas Capacitância-Voltagem, foi observada uma forte troca isotópica entre o oxigênio da fase gasosa e o oxigênio do filme dielétrico, além do benéfico efeito do nitrogênio nas propriedades elétricas da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . As investigações da incorporação de vapor d'água nos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre  $\text{SiC}$  e sobre  $\text{Si}$ , feitas utilizando análises com feixes de íons, mostraram diferenças marcantes na interação da água com as duas estruturas. Houve maior incorporação de oxigênio no filme pré-existente de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{SiC}$  do que em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , evidenciando uma maior concentração de defeitos nesses filmes sobre  $\text{SiC}$ . Hidrogênio também foi incorporado em maiores quantidades nas estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  em regiões defeituosas do filme dielétrico e da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Esforços para relacionar as propriedades físico-químicas observadas com as propriedades elétricas das estruturas foram feitos ao longo de todo o trabalho.

## Abstract

In the present thesis the effects of reactive thermal treatments on the physico-chemical and, in some cases, on the electrical properties of thermally grown  $\text{SiO}_2$  films on silicon carbide were investigated. We employed the most widely used thermal treatments to passivate electrically active defects present in the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface region, namely: reoxidations in  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (water vapor) and thermal annealings in  $\text{H}_2$  and  $\text{NO}$ . In the investigation on the effects of reoxidation temperature in the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  structure, atomic force microscopy and nuclear reaction analysis were used, which allowed us to conclude that a low-temperature reoxidation in  $\text{O}_2$  leads to a decrease of the SiC surface roughness, while a high-temperature reoxidation leads to an increase of the SiC surface roughness, probably also increasing the electrically active defects near this interface. Thermally induced hydrogen incorporation, depth distribution and loss were investigated using nuclear reaction analyses. Hydrogen is found to be much more strongly bound to  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  and to SiC structures than to their Si counterparts. The effects of thermal treatments in  $\text{NO}$  and  $\text{O}_2$  atmospheres in different sequences were also investigated. X-ray photoelectron spectroscopy, ion beam analyses and capacitance-voltage characterization allowed us to observe a strong isotopic exchange between oxygen from the gas phase and oxygen from the film, besides the beneficial effect of nitrogen on the electrical properties of the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface. The incorporation of water vapor in  $\text{SiO}_2$  films thermally grown on SiC and on Si revealed remarkably differences in the water interaction with both structures. A higher incorporation of oxygen in  $\text{SiO}_2$  pre-existent films on SiC compared with  $\text{SiO}_2$  films on Si indicates a higher concentration of defects in  $\text{SiO}_2$  films on SiC. Hydrogen was also incorporated in higher amounts in  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  structures, both in the interface and in defective regions of the  $\text{SiO}_2$  film. Efforts to relate the observed physico-chemical properties with the electrical properties of these structures were performed along the whole work.

## LISTA DE PUBLICAÇÕES DO AUTOR

1. \*G.V. SOARES, I.J.R. BAUMVOL, L. HOLD, F. KONG, J. HAN, S. DIMITRIJEV, C. RADTKE, F.C. STEDILE, Sequential thermal treatments of SiC in NO and O<sub>2</sub> : Atomic transport and electrical characteristics. *Applied Physics Letters*, v. 91, p. 041906, 2007.
2. \*G.V. SOARES, I.J.R. BAUMVOL, C. RADTKE, F.C. STEDILE, Enhanced hydrogen bonding strength observed in hydrogenated SiC and SiO<sub>2</sub>/SiC structures. *Applied Physics Letters*, v.90, n.8, p. 081906, 2007.
3. \*G.V. SOARES, F. TROMBETTA, P. SCHUTZ, C. RADTKE, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, Ion beam analysis of the SiO<sub>2</sub>/SiC interface. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B*, 249, 444-446, 2006.
4. \*G.V. SOARES, C. RADTKE, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, Morphological and compositional changes in the SiO<sub>2</sub>/SiC interface induced by oxide thermal growth. *Applied Physics Letters*, 88 (4) 041901, 2006.
5. C. DRIEMEIER, K.P. BASTOS, G.V. SOARES, L. MIOTTI, R.P. PEZZI, I.J.R. BAUMVOL, G. PUNCHAIPENT, R. WALLACE, Atomic transport and chemical stability of nitrogen in ultrathin HfSiON gate dielectrics. *Applied Physics A, Materials Science and Processing*, 80 (5) 1045-1047, 2005.
6. R.P. PEZZI, L. MIOTTI, K.P. BASTOS, G.V. SOARES, C.E. DRIEMEIER, I.J.R. BAUMVOL, P. PUNCHAIPENT, G. PANT, B. E. GNADE, R. M. WALLACE, Hydrogen and Deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. *Applied Physics Letters* 85 (16) 3540-3542, 2004.
7. L. MIOTTI, K.P. BASTOS, G.V. SOARES, C.E. DRIEMEIER, R.P. PEZZI, J. MORAIS, I.J.R. BAUMVOL, A.L.P. ROTONDARO, M.R. VISOKAY, J.J. CHAMBERS, Exchange-diffusion reactions in HfSiON during annealing studied by Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis and narrow resonant nuclear reaction profiling. *Applied Physics Letters* 85 (19) 4460-4462, 2004.
8. E.T. SILVEIRA, A.P. UMPIERRE, L.M. ROSSI, G. MACHADO, J. MORAIS, G.V. SOARES, I.J.R. BAUMVOL, S.R. TEIXEIRA, P.F.P. FICHTNER, J. DUPONT, The Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene by

\* Artigos diretamente relacionados a esta Tese.

- Nanoscale Ruthenium Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids at Room Temperature. *Chemistry-A European Journal* 10 (15) 3734-3740, 2004.
9. K.P. BASTOS, J. MORAIS, L. MIOTTI, G.V. SOARES, C. DRIEMEIER, R.P. PEZZI, I.J.R. BAUMVOL, R.M. WALLACE, Thermal stability of Hf-based high-k dielectric films on silicon for advanced CMOS devices. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 112 (2-3) 134-138, 2004.
  10. G.V. SOARES, K.P. BASTOS, R.P. PEZZI, L. MIOTTI, C. DRIEMEIER, I.J.R. BAUMVOL, C. HINKLE, G. LUCOVSKY, Nitrogen bonding, stability, and transport in AION films on Si. *Applied Physics Letters* 84 4992-4994, 2004.
  11. K.P. BASTOS, J. MORAIS, L. MIOTTI, G.V. SOARES, R.P. PEZZI, R.C.G. DA SILVA, H.I. BOUDINOV, I.J.R. BAUMVOL, R.I. HEGDE, H.H. TSENG, P.J. TOBIN, Thermal stability and electrical characterization of HfO<sub>2</sub> films on thermally nitrided Si, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (6) F153-F156, 2004.
  12. L. MIOTTI, K.P. BASTOS, R.P. PEZZI, G.V. SOARES, C. DRIEMEIER, E.B. DA ROSA, I.J.R. BAUMVOL, J. MORAIS, Thermal stability of nitrided high-k dielectrics. *Physica Status Solidi A-Applied Research* 201 870-880, 2004.
  13. K.P. BASTOS, R.P. PEZZI, L. MIOTTI, G.V. SOARES, C. DRIEMEIER, I.J.R. BAUMVOL, C. HINKLE, G. LUCOVSKY, Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide films on Si. *Applied Physics Letters* 84 97-99, 2004.
  14. R.P. PEZZI, DAHMEN S.R., K.P. BASTOS, J. MORAIS, L. MIOTTI, G.V. SOARES, I.J.R. BAUMVOL, F.L. FREIRE, Thermal behavior of hafnium-based ultrathin films on silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 21 1424-1430, 2003.
  15. J. MORAIS, L. MIOTTI, G.V. SOARES, S.R. TEIXEIRA, R.P. PEZZI, K.P. BASTOS, I.J.R. BAUMVOL, A.L.P. ROTONDARO, J.J. CHAMBERS, M.R. VISOKAY, L. COLOMBO, Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si. *Applied Physics Letters* 81 2995-2997, 2002.
  16. K.P. BASTOS, J. MORAIS, L. MIOTTI, G.V. SOARES, R.P. PEZZI, I.J.R. BAUMVOL, R.I. HEGDE, H.H. TSENG, P.J. TOBIN, Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO<sub>2</sub> films annealed in O<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* 81 1669-1671, 2002.

**Trabalhos relativos a esta Tese apresentados em congressos:**

- [1] STEDILE F.C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J. R.; RADTKE C. Oxygen profiles in SiO<sub>2</sub>/SiC structures and their relation with C clusters. In: *35th IEEE 2004 SISC (Semiconductors Interface Specialist Conference)*, 2004, San Diego-CA. Proceedings of the 35th IEEE 2004 SISC (Semiconductors Interface Specialist Conference), 2004. p. 331-332., 2004. PAINEL.
- [2] SOARES, G.V.; STEDILE F.C.; RADTKE C.; BAUMVOL, I.J.R. Dry thermal oxidation of SiC and its relationship with C clusters. In: *III Encontro da SBPMat*, 2006, Foz do Iguaçu, PR. Anais do III Encontro da SBPMat, 2006. p. 65. PAINEL.
- [3] SOARES, G.V.; TROMBETTA, F.; SCHUTZ, P.; BAUMVOL, I.J.R. ; RADTKE C.; STEDILE F.C. Ion beam analysis of the SiO<sub>2</sub>/SiC interface. In: *17th International Conference on Ion Beam Analysis*, 2005, Sevilha-ESP. Proceedings of the 17th International Conference on Ion Beam Analysis, v1, 2005. PAINEL.
- [4] BAUMVOL, I.J.R. ; PEZZI, R.P. ; DRIEMEIER, C.; SOARES, G.V.; STEDILE F.C. Profiling nanoscopic systems. In: *Workshop New Trends in Ion Beam Research*, 2005, Gramado-RS. Proceedings of the Workshop New Trends in Ion Beam Research, 2005. ORAL CONVIDADO.
- [5] SOARES, G.V.; RADTKE C.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE F.C. A interface SiO<sub>2</sub>/SiC investigada por traçagem isotópica e reações nucleares. In: *26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2006. Águas de Lindóia-SP. Anais da 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006 p. 46, 2006. PAINEL.
- [6] SOARES, G. V.; TROMBETTA, F.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE F.C. Investigation of the SiO<sub>2</sub>/SiC interface using nuclear reactions analysis and atomic force microscopy. In: *5th German Brazilian Workshop on Applied Surface Science*, 2006, Mangaratiba (RJ). Proceedings of the 5th German Brazilian Workshop on Applied Surface Science, 2006. p. 75. PAINEL.
- [7] STEDILE F.C.; BAUMVOL, I.J.R.; SOARES, G.V. ; RADTKE C. How C influences the dry thermal oxidation of 6H-SiC?. In: Brazilian MRS (Materials Research Society) Meeting, 2006, 2006, Florianópolis (SC). *Proceedings of the Brazilian MRS (Materials Research Society) Meeting* 2006, p 54. PAINEL.
- [8] SOARES, G.V.; TROMBETTA, F.; RADTKE C.; BAUMVOL, I.J.R. ; SCHUTZ, P.; STEDILE F.C. The SiO<sub>2</sub>/SiC interface probed by isotopic tracing and nuclear reactions. In: *XII Latin American Congress of Surface Science and*



*its Applications (CLACSA)*, 2005, 2005, Angra dos Reis-RJ. Angra dos Reis, RJ. Program and Abstracts of the XII Latin American Congress of Surface Science and its Applications (CLACSA), 2005. p. 85-86. ORAL CONVIDADO.

[9] SOARES, G.V.; RADTKE C.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE F.C. The behavior of Hydrogen and Oxygen in SiC and SiO<sub>2</sub>/SiC structures. In: *Brazilian MRS (Materials Research Society) Meeting*, 2006, 2006, Florianópolis (SC). Proceedings of the 5th Brazilian MRS (Materials Research Society) Meeting, 2006. ORAL.

[10] SOARES, G.V.; RADTKE C.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE F.C. Hydrogen incorporation, depth distribution and thermal desorption from SiC and SiO<sub>2</sub> films on SiC. In: *13th International Conference on Solid Films and Surfaces - ICSFS 13*, 2006, San Carlos de Bariloche. Proceedings of the 13th International Conference on Solid Films and Surfaces - ICSFS 13, 2006. ORAL.

[11] BAUMVOL, I.J. R.; STEDILE F.C.; DRIEMEIER, C.; SOARES, G.V.; RADTKE C. Surface and Interface Hydrogen Nanoscopic Dielectrics on Si and on SiC. In: *5th German Brazilian Workshop on Applied Surface Science*, 2006, Mangaratiba (RJ). Proceedings of the 5th German Brazilian Workshop on Applied Surface Science, 2006. p. 15. PAINEL.

[12] SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE C.; STEDILE F.C. Hydrogen incorporation in SiO<sub>2</sub>/SiC structures upon different thermal treatment sequences. In: *2006 Materials Research Society - MRS - Spring Meeting*, 2006, San Francisco-CA. Proceedings of the 2006 Materials Research Society - MRS - Spring Meeting, 2006. p. 72. PAINEL.

[13] SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE C.; HOLD, L.; HAN, J.; KONG, F.; DIMITRIJEV, S.; STEDILE, F.C. Effects of the nitridation and oxidation sequence on dielectric films thermally grown on SiC. In: *International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures ICSI-5*, 2007, 2007, Marselha-França. Proceedings of the International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures ICSI-5, 2007. p. 210-211. PAINEL.

[14] STEDILE, F.C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE C.; KONG, F.; HAN, J.; HOLD, L.; DIMITRIJEV, S. Atomic transport and electrical characteristics of the SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC interface in different thermal routes of O<sub>2</sub> and NO processing of SiC. In: *12th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials*, 2007, Otsu-Japão. PAINEL.

[15] STEDILE F.C.; BAUMVOL, I.J.R. ; SOARES, G.V.; RADTKE C.; LOLOEE, R.; GHOSH R.N. Effects of hydrogen incorporation in thermally grown SiO<sub>2</sub>

films on 4H-SiC(0001) and 6H-SiC(0001). In: *12th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials*, 2007, Otsu-Japão. PAINEL.

## Lista de abreviaturas e siglas

- AFM** – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- CI** – Circuito Integrado (*Integrated Circuit*)
- EPR** – Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resoance*)
- ESR** – Ressonância de Spin Eletrônico (*Electron Spin Resonance*)
- IGBT** – Transistor Bipolar de Porta Isolada (*Isolated Gate Bipolar Transistor*)
- IF-UFRGS** – Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- HF** – Ácido Fluorídrico
- LN<sub>2</sub>** – Nitrogênio Líquido (*Liquid Nitrogen*)
- MOSFET** – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)
- NRA** – Análise por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)
- NRP** – Perfilometria por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)
- RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- SOI** – Silício sobre Isolante (*Silicon-on-Insulator*)
- VDMOS** – Metal-óxido-semicondutor de difusão vertical (*Vertical difussion metal-oxide-semiconductor*)

## Lista de símbolos

**c-Si** – Silício monocristalino

**C-V** – Capacitância *versus* voltagem

**D<sub>it</sub>** – Densidade de estados de interface

**E<sub>f</sub>** – Nível de Fermi

**E<sub>g</sub>** – Altura da banda proibida

**μ** – Mobilidade dos portadores

**Q<sub>eff</sub>** – Densidade de carga efetiva na interface

**u.a.** – Unidades arbitrárias

**ΔV<sub>fb</sub>** – Deslocamento da tensão de banda plana em relação ao valor ideal

## Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Dispositivos MOSFET.....	10
1.2 Origem e evolução da fabricação de substratos de SiC monocristalino .....	17
1.3 Estrutura cristalina do SiC .....	19
1.4 Propriedades físico-químicas do SiC.....	24
1.5 A interface SiO <sub>2</sub> /SiC.....	27
1.6 Métodos utilizados na passivação de defeitos da interface SiO <sub>2</sub> /SiC.....	36
2 Proposta deste trabalho.....	40
3. Metodologia utilizada.....	43
3.1 Limpeza dos substratos de SiC .....	43
3.2 Tratamentos térmicos .....	44
3.3 Uso de gases enriquecidos isotopicamente .....	46
3.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X.....	50
3.5 Microscopia de força atômica .....	61
3.6 Caracterização elétrica por curvas capacitância-voltagem .....	67
3.7 Análise por feixe de íons .....	81
3.7.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford .....	86
3.7.1.1 Canalização .....	91
3.7.2 Análise por reações nucleares não-ressonantes.....	93
3.7.3 Análise por reações nucleares ressonantes.....	104
3.7.4 Obtenção dos perfis de D utilizando dissolução química passo a passo e NRA .....	110
4. Efeitos da reoxidação em atmosfera de O <sub>2</sub> na composição e topografia da interface SiO <sub>2</sub> /SiC.....	114
4.1 Preparação das amostras.....	117
4.2 Resultados e discussão.....	118
4.3 Conclusões .....	128
5. Interações e incorporações do hidrogênio em estruturas SiO <sub>2</sub> /SiC e SiC.....	130
5.2 Preparação das amostras.....	134
5.3.1 Resultados e discussão: efeito da temperatura e seqüência de tratamento térmico .....	137
5.3.2 Resultados e discussão: efeito do eletrodo de Pt e do polítipo de SiC .....	149
5.4 Conclusões .....	153
6. Passivação de estruturas SiO <sub>2</sub> /SiC e SiC com NO .....	155
6.2 Preparação das amostras.....	158
6.3 Resultados e discussão.....	161
6.4 Conclusões .....	171
7. Interações do vapor d'água com estruturas SiO <sub>2</sub> /SiC e SiO <sub>2</sub> /Si .....	173
7.2 Preparação das amostras.....	177
7.3 Resultados e discussão.....	179
7.4 Conclusões .....	196
8. Conclusões e Perspectivas .....	198
Bibliografia .....	200

## 1. Introdução

A importância da microeletrônica na vida moderna é um fato incontestável. Do celular ao computador, do automóvel à lavadora de roupas, praticamente qualquer equipamento pode conter, e tem contido mais com o passar do tempo, algum circuito eletrônico integrado (CI). Os avanços na compreensão da física da matéria condensada na primeira metade do século passado, em especial dos materiais semicondutores, permitiram a invenção do transistor em 1947, que causou a revolução da miniaturização e barateou os dispositivos eletrônicos, além de ter dado o prêmio Nobel em física em 1956 para seus inventores John Bardeen, Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley [1]. A ideia de avançar na miniaturização, colocando circuitos inteiros em um pequeno pedaço de lâmina de silício (chip) levou à invenção do circuito integrado por Jack Kilby, e independentemente por Robert Noyce, em 1958, laureando Jack Kilby com metade do prêmio Nobel em física de 2000 [2]. O lançamento comercial dos circuitos integrados ocorreu rapidamente, logo no começo da década de 60, principalmente na forma do transistor bipolar de junção (BJT). Desde então, a quantidade de componentes eletrônicos colocados em um mesmo circuito integrado vem aumentando exponencialmente ao longo dos anos, devido a uma miniaturização também exponencial das dimensões desses componentes [3]. O aumento do número de transistores por chip acarreta um aumento da funcionalidade do chip e o

barateamento dos custos de produção por chip. Esse comportamento é conhecido como Lei de Moore [4]. Essa contínua evolução foi possível principalmente pela íntima relação da indústria com a pesquisa de ponta nas áreas de semicondutores, dielétricos e ciência dos materiais em geral. De fato, a evolução tem sido tão grande que, atualmente, o mercado mundial de microeletrônica movimenta cerca de 500 bilhões de dólares por ano, cifra superior a da indústria automobilística. Desde o advento dessa tecnologia, o material semiconductor usado para a maioria das aplicações em microeletrônica tem sido o Si monocristalino (c-Si). A capacidade de se crescer termicamente filmes dielétricos de dióxido de silício vítreo ( $\text{SiO}_2$ ) sobre Si com uma interface termicamente estável e de excelente qualidade elétrica representa uma peça chave nessa evolução e possibilitou a fabricação de transistores de efeito de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFETs na sigla em inglês) [5,6,7]. Devido à baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [6,8], quando comparada com a de outros filmes dielétricos sobre Si, o MOSFET baseado em Si e  $\text{SiO}_2$  tornou-se a estrutura básica dos circuitos integrados em larga escala estáveis e confiáveis. Esses MOSFETs encontram muitas aplicações, principalmente em elementos processadores, memórias e sensores. No entanto, em aplicações envolvendo alta temperatura ( $> 150^\circ\text{C}$ ), alta frequência ( $\sim \text{GHz}$ ) e alta potência ( $\sim \text{kW}$ ) os MOSFETs baseados em Si apresentam certas limitações. A maioria dos dispositivos baseados em Si pode operar, de forma segura, em temperaturas de até  $150^\circ\text{C}$  [9,10]. Utilizando-se tecnologia SOI (sigla em inglês para silício sobre isolante), pode-se aumentar

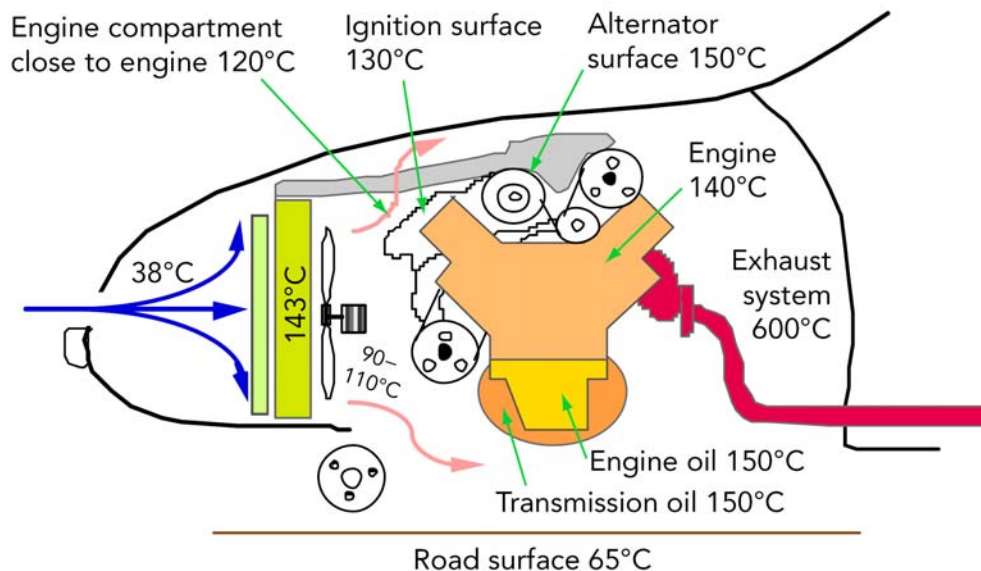
essa temperatura crítica para até 250°C [10,11,12]. Porém, quando um dispositivo baseado em Si precisa ser usado, por exemplo, para monitorar/controlar um ambiente onde será submetido a temperaturas ainda superiores, o mesmo deverá ser colocado em regiões mais frias ou instalado fisicamente afastado das regiões muito quentes, prejudicando sua funcionalidade, ou utilizando refrigeração ativa com ar ou algum líquido refrigerante. Aplicações desse tipo ocorrem freqüentemente em sistemas automotivos, aeroespaciais, petrolíferos e em processos industriais, onde as temperaturas de operação podem atingir 600 °C ou mais (veja tabela 1.1). A adição de partes extras no sistema na forma de conexões e fios e/ou sistemas de refrigeração são indesejáveis do ponto de vista das dimensões, peso e/ou preço final do dispositivo. Um crescente número de mudanças nas especificações em diversas áreas, como prospecção de poços petrolíferos e geotérmicos de alta profundidade, aviônica e indústria automotiva, têm elevado a temperatura típica de operação dos dispositivos a valores superiores aos quais dispositivos baseados em Si podem operar de maneira confiável, ou até mesmo viável. Entre essas mudanças, pode-se citar a crescente demanda por carros híbridos<sup>1</sup>, que, numa tentativa de diminuir o aquecimento global, exigem um rígido controle na emissão de poluentes, obrigando os fabricantes a monitorar essa emissão de maneira mais sofisticada, sobretudo em regiões de altas temperaturas do motor de combustão interna, assim como o uso de

---

<sup>1</sup> Um veículo híbrido é um veículo movido tanto a combustível fóssil, tal como gasolina, quanto a eletricidade.



dispositivos de alta potência em motores elétricos automotivos, usados para tração eletromecânica. A figura 1.1 mostra diferentes regiões de um motor de combustão interna e as temperaturas típicas de operação.



**Figura 1.1** Ambiente térmico de um motor de combustão interna usado num automóvel típico.

A indústria de prospecção de poços petrolíferos ou geotérmicos representa o setor industrial onde mais se utiliza eletrônica de alta temperatura, superando os setores automotivo e aeroespacial. Diversos dispositivos são empregados para monitorar níveis de gases, pressão, temperatura e profundidade dos poços. Um dos principais problemas encontrados nesse setor está ligado à confiabilidade dos circuitos com o aumento da temperatura, visto que a prospecção de poços de petróleo pode atingir temperaturas de operação de até 300°C (profundidades entre 3 e 6 km), e de até 600°C para poços

geotérmicos (profundidades entre 8-10 km [13])<sup>2</sup>. Essas temperaturas levam a uma rápida degradação e até mesmo impedem a utilização dos sistemas eletrônicos necessários, como será explicado em detalhes a seguir, obrigando uma contínua e freqüente substituição desses dispositivos, acarretando em um aumento de custos.

**Tabela 1.1** Aplicações de dispositivos submetidos a altas temperaturas, temperaturas típicas de uso e benefícios obtidos. Adaptado de [14].

<b>SETOR INDUSTRIAL</b>	<b>T (°C)</b>	<b>BENEFÍCIOS</b>
<i>Exploração de poços</i>		
Petróleo e gás	74-300	Aumento da profundidade de prospecção e durabilidade dos instrumentos, diminuindo custos
Geotérmico	200-600	
<i>Aeroespacial</i>		
Sistema de freios eletrônicos	Até 250	Remoção dos sistemas de arrefecimento e conexões extras, além de um monitoramento mais eficiente de diferentes partes da aeronave
Controle/monitoramento dos motores	Até 350	
Revestimentos inteligentes	Até 350	
<i>Controle de processos</i>		
Processamento sob alta temperatura	Até 600	Remoção dos sistemas de arrefecimento e redução de entradas para cabos, reduzindo custos e ruído eletrônico devido a fios longos
Monitoramento de níveis de fluídos	Até 1000	
Monitoramento de chamas	Até 600	
<i>Automotiva</i>		
Monitoramento interno da emissão de gases	Até 600	Estratégias de controle e tração nos motores são refinadas para atingir metas rígidas de emissão de poluentes
Freios eletro-hidráulicos	Até 300	
Direção assistida	Até 350	

<sup>2</sup> Uma das principais causas é o aumento da temperatura com a profundidade do solo, na faixa de 40°C/km [13], além das altas pressões encontradas.

Essas e outras questões têm forçado a indústria microeletrônica a pesquisar e desenvolver dispositivos eletrônicos que serão submetidos a condições extremas de funcionamento. De fato, o contínuo crescimento da tecnologia de alta potência e de alta temperatura fez com que, em 2006 [15], apenas o mercado de alta potência ocupasse a cifra de aproximadamente U\$ 24,5 bilhões/ano. A tabela 1.1 apresenta as diversas aplicações de dispositivos eletrônicos submetidos a altas temperaturas, as temperaturas típicas de operação, assim como os benefícios obtidos, onde se nota que exceto para o caso de exploração de poços de petróleo em temperaturas menores que 150 °C, dispositivos baseados em Si não podem ser utilizados em nenhum dos casos.

Desenvolver dispositivos baseados em semicondutores com alta banda proibida é um eficiente modo de resolver a questão do uso de dispositivos eletrônicos submetidos à alta temperatura, alta frequência e alta potência. Isso porque existe uma limitação física fundamental para a utilização de Si nessas aplicações que justifica a mudança para semicondutores de alta banda proibida. Conforme a temperatura aumenta, os dispositivos semicondutores começam a apresentar degradações até uma determinada temperatura em que perdem totalmente a sua funcionalidade. Um importante mecanismo de degradação está relacionado à concentração de portadores livres, que controlam o funcionamento do dispositivo. Esses portadores livres podem ser inseridos no monocristal semicondutor através da adição controlada de impurezas, denominadas dopantes [3]. Os dopantes, por sua vez,

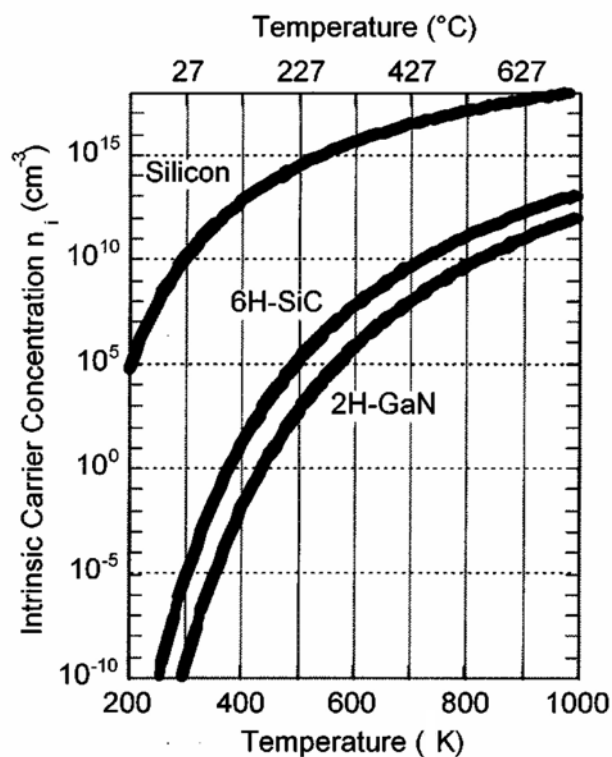
caracterizam uma determinada região do semicondutor com sendo do tipo-n (portadores majoritários de carga negativa, elétrons) ou do tipo-p (portadores majoritários de carga positiva, lacunas). No entanto, dopantes não são a única fonte de elétrons e lacunas num semicondutor. Mesmo não havendo nenhum átomo dopante presente, todo semicondutor tem um certo número de elétrons e lacunas presentes no cristal. Esses portadores são chamados portadores intrínsecos, pois sua presença é uma propriedade intrínseca do cristal semicondutor. Essa concentração de portadores intrínsecos ( $n_i$ , dada em portadores/cm<sup>3</sup>) é exponencialmente dependente da temperatura do semicondutor, dada por [16]:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g / 2kT} \quad (1)$$

onde  $T$  é a temperatura (em Kelvin),  $k$  é a constante de Boltzman ( $8,62 \times 10^{-5}$  eV/K),  $E_g$  é a altura da banda proibida em eV,  $N_c$  e  $N_v$  são, respectivamente, a densidade de estados para elétrons e para lacunas no semicondutor.  $E_g$ ,  $N_c$ , e  $N_v$  são propriedades fundamentais do cristal semicondutor que dependem mais fracamente da temperatura comparados com o fator exponencial, que depende explicitamente de  $T$ . A figura 1.2 mostra a concentração de portadores intrínsecos calculada [16,17,18] utilizando-se (1) para três tipos de semicondutores.

Na temperatura ambiente, a  $n_i$  do Si ( $E_g = 1,1$  eV) fica em torno de  $10^{10}/\text{cm}^3$ , que é desprezível comparada com a concentração usual de dopantes, entre  $10^{14}$  e  $10^{17}/\text{cm}^3$ . Contudo, quando a temperatura fica em torno dos  $300$  °C, a

concentração de portadores intrínsecos torna-se tão alta quanto a dos portadores introduzidos pelos dopantes, de modo que as regiões não dopadas do semiconductor começam a conduzir de maneira comparável a das regiões dopadas. Assim, o transporte em concentrações comparáveis de portadores



**Figura 1.2** Concentração de portadores ( $n_i$ ) em função da temperatura para semicondutores Si, 6H-SiC e 2H-GaN. Reproduzida de [19].

através de regiões dopadas e não-dopadas leva à perda no controle do chaveamento do dispositivo, resultando finalmente na perda da funcionalidade do chip. No caso de semicondutores com alta banda proibida mostrados na figura 1.2 (6H-SiC e GaN), com  $E_g$  em torno de 3 eV, o valor de  $n_i$  é muito inferior ao do Si, logo só encontram problemas com a geração térmica de portadores intrínsecos em temperaturas muito mais altas, acima de 700 °C.

Semicondutores de banda proibida maior que 2 eV, tais como SiC [20, 21,22], diamantes semicondutores [23,24] e o grupo XIII-nitretos (GaN, AlN, e InN) [25,26] são alguns dos potenciais candidatos para substituir o Si em aplicações sob condições extremas. Entre esses candidatos, SiC é o único semicondutor que possui a vantagem de poder ser oxidado termicamente para a formação de um filme de SiO<sub>2</sub> vítreo [27,28,29], similar ao caso do Si [6,30,31], tornando possível a fabricação de estruturas MOS (sigla em inglês para metal-óxido-semicondutor)<sup>3</sup> baseadas em SiC. Na tecnologia MOS a qualidade da interface entre o dielétrico de porta (ou óxido de porta) e o semicondutor determinam o desempenho final do dispositivo [3,6], de modo que a excelente interface SiO<sub>2</sub>/Si faz com que o MOSFET baseado em Si seja tão utilizado. A interface entre os filmes de óxido de silício crescidos termicamente sobre SiC (SiO<sub>2</sub>/SiC), no entanto, apresenta propriedades elétricas inferiores à da interface SiO<sub>2</sub>/Si [32,33,34,35,36,37]. Essa questão tem sido o principal impedimento para a confecção de dispositivos MOSFET confiáveis baseados em SiC. Uma dificuldade adicional com os MOSFETs baseados em SiC está relacionada à obtenção de monocristais de SiC (c-SiC na forma de *wafers* ou lâminas) de alta qualidade [17,38,39,40], mas não será abordada neste texto. A compreensão dos mecanismos de crescimento térmico dos filmes dielétricos sobre SiC e as modificações induzidas por tratamentos térmicos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC são o principal assunto desta Tese. Para tanto,

---

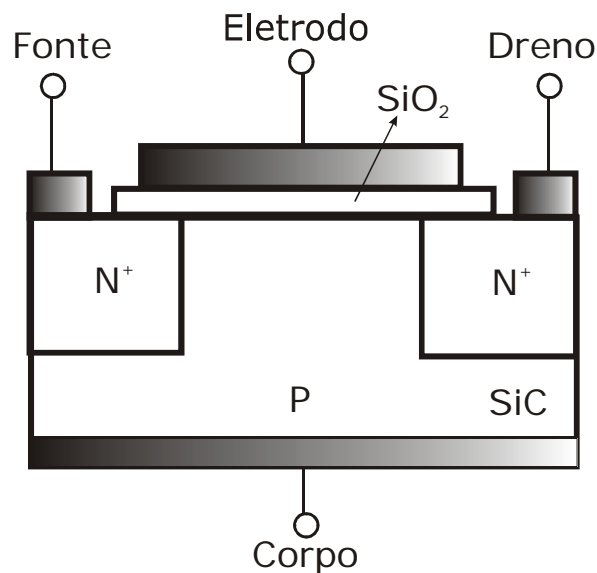
<sup>3</sup> A estrutura também aparece na literatura sob a denominação de MIS (sigla em inglês para metal-isolante-semicondutor).

realizamos investigações sobre o transporte atômico das espécies envolvidas, ambientes químicos dos elementos presentes e caracterização topográfica e elétrica das estruturas MOS formadas. O texto a seguir começa com uma breve introdução a dispositivos MOSFET de baixa e alta potência, seguido de uma descrição das características do SiC comparada com outros semicondutores. Propriedades da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  são apresentadas na seqüência, assim como os modelos conhecidos para explicar o elevado número de defeitos eletricamente ativos da mesma, e alguns dos métodos usados na tentativa de passivar esses defeitos. Então, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta Tese, evidenciando as principais conclusões. Por fim, são descritas perspectivas de continuação deste trabalho.

## **1.1 Dispositivos MOSFET**

O transistor MOSFET é o tipo mais comum de transistor de efeito de campo em circuitos tanto digitais quanto analógicos [3,16]. A figura 1.3 mostra uma secção transversal de um dispositivo desse tipo. O MOSFET é um dispositivo composto por um substrato semicondutor, sobre o qual é crescido ou depositado um filme dielétrico chamado de dielétrico de porta ou óxido de porta. A principal função do óxido de porta é isolar eletricamente o substrato semicondutor do eletrodo de porta, ou metal de porta, que fica sobre o óxido de porta. É dessa estrutura que vem a sigla MOS (metal-óxido-semicondutor), que funciona de maneira similar a um capacitor de placas paralelas. A explicação

do funcionamento do MOSFET descrita a seguir serve para transistores de canal tipo-n ou NMOSFET. A explicação para o PMOSFET é análoga, invertendo-se apenas o sinal das tensões aplicadas. Quando uma tensão positiva é aplicada no eletrodo de porta em relação ao corpo, o campo elétrico gerado penetra através do óxido e atrai os elétrons da região p



**Figura 1.3** Seção transversal de um MOSFET de canal n

do semicondutor para a interface  $\text{SiO}_2$ /semicondutor. Se a voltagem aplicada for maior que a tensão de limiar, temos a inversão<sup>4</sup> de portadores majoritários em uma camada fina (da ordem de nm) do semicondutor tipo-p, formando-se nessa interface uma região chamada de canal, que se comporta como uma pequena região tipo-n dentro do substrato tipo-p. Adjacente à extremidade do

<sup>4</sup> *Inversão* significa transformar uma região tipo-p em tipo-n e vice-versa.

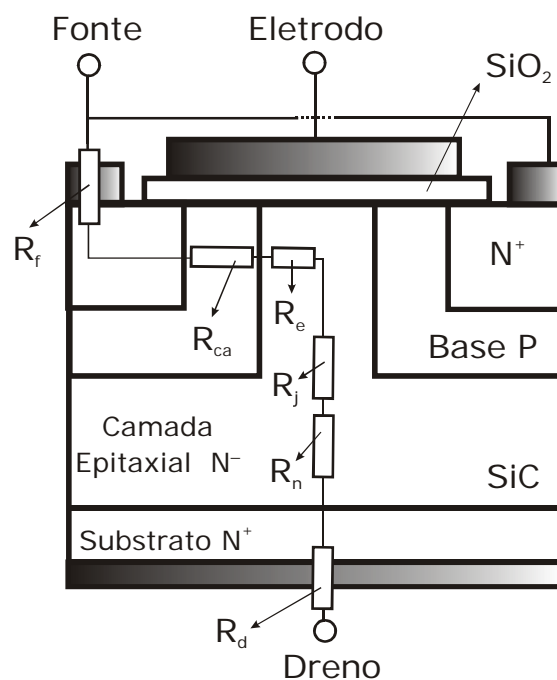


canal, conforme a figura 1.3, temos as regiões de fonte e dreno que são fortemente dopadas tipo-n<sup>5</sup>, de modo que agora há um caminho condutor de elétrons entre fonte e o dreno. Aplicando-se uma tensão positiva no dreno em relação à fonte, um fluxo de elétrons flui através do canal para o dreno, o que caracteriza o estado ligado do transistor. Sendo o campo elétrico o responsável por formar o canal entre fonte e dreno, o transistor ficou chamado de transistor de efeito de campo. Assim, o MOSFET pode funcionar como uma chave em estado ligado ou desligado, ou como um resistor controlado pela tensão na porta. Um MOSFET de potência é um tipo específico de MOSFET projetado para suportar altos valores de corrente (de 1 A até 600 A) e tensão (de 1 kV até 3 kV), enquanto que os de baixa potência atuam com correntes e tensões em torno de dezenas de  $\mu\text{A}$  e alguns V, respectivamente. Comparados com outros dispositivos de potência, como o IGBT (sigla em inglês para transistor bipolar de porta isolada) e o tiristor, o MOSFET tem a principal vantagem de operar em frequências mais altas. Diversas arquiteturas de construção para o MOSFET de potência foram exploradas no início dos anos 80, porém a maioria delas foi abandonada dando lugar ao VDMOS (sigla em inglês para metal-óxido-semicondutor com difusão vertical). Na figura 1.4 está mostrada uma seção transversal dessa estrutura. MOSFETs de potência tem uma estrutura diferente dos MOSFETs laterais mostrados na figura 1.3: como a maioria dos dispositivos de potência, sua estrutura não é planar e sim vertical. O principal motivo para isso é que numa estrutura planar a tensão de ruptura e a corrente

---

<sup>5</sup> O sinal + nas regiões tipo-n da figura 1.3 indica que as regiões são fortemente dopadas.

máxima permitida são função do comprimento e largura do canal, que no caso dos dispositivos de potência acarretaria no uso de áreas muito grandes em uma mesma lâmina de semiconductor. Numa estrutura vertical, a tensão de ruptura depende mais fortemente da espessura e da dopagem da camada epitaxial tipo-n mostrada na figura 1.4, enquanto que a corrente máxima é função da largura e do comprimento do canal. Essas duas vantagens permitem aos dispositivos suportar altas tensões reversas no estado desligado e altos valores de corrente no estado ligado. No estado ligado, existe uma resistência associada entre os terminais de fonte e dreno.



**Figura 1.4** Seção transversal de um VDMOS.

Essa resistência ( $R_{on}$ ) é formada pela contribuição em série de seis elementos de resistência presentes no MOSFET de potência [41,42]:

- $R_f$  é a resistência da fonte: representa todas as resistências entre o terminal da fonte e o canal do MOSFET;
- $R_{ca}$  é a resistência do canal, diretamente proporcional à largura do canal;
- $R_e$  é a resistência da camada epitaxial diretamente sob o eletrodo de porta, onde a direção da corrente é horizontal;
- $R_J$  é a resistência gerada pela mudança de orientação da corrente dentro do cristal;
- $R_n$  é a resistência da camada epitaxial responsável por bloquear a voltagem no estado desligado. Um MOSFET de alta potência necessita de uma camada epitaxial espessa (entre 10 e 500  $\mu\text{m}$ ) de baixa dopagem (entre  $10^{13}/\text{cm}^3$  e  $10^{15}/\text{cm}^3$ ) para voltagens de operação entre 0,2 kV e 5 kV, enquanto um MOSFET de baixa potência necessita de uma camada epitaxial fina ( $<4 \mu\text{m}$ ) e de alta dopagem (entre  $10^{15}/\text{cm}^3$  e  $10^{18}/\text{cm}^3$ ). Assim,  $R_n$  é o principal fator responsável pela resistência no estado ligado ( $R_{on}$ ) de MOSFETs de alta potência;
- $R_d$  é equivalente à  $R_f$  da fonte, representando as resistências do substrato e todas as demais associadas ao terminal do dreno.

Assim, a resistência no estado ligado ( $R_{on}$ ) é dada pela soma de todas essas contribuições. Contudo, B.J. Baliga [43] demonstrou que a  $R_{on}$  pode ser estimada pela expressão :

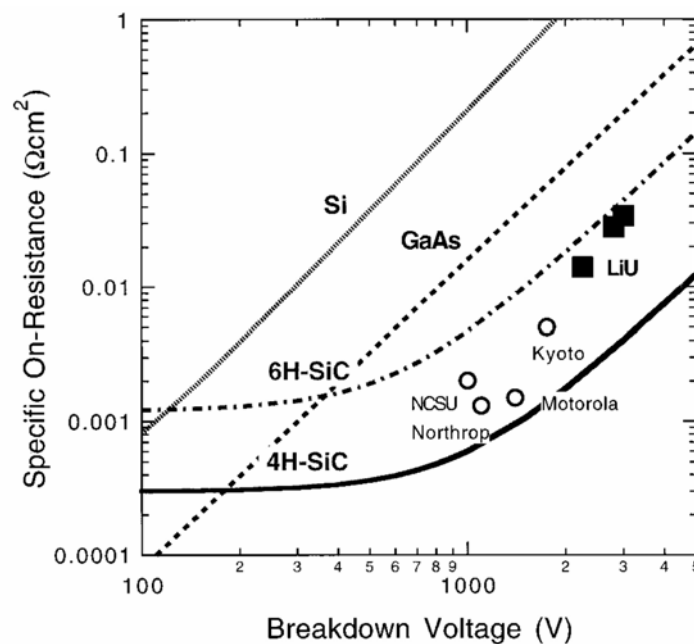
$$R_{on} \propto \mu^{-1} E_g^{-3} \quad (2)$$

onde,  $\mu$  é a mobilidade dos elétrons na direção perpendicular a superfície e  $E_g$  é a altura da banda proibida do semicondutor. A partir de (2) podemos observar que quanto maior a altura da banda proibida, menor a resistência no estado ligado e conseqüentemente maior a corrente máxima permitida para uma mesma voltagem. Para a tensão de ruptura, S.M. Sze e G. Gibbons [44] mostraram que ela está relacionada com a altura de banda proibida do semicondutor por:

$$V_b \propto (E_g)^{3/2} (N_e)^{-3/4} \quad (3)$$

onde  $V_b$  (do inglês, *blocking voltage*) é a tensão de ruptura, em Volts,  $E_g$  é a altura de banda proibida do semicondutor em elétron-volts e  $N_e$  é a dopagem da camada epitaxial. Novamente, um valor grande de  $E_g$  do semicondutor permite uma maior tensão de ruptura no dispositivo. Assim, MOSFETs de potência fabricados usando semicondutores de alta banda proibida como o SiC têm grandes vantagens no que diz respeito à voltagem de ruptura e ao valor máximo de corrente (devido a menor resistência) no estado ligado. Quando se encontra no estado desligado, o MOSFET de potência é equivalente a um diodo PIN (formado por uma região tipo-p, uma região pouco dopada ou intrínseca e uma região tipo-n em série), constituído pela região  $p^+$ , camada epitaxial tipo-n (que, por ter baixa dopagem, faz o papel do semicondutor intrínseco) e substrato tipo- $n^+$ . Nesse estado, a voltagem reversa concentra-se principalmente na região epitaxial tipo-n. Isso significa que, nessa condição de

estado desligado, essa camada deve suportar praticamente toda a tensão entre fonte e dreno do MOSFET. Porém, no estado ligado, essa camada fracamente dopada não tem função a não ser adicionar resistência ao estado ligado do MOSFET. Desse modo, dois parâmetros regem a tensão de ruptura e a  $R_{on}$  do transistor: a espessura e dopagem da camada epitaxial tipo-n [42]. Quanto mais espessa a camada epitaxial e menor a dopagem da mesma, maior a tensão de ruptura do dispositivo. Por outro lado, quanto mais fina a camada



**Figura 1.5** Resistência no estado ligado em função da tensão de ruptura para diodos de barreira Schottky baseados em diferentes semicondutores. Linhas representam limites teóricos enquanto os pontos representam dados de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky baseados em 4H-SiC. Reproduzida de [45].

epitaxial e maior a dopagem, menor  $R_{on}$  e maior a corrente no estado ligado. Isso ilustra como, num projeto de MOSFET de potência, deve haver um equilíbrio entre a espessura e a dopagem da camada N de acordo com as especificações desejadas. A figura 1.5 mostra uma comparação, entre diferentes semicondutores, dos limites teóricos para  $R_{on}$  em função  $V_b$ , assim como resultados experimentais de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky baseados em 4H, evidenciando que os dispositivos baseados em SiC são os que apresentam as propriedades mais adequadas.

## **1.2 Origem e evolução da fabricação de substratos de SiC monocristalino**

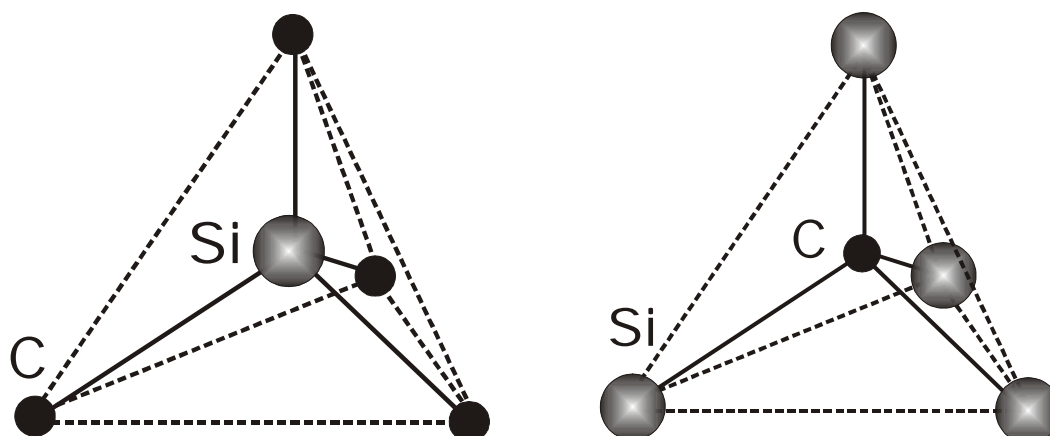
Embora seja um composto bastante estável e seus elementos fundamentais abundantes, o carbeto de silício (SiC) ocorre raramente na natureza. Em 1905, Ferdinand Henri Moissan, ganhador do prêmio Nobel em química, identificou o composto SiC enquanto estudava fragmentos de um meteorito descoberto no estado do Arizona nos EUA [38]. Em homenagem à descoberta de Moissan, SiC natural é chamado de moissanita ou moissanite. Uma das formas mais simples de obter-se SiC é fundindo areia e grafite a temperaturas entre 1600°C e 2500°C. Com a invenção de fornos a arco voltaico (calor gerado a partir da descarga de um arco elétrico), tornou-se possível produzir SiC sintético e estudar suas propriedades. Sendo um material muito duro e inerte quimicamente, SiC logo foi usado como abrasivo para corte ou

polimento de materiais. A partir da construção do primeiro LED (do inglês Diodo Emissor de Luz) de SiC em 1907 [46], outras propriedades desse material começaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos. Contudo, para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de estado sólido, materiais semicondutores monocristalinos de alta qualidade devem estar disponíveis. Em 1955, Lely [47] desenvolveu um método para o crescimento de monocristais de SiC a partir de uma “semente” de um monocristal de SiC. Porém, observou-se que esses substratos de SiC apresentavam um tipo principal de defeitos chamados de microtubos (do inglês *micropipes*). Esses microtubos formam-se no cristal durante seu crescimento, sendo constituídos de cilindros ocos de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro que percorrem quase toda a extensão em profundidade da lâmina de SiC, cuja densidade no final dos anos 50 era da ordem de  $500\text{ cm}^{-2}$ . Aprimoramentos nessa técnica começaram a ser feitos no fim dos anos 70 [48] e, finalmente com o desenvolvimento do “método de Lely modificado” [49,50,51], os monocristais de SiC passaram a ser disponíveis comercialmente no começo dos anos 90 com densidades de microtubos da ordem de  $20\text{ cm}^{-2}$  [52]. Recentemente, Nakamura *et al.* [40] obtiveram um novo avanço no crescimento dos monocristais de SiC, utilizando um método de crescimento perpendicular ao eixo-c do cristal. Com isso, pode-se reduzir a densidade de microtubos para valores tão baixos quanto  $0,02\text{ cm}^{-2}$ .

### 1.3 Estrutura cristalina do SiC

SiC, o único composto estável do sistema silício-carbono, apresenta uma forte tendência de cristalizar-se sob diferentes formas chamadas politipos. Existem mais de 200 diferentes estruturas cristalinas ou politipos de SiC. A estrutura básica de todos os politipos são tetraedros de Si-C. Em cada tetraedro, um átomo de C está ligado a quatro átomos de Si, da mesma forma que cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de carbono. A figura 1.6 ilustra esses tetraedros. A diferença entre os diversos politipos está na ordem de empilhamento dos tetraedros ao longo do eixo-c. A figura 1.7 mostra átomos de silício (círculos cinza) alinhados num mesmo plano (A), chamado de plano basal, formando uma matriz hexagonal. Um plano hexagonal de átomos de carbono mais abaixo pode estar ligado aos átomos do plano de silício em duas configurações possíveis (B ou C). Durante a formação de um cristal de SiC pelo empilhamento sucessivo de planos hexagonais compostos de silício e de carbono, cada camada de silício e carbono pode ser disposta seguindo as posições A, B ou C dos átomos como mostrado na figura 1.7.





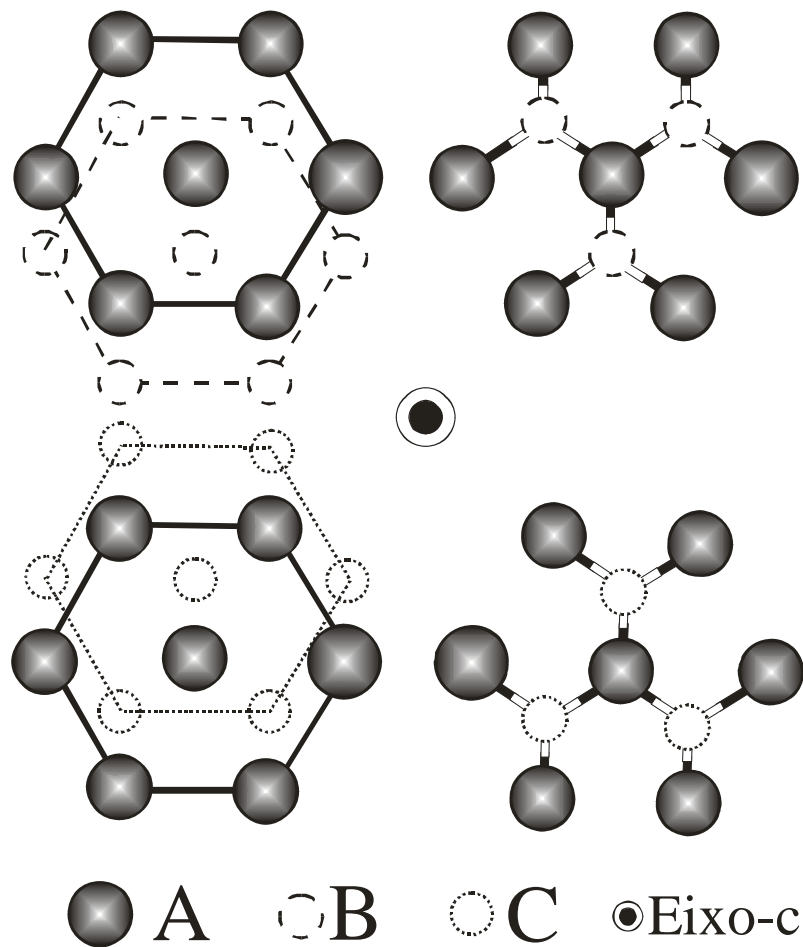
**Figura 1.6** Arranjo dos tetraedros de Si e de C no SiC.

Uma seqüência de empilhamento de um plano A seguida de um plano do tipo B é chamada de AB, assim como uma seqüência de um plano A seguida de um plano C é chamada de AC. Os diferentes politipos de SiC são determinados por essas seqüências de empilhamento, intercalando planos de Si e C, que, em princípio, podem ter infinitas variações. Por outro lado, a nomenclatura de empilhamento que caracteriza os politipos baseia-se na seqüência de empilhamento de um único plano de átomos, Si ou C. Tomando um plano de átomos de Si em um politipo 2H, por exemplo, que se caracteriza pela seqüência AB, significa que o plano tipo B de átomos de Si está sobre um plano de átomos de carbono em uma determinada configuração, que por sua vez está sobre um plano de átomos de Si, que em relação ao plano de átomos de Si tipo B, está em uma configuração tipo A. Dessa forma, quando falamos em seqüências de empilhamento ABABAB... estamos nos referindo a repetição de planos de silício (ou carbono) na direção do eixo-c. As seqüências mais simples de empilhamento são ABCABC... e ABAB..., originando as estruturas

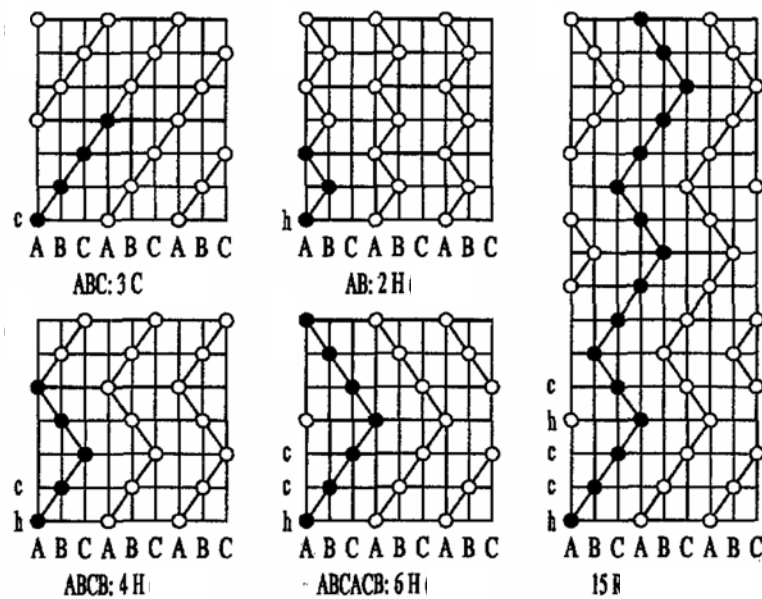
“blenda de zinco” (politipo 3C, cúbico) e “wurtzita” (politipo 2H, hexagonal), respectivamente. Os politipos mais utilizados para aplicações eletrônicas são: 3C, 4H, 6H e 15R, mas a disponibilidade comercial de lâminas de SiC monocristalino em larga escala está restrita aos politipos 4H e 6H, pois esses são os politipos que apresentam as características elétricas mais promissoras. Na figura 1.8, estão mostradas as posições dos átomos de Si nos planos  $(11\bar{2}0)$  (formado 50% por átomos de Si e 50% por átomos de carbono) desses politipos mencionados. Um plano de um cristal hexagonal é definido por quatro vetores, representados pelas letras A, B, D, e C na forma  $(ABDC)^6$ . Os vetores base para essa representação estão mostrados na figura 1.9. As três primeiras componentes do vetor  $(ABD)$ , representam as três direções no plano hexagonal do cristal, enquanto o último vetor (C) representa a direção de empilhamento dos planos hexagonais. Nessa representação, as faces Si e C, formadas por 100% de átomos de Si e de C, respectivamente, seriam dadas pelos vetores  $(0001)$  e  $(000\bar{1})$ .

---

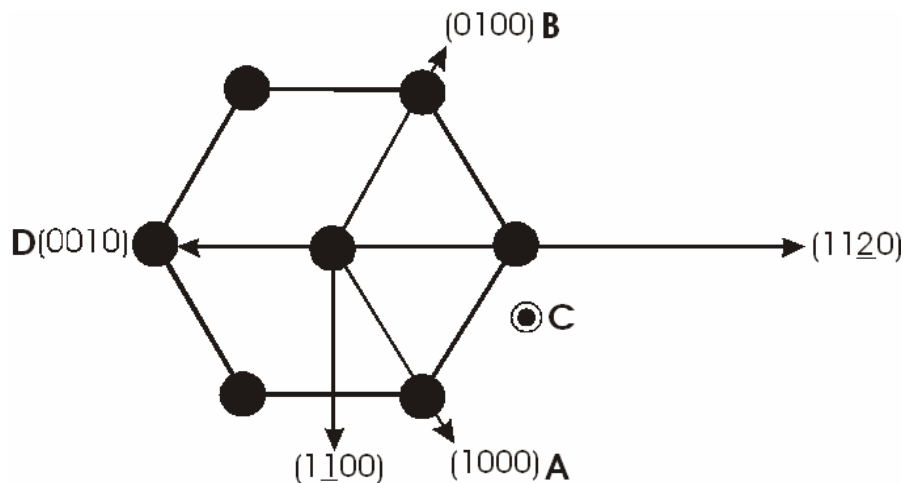
<sup>6</sup> Não confundir com as posições dos átomos nos planos, que seguem a mesma nomenclatura.



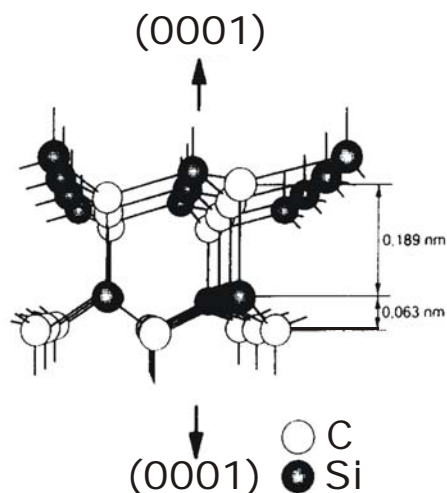
**Figura 1.7 Lado esquerdo:** Representação do empilhamento de uma matriz hexagonal de átomos de silício (círculos cinza) sobre uma matriz hexagonal de átomos de carbono na seqüência BA (átomos de carbono como círculos tracejados) e CA (átomos de carbono como círculos pontilhados). **Lado direito:** Ligações químicas dos átomos de silício do plano superior A com os átomos de carbono do plano exatamente inferior B ou C. Note que os átomos de silício têm uma ligação química apontando para fora do plano da página, enquanto que os átomos de carbono têm uma ligação química apontando para dentro do plano da página. Os símbolos usados são os mesmos do lado esquerdo. O eixo-c, ou de eixo de empilhamento, é perpendicular e está saindo do plano da página.



**Figura 1.8** Posição dos átomos de Si no plano  $(11\bar{2}0)$  nos diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada esquema. C,H e R correspondem a cúbico, hexagonal e romboédrico, respectivamente. Adaptado de [38].



**Figura 1.9** A representação dos três vetores unitários A,B e D no plano hexagonal do cristal de SiC:  $(1000)$ ,  $(0100)$  e  $(0010)$ . As direções  $(1100)$  e  $(11\bar{2}0)$  também estão mostradas. Os vetores unitários  $(0001)$  e  $(000\bar{1})$  são perpendiculares ao plano da página, onde o primeiro está saindo do plano e o segundo entrando.



**Figura 1.10** Estrutura do 6H-SiC ilustrando as faces Si (0001) e C (0001). Também são mostradas as distâncias entre os planos de Si e C sucessivos. Reproduzido de [53].

A figura 1.10 ilustra essas duas orientações para o caso do 6H-SiC. A superfície do cristal com a face para cima é conhecida como face Si, enquanto a superfície do cristal com a face para baixo é conhecida como face C. Embora nesta Tese sejam abordados somente tratamentos térmicos da face Si de monocristais de SiC, existem inúmeras terminações superficiais possíveis para monocristais hexagonais de SiC.

#### 1.4 Propriedades físico-químicas do SiC

Muitas das propriedades físicas do SiC são extremamente atrativas para a aplicação em dispositivos eletrônicos submetidos a alta temperatura, alta frequência e/ou alta potência. Essas propriedades estão fortemente relacionadas com o polítipo. Uma comparação entre as propriedades do Si, 4H e 6H-SiC pode ser feita com os dados na tabela 1.2.

**Tabela 1.2** Propriedades físicas do 4H e 6H-SiC comparadas com as do Si. Dados obtidos das referências [17,21,22,38,54].

Propriedade	Si	4H-SiC		6H-SiC	
Parâmetros de rede (Å)	a = 5,43	a	c	a	c
		3,073	10,05	3,083	15,11
Altura da banda proibida (eV)	1,1	3,26		3,02	
Densidade de portadores intrínsecos (cm <sup>-3</sup> ) †	1,45 x 10 <sup>10</sup>	8,2 x 10 <sup>-9</sup>		2,0 x 10 <sup>-6</sup>	
Constante dielétrica	11,9	9,7		9,7	
Mobilidade das lacunas (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	471	≤ 120		≤ 90	
Mobilidade dos elétrons (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1417	μ <sub>e⊥c</sub>	μ <sub>e  c</sub>	μ <sub>e⊥c</sub>	μ <sub>e  c</sub>
		880	800	360	97
Condutividade térmica (W cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1,5	4,9		4,9	
Velocidade de saturação dos portadores (cm s <sup>-1</sup> )	1,0 x 10 <sup>7</sup>	2,0 x 10 <sup>7</sup>		2,0 x 10 <sup>7</sup>	
Campo elétrico de ruptura (MV cm <sup>-1</sup> )*	0,2	2,0		4,0	

† Densidade de portadores intrínsecos a temperatura ambiente (300 K).

\*Válido para uma dopagem de 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>.

A grande altura de banda proibida e o elevado campo elétrico de ruptura, aliados à alta condutividade térmica (maior do que qualquer metal à temperatura ambiente) tornam a aplicação de SiC em altas temperaturas e potências muito promissora, pois sua altura de banda e, portanto a baixa densidade de portadores intrínsecos, permite baixas densidades de correntes de fuga em altas temperaturas, enquanto a alta condutividade térmica permite uma eficiente transferência de calor, gerado por efeito Joule, do dispositivo para o ambiente. A alta velocidade de saturação dos portadores permite operações em altas freqüências. Além disso, a difusividade da maioria dos elementos em SiC é extremamente baixa, possibilitando, por exemplo, a

utilização de SiC em reatores nucleares para a retenção de trítio, cujo coeficiente de difusão em SiC só é mensurável em temperaturas superiores a 1000 °C [55]. Além dessas propriedades, o SiC também apresenta uma alta dureza (valor 8 na escala Mohs, intermediário entre o diamante e o topázio), resistência a ambientes químicos hostis (devido a sua inércia química<sup>7</sup>), alta resistência a danos por radiação e transparência a comprimentos de onda na faixa do visível. Essas características, aliadas a sua inércia química, o tornam bastante resistente à oxidação, sendo necessárias elevadas temperaturas para o crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC. A figura 1.11 apresenta cinéticas de crescimento de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC e Si, evidenciando suas diferentes taxas de oxidação. Todos esses atributos, em conjunto com essa habilidade de se crescer termicamente um filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC, ilustram o grande potencial dos dispositivos MOS baseados em SiC para uma grande variedade de aplicações.

---

<sup>7</sup> Por inércia química, refere-se ao longo texto, à resistência do SiC em reagir quimicamente com ácidos fortes (como por exemplo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e HNO<sub>3</sub>); ou gases oxidantes (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NO) em temperaturas típicas do processamento do silício ( $\leq$  1000 °C).

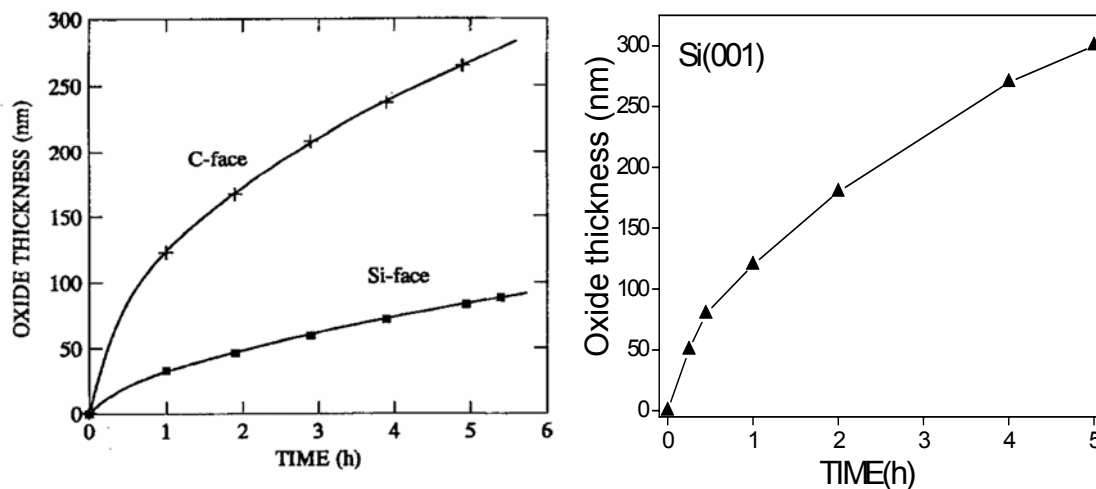


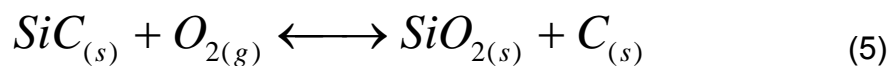
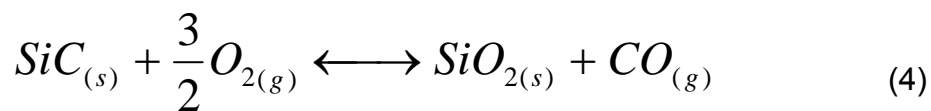
Figura 1.11 Cinética de crescimento de filmes de  $\text{SiO}_2$  em 1 atm de  $\text{O}_2$  sobre: **Lado esquerdo:** faces Si e C do 6H-SiC a 1200 °C. Reproduzida de [56]; **Lado direito:** Si(001) a 1100 °C. Adaptada de [57].

## 1.5 A interface $\text{SiO}_2/\text{SiC}$

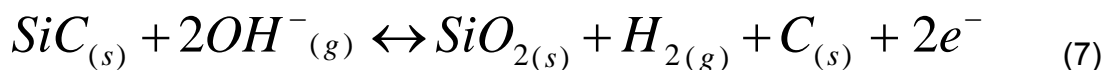
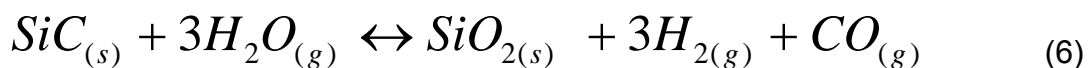
$\text{SiC}$  é o único semicondutor composto que reage com oxigênio e forma um óxido isolante estável,  $\text{SiO}_2$  [20,26,38]. Essa similaridade com o Si em crescer um filme de  $\text{SiO}_2$  termicamente sugere que boa parte da tecnologia e dos processos relativos ao Si possam ser transferidos para o SiC. Métodos envolvendo deposição química a partir do vapor ou física de dielétricos são evitados pela indústria, pois acarretam num número maior de defeitos eletricamente ativos na interface, além de um custo maior de produção quando comparados com óxidos térmicos [6]. Apesar dessa similaridade com o Si, a inércia química do SiC resulta numa alta resistência à oxidação, de modo que



temperaturas típicas para a formação de filmes dielétricos sobre SiC encontram-se na faixa de 1100-1300 °C, enquanto que para o Si essa temperatura está em torno dos 900 °C. Em princípio, a oxidação do SiC pode ocorrer a temperaturas menores, porém, a cinética da reação é extremamente lenta, não sendo economicamente viável. O crescimento térmico de um filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC, ou sobre Si, é obtido expondo-se o semiconductor a uma atmosfera de O<sub>2</sub> (chamada de oxidação seca) ou de H<sub>2</sub>O (chamada de oxidação úmida) a uma temperatura apreciável, dependendo de cada semiconductor. As principais reações químicas que ocorrem na interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante o crescimento do dielétrico em ambiente seco são [58,59]:

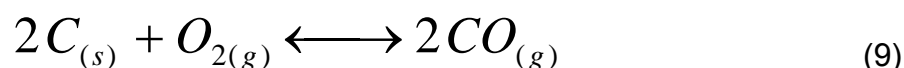
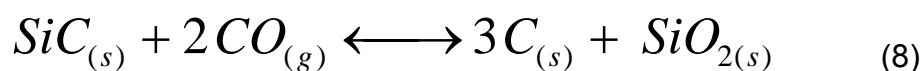


Em ambiente úmido, as principais reações são [60]:



A taxa de crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre SiC é mais lenta do que no caso do Si para qualquer temperatura. Além disso, essa taxa depende do politipo de

SiC usado e, principalmente, da face do cristal oxidada, onde a face C tem uma taxa de oxidação da ordem de cinco vezes maior do que a face Si [58]. A compreensão da oxidação do SiC também torna-se mais complexa do que no caso do Si, visto que existem dois elementos presentes no semiconductor: Si e C. A reação (4) mostra que carbono oriundo do SiC é removido na forma de CO, que está no estado gasoso nas temperaturas típicas de oxidação e difunde para fora do filme de SiO<sub>2</sub>. Contudo, a reação (5) indica geração simultânea de C sólido durante a formação do filme de SiO<sub>2</sub>, que em temperaturas abaixo de 1500°C [58], acumula-se na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. A quantidade de carbono sólido resultante na interface também é determinada pelas seguintes reações secundárias [58]:



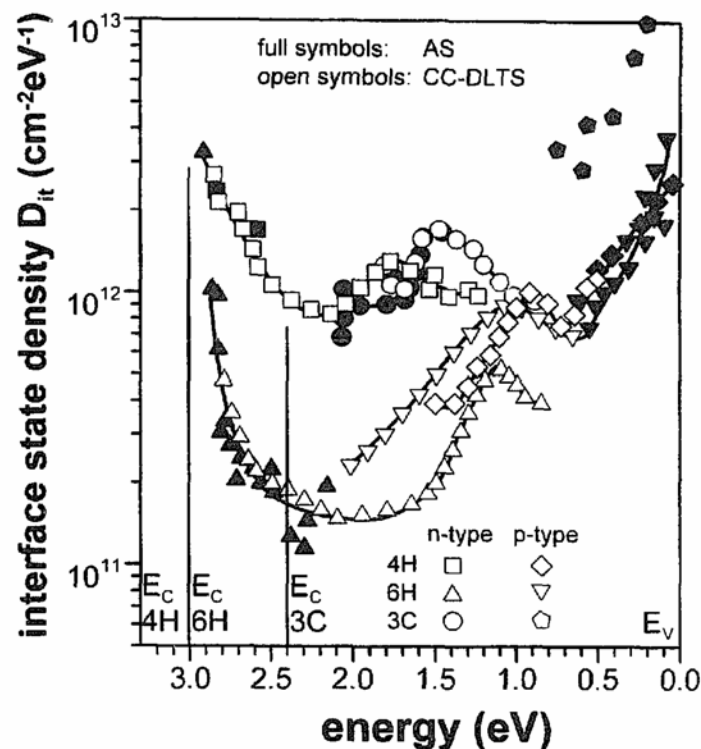
A reação (9) aponta uma maior precipitação de C no caso de uma deficiência de oxigênio na região da interface, o que seria possível caso a taxa de crescimento do filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC fosse limitada pela difusão da espécie oxidatante (O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O), como no caso da oxidação térmica do Si [31,61]. Contudo, a questão da etapa limitante no crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC foi esclarecida experimentalmente por membros da nossa equipe [62], mostrando que o crescimento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC

é limitado pelas reações químicas na região da interface, de acordo com os modelos apresentados em [58]. Como as reações químicas na região da interface são a etapa limitante do crescimento em ambiente seco dos filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{SiC}$ , a quantidade final de carbono na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  será definida pelo equilíbrio químico entre as reações (4), (5), (8) e (9). Como as concentrações dos produtos e reagentes num dado instante são interdependentes e há carência de informações na literatura a respeito das energias de ativação de cada uma das reações, torna-se extremamente difícil determinar uma condição ideal de temperatura, pressão e tempo para o crescimento térmico do filme de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{SiC}$  com uma interface livre de carbono.

A caracterização de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre  $\text{SiC}$  utilizando espectroscopia eletrônica, óptica e de raios-X, além de técnicas de feixe de íons, mostraram que o  $\text{SiO}_2$  é estequiométrico e livre de carbono em seu volume. Contudo, inúmeras observações experimentais diretas e indiretas relataram a presença de excesso de carbono na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  [29,36,63,64,65,66,67,68,69,70]. Investigações utilizando espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) revelaram a existência de uma camada interfacial não-estequiométrica composta de Si, C e O [63,71,72,73] denominada oxicarbeto de silício, assim como cálculos teóricos mostraram ser favorável termodinamicamente a existência dessa camada [74,75] com espessura estimada entre 1 e 3 nm. Uma camada interfacial livre de carbono

com excesso de Si (não completamente oxidado) também foi observada, porém as condições de crescimento dos filmes de SiO<sub>2</sub> foram bastante particulares [76,77]. Além disso, ligações pendentes de carbono (do inglês *dangling bonds*, que correspondem a elétrons desemparelhados) foram observadas utilizando ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [78,79,80], na superfície do cristal de SiC junto à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Vale a pena ressaltar que, na maioria dos estudos de detecção de carbono de qualquer espécie na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, as quantidades observadas estão muito próximas dos limites de detecção das técnicas, de modo que existe uma grande variação na literatura quanto à quantidade de excesso de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, variando entre 10<sup>13</sup> e 10<sup>15</sup> átomos de C/cm<sup>2</sup>. Embora saiba-se que a maioria dos defeitos mencionados acima são eletricamente ativos, a maneira exata como cada um deles contribui para as características elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC permanece inconclusiva. Porém, sendo a presença de C a principal diferença entre as interfaces do SiO<sub>2</sub>/Si e SiO<sub>2</sub>/SiC, o carbono certamente tem um papel-chave no elevado número de estados eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC comparada com a interface SiO<sub>2</sub>/Si. V.R. Vathulya *et al.* [81] foram os primeiros a relacionar diretamente as características elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC com a presença de carbono. Os autores observaram um aumento gradual dos valores de carga fixa da interface com o aumento da quantidade de carbono na interface. Porém foram V.V. Afanase'v *et al.* [82] que mediram pela primeira vez a distribuição em energia da densidade de estados da interface (D<sub>it</sub>) SiO<sub>2</sub>/SiC para vários politipos de SiC e observaram uma

distribuição com forma similar de  $D_{it}$  para diferentes politipos, conforme mostrado na figura 1.12, indicando uma natureza comum no SiC para os estados de interface observados. Tendo isso em vista, um modelo foi por eles proposto para explicar os estados de interface eletricamente ativos, que ficou conhecido como “modelo dos aglomerados de carbono” (do inglês *carbon cluster model*). Ele é até hoje o modelo mais aceito para explicar o elevado número de estados eletricamente ativos ( $D_{it} \sim 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ) da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . De acordo com esse modelo, carbono com ligações- $\pi$  (hibridização  $sp^2$ ) em forma de aglomerados presentes na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e armadilhas no  $\text{SiO}_2$  são os principais responsáveis pelos altos valores de  $D_{it}$ . A estrutura e a maneira precisa como esses aglomerados de C estão ligados permanece em aberto, porém dois casos são os mais aceitos na literatura. Conforme a oxidação ocorre, ligações Si-C são rompidas na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , gerando CO e C, além de  $\text{SiO}_2$ . A maioria desse  $\text{C}_{(s)}$  reage com o oxigênio e forma  $\text{CO}_{(g)}$  que difunde para fora do óxido conforme reação (9), enquanto uma pequena parte acumula-se na região interfacial, conforme reação (8).



**Figura 1.12** Densidade de estados de interface como função da energia para  $\text{SiO}_2$  sobre 3C, 4H e 6H-SiC, tipo-p e tipo-n. O ponto zero de energia corresponde ao topo da banda de valência do SiC. O valor do fundo da banda de condução dos diferentes politipos também está mostrado pelas linhas cheias. Reproduzido de [82]

Se esse carbono acumulado ligar-se na forma de pequenos aglomerados, temos o primeiro caso, onde pequenos aglomerados de C com hibridização  $sp^2$  seriam formados na interface durante o processo de oxidação. Esses pequenos aglomerados teriam características similares às de carbono amorfo hidrogenado (a:C-H), que tem características de um semiconductor de alta banda proibida ( $\sim 3$  eV). Medidas elétricas de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre a:C-H [83] revelaram defeitos muito similares aos da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  corroborando essa hipótese, onde os estados da banda de valência do a:C-H estão localizados, do ponto de vista de energia, dentro da banda proibida do SiC, dando origem

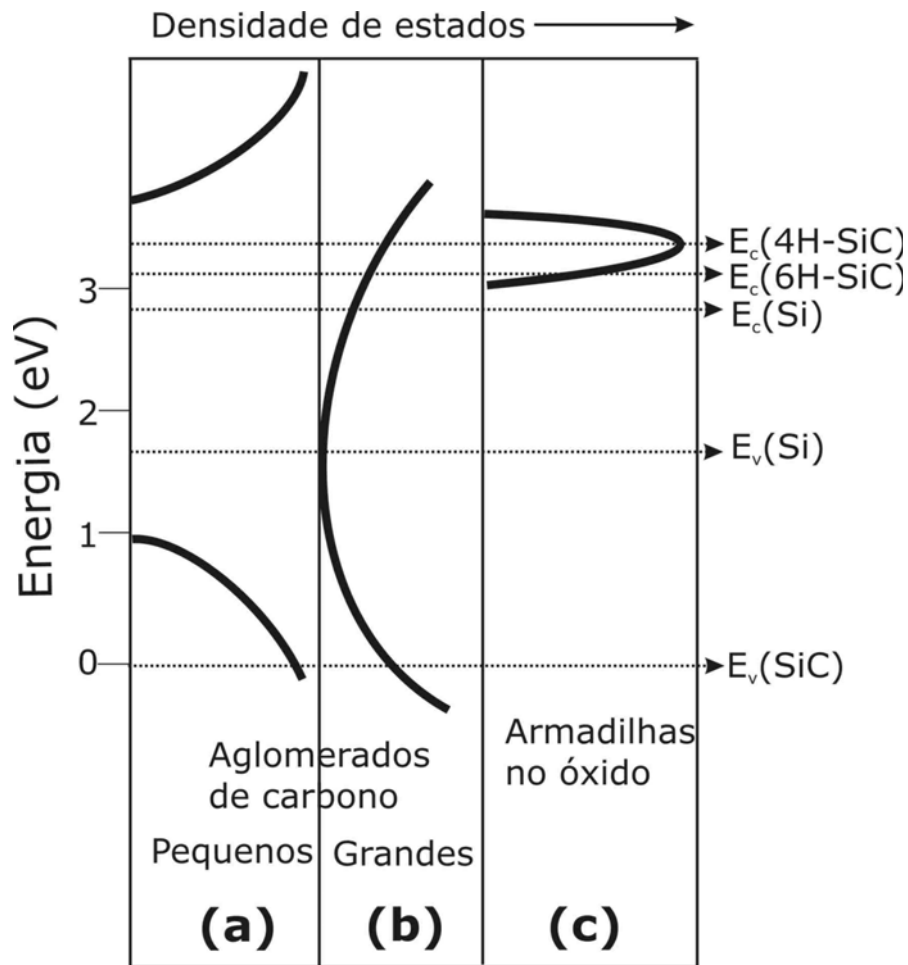
aos defeitos eletricamente ativos conforme mostrado na figura 1.13(a). Se a concentração de átomos de C na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  aumentar, poderemos ter aglomerados de tamanho maior (segundo caso), onde a densidade de estados eletrônicos aproxima-se da do grafite, que é um condutor. Pela semelhança com o grafite, esses defeitos ficaram conhecidos como “aglomerados tipo grafite”. A figura 1.13(b) mostra a distribuição de estados eletrônicos para um aglomerado tipo grafite dentro da banda proibida do SiC. Note o caráter anfotérico desse defeito, capaz de capturar elétrons e lacunas. Finalmente, o último tipo de defeito desse modelo refere-se a armadilhas<sup>8</sup> no óxido próximas à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  capazes de capturar elétrons. A natureza química dessas armadilhas ainda não foi esclarecida, porém uma deficiência de oxigênio no  $\text{SiO}_2$  próxima à interface do SiC [84] pode ser a origem dessas armadilhas, que já foram observadas na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [85]. Todavia, como a altura da banda proibida do Si é menor do que a do SiC, essas armadilhas acabam localizando-se dentro da banda de condução do Si, não afetando as características elétricas da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , conforme a figura 1.13(c). Além disso, experimentos utilizando espectroscopia de aniquilação de pósitrons [86,87] mostraram a existência de espaços vazios na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , confirmando a suspeita de vacâncias de oxigênio. No caso do SiC, conforme mostra a figura 1.13(c), esses estados provenientes de defeitos no  $\text{SiO}_2$  acabam por se localizar próximos ao fundo da banda de condução do SiC, contribuindo para a

---

<sup>8</sup> Tipo de defeito capaz de “armadilhar” uma carga. Embora a palavra armadilhar não exista na Língua Portuguesa, ela refere-se a um jargão equivalente à expressão em inglês *trapped*, que significa capturado, preso ou que caiu numa armadilha.

densidade de defeitos eletricamente ativos próximos à banda de condução. Embora o modelo dos aglomerados de carbono explique de maneira satisfatória a densidade de estados de interface observada na literatura, sua caracterização físico-química permanece um desafio. O principal motivo para tal é a densidade de defeitos em torno de  $10^{13}/\text{cm}^2$  (aproximadamente 1/100 de uma monocamada), que está abaixo do limite de detecção de muitas técnicas utilizadas na determinação das quantidades de carbono, porém extremamente relevante do ponto de vista elétrico dos dispositivos. Vale a pena lembrar que a densidade de estados da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  após passivação com  $\text{H}_2$  situa-se na faixa de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ , considerado um valor aceitável para fabricação de dispositivos MOSFET em grande escala. A relativamente alta densidade de estados observada na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  [20,36] pode ser devida aos parâmetros não-otimizados no processo de crescimento do  $\text{SiO}_2$ , dando origem aos defeitos relacionados ao carbono mencionados acima, ou aos defeitos inerentes da interface  $\text{SiO}_2/\text{semicondutor}$  (armadilhas do óxido), que só são observados devido à alta banda proibida do SiC comparada com a do Si. De qualquer forma, obter baixos valores de  $D_{it}$  é primordial para a comercialização de MOSFETs de potência baseados em SiC.





**Figura 1.13** Modelo da distribuição em energia dos estados de interface SiO<sub>2</sub>/SiC para 4H e 6H-SiC originados de aglomerados de carbono pequenos (a), grandes (b) e armadilhas no óxido (c). O ponto zero de energia é o topo da banda de valência do SiC. As posições em energia dos fundos das bandas de condução também estão mostradas para fins de comparação, assim como a do Si. Adaptado de [82].

## 1.6 Métodos utilizados na passivação de defeitos da interface SiO<sub>2</sub>/SiC

Estados de interface no sistema SiO<sub>2</sub>/Si podem ser facilmente passivados com um tratamento térmico em H<sub>2</sub> a temperaturas em torno de

450 °C [6], diminuindo-se a densidade de estados de interface de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  para razoáveis  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Esse efeito é atribuído à passivação de ligações pendentes da superfície do cristal de Si devido à criação de ligações  $\text{Si}_3\equiv\text{Si-H}$ . As ligações pendentes de Si, os assim chamados centros  $P_b$  (no jargão do ESR), são considerados a principal causa dos defeitos eletricamente ativos da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Desde a observação dos altos valores de  $D_{it}$  ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ), assim como os baixos valores de mobilidade ( $\mu$ ) de portadores (em alguns casos tão baixos quanto 2% da mobilidade de portadores no volume do SiC) no sistema  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , muitos esforços têm sido direcionados a fim de se tentar reduzir os valores de  $D_{it}$ , aumentando, assim, os valores de  $\mu$ . O ideal seria obter uma solução similar a do Si para a interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , executando um único tratamento térmico num dado ambiente e condição que reduzisse de maneira eficaz os defeitos eletricamente ativos dessa interface. Contudo, devido à sua maior densidade de defeitos, somada às inúmeras diferentes características do SiC em relação ao Si, tem-se observado uma dificuldade bem maior em obter-se uma interface com baixo número de defeitos eletricamente ativos do que no caso do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [88]. Sendo assim, diferentes tratamentos térmicos realizados após o crescimento térmico do filme de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC têm sido propostos e investigados. Primeiramente, focou-se numa mudança nos parâmetros (temperatura, tempo e pressão parcial do gás oxidante) e ambientes de oxidação (seca, úmida, ou pirogênica<sup>9</sup>), porém os

---

<sup>9</sup> Oxidação pirogênica refere-se a uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , formando vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapuro. Esse processo é ativado pela alta temperatura do tratamento térmico.

resultados obtidos não foram significativamente melhores. Investigou-se também o efeito de tratamentos térmicos anteriores à oxidação em atmosferas oxidantes a temperaturas abaixo da temperatura da primeira oxidação do SiC, também chamada de etapa de reoxidação. Observou-se uma redução significativa nos valores de  $D_{it}$  (para valores próximos de  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$ ) após essa etapa de reoxidação [89,90,91], melhora essa que foi atribuída a uma redução na quantidade de carbono presente na interface, e, em alguns casos, também observou-se um aumento da mobilidade no canal [89,92]. Contudo, os valores de  $D_{it}$  obtidos ainda não são aceitáveis do ponto de vista de fabricação de dispositivos.

Ligações pendentes de C e Si (Defeitos tipo  $P_b$ ) também são esperados na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e de fato foram observados em alguns trabalhos [79,80]. Dessa forma, é esperado que uma passivação das ligações pendentes da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  possa ser obtida com tratamentos térmicos em  $\text{H}_2$ . Contudo, tratamentos térmicos em  $\text{H}_2$  a temperaturas típicas do processamento do Si,  $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , mostraram-se ineficientes no caso do SiC [33,82,93]. Reduções significativas em  $D_{it}$  só foram observadas para temperaturas de tratamento em  $\text{H}_2$  superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  [82,93,94], provavelmente uma consequência da inércia química do SiC. Além disso, mesmo com tratamentos em  $\text{H}_2$  a temperaturas mais elevadas, a redução não é tão significativa como no caso do Si, obtendo-se no SiC uma redução de três vezes nos valores de  $D_{it}$  ao contrário de 100 vezes, no caso do Si. Por outro lado, o tratamento em  $\text{H}_2$  a alta temperatura

possibilitou uma das melhoras mais promissoras na mobilidade [95], ( $\mu \sim 216 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o politipo 6H-SiC face (11 $\bar{2}$ 0)) estando entre os maiores valores de mobilidade já obtidos (30 % da mobilidade de elétrons no volume do politipo 6H). A razão pela qual a melhora no SiC não é tão significativa quanto no caso do Si permanece em aberto, podendo ser atribuída a problemas nos processos de hidrogenação ou devido a características intrínsecas dos defeitos presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, que impedem uma maior redução de  $D_{it}$  utilizando-se H<sub>2</sub> (como defeitos inerentes aos filmes de SiO<sub>2</sub>, por exemplo).

Até agora, os melhores resultados no processo de passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC têm sido obtidos com tratamentos térmicos em atmosferas nitretantes como NO e N<sub>2</sub>O. Observou-se [96,97] que o nitrogênio é incorporado na interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante esses tratamentos térmicos, reduzindo os valores de  $D_{it}$  próximo à banda de condução [98,99,100] de  $>10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  para abaixo de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Como os estados de interface próximos à banda de condução são atribuídos aos aglomerados de carbono formados durante a oxidação do SiC, esse efeito passivador do nitrogênio pode estar associado à remoção/passivação desses aglomerados. De fato, cálculos de primeiros princípios [75,100] mostraram ser possível a eliminação de certos defeitos relativos ao carbono próximo à banda de condução, uma vez que, após reação com N, os mesmos são deslocados energeticamente para a parte inferior da banda proibida. Valores experimentais muito promissores de mobilidade ( $\sim 20$  % da mobilidade de elétrons no volume de 4H-SiC) também

foram obtidos após tratamentos térmicos em NO [101,102]. Atualmente, está estabelecido que tratamentos térmicos em atmosfera de NO são benéficos para a interface SiO<sub>2</sub>/SiC, produzindo melhorias nas propriedades elétricas. Investigações utilizando diferentes faces de SiC para o crescimento do filme do SiO<sub>2</sub> também foram conduzidas e apresentaram resultados favoráveis para a face (11 $\bar{2}$ 0) [102], porém esse tópico não será abordado por estar fora do objetivo desta Tese.

Até a finalização do presente texto, a ref. 102 publicou as melhores propriedades elétricas já observadas no que diz respeito à densidade de estados de interface e cargas fixas na interface. Os autores, após realizarem a nitretação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC com um tratamento térmico em NO, depositaram eletrodos de Pt<sup>10</sup> para a formação de estruturas MOS. Então, realizaram um tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub>, que resultou numa redução de D<sub>it</sub> para valores  $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  próximo da banda de valência. Esse valor ainda está acima do ideal ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) para a fabricação comercial de MOSFETs de potência, porém ilustra a constante evolução da tecnologia em direção a uma interface adequada para a completa utilização do SiC como material semiconductor.

## 2 Proposta deste trabalho

---

<sup>10</sup> Essa etapa de deposição de metais para formação de contatos é conhecida como metalização.

Até o presente momento buscamos expor de maneira clara o contexto em que se insere o tema deste Doutorado. Primeiramente, relatamos a importância do carbeto de silício na microeletrônica de dispositivos MOSFETs de alta potência, frequências e temperatura e as principais características do SiC como material semiconductor. Além disso, a formação e as propriedades da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, assim como os modelos propostos para os defeitos e os métodos utilizados para passivar eletricamente essa interface foram apresentados. Embora inúmeras conquistas no que concerne as propriedades elétricas tenham sido obtidas na realização de dispositivos eletrônicos baseados em SiO<sub>2</sub>/SiC, ainda existe um grande vazio no que diz respeito à compreensão físico-química da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, bem como da natureza elétrica e estrutural dos defeitos observados experimentalmente. Esse vazio também afeta severamente a compreensão dos efeitos benéficos dos tratamentos térmicos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC nas tentativas de passivação desses defeitos. Sendo assim, o presente trabalho busca investigar os efeitos físico-químicos, estruturais e elétricos induzidos por esses tratamentos passivadores da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. A intenção é utilizar uma série de ferramentas analíticas que nos permitam caracterizar de maneira o mais completa possível o sistema SiO<sub>2</sub>/SiC e com isso inferir sobre processos que ocorrem durante esses tratamentos térmicos, focando principalmente na interface. Entre essas ferramentas analíticas estão: análise por reações nucleares (NRA e NRP); espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS); microscopia de força atômica (AFM); espectrometria de espalhamento

Rutherford (RBS); e caracterização elétrica por curvas capacitância-voltagem (C-V). Investigamos os quatro tratamentos térmicos mais utilizados para passivar a interface SiO<sub>2</sub>/SiC, sendo eles: reoxidação a baixa temperatura em O<sub>2</sub> e vapor d'água, H<sub>2</sub> e NO. Em cada caso, uma ou mais das técnicas analíticas foram escolhidas e utilizadas para caracterizar o sistema em estudo antes e após o tratamento térmico de interesse. A seguir, no capítulo 3, será feita uma descrição da preparação das amostras, seguida de uma descrição detalhada das técnicas de análise utilizadas neste Doutorado. Os capítulos de 4 a 7 apresentam os trabalhos desenvolvidos e sua discussão. Em cada capítulo dos resultados, uma justificativa mais aprofundada para cada trabalho é apresentada. Finalmente o capítulo 8 apresenta as principais conclusões desta Tese e perspectivas de continuação do trabalho.

### 3. Metodologia utilizada

A metodologia empregada nas investigações realizadas no presente trabalho consiste basicamente na limpeza dos substratos de SiC (adquiridos da empresa norte-americana Cree<sup>®</sup>) seguida de tratamentos térmicos em fornos de atmosfera estática controlada e, por fim, a análise das amostras obtidas. A seguir, detalhamos esses processos e as principais técnicas de análise utilizadas.

#### 3.1 Limpeza dos substratos de SiC

A limpeza dos substratos de SiC é feita com o procedimento de limpeza RCA [103] (desenvolvido na empresa norte-americana Radio Corporation of America<sup>®</sup>), que é padrão na indústria de semicondutores, e que consiste nas três etapas mostradas<sup>11</sup> a seguir:

- Etapa I:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) : (4:1);
- Etapa II:  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$  (65%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) : (4:1:1);
- Etapa III:  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HCl}$  (37%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) : (4:1:1).

A primeira etapa é responsável pela remoção de metais e alguns contaminantes inorgânicos. Na etapa II o forte poder oxidante do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e a capacidade do hidróxido de amônio de dissolver alguns

---

<sup>11</sup> Todos os reagentes usados são provenientes da empresa MERCK<sup>®</sup>. As concentrações são dadas em massa, exceto para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que é dado em volume.



tipo de metais são usados para remover contaminantes orgânicos e metais como: Cu, Ag, Ni, Co e Cd. A etapa III é usada para remover metais pesados e, por formar compostos voláteis ( $O_2$  e  $Cl_2$ ), deixa a superfície do semiconductor praticamente livre de resíduos. Entre cada etapa é feita um enxágüe em  $H_2O$ <sup>12</sup>. Após o procedimento de limpeza RCA, as amostras de SiC foram submetidas a uma última etapa de limpeza em solução de HF:

- HF (40 %) :  $H_2O$  (1:4)

Essa etapa consiste na dissolução do filme de  $SiO_2$  nativo<sup>13</sup>, deixando, então, a superfície do SiC pronta para ser submetida aos tratamentos térmicos desejados.

### 3.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos consistem basicamente na exposição dos substratos semicondutores a uma atmosfera de gás escolhida ( $O_2$ , NO,  $H_2$ , ...) a uma dada pressão, temperatura e tempo. Esses processos são realizados em sistemas, que chamaremos de fornos, que operam com uma atmosfera estática controlada. O forno, conforme mostrado na figura 3.1, é constituído de um tubo de quartzo conectado a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de  $10^{-7}$  mbar. Para chegar a essa pressão de base, além de uma bomba turbomolecular, associada em série com uma bomba de

---

<sup>12</sup> Água deionizada.

<sup>13</sup>  $SiO_2$  nativo refere-se ao óxido crescido sobre SiC devido à sua exposição ao ar atmosférico.

diafragma, usamos uma armadilha criogênica (resfriada por LN<sub>2</sub><sup>14</sup>) em contato com a atmosfera do interior do tubo de quartzo, responsável por remover principalmente vapor d'água. O procedimento realizado num tratamento térmico é o seguinte: imediatamente após a etapa final de limpeza, a amostra é introduzida no interior do tubo de quartzo até a sua extremidade fechada, onde temos um patamar de temperatura confiável ( $\pm 1$  °C durante os tratamentos térmicos), e inicia-se o bombeamento. Quando a pressão de base é atingida, fecha-se a válvula entre o sistema de bombeamento e o tubo de quartzo e pressuriza-se o tubo com o gás de interesse. O elemento aquecedor do forno, que já foi pré-aquecido até a temperatura de interesse, é deslocado sobre trilhos de modo a colocar as amostras na zona de aquecimento. Como a válvula entre o sistema de bombeamento do tubo fica fechada o tempo todo durante o tratamento térmico, o forno é dito de atmosfera estática controlada. Controlada porque evacuamos o forno antes de inserir o gás de interesse, garantindo a pureza do ambiente de tratamento. Após o término do tratamento, o elemento aquecedor é deslocado para longe da amostra, que por sua vez esfria até poder ser removida do forno. Pode-se também, em casos de interesse, recuperar o gás usado após o tratamento térmico. Isso é feito quando o gás utilizado está enriquecido com um ou mais isótopos raros (sendo normalmente de alto custo), cujo procedimento de recuperação será explicado na próxima seção.

---

<sup>14</sup> LN<sub>2</sub> é nitrogênio líquido, cuja temperatura de vaporização à pressão atmosférica é de 77 K.

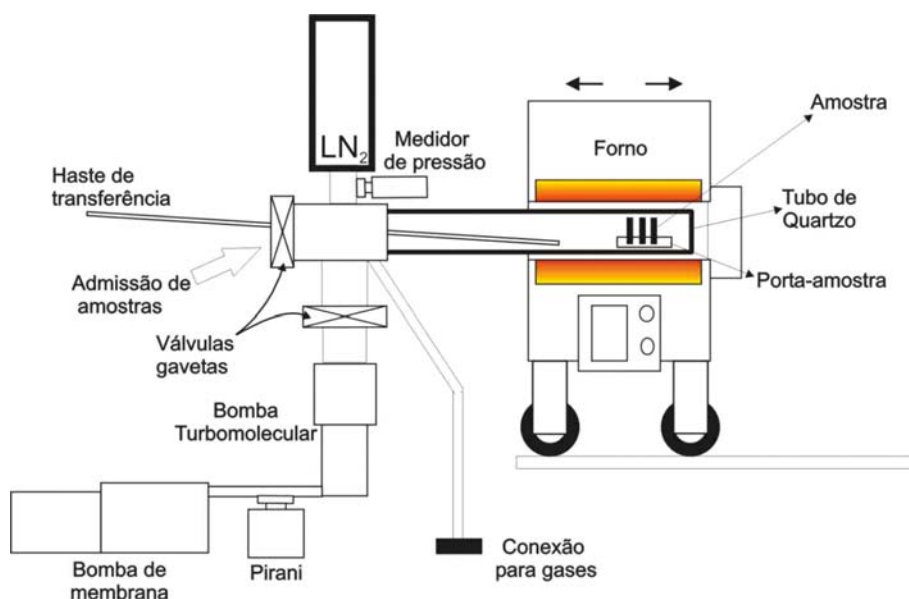


Figura 3.1 Esquema do forno de atmosfera estática.

### 3.3 Uso de gases enriquecidos isotopicamente

Neste trabalho os principais gases utilizados nos tratamentos térmicos foram gases enriquecidos isotopicamente. Os gases utilizados foram:

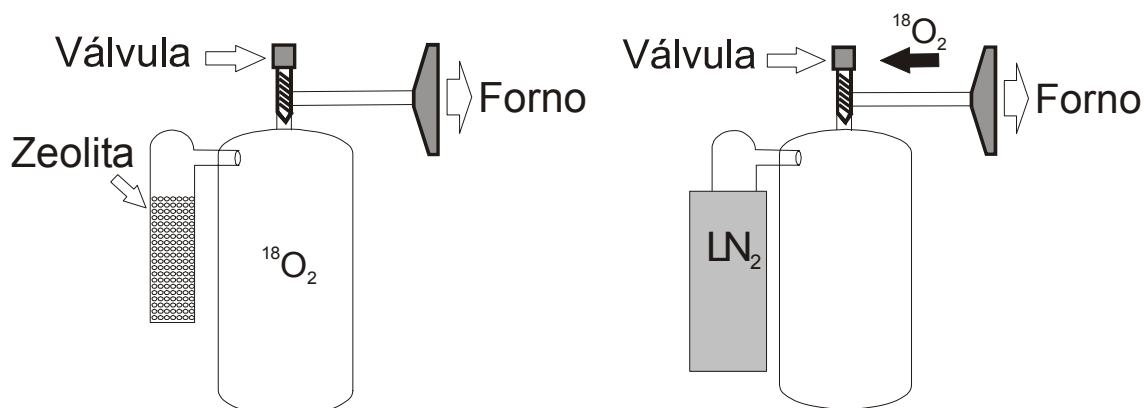
- O<sub>2</sub> enriquecido a 97 % no isótopo <sup>18</sup>O (chamado de <sup>18</sup>O<sub>2</sub>)
- H<sub>2</sub> enriquecido a 99,8 % no isótopo <sup>2</sup>H (chamado de D<sub>2</sub>)<sup>15</sup>
- Vapor d'água enriquecido a 90 % no isótopo <sup>18</sup>O e no isótopo D (chamado de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O).

O principal motivo para se fazer uso desses gases é a capacidade de se distinguir átomos incorporados durante os tratamentos térmicos de átomos que já estavam presentes nas amostras ou dos que foram incorporados via

<sup>15</sup> <sup>2</sup>H também pode ser representado por D, visto que hidrogênio de massa 2 é chamado de deutério.

contaminação durante exposição ao ar atmosférico. Isso é possível pelo fato da abundância isotópica natural desses isótopos raros ser muito baixa ( $^{18}\text{O}$  : 0,2%, D : 0,015%) comparada com isótopos já presentes na amostra ou incorporados do ar ( $^{16}\text{O}$  : 99,8% ,  $^1\text{H}$  : 99,985%). Sendo assim, praticamente todo D e  $^{18}\text{O}$  detectados são oriundos da incorporação via tratamento térmico. Essa metodologia é chamada de traçagem isotópica. Como os átomos de isótopos raros podem ser detectados separadamente dos outros átomos do mesmo elemento por algumas técnicas, esse método é uma importante ferramenta na compreensão de reações químicas e interações dos átomos de interesse com o sistema investigado.

Como o preço desses gases enriquecidos isotopicamente é elevado, tenta-se recuperar esses gases para serem utilizados em mais de um tratamento térmico. Contudo, nem sempre isso é possível, como no caso do gás  $\text{D}_2$ , por exemplo. No entanto, seu preço (~ U\$ 10 / L) não é tão elevado quanto o preço do  $^{18}\text{O}_2$ , (~ U\$ 1.000 / L), sendo desejável um método para a reutilização de  $^{18}\text{O}_2$  em outros tratamentos. A figura 3.2 mostra a garrafa utilizada nos tratamentos envolvendo  $^{18}\text{O}_2$  e o esquema utilizado em sua recuperação.



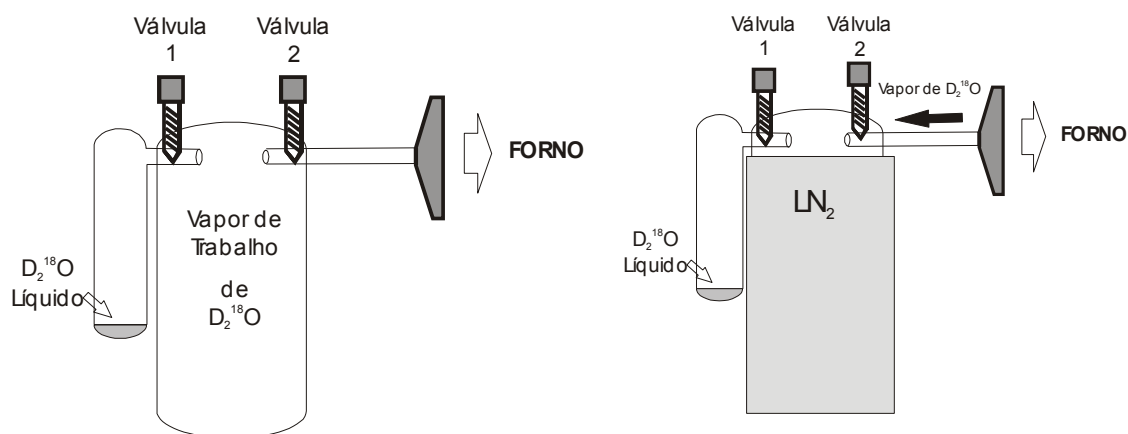
**Figura 3.2:** Lado esquerdo: esquema da garrafa contendo  $^{18}\text{O}_2$ . Lado direito: esquema da recuperação de  $^{18}\text{O}_2$ .

Após o forno atingir a pressão de base desejada, o sistema de bombeamento é isolado do tubo de quartzo e a válvula da garrafa contendo  $^{18}\text{O}_2$  é aberta pressurizando o forno com  $^{18}\text{O}_2$  até a pressão desejada. Assim que o tratamento termina, a zeolita<sup>16</sup> da garrafa de  $^{18}\text{O}_2$  é imersa em um recipiente contendo nitrogênio líquido ( $\text{LN}_2$ ,  $T = 77 \text{ K}$ ) conforme figura 3.2. Com isso, as moléculas de oxigênio ficam adsorvidas principalmente na zeolita, devido à sua enorme área superficial.

Um sistema similar foi utilizado na manipulação de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  (1.000.000 U\$/L). Nesse caso utilizamos uma garrafa mostrada na figura 3.3 contendo dois volumes: um para  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  no estado líquido e outra para o vapor. A válvula 1 separa o reservatório líquido do vapor e a válvula 2 separa o reservatório de vapor do forno. Essa preparação é construída da seguinte forma: primeiro limpa-se a garrafa com solução de ácido fluorídrico (HF) e solventes orgânicos.

<sup>16</sup> Zeolita é um aluminossilicato usado na forma de partículas com enorme área superficial ( $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), também conhecida como uma peneira molecular.

Em seguida, em uma câmara de luvas com ambiente de argônio seco, injeta-se 2 mL de  $D_2^{18}O$  no reservatório líquido da garrafa. Essa garrafa é acoplada ao forno e bombeia-se o Ar da garrafa. Agora temos o reservatório líquido com 2 mL de  $D_2^{18}O$  em equilíbrio com sua pressão de vapor e o reservatório de vapor em vácuo. Abrindo-se a válvula 1 permitimos passagem de vapor do reservatório líquido para o reservatório vapor. Fecha-se a válvula 1 e agora trabalhamos com o vapor de  $D_2^{18}O$  presente no reservatório vapor. Após o tratamento térmico, o vapor de  $D_2^{18}O$  é recuperado imergindo-se o reservatório de vapor em  $LN_2$ .



**Figura 3.3 :** Lado esquerdo esquema da garrafa contendo  $D_2^{18}O$ . Lado direito esquema da recuperação de  $D_2^{18}O$ .

### 3.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X

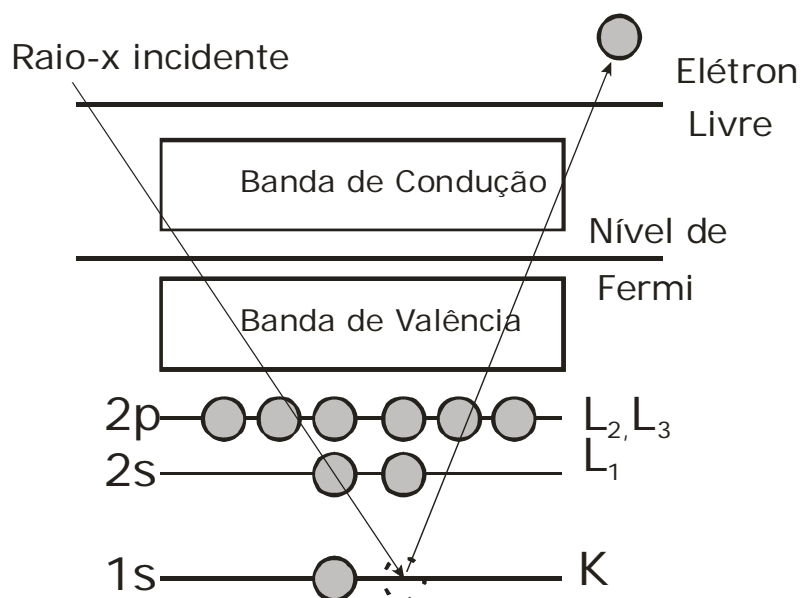
Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS, na sigla em inglês), também conhecida por espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) é uma técnica largamente usada para determinar a composição química de superfícies. Nessa técnica, a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV, entre  $10^{-8}$  e  $10^{-12}$  mbar), e então é irradiada com fótons na faixa dos raios-X. Esses raios-X incidentes arrancam elétrons de níveis internos da amostra através do efeito fotoelétrico (ver figura 3.4). Os elétrons (fotoelétrons)<sup>17</sup> emitidos da superfície<sup>18</sup> da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os separa em energia, e então são contados num Channeltron<sup>®</sup>. Uma representação do esquema experimental está mostrada na figura 3.5 (a) e uma foto do equipamento usado, na figura 3.5(b). A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra. Já a quantidade de fotoelétrons é relacionada à concentração do átomo emissor na amostra. Se os elementos presentes na amostra estiverem presentes em concentrações atômicas iguais ou superiores a 1%, é possível utilizar essa técnica para identificá-los, com exceção de H e He para os quais a seção de choque de ionização com raios-X é muito pequena. Para entendermos os princípios da técnica de XPS, devemos analisar mais profundamente o processo de fotoemissão. Primeiramente,

---

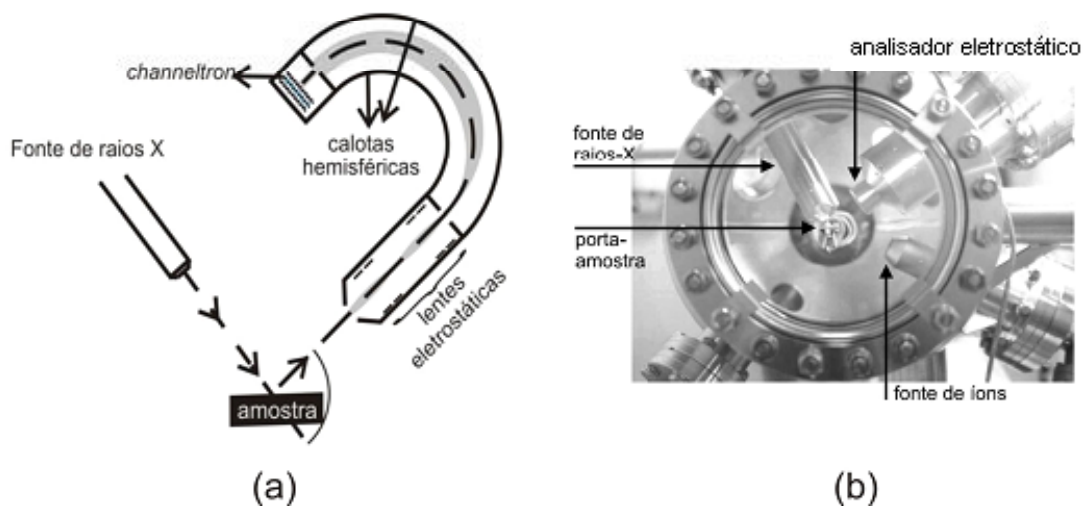
<sup>17</sup> A palavra fotoelétron designa elétrons ejetados por um material através do efeito fotoelétrico.

<sup>18</sup> Definimos como superfície a camada mais externa do material, com uma espessura igual ou menor que 100 Å.

devemos lembrar que elétrons só serão ejetados de um átomo caso a radiação que incide sobre eles tenha uma frequência (energia) maior ou igual a um certo valor característico.



**Figura 3.4** Ilustração do efeito fotoelétrico.



**Figura 3.5** (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de análise de superfícies.



Assim, se a energia do fóton for muito baixa, nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. À medida que a energia desse fóton é aumentada, começará a se observar, a partir de um determinado valor limite, o processo de fotoemissão. Utilizando-se uma radiação incidente com energia maior que esse valor limite, o excesso de energia dos fótons, além desse valor, será transmitido para os elétrons. Assim, a energia cinética dos elétrons emitidos crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes. A física básica desse processo pode ser descrita pela equação de Einstein [104]<sup>19</sup>:

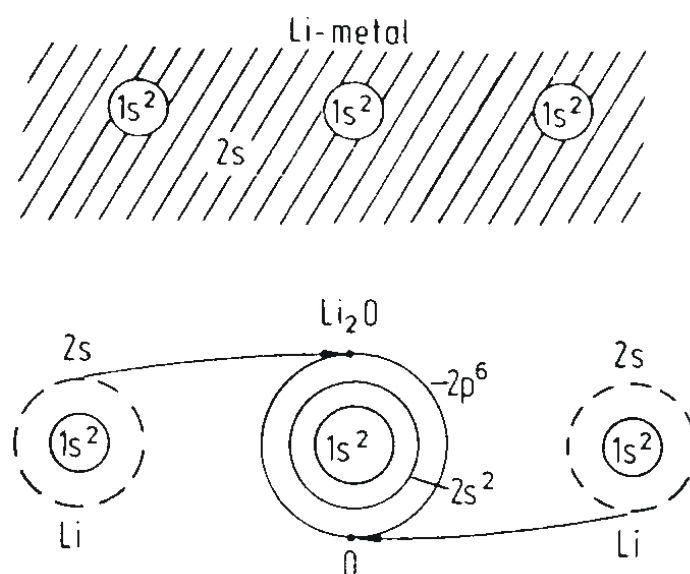
$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (10)$$

na qual  $BE$  é a energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi,  $h\nu$  é a energia dos raios-X incidentes,  $KE$  é a energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados e  $\phi_A$  é a função trabalho do material. Assim, a energia de ligação, que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é facilmente calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (conhecido),  $KE$  (determinado no experimento) e  $\phi_A$  (conhecido). Os espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons ( $BE$ ). Num espectro de XPS podemos observar, muitas vezes, deslocamentos menores na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos. Esses deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. Essa diferença na energia de ligação dos

---

<sup>19</sup> Albert Einstein ganhou o Prêmio Nobel de Física de 1921 pela descoberta desse efeito.

diferentes estados químicos de um determinado átomo deve-se principalmente à redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que afetam também a energia de ligação de átomos em níveis eletrônicos mais internos (caroço). A energia dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos são geralmente comparadas com valores padrões existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos. A origem desses deslocamentos é explicada de maneira simplificada para o caso do lítio na figura 3.6.



**Figura 3.6** Exemplo de deslocamento químico na energia de ligação de um nível interno do Li metálico em relação ao Li no  $\text{Li}_2\text{O}$ . **Parte superior:** Elétrons do nível 2s do Li estão deslocalizados, blindando o nível interno dos elétrons 1s. **Parte inferior:** A densidade eletrônica do nível 2s do Li está deslocada na direção do oxigênio vizinho, deixando o nível 1s do Li com seus elétrons mais desblindados.

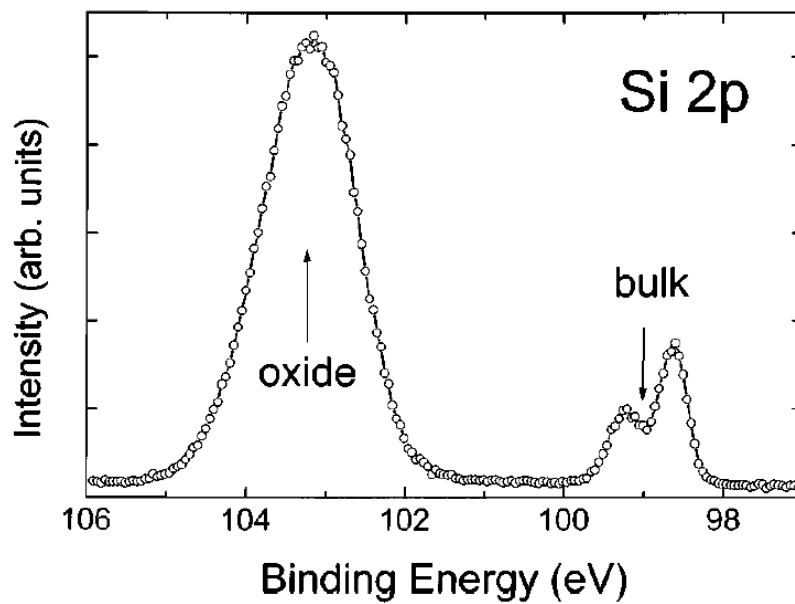
No caso do Li metálico, seu elétron do nível eletrônico 2s está deslocalizado, formando o chamado gás ou mar de elétrons conforme representado na figura 3.6(Parte superior). Nessa configuração, os elétrons do nível 1s estão blindados pelos do nível 2s. Quando o Li está no estado oxidado  $\text{Li}_2\text{O}$ , os

elétrons de valência (2s) do Li estão fortemente deslocados em direção ao átomo de oxigênio vizinho, diminuindo a blindagem dos elétrons 1s do Li. Essa diminuição da blindagem resulta em um aumento da energia de ligação dos elétrons 1s em relação ao átomo de Li no estado metálico. Desse modo, um espectro de XPS de fotoelétrons provenientes do orbital 1s do Li de um filme fino de  $\text{Li}_2\text{O}$  sobre Li resultaria principalmente em 2 picos. Um, em mais alta energia de ligação, relativo ao Li no estado oxidado ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) e outro, em mais baixa energia, correspondendo a Li no estado metálico (Li do substrato). A figura 3.7 mostra um espectro típico de fotoelétrons provenientes do orbital 2p de átomos de Si presentes numa amostra composta de um filme de  $\text{SiO}_2$  de 6 nm de espessura sobre um substrato de Si, ilustrando o efeito de deslocamento químico. O sinal centrado em  $\sim 99$  eV corresponde a fotoelétrons vindos de átomos de Si não oxidados do substrato. O sinal em  $\sim 103$  eV corresponde a fotoelétrons vindos de átomos de Si oxidado, ou seja, da camada de  $\text{SiO}_2$ . De maneira geral, quanto maior o estado de oxidação do átomo emissor, maior a energia de ligação do fotoelétron. Todos esses picos correspondem a fotoelétrons detectados que não sofreram perda de energia ao deixar a amostra. Fotoelétrons que sofreram perda de energia não contribuem para os picos de fotoemissão e sim para as contagens de fundo do espectro. A figura 3.8 ilustra esse processo. Esse fato aponta para uma importante característica da técnica de XPS: sua sensibilidade apenas aos primeiros nanômetros da amostra, pois a probabilidade do fotoelétron escapar da amostra sem perder

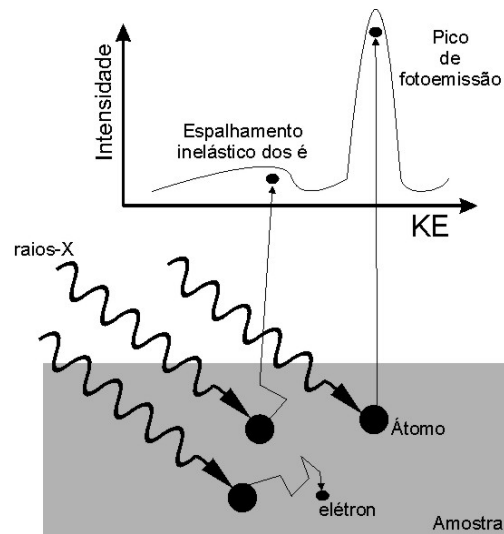
energia decai exponencialmente com a profundidade da fotoemissão conforme a equação (11):

$$P(x) = e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z)}\right)} \quad (11)$$

onde  $P(x)$  é a probabilidade de escape elástico de fotoelétrons a uma profundidade  $x$ , e  $\lambda(KE, Z)$  é uma constante que depende do número atômico do átomo analisado ( $Z$ ) e da energia cinética do fotoelétron ( $KE$ ), denominada caminho livre médio inelástico (IMFP, ou simplesmente  $\lambda$ ).



**Figura 3.7** Espectro típico de XPS de um filme de  $\text{SiO}_2$  de 6 nm de espessura sobre Si. Adaptado de [105].



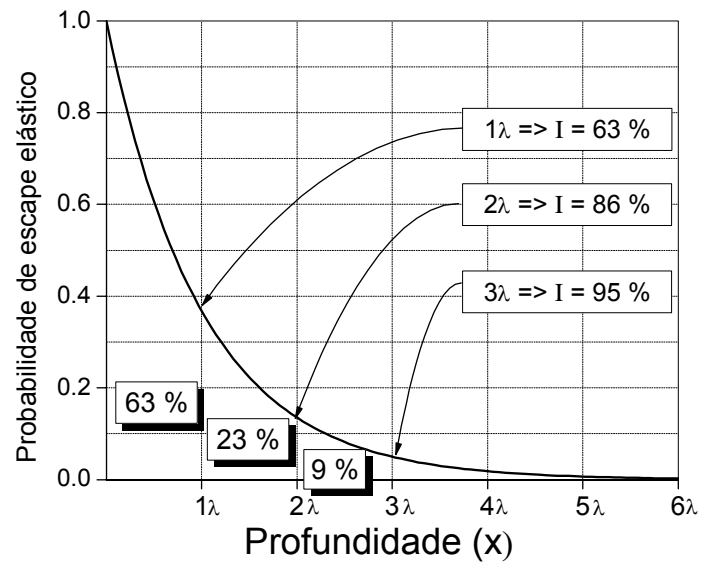
**Figura 3.8** Esquema do processo de fotoemissão. Somente os fotoelétrons que deixarem a amostra sem terem perdido energia contribuirão para o pico de fotoemissão de interesse. Os outros elétrons, que sofreram espalhamento inelástico, contribuirão para o fundo do espectro.

Dessa forma, a quantidade de fotoelétrons emitidos de uma profundidade  $x$  é dada por (12):

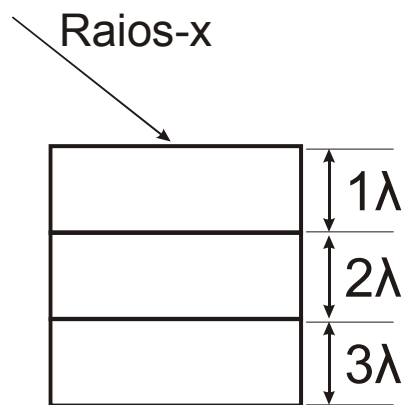
$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z)}\right) \cdot \cos \theta} \quad (12)$$

onde  $I_0$  é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra,  $I(x)$  é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia oriundos de uma profundidade  $x$ ,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de emissão desses fotoelétrons e a normal à superfície da amostra. A equação 11 está mostrada na figura 3.9(a) em função de números inteiros de  $\lambda$ , onde podemos determinar que 63% dos fotoelétrons que contribuem para o espectro de XPS são provenientes de uma profundidade na amostra entre 0 e  $\lambda$ , 23% entre 1 e 2  $\lambda$  e 9% entre 2 e 3  $\lambda$ . Esse valor é obtido pela integral da probabilidade de escape elástico em cada intervalo de profundidade dado. A soma dessas probabilidades individuais nos

fornece a percentagem de fotoelétrons provenientes da amostra, por exemplo, 95% para uma profundidade desde 0 até  $3 \lambda$ . A figura 3.9(b) ilustra cada uma dessas camadas em uma amostra hipotética. Embora seja possível detectar fotoelétrons de camadas mais internas, sua contribuição para os espectros começa a ser muito pequena, de modo que se estabelece a profundidade de análise da técnica em  $3 \lambda$ , ou seja, 3 vezes o caminho livre médio inelástico. O caminho livre médio inelástico já foi determinado para vários elementos e energias dos fotoelétrons. A sua dependência com a energia dos fotoelétrons é mostrada na figura 3.10. Nas energias cinéticas dos fotoelétrons de interesse em análises de XPS [106],  $\lambda$  está situado na faixa entre 10 e 30 Å. Desse modo, a profundidade de análise estando na faixa de  $3 \lambda$ , temos uma profundidade de análise entre 30 e 90 Å. Cabe ressaltar a importância da dependência da profundidade de análise com o co-seno do ângulo  $\theta$ , conforme a equação (12). Na figura 3.11, é mostrado um esquema onde pode-se observar como a mudança do ângulo  $\theta$  altera a profundidade de análise.

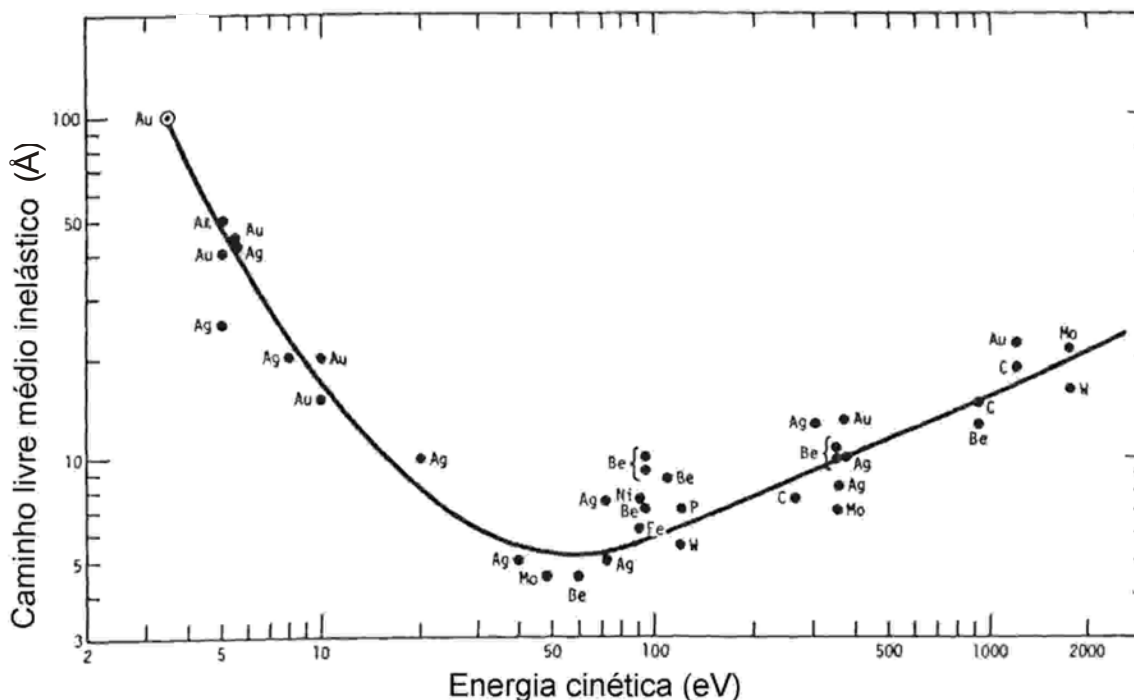


(a)



(b)

**Figura 3.9 (a)** Probabilidade de escape elástico para fotoelétrons em função da profundidade de análise. Os valores sob a curva referem-se à probabilidade de escape de fotoelétrons integrada no intervalo de uma unidade de  $\lambda$  onde o valor se encontra. Valores indicados pelas setas representam a quantidade de fotoelétrons ( $I$ ) que não sofreram espalhamento inelástico para cada profundidade. Esse valor é obtido pela integração da probabilidade de escape elástico para cada uma das profundidades indicadas: 1, 2 e 3  $\lambda$ . **(b)** Representação das camadas de uma amostra hipotética e as respectivas profundidades correspondentes a 1, 2 e 3  $\lambda$ .

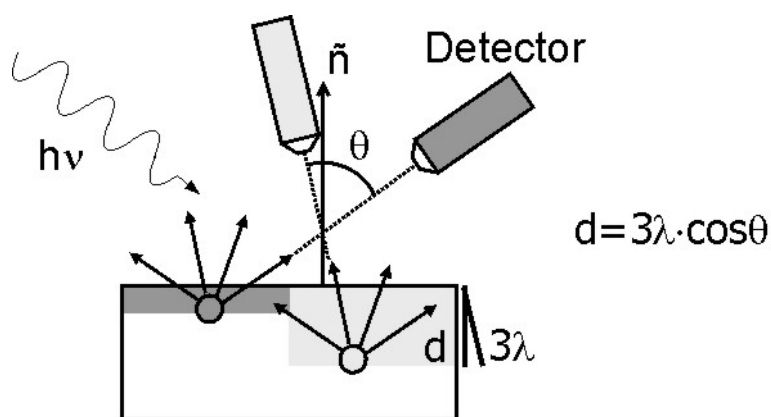


**Figura 3.10** “Curva universal” do caminho livre médio inelástico (IMFP) em função da energia cinética dos fotoelétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [106].

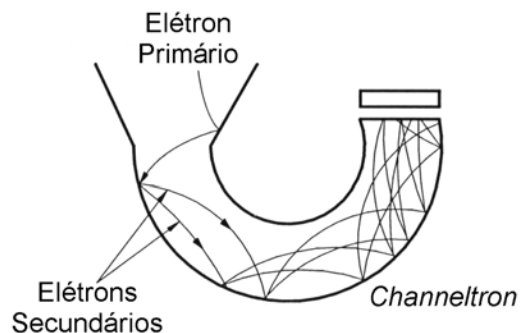
Essa variante da técnica de XPS é conhecida por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X resolvida em ângulo (ARXPS), e nos permite diferenciar o estado químico dos elementos entre superfície, volume ou interface, por exemplo. Os experimentos de XPS desta Tese foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas no Instituto de Física da UFRGS utilizando um equipamento Omicron de análise de superfícies (veja parte dele na figura 3.5(b)). Esse equipamento possui uma fonte de raios-X não monocromatizado de Mg ( $h\nu = 1.253,6$  eV) com largura de linha de 0,7 eV. O equipamento também tem um analisador hemisférico de energia (EA125), que é responsável por determinar a energia dos fotoelétrons. Após passarem pelo analisador de energia, os fotoelétrons chegam a um detector do tipo



Channeltron<sup>®</sup>, onde são contados (intensidade no espectro). Nesse detector, os elétrons primários geram elétrons secundários que são acelerados, como mostrado na figura 3.12, por um potencial positivo em torno de 2 kV. Esses elétrons colidem nas paredes do detector produzindo elétrons adicionais progressivamente ao longo do detector. Na seção final do detector, chegam a ser amplificados por um fator entre  $10^7$  e  $10^8$ . O sinal gerado é, então, processado e registrado. O processo de aquisição de um espectro XPS consiste em modificar passo a passo a polarização de lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas. Assim, para cada etapa, correspondente a um valor de energia dos fotoelétrons detectados, determina-se o seu número, construindo-se o espectro.



**Figura 3.11** Esquema simplificado de experimentos de ARXPS. São mostradas duas diferentes situações onde o ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção ( $\theta$ ) é alterado. Diminuindo-se  $\theta$ , aumenta-se a profundidade da amostra que é analisada.



**Figura 3.12** Esquema do detector de elétrons do tipo *Channeltron*®.

O objetivo de utilizar essa técnica na análise das amostras do presente trabalho foi, principalmente, para determinar a vizinhança química dos átomos de Si (se estão ligados com O, N, C e/ou compostos intermediários ao óxido de Si e ao carbeto de Si), assim como a distribuição desses compostos em profundidade nas amostras.

### 3.5 Microscopia de força atômica

Um microscópio de força atômica é capaz de resolver estruturas da ordem de  $10^{-10}$  m (Å), de modo sua resolução seja aproximadamente  $10^6$  vezes superior aos melhores microscópios ópticos. Um microscópio de força atômica (AFM) faz parte de uma classe mais geral de microscópios, chamados microscópios de varredura por sonda (SPM na sigla em inglês) e foi desenvolvido em 1985 por G. Binnig<sup>20</sup>, Ch. Gerber e C.F. Quate [107] para investigar superfícies isolantes. Diversas informações podem ser extraídas de medidas de AFM, tais como topografia e atrito da superfície analisada. A figura

<sup>20</sup> Gerd Binnig foi premiado com ¼ do prêmio Nobel em Física de 1986 pelo desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda.

3.13 mostra um esquema simplificado de uma medida de AFM. Em análises com AFM, as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta (sonda) com dimensões atômicas que varre a amostra. A varredura é feita por um sistema piezoelétrico, que desloca a amostra nos eixos x, y e z com precisão de décimo de Å, controlado por uma unidade de realimentação. Essas forças de interação entre ponta e a superfície da amostra são medidas pela deflexão de uma haste que serve de suporte para a ponta. Medindo-se a deflexão dessa haste ao percorrer a superfície da amostra, podemos, através da Lei de Hooke, determinar a força de interação. Como as forças de interação estão na faixa de pico Newtons ( $10^{-12}$  N), a constante elástica da haste deve ser muito pequena para poder sentir a ação dessas forças, de modo que seu valor se situa na faixa de 0,001 N/m. A deflexão da haste é medida pela reflexão de um laser que incide sobre a parte superior da haste. Conforme a haste é flexionada, a luz do laser é refletida para fotodiodos localizados acima da haste. Medindo a diferença de intensidade de sinal entre os dois fotodiodos, é possível determinar o deslocamento da haste para valores tão baixos quanto 0,1 Å. Conhecendo a constante elástica da haste, a força de interação fica definida.

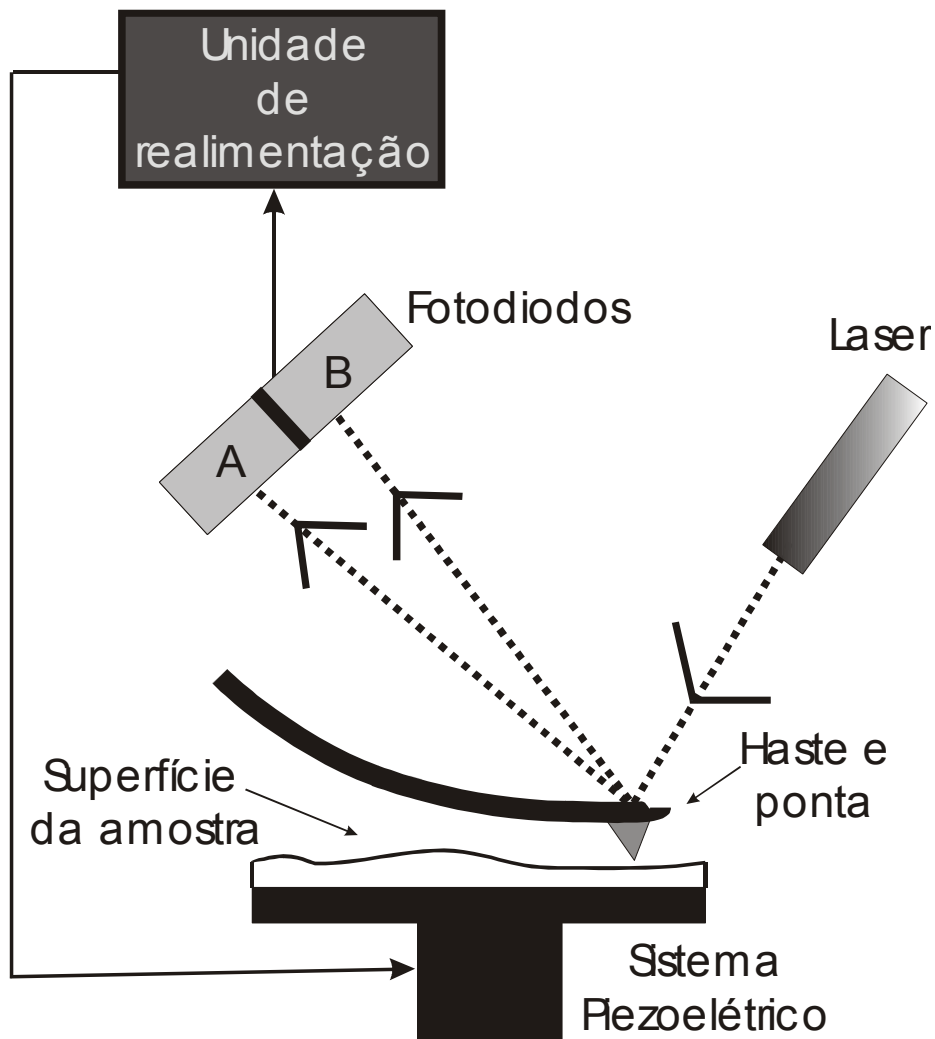


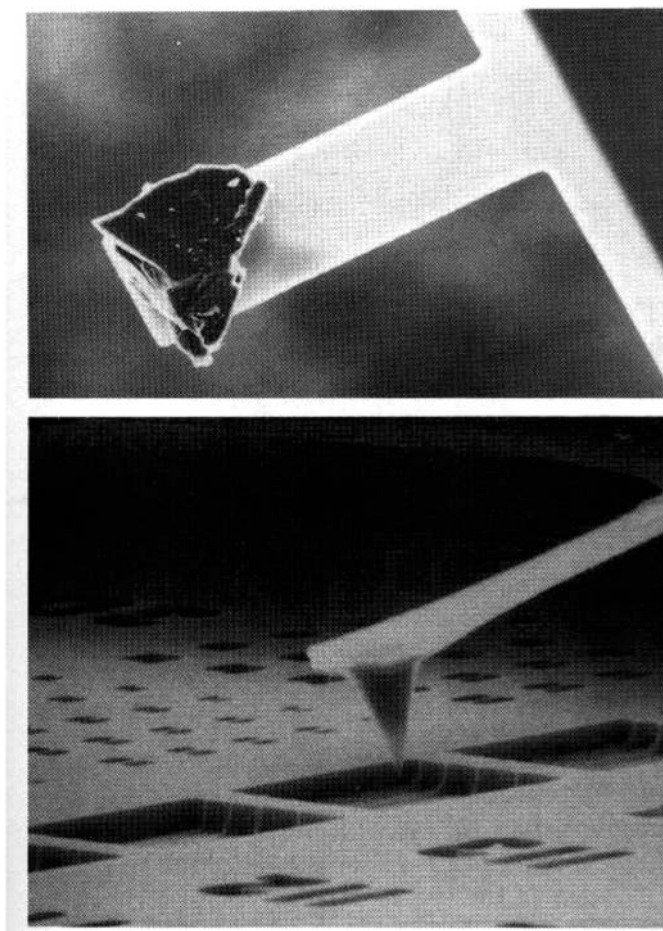
Figura 3.13 Esquema experimental de uma medida de AFM.

O componente mais importante em uma medida de AFM é, sem dúvida, a haste. Além de uma baixa constante elástica, uma alta frequência de ressonância é requerida para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente durante a varredura. Seja a frequência de ressonância de um sistema massa-mola dada por:

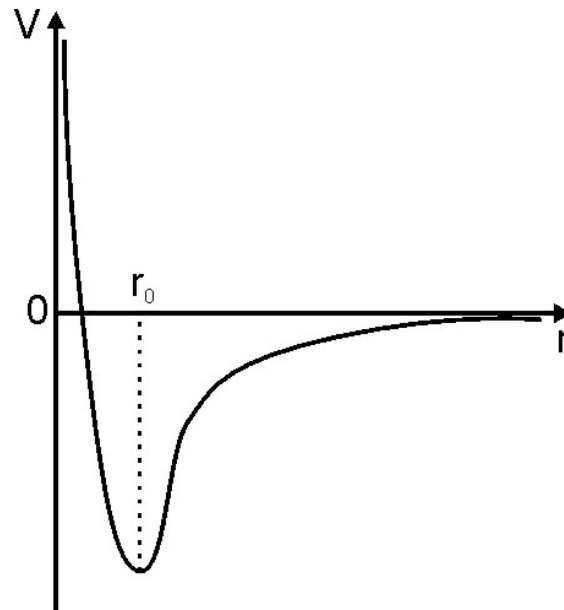
$$\omega_0 = (k/m)^{1/2} \quad (13)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de ressonância,  $k$  a constante elástica e  $m$  é a massa da haste. Como  $k$  já é pequeno, um alto valor de  $\omega_0$  (da ordem de centenas de kHz) é obtido mantendo a massa pequena. Sendo assim, as dimensões da haste devem ser tão pequenas quanto possível. Hastes típicas tem dimensões laterais da ordem de 100  $\mu\text{m}$  com espessuras de 1  $\mu\text{m}$ .  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si e diamante são materiais tipicamente usados na construção de hastes e pontas para AFM. A figura 3.14 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de dois tipos de pontas. As medidas de AFM podem ser feitas em três modos. Esses três modos são: contato, intermitente e não-contato. Por “contato” nos referimos ao regime de forças interatômicas repulsivo entre amostra e ponta. A figura 3.15 mostra um diagrama do potencial de interação entre dois átomos. Para distâncias menores que  $r_0$ , a força (que é igual a  $-V/dr$ ) é positiva, e a interação é repulsiva. Para distâncias maiores que  $r_0$ , a força é negativa e a interação é atrativa. No presente trabalho apenas o modo intermitente foi utilizado. Nesse modo, a haste oscila na sua frequência natural de ressonância e é posicionada acima da superfície a ser analisada, de modo que ela apenas aproxima-se da superfície por uma fração bem pequena do seu período de oscilação. A ponta ainda está em contato com a superfície da mesma maneira definida anteriormente, porém, o curto tempo de contato resulta em uma redução dramática das forças laterais sobre a haste. Esse modo é o mais utilizado para se obter topografia de superfícies. Isso é feito mantendo a amplitude de oscilação da haste constante no tempo. Quando existe variação na amplitude da haste devido a uma elevação ou uma

depressão na superfície da amostra, o sistema piezoelétrico automaticamente movimentará a amostra para cima ou para abaixo de modo a permitir que a haste oscile novamente com sua amplitude natural. Esses valores de subida e descida são computados pelo sistema de realimentação que a relaciona com a posição x-y da superfície. Desse modo, uma imagem 3D da superfície da amostra é obtida.



**Figura 3.14** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de hastes e pontas para medidas de AFM **Parte superior:**Haste de  $\text{SiO}_2$  com ponta de diamante; **Parte inferior** Haste de Si com ponta integrada de Si.



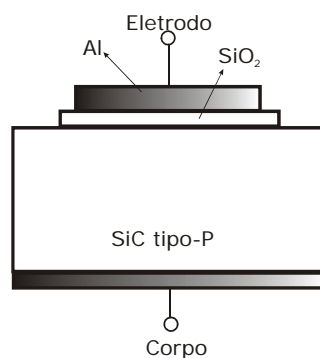
**Figura 3.15** Diagrama do potencial de interação entre dois átomos.

Essa técnica foi usada neste trabalho para determinar a rugosidade média das superfícies de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e das superfícies de  $\text{SiC}$  após remoção do filme de  $\text{SiO}_2$  em solução de  $\text{HF}$  (método da réplica). Com isso, visamos observar eventuais mudanças na morfologia, tanto na da superfície de  $\text{SiO}_2$  quanto na da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , induzidas pelos tratamentos térmicos após o crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.6 Caracterização elétrica por curvas capacitância-voltagem

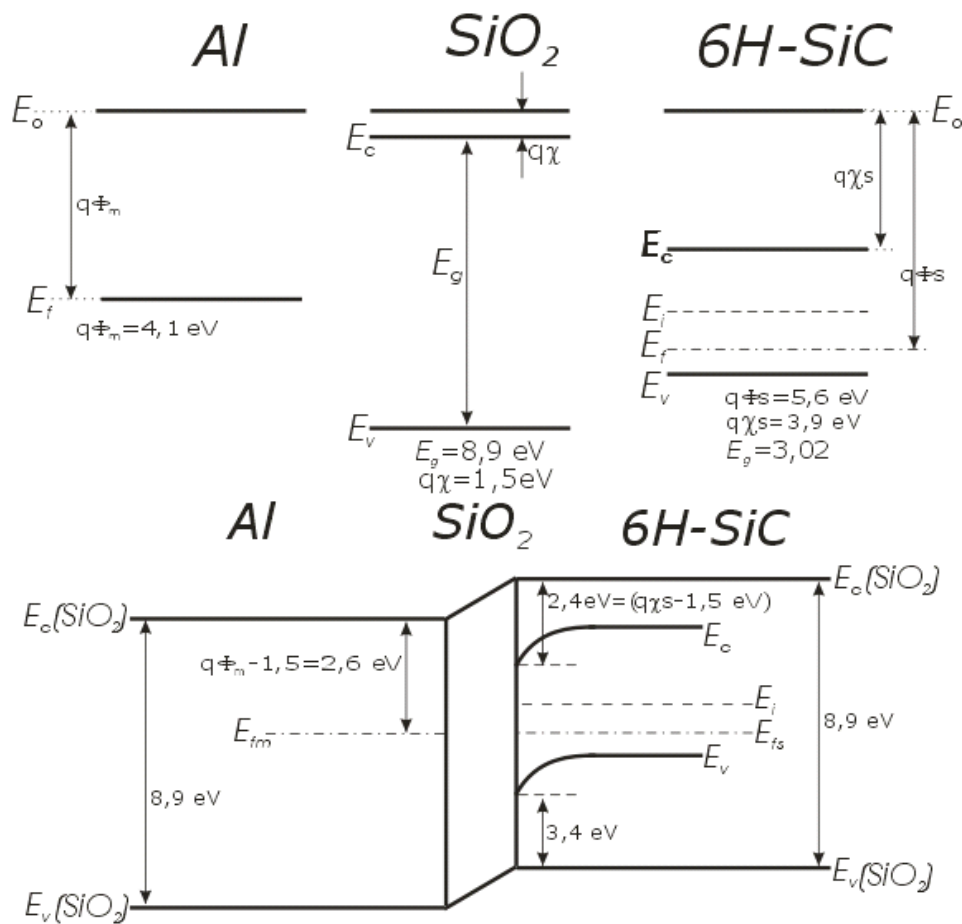
Caracterização elétrica de estruturas MOS por curvas capacitância-voltagem é uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de parâmetros elétricos, tanto do óxido quanto da interface óxido/semicondutor. Uma das principais razões para tal é o fato da estrutura MOS representar o coração do dispositivo MOSFET, tornando os capacitores MOS as estruturas básicas de teste, sem a necessidade da fabricação completa do MOSFET. Abaixo, descrevemos o alinhamento de bandas da estrutura MOS e como se realiza a obtenção de uma curva capacitância-voltagem, chamada de técnica C-V, e o tipo de informação que pode ser obtida a partir dela.

Um capacitor MOS típico é mostrado na figura 3.16. A explicação dada aqui será para o caso onde o metal do eletrodo de porta é alumínio e o substrato semicondutor é dopado tipo-p.



**Figura 3.16** Representação básica de um capacitor MOS.





**Figura 3.17 :**Parte superior: Diagrama dos níveis de energia do Al, SiO<sub>2</sub> e 6H-SiC tipo-p separados. Parte inferior: Diagrama dos níveis de energia após contato. A função trabalho ( $q\Phi_s$ ) do 6H-SiC foi calculada para uma dopagem de  $10^{15}/\text{cm}^3$ .

O entendimento do alinhamento energético das bandas dos sólidos em contato envolvidos em um capacitor MOS  o pré-requisito básico para a compreensão das propriedades desse sistema. A figura 3.17 mostra os níveis de energia para o Al, SiO<sub>2</sub> e 6H-SiC (tipo-p) quando encontram-se separados fisicamente. Os níveis de energia são colocados no diagrama utilizando o nível de vácuo (ou elétron livre)  $E_o$  como referência comum aos três materiais. O Al, por ser um metal, não apresenta banda proibida, tendo seu valor de função

trabalho<sup>21</sup> ( $q\Phi_m$ ) igual a 4,1 eV. O SiO<sub>2</sub>, por ser um isolante, tem uma alta banda proibida, igual a 8,9 eV. Por fim, o 6H-SiC tem uma banda proibida de 3,02 eV, e uma afinidade eletrônica<sup>22</sup> ( $q\chi_s$ ) de 3,9 eV. O nível de Fermi intrínseco ( $E_i$ ), que seria a posição do nível de Fermi caso não houvesse nenhuma impureza dopante, aparece dentro da banda proibida do SiC. Como trata-se de um substrato tipo-p, o nível de Fermi ( $E_f$ ) está localizado abaixo do nível  $E_i$ , mais próximo ao topo da banda de valência, mas ainda na banda proibida. O distanciamento do nível de Fermi do valor intrínseco é função da densidade de impurezas dopantes adicionadas ao semiconductor, que no caso do exemplo dado aqui é o resultante para uma densidade de impurezas aceitadoras de  $10^{15}/\text{cm}^3$ , de modo que a função trabalho ( $q\Phi_s$ ) calculada é 5,6 eV. Esse diagrama representa uma situação ideal, onde não existem níveis energéticos possíveis dentro das bandas proibidas, e as interfaces que serão geradas são consideradas planas e livres de defeitos. Contudo, quaisquer diferenças nessas características refletem-se nas propriedades elétricas do capacitor MOS. Desse modo, desvios da curva C-V experimental em relação à curva C-V teórica fornece-nos informações importantes sobre a interface dielético/semiconductor.

Consideremos agora, sem nenhuma voltagem aplicada, que os três materiais são postos em contato formando a estrutura MOS. Como existe uma diferença em energia entre os níveis de Fermi do metal e do semiconductor,

---

<sup>21</sup> Diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de elétron livre.

<sup>22</sup> Diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o nível de elétron livre.

uma desigualdade de cargas será gerada, forçando os níveis de Fermi a se alinharem, conforme mostra a parte inferior da figura 3.17. Sendo a função trabalho do metal menor do que a do semiconductor, elétrons são transferidos através dos terminais do dispositivo (figura 3.16) do metal para o semiconductor, formando uma fina camada carregada positivamente na interface Al/SiO<sub>2</sub>. No lado do semiconductor, lacunas são deslocadas para longe da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, deixando um excesso de cargas negativas nessa interface devido à camada positiva recém formada na interface Al/SiO<sub>2</sub>, formando uma diferença de potencial através do SiO<sub>2</sub>, e conseqüentemente, um campo elétrico. Essas lacunas recombinam-se nos contatos elétricos da estrutura com os elétrons que deixaram o metal. Esse processo continuará até que os níveis de Fermi se alinhem e não exista mais fluxo de cargas. Nesse instante, a diferença das funções trabalho ( $q\Phi_s - q\Phi_m = 1,5 \text{ eV}$ ) é dividida entre o semiconductor e o SiO<sub>2</sub>, pois o metal, por ser um condutor perfeito, não mantém nenhuma diferença de potencial. A diferença de potencial através do SiO<sub>2</sub> é conseqüência das cargas armazenadas em suas duas interfaces. Na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, uma pequena camada de depleção é formada, e as bandas de energia do semiconductor são curvadas para baixo, permitindo o acúmulo de elétrons. Se o semiconductor fosse do tipo-n, as bandas seriam curvadas para cima. Vale lembrar que a energia do elétron cresce para cima, em direção à banda de condução e a energia das lacunas para baixo, em direção à banda de valência. Podemos entender melhor esse efeito de curvamento de bandas se pensarmos nos elétrons como pedras e nas lacunas como bolhas [3]. Quando o semiconductor

é do tipo-p, seus portadores majoritários são lacunas presentes em maior número na banda de valência. Com a formação do capacitor MOS, o campo elétrico formado na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  força as lacunas a se deslocarem para longe da interface, deixando um acúmulo de cargas negativas. As cargas negativas são formadas pelos elétrons presentes na banda de condução, que se concentram nessa camada próxima da interface quando a banda de condução é curvada para baixo. Como estamos considerando elétrons como pedras, esse curvamento permite que os elétrons “caiam nesse vale” formado pela banda de condução conforme a figura 3.17, carregando a interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  negativamente. O número de elétrons que formam essa camada não é grande o suficiente para gerar inversão de portadores, formando, nesse caso, apenas uma camada de depleção. No caso de um semicondutor do tipo-n, que tem elétrons como portadores majoritários, o campo elétrico formado pela estrutura MOS força os elétrons para longe da interface<sup>23</sup>, carregando a mesma positivamente. Isso só é possível pelo curvamento para cima da banda de valência, de modo que as lacunas, tratadas como bolhas, possam “subir e ocupar o monte” formado pela banda de valência na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . A seguir descrevemos brevemente os modos de operação de um capacitor MOS.

A técnica de caracterização por curvas C-V fornece informações importantes tanto a respeito do óxido quanto do semicondutor, que podem ser deduzidas e/ou calculadas a partir da identificação de possíveis desvios na curva medida em relação a uma curva C-V ideal, relativa a um sistema livre de

---

<sup>23</sup> Nesse caso, o metal do eletrodo de porta deve ter a função trabalho maior do que a do semicondutor.

defeitos. Essas medidas são realizadas utilizando-se uma ponte elétrica. O circuito da ponte aplica uma voltagem DC na porta (eletrodo) do capacitor MOS que é variada lentamente ( $\sim 0,1$  V/s), onde, superposto a esse sinal, existe um sinal AC com amplitude entre 10 e 50 mV e frequência entre 100 Hz e 1 MHz. A capacitância em função da tensão aplicada é registrada num gráfico num computador, como o mostrado na figura 3.18. A capacitância é determinada pela voltagem e pela corrente do sinal AC. Como esse resultado é obtido pela superposição do sinal AC ao DC, é interessante dar uma breve explicação do efeito desse sinal AC sobre os portadores de carga. Portadores majoritários respondem à alteração de campo elétrico com um tempo chamado de tempo de relaxação dielétrica. É o tempo necessário para os portadores se redistribuírem em função da alteração do campo elétrico. Como esse tempo situa-se na faixa de  $10^{-12}$  s (ps) e a frequência de operação do sinal AC está na faixa de 1 MHz (período de 1  $\mu$ s), não existe problema para os portadores majoritários responderem à ação do campo. Contudo, os portadores minoritários levam  $10^{-3}$  s para formar a camada de inversão, não sendo possível para eles formarem a camada de inversão em resposta ao sinal AC. A curva da figura 3.18 é obtida variando-se lentamente o sinal DC. Para cada valor de sinal DC, o sinal AC causa uma variação de carga, que determina a capacitância pela equação:

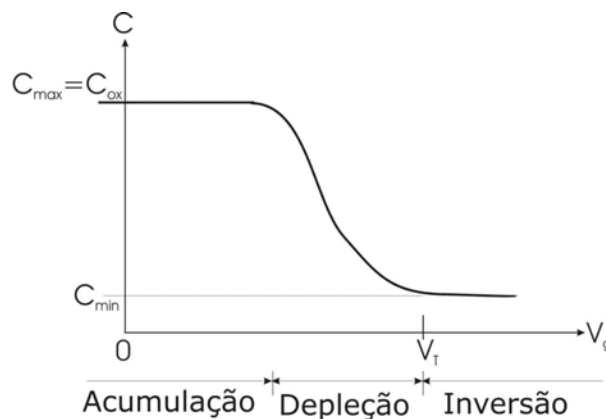
$$C = \frac{dQ_m}{dV_g} \quad (14)$$

onde  $C$  é a capacitância<sup>24</sup> medida em  $F/cm^2$ ,  $Q_m$  é a densidade de carga na porta. A voltagem da porta  $V_g$  é distribuída na estrutura MOS pela queda de tensão no óxido ( $V_{ox}$ ) e pela queda de tensão na superfície do semicondutor ( $V_s$ ):

$$V_g = V_{ox} + V_s \quad (15)$$

A carga na porta é igual à soma das cargas no semicondutor, que na inversão forte é dada por:

$$Q_m = -Q_s = -(Q_n + Q_d) \quad (16)$$



**Figura 3.18.** Características de uma curva C-V de um capacitor MOS com substrato semicondutor tipo-p.

onde  $Q_s$  é a carga no semicondutor,  $Q_n$  é a soma das cargas dos elétrons na inversão forte e  $Q_d$  é a carga da camada de depleção. Combinando as equações (15) e (16) na equação (14), obtemos a expressão para a capacitância total dada por:

<sup>24</sup> Embora a grandeza capacitância seja dada em F, é comum em microeletrônica usarmos a densidade de capacitância, expressa geralmente em  $F/cm^2$ .

$$C = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \right\}} \quad (17)$$

onde  $C_{ox}$  e  $C_s$  são as capacitâncias do óxido e do semicondutor em  $F/cm^2$ , respectivamente. No semicondutor, a capacitância  $C_s$  consiste na capacitância da camada de depleção e da camada de inversão. Vamos agora analisar cuidadosamente os três modos de operação do capacitor MOS e o tipo de informação que podemos extrair de cada caso. No regime de acumulação (figura 3.18), a concentração de lacunas (portadores majoritários) na interface  $SiO_2/SiC$  é maior que a de elétrons. Uma voltagem negativa é aplicada ao capacitor causando acumulação dos portadores majoritários na interface  $SiO_2/SiC$  e uma fina camada de elétrons na interface  $Al/SiO_2$ . Com o sinal AC em torno de 1 MHz, o estado do sistema é modificado rapidamente, visto a rápida resposta dos portadores majoritários. Contudo, a equação mostra que a capacitância total depende da capacitância no óxido e da capacitância no semicondutor, onde a carga total no semicondutor  $Q_s$  é composta pelos portadores majoritários, nesse caso. Como o sinal AC causa uma grande variação nessa carga, podemos afirmar que isso refletirá num grande valor de capacitância  $C_s$ . Desse modo podemos desprezar o termo  $1/C_s$  na equação (17) e concluir que a capacitância total no regime de acumulação é a própria capacitância do óxido dada por:

$$C_{ox} = \epsilon_{ox} / t_{ox} \quad (18)$$

onde  $\epsilon_{ox}$  é a permissividade elétrica do óxido em F/cm e  $t_{ox}$  a espessura do óxido em cm. Determinando a capacitância no regime de acumulação de um capacitor MOS e conhecendo a constante dielétrica do óxido utilizado, podemos determinar sua espessura.

Conforme o sinal DC torna-se mais positivo, lacunas são deslocadas para longe da interface do semiconductor e o capacitor começa a entrar em regime de depleção. Essa região de depleção é formada por átomos aceitadores fixos na rede carregados negativamente. A carga na camada de depleção e sua espessura são dadas pelas equações:

$$Q_d = -qN_a W \quad (19)$$

$$W = \left( \frac{2V_s \epsilon}{qN_a} \right)^{1/2} \quad (20)$$

onde  $W$  é a espessura da camada de depleção,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semiconductor,  $q$  é a carga elementar e  $N_a$  é a concentração de impurezas aceitadoras. Combinando as equações (19) e (20) obtemos:

$$Q_s = Q_d = - (2\epsilon q V_s N_a)^{1/2} \quad (21)$$

A capacitância da camada de depleção é responsável pela capacitância total do semiconductor, visto que não existe camada de inversão, logo:

$$C_s = - \frac{dQ_s}{dV_s} \quad (22)$$

Derivando (21) em relação à  $V_s$  obtemos:



$$C_s = \frac{\varepsilon}{W} \quad (23)$$

Assim, a capacitância total no regime de depleção será dada por:

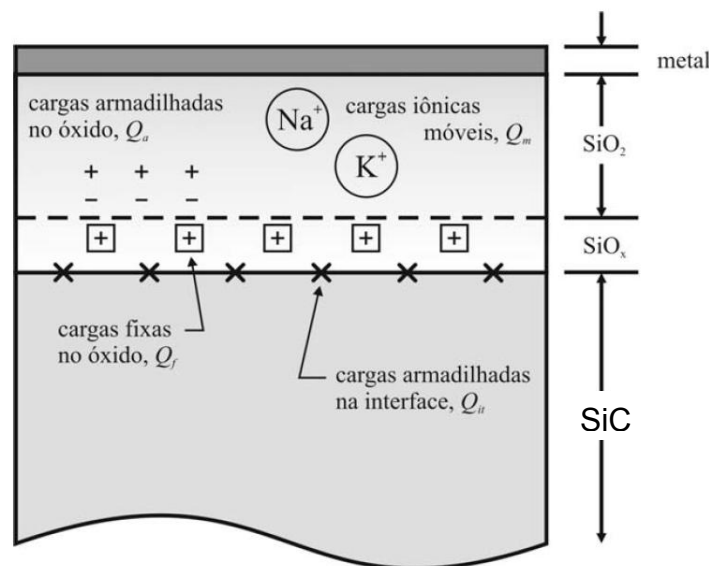
$$\frac{1}{C} = \frac{W}{\varepsilon} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (24)$$

Essa relação será muito importante para determinar a camada de depleção máxima no regime de inversão forte. Conforme a voltagem na porta é aumentada, o capacitor passa para o regime de inversão, onde elétrons são atraídos para a interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Nessa condição, a camada de depleção tem seu valor máximo, pois C tem seu valor mínimo. Contudo, esses elétrons não são capazes de responder à variação no sinal AC, de modo que a densidade de elétrons na superfície do semiconductor é função apenas da magnitude do sinal DC. Nesse caso, a capacitância medida corresponde à associação em série da capacitância do SiO<sub>2</sub> e da capacitância da camada de depleção. Medindo a capacitância do óxido no regime de acumulação, pode-se determinar a espessura máxima da camada de depleção utilizando-se (24). Além disso, sabendo que V<sub>s</sub> é dado por [3]:

$$qV_s = kT \ln\left(\frac{N_a}{N_i}\right) \quad (25)$$

onde  $q$  é a carga elementar,  $k$  a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura absoluta,  $N_a$  a densidade de impurezas aceitadoras e  $N_i$  é a densidade de portadores intrínsecos. Podemos, por iteração numérica entre as equações

(25) e (20), determinar a dopagem  $N_a$ . A voltagem de limiar ( $V_t$ ) também fica determinada pelo valor de  $V_g$  onde a capacitância total  $C$  apresenta seu valor mínimo (ver fig 3.18). Lembramos que essas características obtidas das curvas C-V são válidas para o caso ideal, onde não estão presentes defeitos na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Apesar disso, torna-se válida uma breve explicação dos tipos de defeitos esperados na interface  $\text{SiO}_2$  e os efeitos resultantes nas curvas C-V. Muitos desses defeitos refletem-se como deslocamentos no eixo de voltagem e distorções na forma da curva C-V, muitas vezes ocasionado por cargas presentes tanto no óxido quanto no semiconductor. Existem quatro categorias principais de cargas que podem estar presentes na região de interface óxido/semicondutor: íons móveis, cargas fixas no óxido, cargas presas no óxido e cargas presas na interface, mostradas na figura 3.19.



**Figura 3.19:** Tipos de cargas numa estruturas MOS real.

Íons móveis são íons alcalinos, como  $\text{Na}^+$  (sódio), por exemplo, que pode difundir através do  $\text{SiO}_2$  a temperaturas tão baixas quanto  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Esses íons tendem a deslocar a curva C-V na direção oposta a qual a voltagem está sendo aplicada na porta e aparecem freqüentemente como histerese na curva C-V. Sódio, em particular, é um íon abundante nas etapas de fabricação de dispositivos semicondutores, estando presente em reagentes químicos, nas mãos de pessoas e em tubos de quartzo. A principal maneira de se eliminar esse contaminante é através de um ambiente de processamento limpo e controlado.

Cargas fixas no óxido também podem estar presentes e são muito dependentes do processo de oxidação do substrato semicondutor. Por serem, em geral, positivas, essas cargas ( $Q_{\text{eff}}$ , de carga efetiva) tendem a deslocar a curva C-V em direção ao eixo negativo de  $V_g$ . Sua origem é, em geral, atribuída a silício não completamente oxidado. No caso do sistema  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , carbono em excesso também pode contribuir para esse deslocamento. Esse deslocamento na curva C-V é comparado com uma curva C-V ideal, onde não existem cargas, ou seja  $Q_f = 0$ . A neutralidade de cargas impõe que toda carga negativa no metal seja compensada por uma mesma quantidade de carga de sinal oposto no  $\text{SiO}_2$  e no  $\text{SiC}$ . Para o caso ideal, em que  $Q_{\text{eff}} = 0$ , essa compensação de cargas se dá inteiramente pelos doadores ionizados presentes no semicondutor. Em um capacitor MOS real com  $Q_{\text{eff}}$  positiva, parte da compensação de cargas é dada por  $Q_{\text{eff}}$  e parte pelos dopantes ionizados.

Como é necessária uma quantidade menor de doadores ionizados, a camada de depleção do semiconductor será menor que no caso de  $Q_{eff}$  para qualquer valor de tensão aplicada. A variação desse deslocamento é dada por:

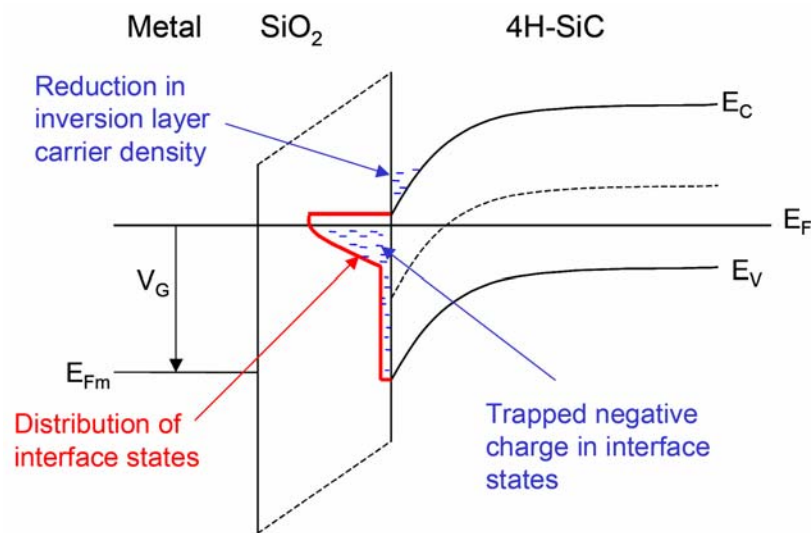
$$\Delta V_{fb} = - \frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad (26)$$

onde,  $\Delta V_{fb}$  é o deslocamento em relação a tensão de banda plana ideal e  $C_{ox}$  é a capacitância do óxido.

Cargas presas na interface tendem a ser o tipo mais severo de defeito encontrado nas estruturas MOS. Esses defeitos localizam-se principalmente na superfície do semiconductor e podem diminuir em muito a mobilidade de portadores da camada de inversão. São atribuídos, no caso do substrato de Si, a ligações pendentes do substrato de Si. No caso do SiC, ligações pendentes de Si e C também são observadas e, provavelmente, contribuem para esse tipo de defeito. Outra característica desse tipo de defeito é a inserção de estados na banda proibida do semiconductor, que em geral capturam portadores da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . A figura 3.20 ilustra como esses últimos defeitos geram estados dentro da banda proibida, reduzindo a concentração dos portadores e conseqüentemente sua mobilidade.

O último tipo de defeito são as cargas presas no óxido, originadas de lacunas (positivamente carregadas) presas no óxido de silício. Essas cargas são geradas durante o processo litográfico. Embora sejam defeitos que causam

poucas distorções nas curvas C-V, elas podem ser de extrema importância se estiverem presentes em excesso.



**Figura 3.20** Capacitor MOS baseado em 4H-SiC tipo-p em regime de inversão forte. A figura ilustra o armadilhamento de cargas pela presença de defeitos próximos à interface. Reproduzido de [20].

Um fato peculiar nas medidas C-V de capacitores MOS baseados em SiC é a necessidade de se realizar essas medidas em temperaturas tão altas quanto 250°C. Existem basicamente dois motivos para isso ser feito, e ambos são uma consequência da relativamente alta banda proibida do SiC. O primeiro baseia-se no fato da densidade de portadores intrínsecos do SiC ser da ordem de  $10^{16}$  vezes menor do que no Si (ver tabela 1.2, pag. 25). Isso faz com que o regime de inversão forte seja extremamente demorado de se obter na temperatura ambiente: o tempo de formação dessa camada pode situar-se na faixa de anos. A segunda razão está relacionada aos estados de interface localizados no meio da banda proibida do SiC. A alta banda proibida impede que estados presentes na região próxima do nível de Fermi intrínseco sejam sondados nas medidas

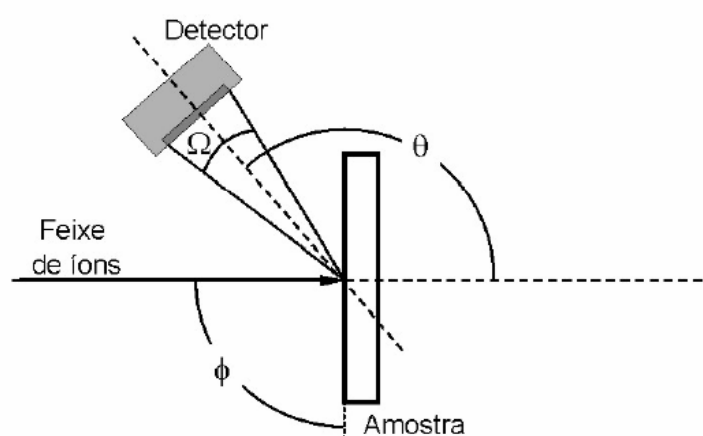
de densidade de estados de interface utilizando-se curvas C-V. Com o aumento de temperatura, a altura da banda proibida é reduzida, de modo que esses estados possam ser sondados.

Neste trabalho, a caracterização por curvas C-V foi realizada a 250°C num sistema HP4284A LCR controlado por computador com um passo de 0,1 V/s. Essa técnica foi usada para investigar o efeito dos tratamentos térmicos em atmosfera de NO nas propriedades elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. O objetivo foi compreender a influência do tratamento em NO antes e/ou depois do crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> nas propriedades elétricas.

### **3.7 Análise por feixe de íons**

Análise por feixe de íons é um grande campo de ferramentas analíticas para caracterização de materiais, englobando dezenas de técnicas. Na presente Tese, três dessas técnicas foram utilizadas: espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), análise por reações nucleares não-ressonantes (NRA) e ressonantes (NRP). Todos os experimentos aqui descritos foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Dois tipos de aceleradores foram empregados, um do tipo Single-ended de 500 kV e um do tipo Tandem de 3 MV, ambos da High Voltage Engineering Europa<sup>®</sup>. Essas técnicas foram utilizadas para quantificar os elementos químicos presentes nas amostras e determinar sua distribuição em profundidade. Embora sejam técnicas envolvendo processos distintos, elas compartilham pontos comuns em se tratando da interação dos íons com a matéria. Sendo assim, antes de explicar detalhadamente cada uma delas, uma

revisão dos processos básicos de interação dos íons com a matéria será feita. O esquema experimental básico em análise por feixe de íons consiste em bombardear a amostra de interesse com um feixe de íons monoenergético<sup>25</sup> e detectar os íons espalhados ou os produtos de reações nucleares gerados pela interação dos íons com os átomos da amostra. A figura 3.21 ilustra esse esquema.



**Figura 3.21** Esquema experimental de uma análise por feixe de íons. Estão representados o feixe de íons, a amostra e o detector (com seu ângulo sólido de detecção  $\Omega$ ). Os ângulos de incidência do feixe ( $\Phi$ ) e de detecção ( $\theta$ ) determinam a geometria da medida.

Os íons espalhados ou os produtos das reações nucleares gerados são contados e sua energia é determinada, de maneira a se construir um gráfico do número de íons ou produtos de reação em função da energia dos mesmos, denominado espectro.

Quando um feixe de íons energéticos penetra na amostra, ele interage com os átomos do material de diversas formas, seja com os elétrons dos

<sup>25</sup> Na verdade o feixe de íons não é absolutamente monoenergético, tendo uma distribuição normal de energia centrada em um valor de energia  $E_0$  e com largura  $\Gamma \sim 80$  eV para energias na faixa de 100 keV.

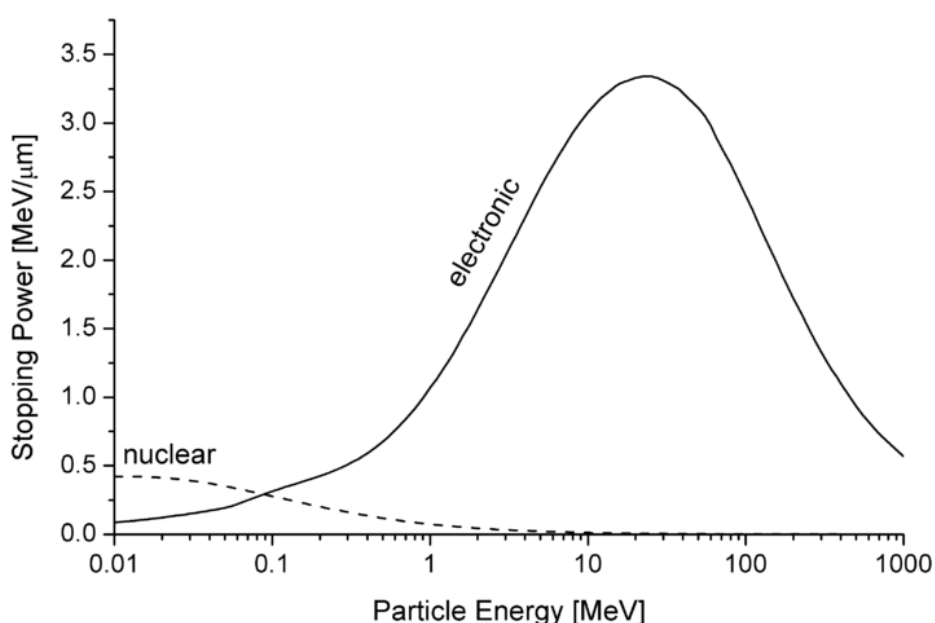
átomos da amostra, seja sendo espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos ou produzindo reações nucleares. Um dos processos mais importantes quando um íon penetra no material é a sua perda de energia. A grandeza que caracteriza o processo de perda de energia dos íons é conhecida como poder de freamento, definida como a perda de energia  $\Delta E$  que os íons sofrem ao atravessar uma camada  $\Delta x$  do material:

$$\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (27)$$

O poder de freamento depende da energia do íon, da massa do íon, dos átomos presentes no meio e da sua distribuição espacial. Os processos de perda de energia dos íons podem ser divididos em duas classes: perda de energia dos íons devido à interação com elétrons, resultado das interações inelásticas dos íons com o alvo e perda de energia dos íons devido à interação com os núcleos, resultado das interações elásticas dos íons com o núcleo do alvo. Embora o tipo de processo dominante na perda de energia seja função da energia do íon, conforme figura 3.22, nas energias utilizadas nesta Tese a perda de energia devido à interação dos íons com os elétrons dos átomos do material, conhecida como poder de freamento eletrônico  $(dE/dx)_e$ , é a mais provável. Como a massa dos íons incidentes é muito maior que a massa dos elétrons, a fração de energia do íon transferida em cada colisão é muito pequena, assim como a mudança da trajetória do íon. Dessa forma, os íons perdem energia num material praticamente em uma linha reta, e como os íons



não são desviados do feixe inicial, sua fluência<sup>26</sup> continua constante ao longo da trajetória. Esse comportamento torna possível relacionar a profundidade que um íon penetra na matéria com a sua energia através do conhecimento do poder de freamento  $(dE/dx)_e$ , formando as bases da análise química elementar em profundidade. Os valores de  $dE/dx$  podem ser obtidos a partir de tabelas [108], ou calculados com o auxílio do programa SRIM [109].



**Figura 3.22** Dependência dos poderes de freamento nuclear e eletrônico com a energia do íon incidente para um material genérico.

O processo de perda de energia devido a colisões elásticas entre os íons e os núcleos atômicos, conhecido como poder de freamento nuclear  $(dE/dx)_n$ , é caracterizado por uma grande probabilidade de mudança na trajetória do íon incidente. Nesse regime é difícil relacionar a profundidade do íon com sua energia através do conhecimento do  $(dE/dx)_n$ . Como, nas análises

<sup>26</sup> Número de íons por unidade de área.

com feixes de íons deste trabalho, as faixas de energia utilizadas são relativamente elevadas, o poder de freamento nuclear será desprezado, considerando-se apenas o poder de freamento eletrônico. O freamento eletrônico consiste em uma longa série de colisões com elétrons, cada uma delas removendo pequenas, porém diferentes quantidades de energia de cada íon. Dessa forma, podemos abordar a perda de energia como sendo um processo estatístico. Como resultado dessas colisões, íons que tinham inicialmente a mesma energia perderam diferentes valores de energia ao penetrar no material, gerando um alargamento na distribuição de energia do feixe de íons conhecido como *energy straggling*<sup>27</sup>. Esse alargamento é quantificado pelo parâmetro de dispersão  $S^2$ , relacionado com a variância  $\sigma_e^2$  da energia dos íons no alvo [110]:

$$S^2_x = \sigma_E^2 \Big|_x = \frac{\sum_{i=1}^N (E_i - \underline{E})^2}{N-1} \Big|_x \quad (28)$$

onde  $x$  é a profundidade no alvo,  $E_i$  é a energia cinética do  $i$ -ésimo íon,  $\underline{E}$  é a energia cinética média dos íons e  $N$  é o número de íons considerados. Diferentes teorias tratam da dispersão em energia em diferentes regimes de perda de energia [111]. Neste trabalho, foi utilizada uma função de distribuição normal ou Gaussiana, que é válida nos intervalos de energia utilizados. O mais importante é notar que, como utilizamos a perda de energia dos íons para

---

<sup>27</sup> Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução da palavra *straggling*, ela será utilizada como tal no texto, pois traduções para o português como “flutuações na perda de energia” ou “dispersão na perda de energia” podem não guardar a conotação original da expressão.

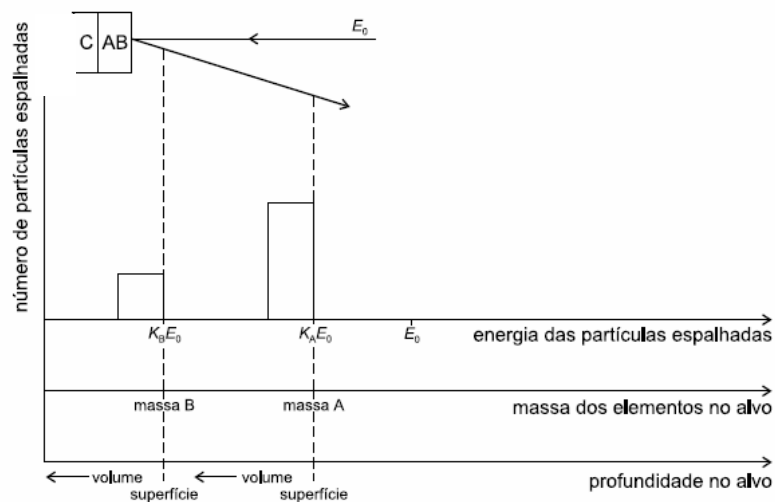
determinar a profundidade em que um íon se encontra, o alargamento na distribuição em energia do feixe de íons devido ao *straggling* resulta numa incerteza na medida dessa profundidade. De maneira geral, conforme o íon penetra na matéria ele perde cada vez mais energia e sua distribuição em energia alarga-se cada vez mais, de modo que a resolução em profundidade diminui à medida que queremos sondar regiões mais profundas do material.

### **3.7.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford**

RBS é, provavelmente, a técnica de análise por feixe de íons mais usada e mais fácil de se compreender. Ela baseia-se no bombardeamento da amostra com íons de alta energia (na faixa de centenas de keV para  $H^+$  e alguns MeV para  $He^+$ ), onde esses íons são elasticamente espalhados no campo nuclear dos átomos da amostra de modo que possam ser contados e sua energia determinada com o auxílio de um detector. A interação Coulombiana entre os íons e o alvo pode ser tratada classicamente como a colisão entre dois corpos rígidos (como bolas de bilhar). Essa hipótese vale quando a energia dos íons incidentes é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo, mas não é suficiente para gerar reações nucleares. A perda de energia de um íon numa colisão pode ser calculada através da conservação de energia e do momentum íon-átomo alvo. Na razão entre a energia do íon detectado e a do íon incidente, conhecida por fator cinemático ( $K$ ), observamos sua dependência com as massas do íon e do átomo-alvo envolvidos e com o ângulo de espalhamento [112]:

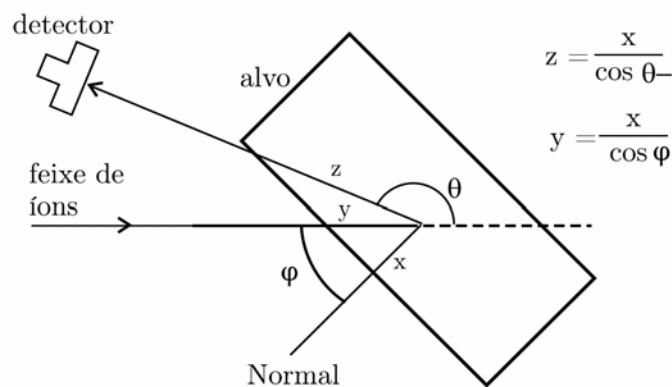
$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2(\theta)} + m_1 \cdot \cos(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (29)$$

A expressão é válida para  $m_2 > m_1$ , onde  $m_1$  é a massa do íon incidente,  $m_2$  é a massa do elemento alvo,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento (figura 3.21),  $E_f$  é a energia do íon detectada e  $E_0$  é a energia do íon incidente. Desse modo, uma medida de  $E_f$  num dado ângulo  $\theta$  permite a determinação da massa  $m_2$  do elemento alvo, sendo esse um dos principais objetivos da utilização da técnica de RBS nesta Tese. A figura 3.23 mostra um espectro de RBS esquemático de um filme auto-sustentável composto de dois elementos A e B, onde A tem maior massa que B. Observe que quanto maior a massa do alvo, maior o fator cinemático, e maior o valor da energia do íon espalhado.



**Figura 3.23** Espectro esquemático de íons espalhados para um filme fino AB. Apresentam-se os sinais correspondentes aos elementos A e B. Adaptado de [113]. O fator cinemático  $K$  varia com  $\theta$ . Para  $\theta=180^\circ$ , chamada de condição de retroespalhamento, a resolução em massa é máxima. Contudo, se desejamos

uma maior resolução em profundidade, o ângulo  $\theta$  deve ser tão rasante à superfície da amostra quanto possível. Isso deve-se ao fato que íons espalhados em ângulos rasantes percorrem um maior caminho na amostra, perdendo mais energia. Essa inclinação torna-se particularmente importante no caso de investigação de filmes finos, que é o caso abordado nesta Tese, onde utilizamos ângulos de detecção tão rasantes quanto  $110^\circ$ . A figura 3.24 ilustra o aumento da espessura aparente da amostra com o uso de detecção a ângulos rasantes.



**Figura 3.24** Efeito da geometria de análise na profundidade efetiva analisada em RBS.

Além da análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, é possível determinar a quantidade do elemento presente, relacionando a quantidade do elemento com a quantidade de íons detectados. Essa relação é dada pela seguinte equação:

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (30)$$

onde  $N$  é o número de íons detectados,  $\xi$  é a eficiência de detecção,  $\rho_i$  é a concentração volumétrica do elemento  $i$  na amostra,  $\Delta x$  é a espessura da amostra,  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector e  $d\sigma/d\Omega$  é a seção de choque diferencial de espalhamento. A seção de choque de espalhamento corresponde à área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão. De maneira geral, pode-se pensar nela como a probabilidade de ocorrência do espalhamento. Para calcular a seção de choque diferencial de espalhamento é preciso conhecer o potencial de interação entre íon e o alvo. Na faixa de energia utilizada em um experimento de RBS as colisões são do tipo colisões nucleares elásticas que nos permitem descrever a interação entre íon e alvo pelo potencial coulombiano, (desprezando a blindagem eletrônica dos núcleos dos átomos) dado por:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (31)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon e do alvo, respectivamente,  $e$  é a carga elementar,  $r$  é a distancia entre íon e alvo e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. A partir desse potencial, obtem-se a seção de choque de espalhamento Rutherford:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \left\{ \frac{[1 - ((m_1/m_2)\sin\theta)^2]^{1/2} + \cos(\theta)}{[1 - ((m_1/m_2)\sin\theta)^2]^{1/2}} \right\}^2 \quad (32)$$

Para determinar a quantidade ( $Q$ ) de um determinado elemento presente na amostra, o que se faz usualmente é utilizar um padrão com quantidade desse elemento previamente conhecida. Isso é feito comparando-se o número

de partículas espalhadas por esse elemento no filme de interesse com o número de partículas espalhadas por esse mesmo elemento num filme padrão. Para isso, as condições experimentais (como geometria do experimento e número de partículas incidentes) devem ser mantidas. Caso não haja um filme padrão com o elemento de interesse, é possível utilizar um padrão contendo um elemento diferente, desde que seja considerada a diferença de seção de choque entre os dois elementos. A equação (32) aponta para uma dependência da seção de choque de espalhamento com o quadrado do número atômico  $Z$ , ou seja, quanto mais pesado o núcleo, maior a seção de choque. Na prática, se tivermos uma amostra contendo o elemento “A” e uma amostra padrão contendo o elemento “P”, de quantidade conhecida, para as mesmas condições experimentais teremos:

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P} \quad (33)$$

Ou seja, a razão entre o número de partículas espalhadas pelo elemento A da primeira amostra e P da segunda amostra é igual à razão das quantidades totais<sup>28</sup> dos elementos A e P nos filmes, ponderadas pela seção de choque de espalhamento de cada elemento. Assim, a quantidade de um dado elemento A num filme pode ser determinada.

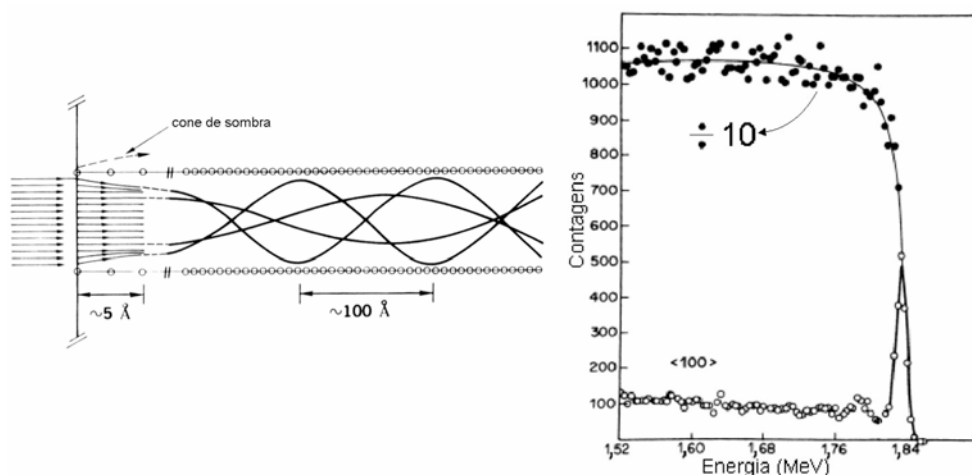
---

<sup>28</sup> Também chamada de densidade superficial, é definida como a quantidade de um determinado elemento presente num filme fino por unidade de área. Essa é a grandeza natural obtida através da análise por feixe de íons.

### 3.7.1.1 Canalização

Até agora, mostramos como é possível determinar a quantidade de um elemento em uma dada amostra utilizando a técnica de RBS. Contudo, no presente trabalho investigamos estruturas compostas basicamente de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , onde foram incorporadas via tratamento térmico outras espécies, tais como N e H. Esses elementos presentes nos filmes finos de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC tem massa igual ou menor que o Si presente no substrato de SiC. Tendo em vista que a quantidade de Si do substrato é ordens de grandeza superior à quantidade de qualquer elemento no filme fino, um sério problema na determinação da quantidade de elementos leves presentes no filme pode ocorrer. Isso porque os íons espalhados do Si do substrato geram um sinal de fundo desde a energia do Si na superfície do filme até o início em energia do espectro. Esse sinal de fundo é tão intenso que o sinal de íons espalhados de elementos leves presentes no filme, como oxigênio, por exemplo, praticamente não é detectável devido à sua seção de choque e quantidade relativa serem muito menores comparadas com o do Si do substrato. Uma forma de se contornar esse problema é a utilização de canalização. Canalização é o alinhamento da direção de incidência do feixe de íons com uma determinada direção cristalina da amostra monocristalina, resultando numa sensível diminuição do número de partículas retroespalhadas, conforme mostrado na figura 3.25. A origem desse fenômeno baseia-se no fato que a maior parte dos íons incidentes em um sólido cristalino sofre apenas pequenas deflexões em suas trajetórias devido a interações com os átomos da amostra. Se esses íons





**Figura 3.25 Lado esquerdo:** Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido e canalizadas ao longo do cristal. **Lado direito:** Espectro do espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de W alinhado na direção (100) (○) e em uma geometria não canalizada (●). O espectro de pontos sólidos teve suas contagens divididas por um fator 10. Adaptada de [114].

incidirem em uma determinada direção de um sólido monocristalino eles sofrerão uma seqüência de deflexões causada por linhas ou planos de átomos no cristal, que guiarão esses íons numa trajetória oscilatória, conforme mostrado na figura 3.25.

Esse efeito dificulta a ocorrência de interações de pequeno parâmetro de impacto, de modo que uma grande diminuição na quantidade de íons espalhados a grandes ângulos é obtida. Praticamente, apenas os íons que tiverem colisões frontais com os átomos na superfície do cristal é que serão retroespalhados. Na figura 3.25, estão mostrados dois espectros de RBS superpostos de uma amostra de W monocristalino. Pode-se notar a enorme diminuição no número de partículas espalhadas entre os dois espectros, devido ao processo de canalização. O pico observado no espectro canalizado em altas

energias é chamado de pico de superfície e corresponde ao espalhamento de íons nas primeiras camadas atômicas do cristal.

Nesta Tese, os espectros de RBS foram obtidos utilizando o acelerador Tandetron de 3 MV. Os processos de canalização foram utilizados na investigação dos filmes finos ( $\text{SiO}_2$  e seus derivados) sobre um substrato monocristalino (SiC), no intuito de diminuir drasticamente a contribuição do sinal do substrato, permitindo determinar com maior sensibilidade a quantidade dos elementos presentes nos filmes. Principalmente, usou-se RBS canalizado para determinar as quantidades totais de  $^{16}\text{O}$  nos filmes de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e RBS não-canalizado para determinar as quantidades de Pt em estruturas  $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

### 3.7.2 Análise por reações nucleares não-ressonantes

Análise por reações nucleares não-ressonantes (NRA) foi utilizada neste trabalho para quantificação de  $^{18}\text{O}$  (realizada no acelerador Tandem de 3 MV) e de D (realizada no acelerador Single-ended de 500 kV). NRA e RBS têm alguns pontos em comum. Ambas as técnicas determinam a quantidade<sup>29</sup> de elementos presentes (também chamada de quantidade total) nas amostras através da determinação da energia e quantidade de partículas detectadas. Contudo, em NRA não se detectam os íons espalhados e sim os produtos das reações nucleares induzidas. Pode-se provocar reações nucleares sobre núclídeos estáveis bombardeando uma amostra com um feixe de íons desde

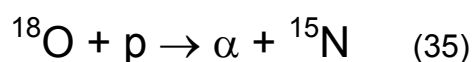
---

<sup>29</sup> Usamos a grandeza densidade superficial, expressa em átomos/ $\text{cm}^2$ , enquanto que concentração é expressa em átomos/ $\text{cm}^3$ .

que ele seja de um elemento adequado e tenha energia cinética suficiente para penetrar a barreira coulombiana do núcleo. Produtos das reações nucleares detectados normalmente incluem prótons, partículas  $\alpha$ , raios  $\gamma$  e nêutrons. Uma reação nuclear pode ser representada da seguinte forma:

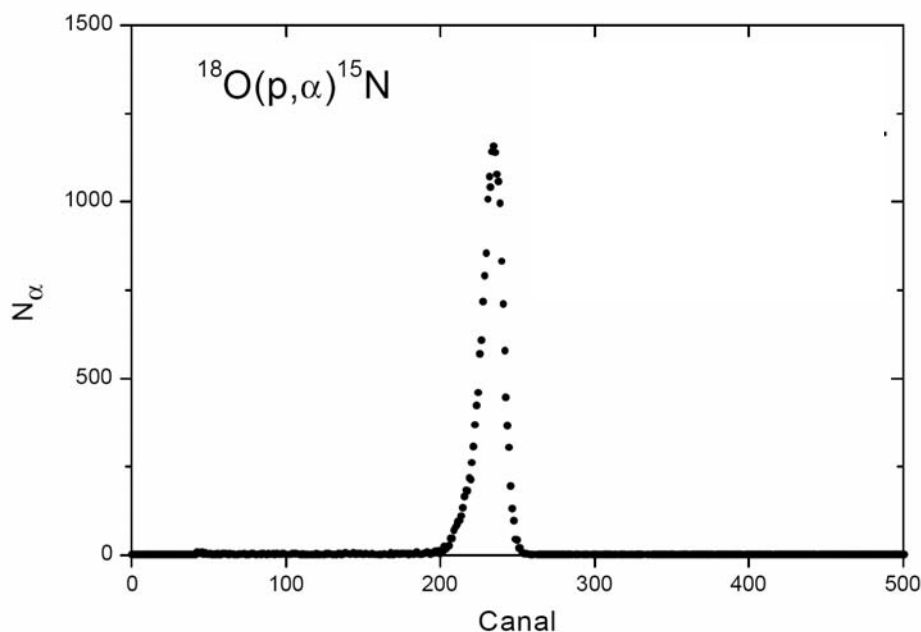
$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (34)$$

onde  $A_1$  é o feixe de íons e  $A_2$  o alvo, resultando nos produtos  $A_3$  e  $A_4$ . Se tomarmos como exemplo a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  essa representação indica:



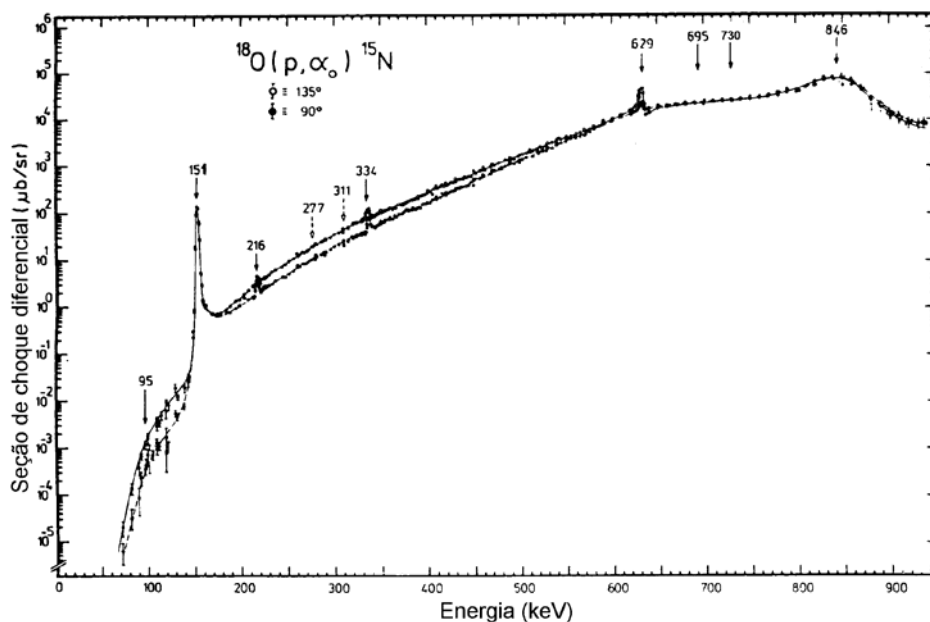
significando que uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  foi bombardeada com  $p$ , resultando numa partícula  $\alpha$ , que é detectada, e num  $^{15}\text{N}$ .

Quando um próton com energia suficiente colidir com um núcleo de  $^{18}\text{O}$ , o mesmo reagirá esse próton e formará um núcleo composto de  $^{19}\text{F}$ . Esse nuclídeo em estado altamente excitado é instável e decai através de um canal (ou modo de decaimento) para um nível mais baixo de energia emitindo uma partícula  $\alpha$  (com energia de 3,4 MeV) e resultando num núcleo de  $^{15}\text{N}$ . Essa partícula  $\alpha$  emitida na reação atravessa o filme de Mylar e é detectada por um detector de estado sólido, tendo sua energia determinada. Dessa forma, é obtido o espectro das  $\alpha$  detectadas, como o mostrado na figura 3.26.



**Figura 3.26** Espectro de partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  após atravessarem um Mylar de 10  $\mu\text{m}$  de espessura. Note que a presença da folha de Mylar na frente do detector torna o espectro livre dos prótons espalhados. No eixo-x, o número do canal tem uma relação linear com a energia das partículas  $\alpha$  detectadas.

Embora existam diversos canais possíveis de decaimento, aqui será tratada apenas essa possibilidade, que foi usada nas análises desta Tese. Diferente do caso da RBS, os valores de seção de choque nucleares não são facilmente determinados teoricamente, muito menos sua dependência com a energia dos íons incidentes, por estarem relacionados com os níveis nucleares excitados do núcleo composto formado. Assim, normalmente a escolha da energia para induzir uma dada reação nuclear é baseada na curva de seção de choque obtida experimentalmente. A curva da seção de choque diferencial em função da energia do íon incidente para a reação (35) está mostrada na figura 3.27.



**Figura 3.27** Curvas de seção de choque diferencial da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Adaptado de [115].

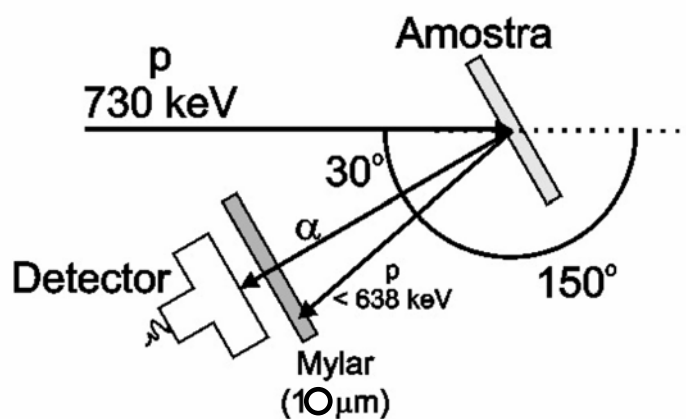
Genericamente, conforme a energia das partículas incidentes (nesse caso, prótons) aumenta, a seção de choque, que está relacionada com a probabilidade de ocorrência da reação nuclear, aumenta, pois a probabilidade dos prótons penetrarem por tunelamento no núcleo de  $^{18}\text{O}$  também aumenta. Já as ressonâncias (picos de maior seção de choque) estão relacionadas com níveis nucleares excitados específicos do núcleo composto formado. O conhecimento dessas curvas de seção de choque é extremamente importante para determinarmos o tipo de análise que queremos realizar. No caso de análise por reações nucleares não-ressonantes, utilizamos regiões de platô na curva de seção de choque, e para análise por reações nucleares ressonantes, utilizamos ressonâncias estreitas nessa curva. Na figura 3.27, em energias imediatamente menores que 730 keV há uma região

na qual a seção de choque é praticamente constante, independente da energia dos prótons. Essa região, um platô, é utilizada para quantificação de  $^{18}\text{O}$  no modo não-ressonante. O princípio da técnica de quantificação por reação não-ressonante consiste em ter a mesma probabilidade de reação para todos os átomos de  $^{18}\text{O}$  presentes nos filmes. Para compreender como isso é obtido, devemos lembrar que, ao penetrar na amostra, os íons (nesse caso prótons) perdem energia. Se a perda de energia dos prótons ao atravessar toda a camada contendo  $^{18}\text{O}$  (o filme fino) for suficientemente pequena para que a energia perdida permaneça no platô da seção de choque, então todo  $^{18}\text{O}$  presente na amostra tem igual probabilidade de reação e o rendimento<sup>30</sup> da reação nuclear é proporcional à quantidade de  $^{18}\text{O}$  no filme analisado. A partir dessa proporção e da análise de uma amostra padrão, com quantidade conhecida de  $^{18}\text{O}$ , como um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  de espessura conhecida, por exemplo, quantifica-se  $^{18}\text{O}$  nas amostras desejadas. O esquema experimental utilizado é mostrado na figura 3.28. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de incidência do feixe foi fixo em  $30^\circ$ , com o intuito de aumentar a espessura aparente dos filmes. Em frente ao detector, centrado a  $150^\circ$ , uma folha de Mylar<sup>®</sup> de  $10\ \mu\text{m}$  foi colocada para impedir que prótons espalhados elasticamente com energia menores que  $638\ \text{keV}$  (energia correspondente ao espalhamento elástico com átomos de Si na superfície da amostra) chegassem no detector. As partículas  $\alpha$ , que são geradas com

---

<sup>30</sup> Por rendimento, entende-se o número de produtos detectados dividido pelo número de íons incidentes.

energia de 3,4 MeV, conseguem chegar no detector, já que seu alcance é maior que a espessura absorvedor de Mylar. Esse artifício diminui sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse, como pode ser visto na fig. 3.27. Nessas condições experimentais, obtem-se uma sensibilidade de ordem de  $10^{13-18} \text{O/cm}^2$ , que em camadas atômicas resulta em  $\sim 1/100$  de monocamada.



**Figura 3.28** Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

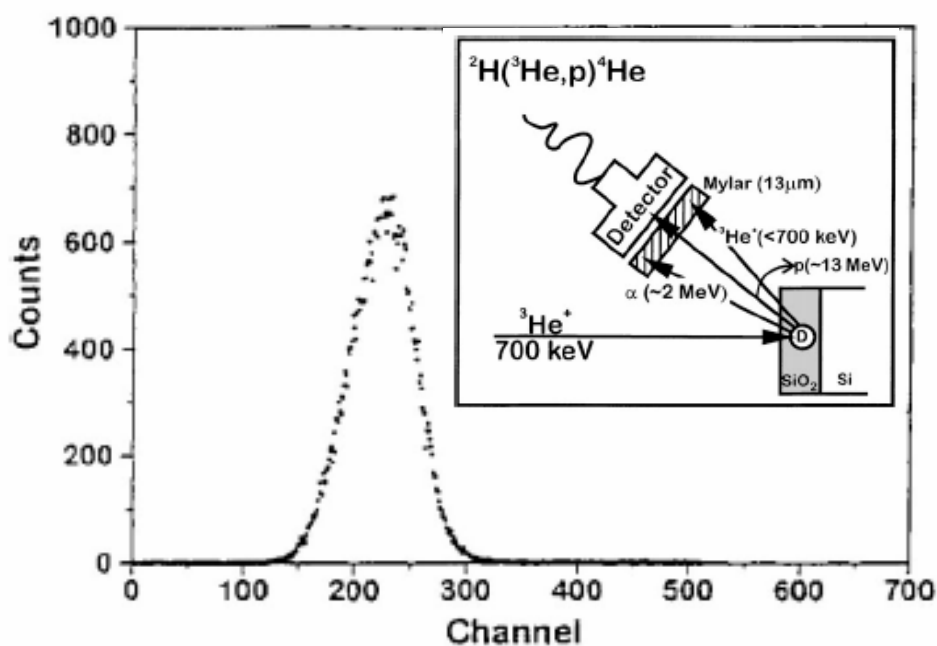
Para filmes finos de composição e densidade conhecidas podemos converter a quantidade obtida em espessura. Para o caso de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre Si, supondo uma densidade de  $2,21 \text{ g/cm}^3$ , obtemos a relação:

$$10^{15} \text{ O/cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (36)$$

É importante ressaltar que nesse tipo de análise nenhuma informação sobre a distribuição em profundidade do elemento é obtida. Além disso, uma característica importante da técnica de NRA é a seletividade isotópica a um nuclídeo de interesse, diferente do caso do RBS. No caso dessa reação, por

exemplo, prótons de 730 keV não induzem reações nucleares com os núcleos de  $^{16}\text{O}$  que podem ser constituintes majoritários da amostra.

A quantificação de D foi feita utilizando a reação  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ . Nesse caso, a amostra é bombardeada com um feixe de íons de  $^3\text{He}^+$  a uma energia de 400 keV. Os íons de  $^3\text{He}$  induzem a reação nuclear no D que tem como produtos um próton (com energia de 13 MeV) e um núcleo de  $^4\text{He}$  (com energia de 2 MeV). Esses prótons gerados são detectados como produtos dessa reação.



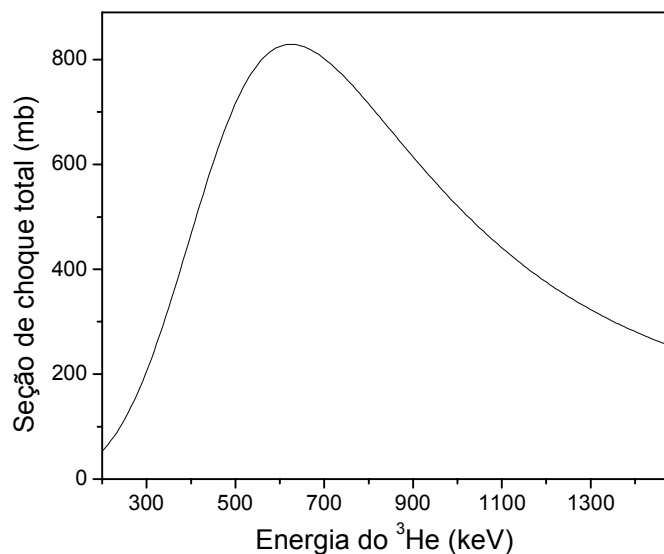
**Figura 3.29** Espectro dos prótons detectados na reação  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ . No detalhe, o arranjo experimental utilizado.

A figura 3.29 apresenta um esquema experimental dessa medida, bem como um espectro de prótons provenientes dessa reação. No arranjo experimental utilizado, a amostra é inclinada de  $60^\circ$  para aumentar sua espessura aparente. Dessa forma, também é aumentada a probabilidade de interação do íon



incidente com os átomos de D numa determinada camada, aumentando a sensibilidade da técnica. Um filme de Mylar de 13  $\mu\text{m}$  de espessura é colocado em frente ao detector com o objetivo de parar os  $^3\text{He}$  retroespalhados e as partículas  $\alpha$  geradas, deixando passar apenas os prótons produzidos na reação [116,117]. Observa-se no espectro da figura 3.29 que o pico correspondente aos prótons da reação nuclear aparece isolado e essencialmente livre de fundo. Esses fatos, juntamente com a considerável seção de choque da reação nuclear permitem uma sensibilidade de até  $10^{12}$  D/cm<sup>2</sup>, que em camadas atômicas resulta em  $\sim 1/1000$ .

A curva de seção de choque [118] da reação nuclear  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$  apresentada na figura 3.30 tem apenas um largo pico centrado em 600 keV. Um feixe de 600.000 eV de  $^3\text{He}$  ao penetrar num filme de  $\text{SiO}_2$  de aproximadamente 10 nm perde apenas cerca de 500 eV de energia [109]. Esses 500 eV perdidos ao atravessar o filme alteram a seção de choque da reação de forma insignificante, o que implica que a seção de choque é essencialmente constante ao longo desse filme. Para lembrar, essa é a condição que precisamos para usar uma reação nuclear no modo não-ressonante e obter a quantificação de um nuclídeo.



**Figura 3.30** Seção de choque total da reação  $^2\text{H}(^3\text{He},p)^4\text{He}$ . Adaptado de [118].

Devido a esse pico largo, que pode ser tratado como um platô, a quantificação de  $^2\text{H}$  usando essa reação nuclear é historicamente realizada com feixe de  $^3\text{He}^+$  a 700 keV. No entanto, o acelerador que utilizamos nos experimentos tem tensão máxima de 500 kV. Para gerar feixes de 700 keV é preciso acelerar íons  $^3\text{He}^{+2}$ . Embora possível, o uso de  $^3\text{He}^{+2}$  acarreta um consumo cem vezes maior de gás  $^3\text{He}$  na fonte de íons quando comparado à aceleração de  $^3\text{He}^+$ , já que o número de íons  $^3\text{He}^{+2}$  gerados na fonte de íons é muito menor que o de  $^3\text{He}^+$ . Visando reduzir esse consumo de gás enriquecido isotopicamente, usamos um feixe de  $^3\text{He}^+$  a 400 keV. Na figura 3.30, pode-se observar que essa energia corresponde a uma região na subida na direção ao máximo da curva de seção de choque da reação e não a um platô. No entanto, cálculos como os mostrados acima, mostram que a seção de choque da reação é alterada no máximo em 5% ao longo desses filmes de  $\text{SiO}_2$ . Essa variação de 5% na seção de choque é menor que os típicos 10% de incerteza estatística

nas análises, de modo que usar essa variação da técnica ( $^3\text{He}^+$  a 400 keV) permite economizar  $^3\text{He}$ , que é um gás muito caro (1.000 U\$/L), e não perder significativamente precisão na análise.

Um outro aspecto importante na quantificação de D é o alcance do feixe de  $^3\text{He}$  no substrato de SiC, que pode chegar a vários  $\mu\text{m}$ . Se houvesse D no substrato de SiC esse D iria contribuir para o rendimento da reação nuclear. Contudo, a solubilidade de D nos substratos de SiC nas temperaturas utilizadas nesta Tese é desprezível [55], portanto, não contribuindo significativamente para os espectros medidos. Na nossa análise, dissolvemos quimicamente passo a passo os filmes de  $\text{SiO}_2$  e medimos as quantidades de D após cada etapa de remoção (veja seção 3.7.4). Fazendo isso, observamos que as quantidades de D no substrato de SiC são, de fato, desprezíveis. Portanto, as quantidades de D determinadas correspondem a D apenas nos filmes e interfaces, mas não no substrato de SiC.

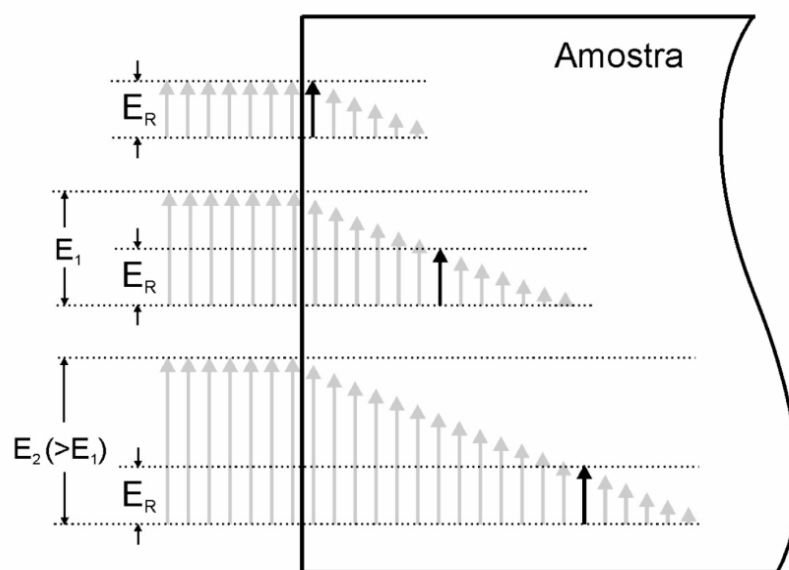
Para expressarmos os resultados da reação nuclear em termos quantitativos (i.e. em átomos/ $\text{cm}^2$ ), é necessário comparar o rendimento da reação nuclear entre as amostras e um padrão contendo uma quantidade conhecida de D. Para fabricar esse padrão, primeiramente  $1 \times 10^{15}$  D/ $\text{cm}^2$  foram implantados a 15 keV num substrato de Si. No próximo passo, um filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  depositado sobre Si foi aquecido em atmosfera de  $\text{D}_2$  a 600 °C por uma hora seguido de aquecimento em vácuo a 500 °C, também por uma hora. O aquecimento em vácuo visa dessorver eventuais átomos de D que estivessem fracamente ligados ao filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ . Sabe-se, por estudos

anteriores [119], que esses filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  incorporam D nessas condições e que esse D é resistente à dessorção, o que faz desses filmes de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  padrões estáveis de D, contrariamente ao D implantado em Si. Após essa etapa, o filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  contendo D foi calibrado em relação ao padrão de D implantado em Si. A partir de então, todas as quantificações de D foram confrontadas com esse filme padrão de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  deuterado.

Outro ponto importante é a dessorção de D [120,121] durante a análise. Para controlar esse efeito todas as quantificações de D foram feitas várias vezes, com baixa dose de íons incidentes e mantendo o feixe no mesmo ponto da amostra. As várias medidas feitas em seqüência foram comparadas para verificar eventual perda de sinal de D no decorrer das análises, o que não ocorreu até a obtenção dos espectros com as contagens desejadas.

### 3.7.3 Análise por reações nucleares ressonantes

Análise por reações nucleares ressonantes (NRP) é uma técnica que permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. Neste trabalho, as medidas de NRP foram realizadas no acelerador Single-ended de 500 kV e utilizadas para determinar perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  nos sistemas investigados. A base dessa técnica está na existência de ressonâncias estreitas, intensas e isoladas na curva de seção de choque de algumas



**Figura 3.31** Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas indica a energia do feixe de íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias:  $E_r$  (energia da ressonância),  $E_1$  ( $>E_r$ ) e  $E_2$  ( $>E_1$ ). Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada.

reações nucleares. Como exemplo, a curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  apresenta uma ressonância desse tipo na energia de 151 keV, com

uma largura  $\Gamma$  de 100 eV. Embora existam outras ressonâncias para essa reação nuclear, essa é escolhida por ocorrer na energia mais baixa, de modo que o poder de freamento dos íons na matéria, que determinam a resolução em profundidade da medida, é o maior possível. A principal vantagem da NRP frente a técnicas de espalhamento elástico de íons como RBS, está no fato da NRP ser sensível a um nuclídeo específico, apresentando uma contribuição desprezível dos outros isótopos, resultando numa maior sensibilidade de detecção. Tal sensibilidade facilita a utilização de traçagem isotópica, bem como a análise de elementos leves sobre uma matriz, ou substrato, de elementos pesados, uma das maiores limitações dos métodos de espalhamento devido às contribuições do sinal do substrato. Antes de explicar detalhadamente a técnica de NRP devemos chamar atenção para a grande diferença ( $\sim 10^3$ - $10^4$ ) no valor de seção de choque da ressonância em 151 keV em relação ao valor de seção de choque para valores adjacentes de energia (veja fig. 3.27). Vamos considerar agora que temos uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  em toda sua extensão, porém com uma distribuição em profundidade variável. Se incidirmos um feixe de prótons a 151 keV na superfície dessa amostra, esse feixe produzirá reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  presentes em uma fina camada nessa superfície e o número de seus produtos (partículas  $\alpha$ ), que são proporcionais à concentração de  $^{18}\text{O}$  nessa camada, serão contados e seu valor armazenado. Conforme o feixe penetra na amostra, ele perde energia pelo poder de freamento eletrônico descrito acima, e sua energia fica abaixo da energia da ressonância. Como a seção de choque abaixo da ressonância é

desprezível comparada com o valor na ressonância, praticamente nenhum evento de reação nuclear ocorrerá em camadas mais profundas da amostra. Essa situação está ilustrada no topo da figura 3.31. Na seqüência, ao aumentarmos a energia do feixe acima da ressonância, ele não induzirá reações nucleares na superfície, pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezível comparada com o valor na ressonância. Contudo, o feixe perderá energia ao penetrar na amostra e sua distribuição em energia será alargada pelo efeito de *straggling*. Assim, o feixe atingirá a energia de 151 keV em uma camada mais profunda da amostra. Nessa camada, ocorrerão reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  ali presentes e seus produtos serão contados e esse valor armazenado. Esse processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos de reação para cada energia de feixe continua até que as contagens dos produtos se torne desprezível, i.e., até que a concentração do nuclídeo no filme tenda a zero. Faz-se, então, um gráfico do rendimento da reação (número de produtos detectados) em função da energia do feixe, que é chamado de curva de excitação. Essa curva de excitação contém informação detalhada [122,123,124] sobre o perfil de concentração  $C(x)$  do elemento de interesse, no caso  $^{18}\text{O}$ . A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo sensibilidade em profundidade subnanométrica ( $\sim 0,7$  nm) próximo à superfície da amostra para ângulos de inclinação da amostra ( $\psi$ ) em torno de  $60^\circ$ , com limite de detecção da ordem de  $10^{13} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ .

A partir da curva de excitação experimental pode-se extrair o perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de interesse. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja resultado da convolução de vários componentes. Quando as espessuras são pequenas (abaixo de 100 nm) as perdas de energia do feixe de íons após atravessarem toda a espessura da amostra podem ser consideradas pequenas frente à energia do feixe incidente, isto é,  $\Delta E \ll E_0$ . Tendo em vista que as espessuras máximas das amostras analisadas neste trabalho estão abaixo de 20 nm, esse regime de pequenas perdas de energia é válido. A curva de excitação teórica  $N(E)$  é dada pela seguinte dupla convolução<sup>31</sup> [123,125]:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_\theta(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(E, x) dx \quad (37)$$

onde  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\xi$  é a eficiência do detector,  $\sigma_\theta(E)$  é a seção de choque diferencial da reação nuclear,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção dos produtos da reação nuclear,  $h(E)$  é a dispersão em energia intrínseca do feixe de íons,  $C(x)$  é a concentração em profundidade do nuclídeo na amostra e  $g(E, x)$  é a probabilidade de que um íon tenha perdido a energia  $E$  a uma profundidade  $x$  da amostra. A dispersão  $h$  é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe. O efeito Doppler devido à agitação térmica dos átomos do alvo também deve ser considerado, pois leva a uma

---

<sup>31</sup> A convolução é definida como:  $y(x) * z(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} y(x) z(x - \xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} y(x - \xi) z(x) d\xi$



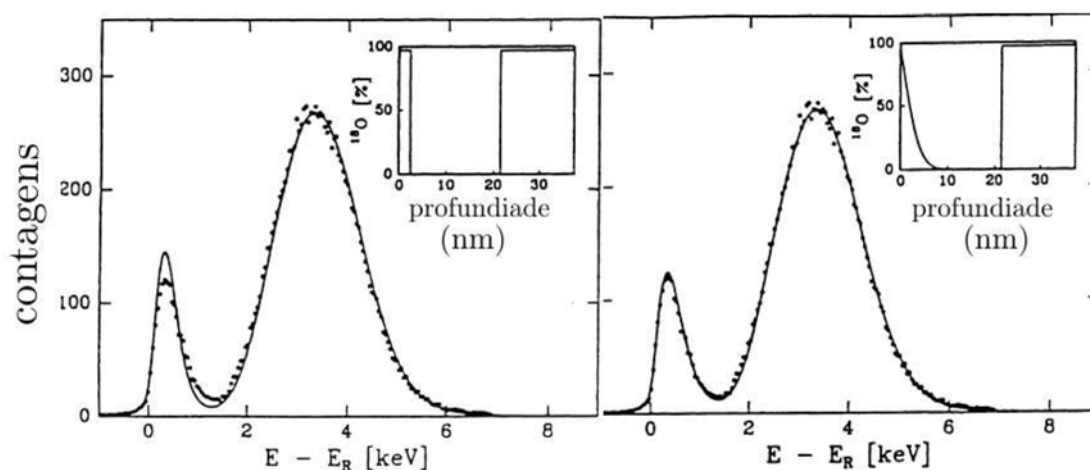
distribuição aparente na energia do feixe com largura a meia altura da mesma ordem de grandeza da largura da ressonância utilizada. Essa distribuição também é bem descrita por uma Gaussiana e, por isso, seu efeito pode ser levado em conta somando-se quadraticamente a largura dessa distribuição com a largura da dispersão em energia do feixe, resultando numa largura de aproximadamente 100 eV nesse caso. As constantes multiplicativas  $n_0$ ,  $\Omega$  e  $\xi$  são determinadas a partir da medida de um padrão.

A região de ressonâncias isoladas e estreitas numa curva de seção de choque tem uma forma de linha próxima à lei de Breit-Wigner [125,126]:

$$\sigma_{\theta}(E) = \sigma_{\theta}^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_r)^2} \quad (38)$$

Onde  $\sigma_{\theta}^m$  é a seção de choque da ressonância,  $\Gamma$  é a largura a meia altura da ressonância e  $E_r$  é a energia da ressonância. Pode-se notar que a seção de choque diferencial da reação nuclear tem a forma de uma Lorentziana centrada em  $E_r$  superposta a um fundo levemente variável. Como  $N(E)$  é a grandeza experimental medida (curva de excitação), o único parâmetro desconhecido para determinar  $C(x)$  é  $g(E,x)$ . Esse termo pode ser calculado numericamente com boa precisão para amostras homogêneas lateralmente utilizando a teoria estocástica de perda de energia [123,127]. Essa teoria está implementada no programa FLATUS [125], tanto para o cálculo da  $g(E,x)$ , como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Nesse programa, gera-se uma curva de excitação teórica a partir de um perfil de concentração definido pelo

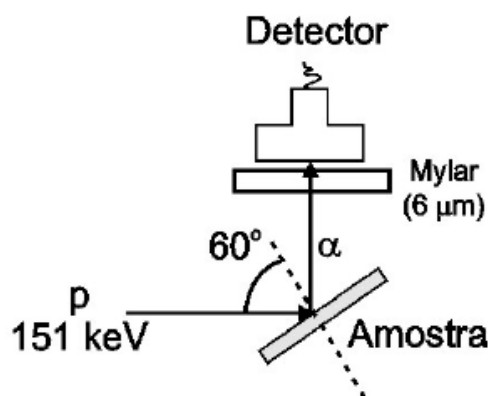
usuário. Essa curva é, então, comparada com a curva de excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter maior concordância possível com a curva de excitação experimental. Esse processo de definir um perfil de concentração tentativa e comparar a curva de excitação teórica gerada a partir dele com a curva de excitação experimental continua até obter-se a melhor concordância possível. Esse processo é ilustrado na figura 3.32.



**Figura 3.32** Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas de uma amostra de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  termicamente crescido sobre Si e reoxidado em  $^{18}\text{O}_2$ . As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis mostrados no detalhe de cada figura. **Lado esquerdo:** a concordância da curva teórica não é adequada. **Lado direito:** concordância adequada da curva teórica. Adaptada de [128].

Nessa figura, uma curva de excitação experimental foi simulada supondo dois perfis de concentração. Na primeira tentativa, um perfil retangular próximo à superfície foi tentado, enquanto na segunda, foi escolhido um perfil tipo função erro complementar. É notório como a curva teórica descreve o comportamento dos dados experimentais de forma mais fiel no segundo caso. Esse fato

demonstra a grande sensibilidade da técnica à forma do perfil de concentração do nuclídeo investigado. A figura 3.33 mostra o esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação nesse trabalho. Um absorvedor de Mylar<sup>®</sup> aluminizado de 6  $\mu\text{m}$  foi colocado em frente ao detector para impedir que prótons retroespalhados ( $E < 151 \text{ keV}$ ) alcançassem o detector. A inclinação da amostra em  $60^\circ$  aumenta a resolução em profundidade da análise para valores próximos de 0,7 nm na região superficial.

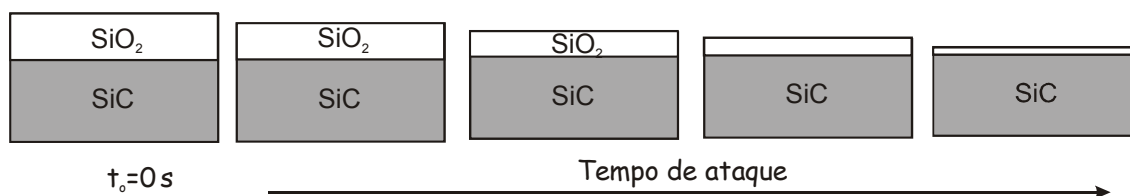


**Figura 3.33** Esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

### 3.7.4 Obtenção dos perfis de D utilizando dissolução química passo a passo e NRA

A falta de uma ressonância estreita ( $\sim 100 \text{ eV}$ ) na curva de seção de choque da reação  $\text{D}(^3\text{He},p)^4\text{He}$  impede que se use a técnica de NRP para determinar perfis de concentração de D nas amostras investigadas. Dessa maneira, uma medida alternativa foi utilizada para tal fim: a dissolução química passo a passo dos filmes finos, aliada a análises de NRA. Isso é possível de

ser usado sempre que a quantidade do isótopo de interesse no filme pode ser determinada por alguma técnica como NRA, e se pode fazer a dissolução química do filme (e não do substrato) a uma taxa de ataque convenientemente baixa. No presente caso, investigamos a incorporação de D em filmes de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . O agente químico usualmente utilizado para remoção dos filmes de  $\text{SiO}_2$  é o ácido fluorídrico (HF) diluído em água deionizada. Para determinar a distribuição em profundidade de D nessas amostras, filmes de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  são crescidos termicamente sobre vários substratos de  $\text{SiC}$  em iguais condições e tratados termicamente em  $\text{D}_2$  em condições idênticas. Essas diferentes amostras são imersas em uma solução de HF para ataque (exceto uma, que é deixada sem ataque para comparação) por diferentes tempos. Isso faz com que cada filme tenha uma redução diferente em sua espessura, conforme a figura 3.34.

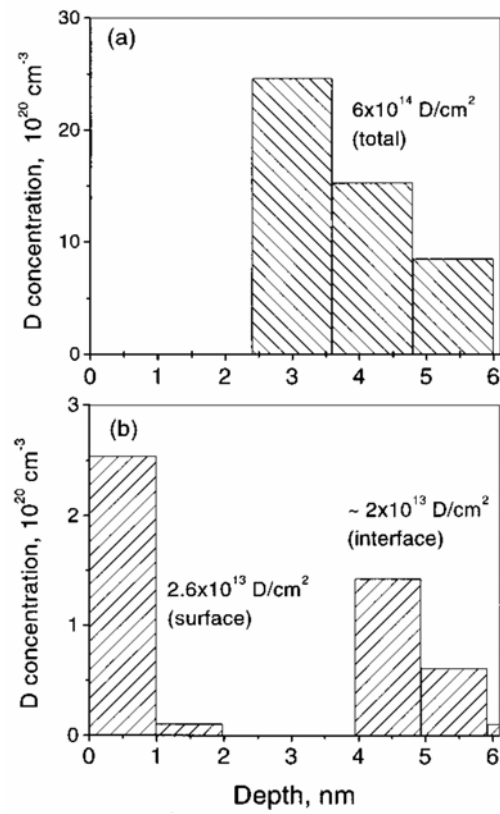


**Figura 3.34** Representação do efeito no tempo de ataque químico em solução de HF para filmes de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Conforme o tempo de ataque aumenta, a espessura do filme de  $\text{SiO}_2$  diminui.

Na seqüência, em cada amostra, a quantidade de D e  $^{18}\text{O}$  é determinada com o uso de NRAs. Sabendo a quantidade de  $^{18}\text{O}$  podemos determinar a espessura do filme utilizando a relação (36) e relacionar com a quantidade de D em cada espessura de filme remanescente. Para obter o perfil de concentração, o primeiro passo é construir um gráfico de quantidade de D em função da

espessura de  $\text{SiO}_2$ . A diferenciação dessa curva em relação à profundidade ou espessura do filme fornece o perfil do isótopo de interesse, no caso D. Por exemplo, se um platô é encontrado nessa primeira curva, indicando quantidade detectada constante naquelas profundidades, sua derivada é zero, sendo uma indicação que, dentro da espessura analisada, a concentração do isótopo é zero. Por outro lado, se a inclinação do segmento de curva é diferente de zero, isso indica que o isótopo de interesse estava presente nessa região numa determinada concentração. A figura 3.35 ilustra um perfil de D em filmes de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Um ponto importante dessa técnica é a sua resolução em profundidade. Essa resolução depende essencialmente da taxa de ataque do filme de  $\text{SiO}_2$ . No presente trabalho, utilizando HF a 1% a uma temperatura de  $23\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$ ), calibramos uma taxa de ataque do  $\text{SiO}_2$  de  $1\text{ \AA/s}$ . Pode-se obter taxas de ataque que levem a resoluções em profundidade tão boas quanto  $0,5\text{ nm}$ , quando necessário.

Na investigação da incorporação de D em estruturas  $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , também utilizamos dissolução química passo-a-passo para determinarmos o perfil de D. No caso do ataque químico da platina, uma solução de água régia foi utilizada, composta de  $\text{HCl}$  (3) :  $\text{HNO}_3$  (1) a uma temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nessa temperatura determinamos uma taxa de ataque químico de  $0,5\text{ \AA/s}$ . As quantidades de Pt são determinadas por RBS. Por fim a diferenciação da curva quantidade de D por quantidade de Pt nos fornece a distribuição em profundidade do D nos filmes de Pt.

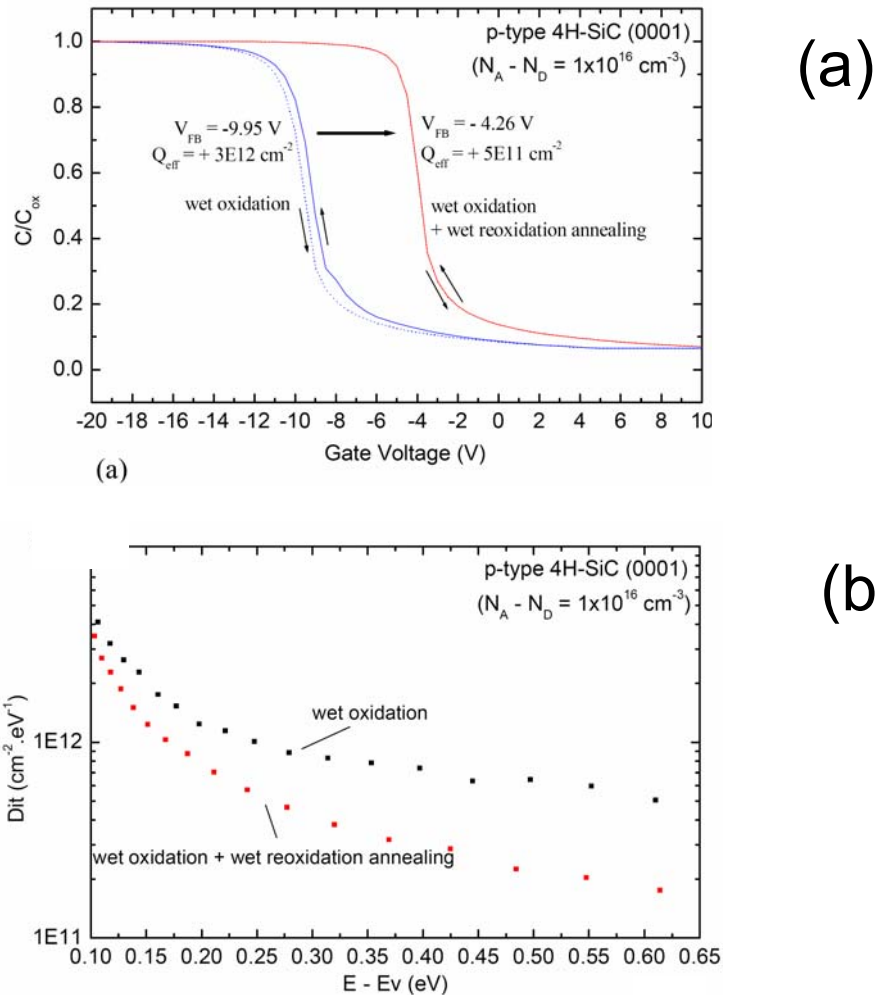


**Figura 3.35** Perfil de concentração de D em função da distância da superfície do filme de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . **(a)** Deuteração inicial e **(b)** após tratamento em vácuo a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Reproduzida de [116].

#### **4. Efeitos da reoxidação em atmosfera de O<sub>2</sub> na composição e topografia da interface SiO<sub>2</sub>/SiC**

A principal diferença entre os semicondutores Si e SiC é a presença do carbono. O carbono influencia o processo de crescimento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC principalmente de duas formas: i) Mudando a reatividade do SiC, em relação ao Si, com a espécie oxidante (O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O). Essa característica é resultado da maior energia da ligação Si-C comparada com a ligação Si-Si no substrato de Si; ii) Formação de subprodutos carbonáceos (tais como SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e C<sub>(s)</sub>) resultantes do crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> que podem ser incorporados na interface com o SiC ou no volume do filme de SiO<sub>2</sub>, dependendo do equilíbrio entre as reações químicas discutidas na seção 1.5. A camada de transição contendo carbono residual, localizada entre SiO<sub>2</sub> estequiométrico e a lâmina de SiC, foi prevista teoricamente [65,75] e observada experimentalmente [64,68,70] por diferentes autores. Têm-se atribuído a esse acúmulo de carbono a geração da maior parte dos defeitos dessa interface, acarretando em altos valores de densidade de estados de interface ( $D_{it}$ ) e de carga fixa ( $Q_{eff}$ ) e baixos valores de mobilidade dos portadores ( $\mu$ ), quando comparados com a interface SiO<sub>2</sub>/Si. O primeiro método [89,90] usado historicamente no caso do SiC com a intenção de reduzir a densidade de estados de interface foi a submissão de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC a uma reoxidação em ambiente de vapor d'água a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de crescimento do filme de SiO<sub>2</sub>. Esse processo, chamado de reoxidação, resultou numa redução da carga

fixa na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , bem como numa redução de  $D_{it}$ , para valores em energia dentro da banda proibida do SiC, conforme mostrado na figura 4.1.



**Figura 4.1** Influência da reoxidação em baixa temperatura em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  na (a) curva C-V de alta frequência (100 kHz) e (b) na distribuição da densidade de estados de interface. Reproduzida de [91].

Resultados similares também foram obtidos com reoxidações em  $\text{O}_2$  seco. Atribuíram-se as melhorias obtidas pelo processo de reoxidação nas propriedades elétricas a um consumo parcial do carbono residual presente na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , embora evidências experimentais mostrando uma



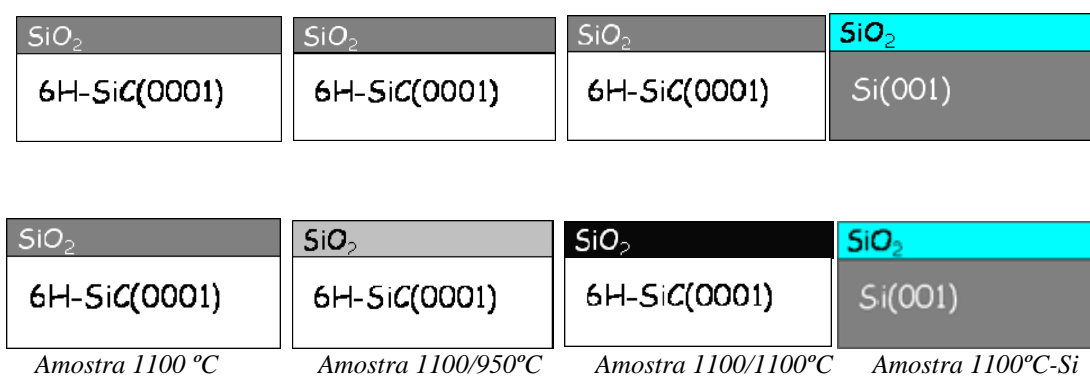
redução da concentração de carbono, e/ou da camada de transição entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiC}$ , até aquele momento não houvessem sido relatadas na literatura. Recentemente, foi mostrado por nossa equipe [129] que durante uma etapa de reoxidação em ambiente de  $\text{O}_2$  seco de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre  $\text{SiC}$ , oxigênio da fase gasosa é incorporado não somente na interface, mas também no volume do filme de  $\text{SiO}_2$  crescido anteriormente. Essa observação está em contraste com o caso de reoxidação de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , onde oxigênio é incorporado somente na região da interface com  $\text{Si}$  [6]. Esses fatos relatados acima são um indicativo de que o carbono presente na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  tem um papel chave tanto do ponto de vista das características elétricas, quanto do ponto de vista de transporte atômico e das características físico-químicas da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Este capítulo apresenta resultados da investigação dessa complexa camada de transição entre o volume dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre substratos de  $\text{SiC}$  e o  $\text{SiC}$ . Buscamos responder algumas perguntas relevantes a respeito da geração e evolução dessa camada interfacial contendo carbono, tais como: Existe consumo ou geração de carbono residual na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , levando eventualmente a alterações na espessura da camada de transição entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiC}$ , após a etapa de reoxidação? A incorporação de carbono na região da interface é lateralmente homogênea ou nucleada? Quais as mudanças topográficas e composicionais induzidas na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  durante o tratamento térmico em  $\text{O}_2$  dos filmes de  $\text{SiO}_2$ ?. Esses e outros pontos devem ser esclarecidos com o objetivo de melhor compreender

como os efeitos induzidos por essas reoxidações se refletem nas características elétricas relatadas na literatura, buscando, como fim, obter avanços na tecnologia de dispositivos MOS baseados em SiC. A região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC foi investigada utilizando reação nuclear ressonante (NRP) para a obtenção dos perfis de oxigênio e microscopia de força atômica (AFM) em conjunto com dissolução química seletiva para determinação da topografia da superfície das amostras.

#### **4.1 Preparação das amostras**

Lâminas de 6H-SiC(0001) polidas na face Si, adquiridas da empresa CREE® e lâminas de Si(001), adquiridas da empresa Virginia Semiconductors®, foram limpas conforme métodos da seção 3.1. Após, as amostras foram imediatamente inseridas no forno de atmosfera estática controlada, onde foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> por diferentes tempos e temperaturas. As primeiras séries de amostras foram submetidas a uma etapa de crescimento térmico de um filme de SiO<sub>2</sub> em 100 mbar de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> a 1100 °C durante 1 h para o caso do SiC como substrato (amostra “1100°C”) e 15 minutos no caso do Si (amostra “1100°C-Si”). O objetivo é crescer um filme de SiO<sub>2</sub>, rico em <sup>18</sup>O, de 7 nm de espessura tanto sobre SiC, quanto sobre Si. Como desejamos espessuras similares de SiO<sub>2</sub>, o tempo de tratamento térmico é diferente para Si e SiC, devido às diferenças na cinética de crescimento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre os dois semicondutores, conforme figura 1.11.

No caso do SiC, uma segunda série de amostras foi submetida a uma etapa adicional de tratamento térmico, chamada de reoxidação, também em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$ , desta vez a  $950^\circ\text{C}$  durante 3 h (amostra “1100/950°C”) e uma terceira série recebeu uma reoxidação a  $1100^\circ\text{C}$  por 1 h (amostra “1100/1100”). A figura 4.2 resume a preparação das amostras investigadas. O objetivo foi verificar o efeito da temperatura de reoxidação na composição e topografia da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Os filmes de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  não sofreram etapas de reoxidação, pois são utilizados somente para comparação entre as interfaces dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre os dois semicondutores.



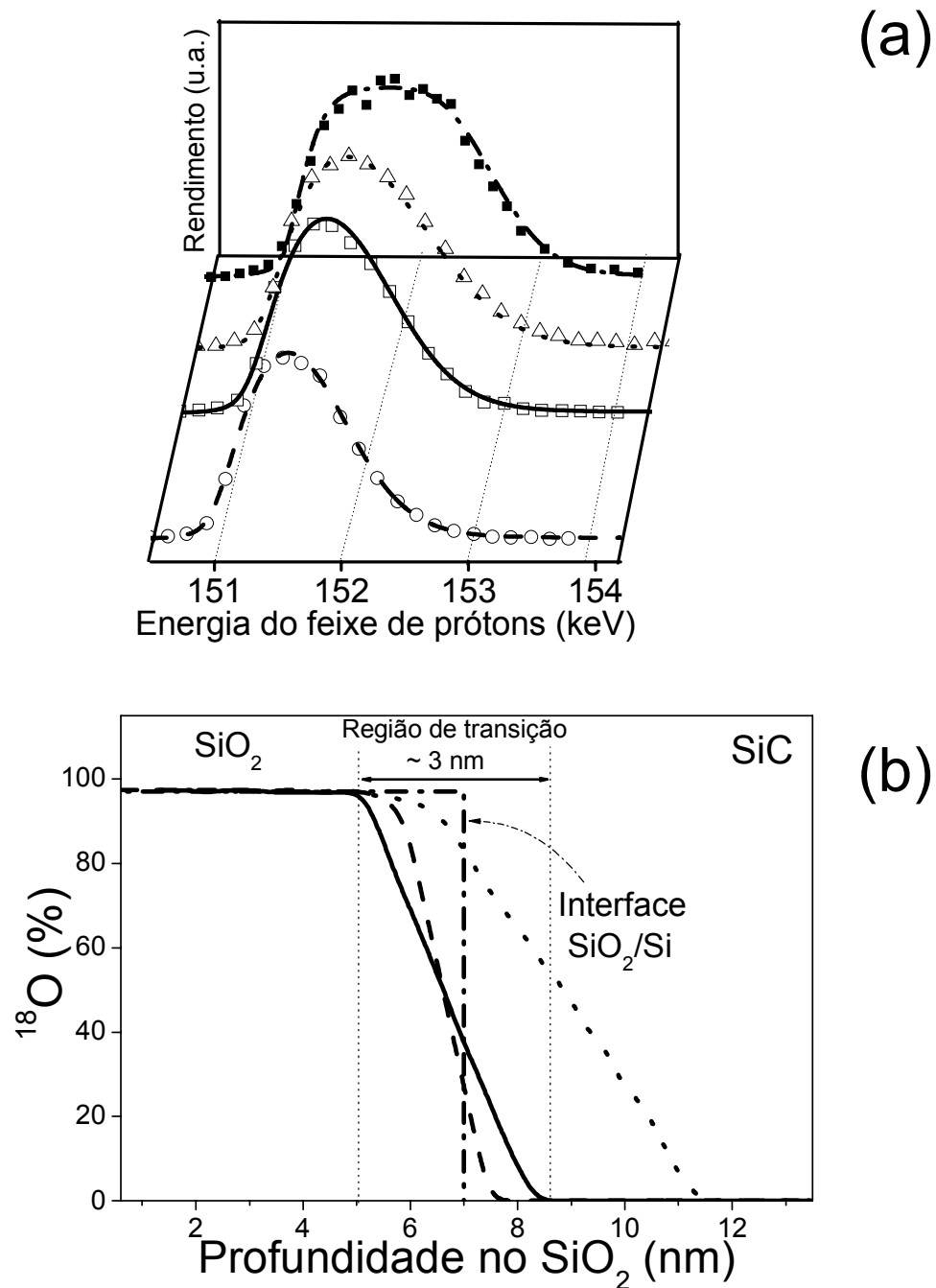
**Figura 4.2:** Parte superior: 1º passo da preparação de amostras: crescer termicamente um filme de  $\text{SiO}_2$  sobre 6H-SiC(0001) e Si(001) em  $^{18}\text{O}_2$  a  $1100^\circ\text{C}$ . Parte inferior: 2º passo da preparação de amostras: reoxidar uma série de amostras em  $^{18}\text{O}_2$  a  $950^\circ\text{C}$  por 3 h e outra série a  $1100^\circ\text{C}$  por 1 h.

## 4.2 Resultados e discussão

Na primeira parte do trabalho, determinamos os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  nas três séries de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC, além do perfil de um filme de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si, utilizando análise por reação nuclear ressonante (NRP). Na figura 4.3(a), estão mostradas as curvas de excitação (símbolos) em torno da ressonância em 151 keV da curva de

seção de choque da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , juntamente com a sua respectiva simulação (linhas), enquanto que na figura 4.3(b) estão apresentados os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  correspondentes (linhas) obtidos pela simulação das curvas de excitação utilizando o programa FLATUS [125] (veja seção 3.7.3). O perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  da amostra 1100°C-Si (linha ponto-traço na figura 4.3(b) apresenta uma distribuição constante desde a superfície do filme de  $\text{SiO}_2$  até a interface com o Si (indicada na figura 4.3(b) por uma seta). Essa concentração de oxigênio, normalizada para oxigênio em  $\text{SiO}_2$ , é igual ao enriquecimento isotópico do gás utilizado (97 %), evidenciando a formação de um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico nessas regiões. Pode-se pensar erroneamente que a interface dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre Si seja absolutamente abrupta, visto que o perfil de  $^{18}\text{O}$  na interface com Si é uma linha vertical. Contudo, existe uma região de transição na interface entre  $\text{SiO}_2$  e Si, que é resultado do descasamento estrutural entre o Si (cristalino) e o  $\text{SiO}_2$  (amorfo). Essa região de transição dá origem ao principal defeito presente na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , as ligações pendentes de Si, e está intimamente ligado às propriedades elétricas de estruturas MOS baseadas em Si. A razão pela qual não observamos um região de transição entre  $\text{SiO}_2$  estequiométrico e o substrato de Si está relacionada à pouca espessura dessa camada, em torno de 5 Å [5], estando abaixo da resolução da técnica de NRP. Assim, também é natural esperarmos esse descasamento estrutural em filmes de  $\text{SiO}_2$  (amorfo) crescidos termicamente sobre SiC (cristalino), visto a natureza estrutural similar desses materiais com  $\text{SiO}_2$  e Si. O perfil de concentração de

$^{18}\text{O}$  da amostra  $1100^\circ\text{C}$  (linha cheia na figura 4.3(b)) apresenta uma distribuição constante de  $^{18}\text{O}$  próximo à superfície e no volume do filme de  $\text{SiO}_2$ , sendo essa concentração também igual ao enriquecimento isotópico do gás, evidenciando também a existência de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico nessas regiões. Porém, na região da interface, a concentração de oxigênio diminui gradualmente para zero, numa região de aproximadamente 3 nm de espessura, indicando a existência de uma região de transição próxima à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Essa região de transição está indicada explicitamente na figura 4.3(b) (apenas para a amostra  $1100^\circ\text{C}$ ). Essa camada interfacial apresenta uma espessura excessiva para atribuímos sua existência apenas ao descasamento estrutural entre o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{SiC}$ , indicando que deve haver um fator adicional contribuindo para essa região de transição. A presença de carbono residual, tanto na forma de aglomerados de carbono ( $\text{C}_{(s)}$ ) quanto de oxicarbeto de silício ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ), na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , pode reduzir localmente a concentração média de oxigênio, levando à existência de uma interface menos abrupta, com uma região de transição mais espessa que no caso  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . No caso da amostra  $1100/950^\circ\text{C}$  (linha tracejada na figura 4.3(b)), também observamos uma concentração de  $^{18}\text{O}$  constante na superfície e volume do  $\text{SiO}_2$ , do mesmo modo que na amostra  $1100^\circ\text{C}$ , mostrando mais uma vez que  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico foi formado nessas regiões.



**Figura 4.3 (a)** Curvas de excitação experimentais (símbolos) da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da energia de ressonância  $E_r = 151$  keV e as respectivas simulações (linhas) para as amostras 1100°C-Si (quadrados cheios e linha ponto-traço), 1100°C (quadrados vazados e linha cheia), 1100/950°C (círculos vazados e linha tracejada) e 1100/1100°C (triângulos vazados e linha pontilhada). **(b)** Perfis de  $^{18}\text{O}$  obtidos através da simulação das curvas de excitação apresentadas na parte superior usando as mesmas linhas. u.a. significa unidades arbitrárias. As concentrações de  $^{18}\text{O}$  são normalizadas para oxigênio em  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Apenas a região de transição da amostra 1100°C está indicada.

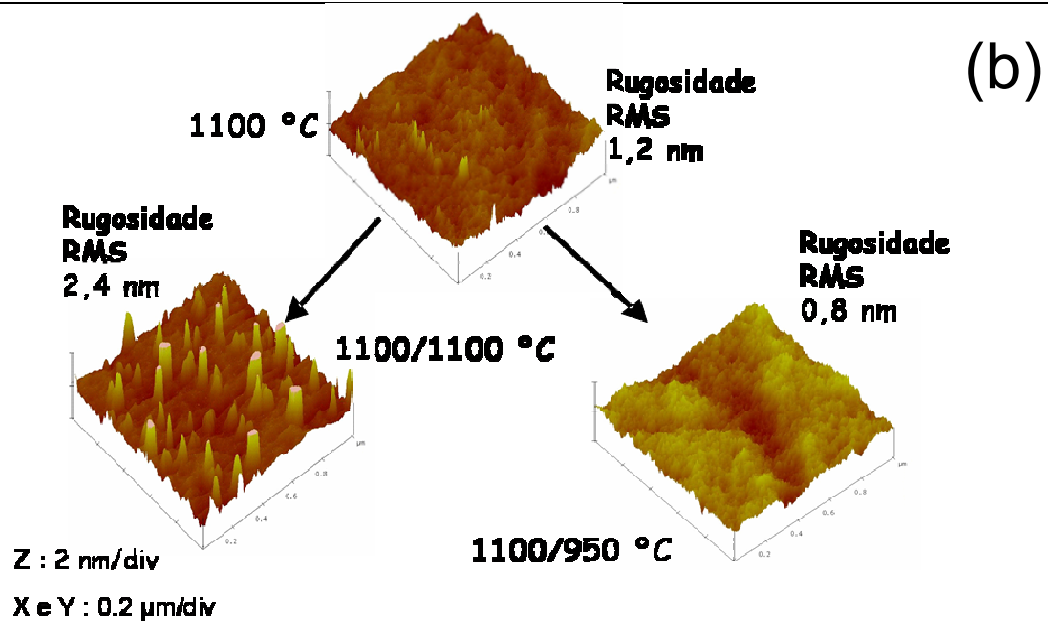
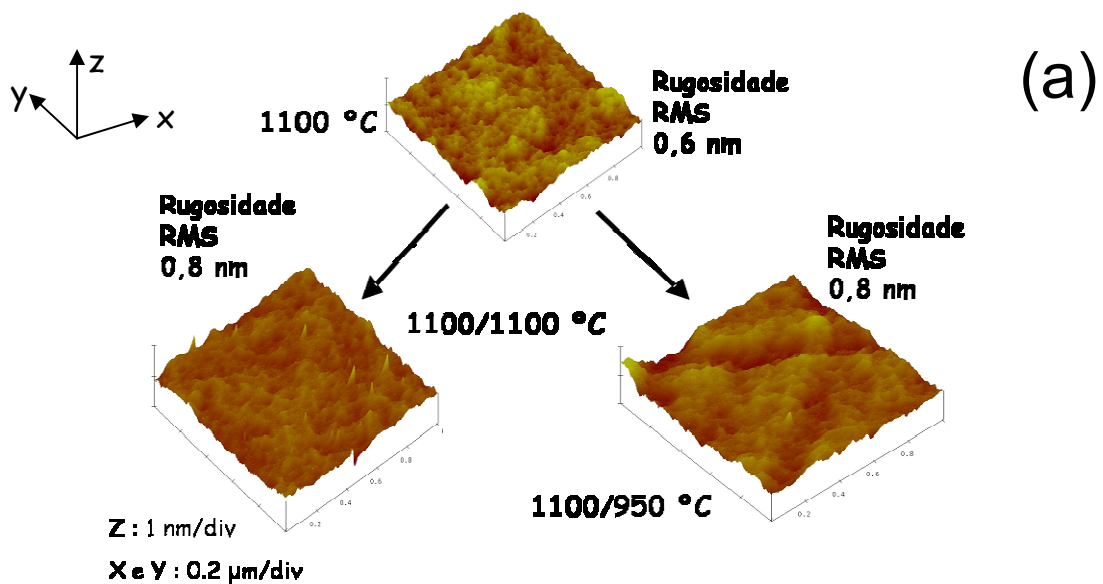
Contudo, próximo à interface com SiC, o perfil de  $^{18}\text{O}$  da amostra 1100/950°C apresenta uma região de transição mais fina, abaixo de 2 nm de espessura (aproximadamente entre 6 e 8 nm de profundidade, não indicada na figura 4.3(b)). É importante ressaltar que, mesmo após a etapa de reoxidação da amostra 1100/950°C em  $^{18}\text{O}_2$ , a quantidade de  $^{18}\text{O}$ , i.e., a área sob seu perfil de concentração, permaneceu similar à quantidade de  $^{18}\text{O}$  na amostra 1100°C, indicando que não houve incorporação extra de oxigênio durante o tratamento térmico à 950°C. Finalmente, o perfil de  $^{18}\text{O}$  da amostra 1100/1100°C apresenta novamente um perfil gradual de  $^{18}\text{O}$  próximo à interface, mas nesse caso a redução da concentração de  $^{18}\text{O}$  desde 97 % até zero ocorre numa região ainda mais espessa, em torno de 5 nm de espessura (entre 6 e 11 nm de profundidade na figura 4.3(b)). Nesse último caso, existe aumento na quantidade de  $^{18}\text{O}$ , indicando incorporação de  $^{18}\text{O}$  na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  durante o tratamento térmico à 1100°C.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) e as rugosidades RMS<sup>32</sup> das superfícies dos filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC estão mostradas na figura 4.4(a), enquanto a das superfícies de SiC após a remoção dos filmes de  $\text{SiO}_2$  em solução de ácido fluorídrico (HF), estão na figura 4.4(b). Analisando as superfícies dos filmes de  $\text{SiO}_2$ , observamos que a rugosidade da amostra 1100°C aumenta levemente após as reoxidações, tanto em alta quanto em baixa temperatura, sem diferenças sensíveis entre os dois casos. Por outro

---

<sup>32</sup> RMS: quadrática média, do inglês.

lado, após ataque químico em solução de HF das três amostras, diferenças marcantes são observadas entre os diferentes tratamentos térmicos.



**Figura 4.4 :** Imagens de AFM: **Parte Superior:** das superfícies dos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre 6H-SiC (0001); **Parte Inferior :** das superfícies do 6H-SiC(0001) após a remoção dos filmes de SiO<sub>2</sub> em solução de HF.



A amostra 1100/950°C (rugosidade RMS : 0,8 nm) apresenta a superfície menos rugosa após o ataque químico com HF comparada com a amostra 1100°C (1,2 nm), enquanto que um valor bem maior é observado para a amostra 1100/1100°C (2,4 nm). Além disso, na superfície das amostras 1100/1100 são observadas muitas nanoilhas com alturas em torno de 2 nm, cuja origem será discutida a seguir.

Esses resultados podem ser explicados com base na formação e dissolução de compostos carbonáceos (aglomerados de carbono e/ou oxicarbeto de silício) durante os processos de reoxidação. Nessa abordagem, dois processos concorrentes atuam durante a reoxidação:

- I) Consumo dos compostos contendo carbono já existentes na região da interface devido a sua reação com  $O_2$  da fase gasosa;
- II) Formação de novos compostos contendo carbono, provenientes da reação entre SiC e  $O_2$ , além da formação de  $SiO_2$ .

No processo I o  $O_2$  difunde através do filme de  $SiO_2$  até a interface com SiC, reage com compostos carbonáceos ali presentes formando compostos voláteis, (tais como  $CO_2$  e CO), que, difundindo para fora da superfície do filme de  $SiO_2$ , removem parte do carbono presente na região de transição entre  $SiO_2$  e SiC. Nesse processo, temos o consumo dos compostos carbonáceos próximos à região de interface. No processo II,  $O_2$  difunde através do filme de  $SiO_2$  até a interface com SiC e reage com SiC formando  $SiO_2$  e compostos carbonáceos.

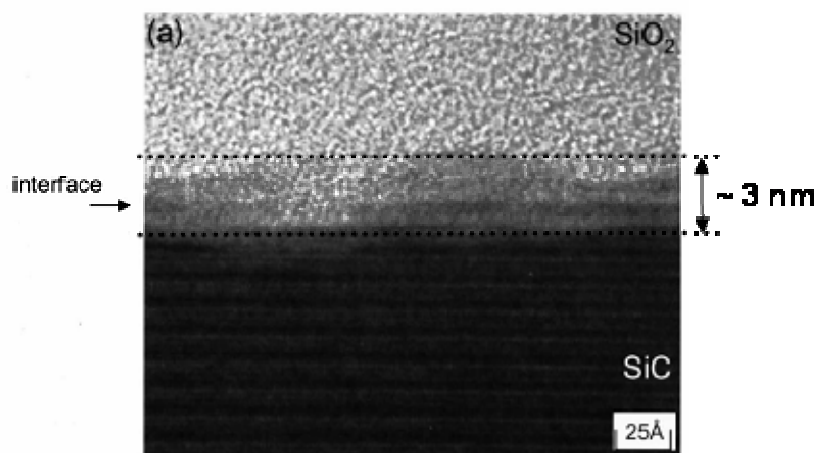
Quando a reoxidação é feita a 950°C, o mecanismo I prevalece, pois nessa temperatura a velocidade de reação entre  $O_2$  e SiC é extremamente

reduzida [130], favorecendo o consumo dos compostos carbonáceos. De fato, a taxa de crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC (0001) a  $950^\circ\text{C}$  é pelo menos uma ordem de grandeza menor do que a  $1100^\circ\text{C}$  [130]. Desse modo, a reoxidação em baixa temperatura atua como uma etapa de “limpeza” da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , que se reflete numa redução da espessura da região de transição e da rugosidade da superfície do SiC. Esse efeito também pode ser observado comparando as quantidades de carbono residual observadas [131] na região da interface de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre diferentes faces hexagonais de SiC. Quando os óxidos são crescidos termicamente sobre 4H-SiC(0001) (face C), uma maior quantidade de carbono é detectada na interface em comparação com as quantidade de C encontradas na região da interface de filmes crescidos termicamente sobre 4H-SiC (0001) (face Si) [131]. Explica-se esse efeito com base na diferença da taxa de oxidação entre as duas faces. Quando são crescidos termicamente filmes de  $\text{SiO}_2$  de espessuras similares sobre SiC (0001) e SiC (0001), uma camada de SiC de espessura similar será consumida em ambas as faces de modo a obter os filmes de  $\text{SiO}_2$ , conseqüentemente gerando inicialmente uma quantidade comparável de carbono residual na região das duas interfaces. Porém a taxa de oxidação da face Si é mais lenta, o que faz com que o tempo de exposição ao  $\text{O}_2$  deva ser maior (mantendo a mesma temperatura e pressão do gás oxidante) do que na face C para obtermos espessuras similares de  $\text{SiO}_2$ . Como os mecanismos de consumo (I) e formação (II) de compostos carbonáceos são concorrentes, temos que para uma mesma quantidade de carbono residual

formada pelas duas faces de SiC, a dissolução dos mesmos é mais eficiente na face Si visto o maior tempo de exposição ao O<sub>2</sub> da fase gasosa, resultando em uma interface SiO<sub>2</sub>/SiC(0001) com uma menor quantidade de carbono residual em comparação com a interface SiO<sub>2</sub>/SiC(000 $\bar{1}$ ). Pode-se dizer que a taxa de crescimento dos filmes de SiO<sub>2</sub> mais lenta no caso da face Si faz com que a “limpeza” da região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC seja mais eficiente do que na face C. No caso aqui observado, a menor temperatura de reoxidação (950°C) diminui a velocidade de oxidação [130], favorecendo a dissolução dos compostos carbonáceos.

No caso da reoxidação a mais alta temperatura (1100°C), o mecanismo II prevalece, pois nessa temperatura a reação entre o O<sub>2</sub> da fase gasosa e o SiC é apreciável, formando SiO<sub>2</sub> e compostos carbonáceos. Embora o consumo de compostos carbonáceos também ocorra, no tempo de reoxidação dessas amostras (1 h) a formação dos compostos carbonáceos é favorecida. Essa formação de compostos carbonáceos aumenta a quantidade de carbono residual na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, diminuindo localmente a concentração de oxigênio, resultando numa região de transição em SiO<sub>2</sub> e SiC mais espessa (5 nm) e uma superfície de SiC mais rugosa (2,4 nm). Com base nessa discussão, a maior rugosidade observada no caso da amostra 1100/1100°C após o ataque químico em solução de HF parece ser devida à geração de carbono residual na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Um fato interessante dessa geração extra de C é que ela não é lateralmente homogênea a uma dada profundidade, mas sim em forma de ilhas. Essas ilhas

mais largas ( $\sim 40$  nm) do que altas ( $\sim 2$  nm). Vale lembrar que compostos carbonáceos não são dissolvidos em solução de HF [132], de modo que apenas o filme de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico é removido durante o ataque químico. Logo, as nanoilhas observadas pelas imagens de AFM da amostra 1100/1100°C após a remoção do filme de  $\text{SiO}_2$ , de fato consistem em compostos carbonáceos remanescentes nucleados entre a camada amorfa de  $\text{SiO}_2$  e o SiC cristalino. A formação de aglomerados de carbono e oxicarbeto de silício já foi prevista teoricamente [65,74,75] em uma escala menor (alguns átomos) e o presente trabalho experimental corrobora a idéia de que esses compostos podem ser formados na escala nanoscópica. Num trabalho anterior de nossa equipe [73], foi observado experimentalmente que os primeiros produtos da oxidação do SiC são de fato oxicarbeto de silício. Esses produtos, resultado da oxidação incompleta do SiC, devem contribuir de maneira significativa para uma camada de transição mais espessa entre  $\text{SiO}_2$  e SiC, observada nesse trabalho. Uma outra possibilidade para a rugosidade e a camada de transição observada seria uma interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  que, após a remoção do filme de  $\text{SiO}_2$ , apresentasse protuberâncias de SiC e conseqüentemente uma superfície rugosa. No entanto, estudos da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  utilizando microscopia eletrônica de transmissão descartam essa hipótese, conforme mostrado na figura 4.5.



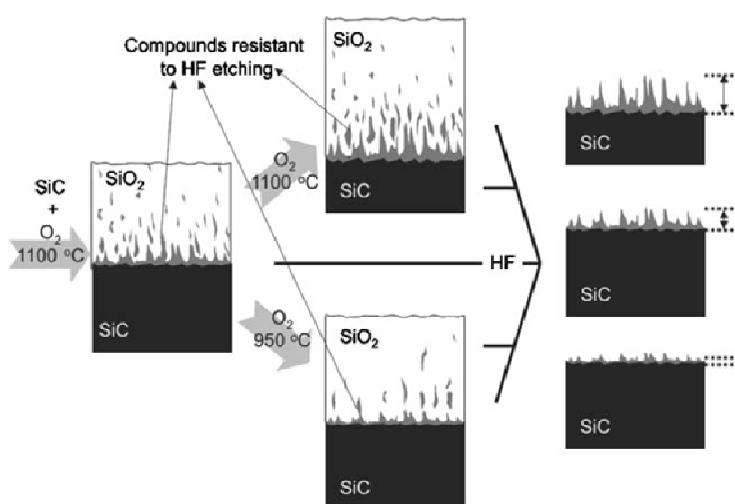
**Figura 4.5** Imagem de microscopia de eletrônica de transmissão duma estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  sem etapa de reoxidação. A espessura da camada interfacial está representada. Reproduzida de [64].

Na imagem da figura 4.5, observamos uma região interfacial entre  $\text{SiO}_2$  amorfo e  $\text{SiC}$  cristalino estruturalmente distinta, com um espessura aproximada de 3 nm. Esse valor é o mesmo observado para a região de transição entre  $\text{SiO}_2$  estequiométrico e  $\text{SiC}$  cristalino no perfil de oxigênio da amostra  $1100^\circ\text{C}$ , corroborando a existência da camada interfacial.

### 4.3 Conclusões

Os resultados obtidos do trabalho acima encontram-se resumidos na figura 4.6. Devido essencialmente à competição entre o consumo de compostos carbonáceos na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , e a formação de novos compostos carbonáceos provenientes da reação entre  $\text{SiC}$  e  $\text{O}_2$  durante o crescimento térmico dos filmes de  $\text{SiO}_2$ , a temperatura de reoxidação influencia a quantidade final de carbono residual na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

Nos casos aqui considerados, a maior temperatura de reoxidação leva a uma maior concentração de compostos carbonáceos. Esse efeito determina a espessura da camada de transição, que aparece nas imagens de AFM como ilhas de compostos não dissolvidos durante o ataque químico em HF, e como rugosidade na superfície das amostras. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  confirmam esse cenário: a região de transição entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiC}$  é mais gradual em amostras oxidadas em alta temperatura, comparada com a distribuição de oxigênio mais abrupta na amostra reoxidada em baixa temperatura. A redução dessa região de transição provavelmente é a causa da redução da densidade de estados de interface e de cargas fixas na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  relacionadas na literatura, que tem como principal mecanismo a remoção de carbono residual. Contudo, vale lembrar que apenas o processo de reoxidação não melhora as propriedades elétricas da interface a um nível comercialmente aceitável.



**Figura 4.6** Esquema de um corte lateral de amostras de SiC submetidas a etapas de oxidação e reoxidação nas temperaturas indicadas. Cortes laterais após a remoção dos filmes de  $\text{SiO}_2$  em solução de HF também são mostrados. As diferentes rugosidades observadas na interface resultam de diferentes concentrações de compostos contendo carbono, incorporados na camada de óxido devido aos efeitos da reoxidação em diferentes temperaturas.

## 5. Interações e incorporações do hidrogênio em estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiC

Hidrogênio é uma impureza onipresente nos ambientes de fabricação na indústria microeletrônica, devido à relativa alta concentração de fundo de moléculas contendo hidrogênio, tais como H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e HF, utilizadas nas diversas etapas de processamento. Além disso, a alta mobilidade do hidrogênio permite a presença de quantidades significativas de hidrogênio nos dispositivos. Investigações a respeito da origem dos defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/Si utilizando ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e medidas elétricas mostraram que hidrogênio ligado a ligações pendentes (elétrons desemparelhados) de Si da superfície do cristal de Si (Si<sub>3</sub>≡Si-H) passiva a maior parte dos estados eletrônicos dessa interface. As ligações pendentes de Si, os assim chamados centros P<sub>b</sub>, são considerados a principal causa dos defeitos eletricamente ativos da interface SiO<sub>2</sub>/Si. A descoberta desse efeito deu origem a uma etapa de fabricação consistindo num tratamento térmico com a intenção de se introduzir hidrogênio na interface óxido/Si das estruturas MOS baseadas em Si. Estados de interface no sistema SiO<sub>2</sub>/Si podem ser passivados com um tratamento térmico em uma mistura<sup>33</sup> de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a temperaturas em torno de 450 °C [6], que diminui a densidade de estados de interface de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> para razoáveis 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>. Apesar do efeito benéfico na passivação de defeitos, H pode também vir a ser uma fonte de

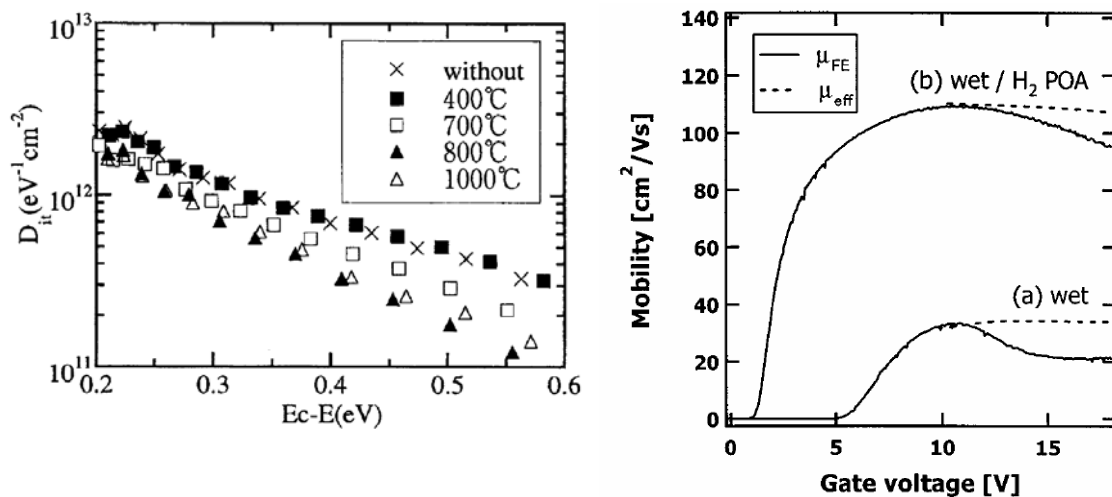
---

<sup>33</sup> Essa mistura é chamada de *forming gás* na indústria microeletrônica.

instabilidades nos circuitos MOS. A remoção de um H pela rompimento de uma ligação Si-H seja durante a operação do dispositivo (degradação por elétrons “quentes” ou energéticos), seja devido à incidência de radiação ionizante (em aplicações aeroespaciais principalmente), ou pela ação da temperatura e do campo elétrico, levam à despassivação da interface, além da geração de cargas, principalmente na forma de  $H^+$ , que contribuem para os valores de  $D_{it}$ . Isso fez com que a dinâmica da incorporação e dissociação do H em filmes de  $SiO_2$  sobre Si tenha sido estudada por mais de 20 anos, revelando detalhes complexos dessa interação tanto nas características elétricas quanto nas características físico-químicas. Voltando ao SiC, ligações pendentes de Si e C também são esperadas na interface  $SiO_2/SiC$ , provenientes tanto do descasamento estrutural ente SiC e  $SiO_2$ , quanto do acúmulo de carbono residual na região da interface. De fato, foram observadas em alguns trabalhos [79,80] ligações pendentes de C, conforme descrito na seção 1.5. Dessa forma, é esperado que uma certa passivação das ligações pendentes da interface  $SiO_2/SiC$  possa ser obtida com tratamentos térmicos em  $H_2$ . Contudo, tratamentos térmicos em  $H_2$  a temperaturas típicas do processamento do Si ( $\sim 400^\circ C$ ) mostraram-se ineficientes no caso do SiC [33,82,93]. Reduções significativas de  $D_{it}$  só ocorreram para temperaturas de tratamento superiores a  $700^\circ C$  [82,93,94], conforme figura 5.1, lado esquerdo. Por outro lado, o tratamento em  $H_2$  a alta temperatura possibilitou uma das melhoras mais promissoras na mobilidade dos portadores[95], conforme figura 5.1, lado direito. Uma característica distinta observada [133] na estrutura  $SiO_2/SiC$  em relação à



estrutura SiO<sub>2</sub>/Si é o efeito benéfico dos tratamentos térmicos em H<sub>2</sub> realizados no SiC antes do crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub>, aumentando a mobilidade dos portadores da interface SiO<sub>2</sub>/SiC resultante.



**Figura 5.1 Lado esquerdo:** Densidade de estados da interface SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) submetida a tratamentos térmicos em atmosfera de H<sub>2</sub> a diferente temperaturas. Reproduzido de [93] **Lado direito:** Medidas de mobilidade para amostras de SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(1120) com e sem tratamento em H<sub>2</sub> com  $V_d = 0,1$  V. Adaptado de [95].

Contudo, mesmo com tratamentos em H<sub>2</sub> a temperaturas mais elevadas, a redução de  $D_{it}$  não é tão significativa como no caso do Si, obtendo-se, no caso do SiC, uma redução de três vezes nos valores de  $D_{it}$  em  $E_c - E = 0,5$  eV, enquanto ela é de 100 vezes no caso do Si. A ineficácia relativa do hidrogênio na passivação de defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC pode ter duas causas:

- (i) Defeitos que contribuem de maneira majoritária para os estados de interface não serem suscetíveis à passivação com hidrogênio;
- (ii) Condições de processamento termodinamicamente e cineticamente desfavoráveis para a formação de ligações defeito-H.

A causa (i) é razoável, visto que ainda não há consenso na literatura sobre o modo dos diferentes tipos de defeitos presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC contribuírem para as suas características elétricas, e nem sobre com quais tipos de defeitos o hidrogênio interage. A inércia química do SiC, assim como da região de transição entre SiO<sub>2</sub> e SiC podem justificar a causa (ii), fazendo com que temperaturas muito altas devam ser usadas a fim de se obter uma passivação eficiente da interface. No caso da passivação da interface SiO<sub>2</sub>/Si, o H atômico é o responsável pela passivação, segundo a reação [134]:



com uma energia de ativação de 0,18 eV, muito menor do que a energia de ativação para dissociação do H<sub>2</sub> no vácuo (4,52 eV). O centro P<sub>b</sub> funciona como um catalisador na dissociação do H<sub>2</sub> em H atômico, que por sua vez é mais reativo, facilitando a passivação em temperaturas mais baixas (400°C) do que no SiC (≥ 700°C). Sabe-se que alguns metais agem como catalisadores na dissociação de H<sub>2</sub>, especialmente a platina (Pt) [135]. De fato, sensores de gases hidrogenados baseados em SiC, utilizando Pt como eletrodos de porta, já foram usados com sucesso [136]. A utilização de eletrodos de Pt pode favorecer a incorporação de H e levar a uma subsequente passivação mais eficiente dos defeitos na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

Desse modo, compreender as interações físico-químicas do H com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e com o próprio SiC, na presença ou não de eletrodo de porta de Pt, assim como controlar a incorporação, distribuição em profundidade e a dessorção do hidrogênio nessas estruturas é

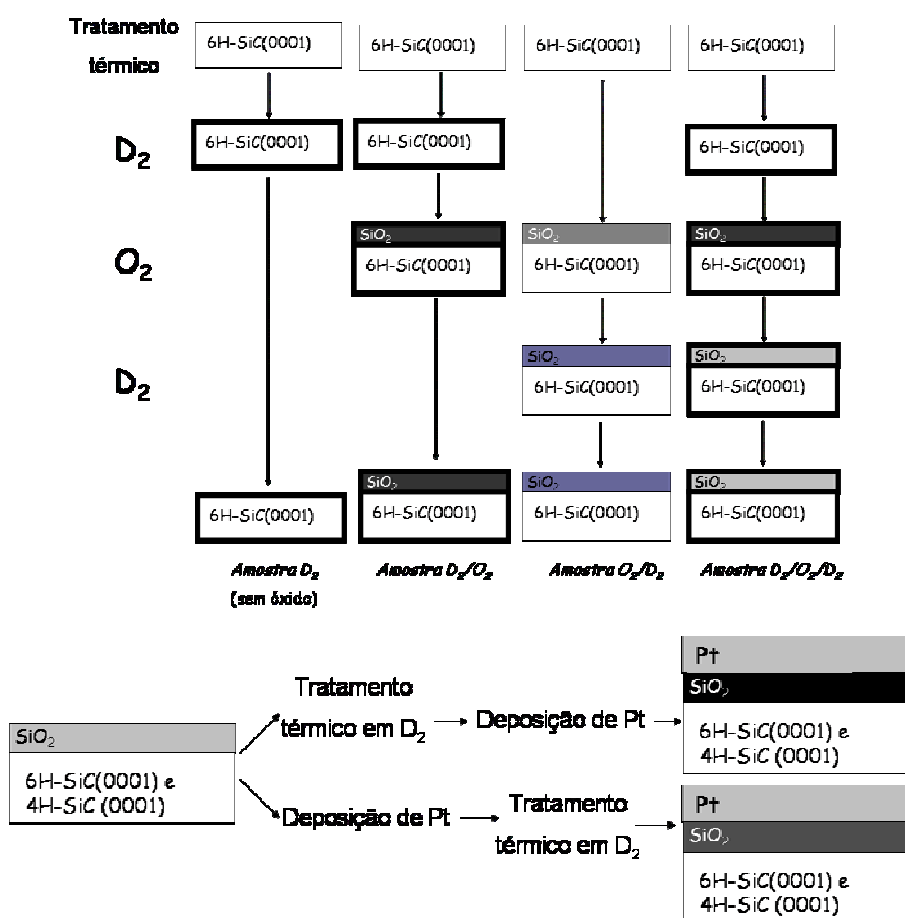
crucial para modificações convenientes nas etapas de fabricação dos dispositivos, com o objetivo de reduzir os altos valores de  $D_{it}$ , assim como aumentar a mobilidade de portadores na região do canal dos transistores baseados em SiC. No presente trabalho, resultados quantitativos sobre esses temas foram obtidos realizando tratamentos térmicos em atmosfera de  $^2\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) e utilizando traçagem isotópica, análises por reação nuclear (NRA) e espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), em conjunto ou não com dissoluções químicas passo-a-passo.

## 5.2 Preparação das amostras

Lâminas de 6H-SiC(0001) e de 4H-SiC(0001) polidas na face Si, adquiridas da empresa CREE<sup>®</sup>, foram limpas conforme métodos da seção 3.1. Após, as amostras foram imediatamente inseridas no forno de atmosfera estática controlada, onde foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas de diferentes gases. Neste trabalho, primeiramente investigamos a incorporação de D como função da temperatura e seqüência dos tratamentos térmicos. Num segundo momento, investigamos o efeito da Pt como eletrodo de porta na incorporação e distribuição do D, assim como a influência do polítipo de SiC empregado. Para a investigação do efeito da temperatura e seqüência dos tratamentos térmicos, quatro grupos de amostras foram produzidas, todas do polítipo 6H-SiC. No primeiro grupo de amostras, crescemos termicamente sobre 6H-SiC(0001) um filme de  $\text{SiO}_2$  com 7 nm de espessura em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  a 1100°C por 1 h (essa etapa é chamada de

crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ ), seguido de um tratamento térmico por 1 h em 200 mbar de  $\text{H}_2$  enriquecido isotopicamente a 99,6 % no isótopo  $^2\text{H}$  (D) (essa etapa é chamada de tratamento térmico em  $\text{D}_2$ ). Essa primeira seqüência é chamada de  $\text{O}_2/\text{D}_2$ . Invertendo a seqüência de gases, mantendo os mesmos parâmetros de tratamentos térmicos, um segundo grupo de amostras foi gerado, chamado de  $\text{D}_2/\text{O}_2$ . Realizando um tratamento térmico adicional em  $\text{D}_2$  nas amostras da seqüência  $\text{D}_2/\text{O}_2$ , um terceiro grupo de amostras foi produzido, denominado  $\text{D}_2/\text{O}_2/\text{D}_2$ . Finalmente, o quarto e último grupo é composto de amostras de SiC tratadas termicamente apenas em  $\text{D}_2$ , sem a etapa de crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ , grupo esse chamado apenas de  $\text{D}_2$ . Resumindo, investigamos como o D é incorporado quando o tratamento térmico em  $\text{D}_2$  é realizado antes ( $\text{D}_2/\text{O}_2$ ), após ( $\text{O}_2/\text{D}_2$ ) e antes e após ( $\text{D}_2/\text{O}_2/\text{D}_2$ ) o crescimento térmico do filme de  $\text{SiO}_2$ , além de investigar a incorporação de D na superfície do SiC (amostra  $\text{D}_2$ ). A dessorção de D das estruturas também foi investigada submetendo as amostras pré-carregadas com D à  $600^\circ\text{C}$  a tratamentos térmicos em 1000 mbar de argônio (Ar), por 20 min no intervalo de temperaturas entre 200 e  $1000^\circ\text{C}$ . Na investigação do efeito do politipo e do eletrodo de porta, filmes de  $\text{SiO}_2$  com 6 nm de espessura foram crescidos termicamente sobre 6H-SiC(0001) e 4H-SiC(0001) com os mesmos parâmetros citados acima e, após, tratados termicamente em  $\text{D}_2$  também nas mesmas condições acima mencionadas, antes ou após a deposição de um filme de Pt de 10 nm de espessura pela técnica de sputtering, realizada na Michigan State University pelo grupo da Dr<sup>a</sup> Ruby Ghosh. A figura 5.2 resume

a preparação das amostras nas duas investigações realizadas. O uso de isótopos raros como D e  $^{18}\text{O}$  nos permitem diferenciar elementos incorporados via tratamento térmico das mesmas espécies químicas incorporadas devido à exposição ao ar atmosférico. Vale lembrar que  $\text{D}(^2\text{H})$  mimetiza o comportamento do  $^1\text{H}$  em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [116].



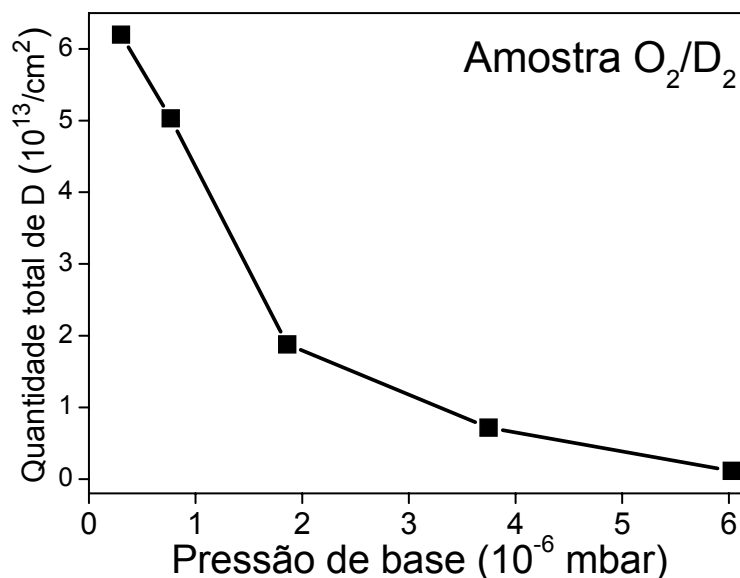
**Figura 5.2** Esquema de preparação das amostras na investigação da incorporação de D como função: **Parte superior:** da temperatura e da seqüência dos tratamentos térmicos **Parte inferior:** da presença do eletrodo de porta e do polítipo de SiC.

A quantificação de D e de  $^{18}\text{O}$  foi obtida por análise por reações nucleares (NRAs), detalhadas na seção 3.7.2, enquanto as quantidades de Pt

foram obtidas por RBS, conforme seção 3.7.1. Os perfis de D em ambas as investigações foram determinados por análise por reações nucleares associadas a RBS em conjunto com dissolução química passo-a-passo, descrita na seção 3.7.4.

### 5.3.1 Resultados e discussão: efeito da temperatura e seqüência de tratamento térmico

A primeira parte deste trabalho consistiu em investigar a incorporação de D nas estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC como função da temperatura de tratamento em D<sub>2</sub> (grupo de amostras O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>). Contudo, observamos que as quantidades de D incorporadas em amostras preparadas em diferentes ocasiões apresentavam grandes variações.



**Figura 5.3:** Quantidade total de D determinada no final dos processamentos térmicos como função da pressão de base no forno antes da etapa de crescimento do filme de SiO<sub>2</sub> e do tratamento térmico em D<sub>2</sub>. A linha é apenas para guiar os olhos.

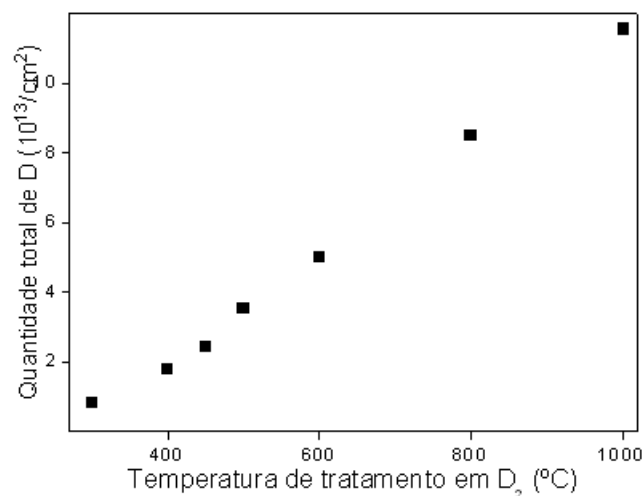
De fato foi verificado que a quantidade de D incorporado devido ao tratamento térmico da estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC em D<sub>2</sub> por 1 h a 650 °C aumentava de 1 x 10<sup>12</sup> D/cm<sup>2</sup> para 6 x 10<sup>13</sup> D/cm<sup>2</sup> quando a pressão de base do forno, antes do crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub>, diminuía de 6 x 10<sup>-6</sup> para 10<sup>-7</sup> mbar (veja figura 5.3). Nessa faixa de pressão de base, a composição do gás residual num sistema de vácuo é principalmente H<sub>2</sub> e vapor d'água. Como usamos uma armadilha criogênica (resfriada por LN<sub>2</sub>), praticamente todo vapor d'água é removido do sistema, de modo que a pressão de base consiste quase na sua totalidade em H<sub>2</sub>. Desse modo, quando o forno é pressurizado com <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, para o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub>, temos, na verdade, uma mistura de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> no ambiente do forno. Mesmo em pressões baixas (6 x 10<sup>-6</sup> mbar), quando comparadas com a pressão atmosférica utilizada em fornos de fluxo, o H<sub>2</sub> residual presente durante a oxidação inibe a subsequente incorporação de D. Lembrando que a etapa de crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> é feita a 1100°C, observamos que o presente resultado indica energias muito maiores para a remoção de H das estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC do que no caso SiO<sub>2</sub>/Si. Considerando o gás residual do forno como um gás ideal (o que é justificável visto as baixas pressões de base utilizadas) a temperatura ambiente (300 K), e composto totalmente por H<sub>2</sub>, calculamos concentrações de 1,5 x 10<sup>11</sup> H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> e de 2,4 x 10<sup>9</sup> H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> para as pressões de base de 6 x 10<sup>-6</sup> e 10<sup>-7</sup> mbar, respectivamente. A razão entre a concentração de H<sub>2</sub> nas duas pressões de base é igual a 62,5, que está muito próximo do aumento observado nas

quantidades de D com a diminuição da pressão (60 vezes), corroborando nossa suspeita da influência da pressão de base na etapa de crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> na incorporação de D. Com base nisso, todos os tratamentos térmicos subsequentes foram realizados somente após a obtenção de uma pressão de base de 10<sup>-7</sup> mbar. É importante ressaltar que não foi observada nenhuma correlação entre a pressão de base antes do tratamento térmico em D<sub>2</sub> (subseqüente ao crescimento térmico) e as quantidades de D incorporadas.

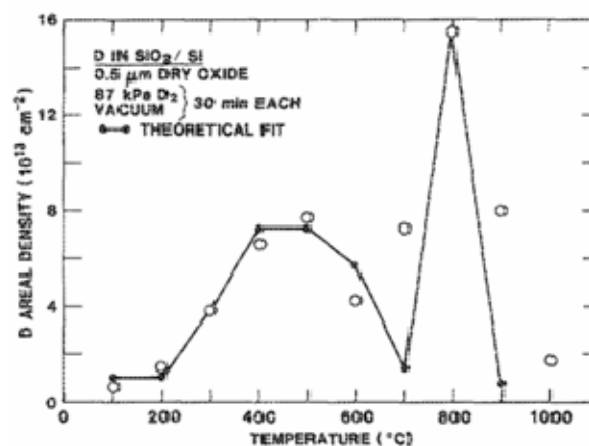
A figura 5.4 apresenta a dependência na incorporação de D em SiO<sub>2</sub>/SiC (O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>) e SiO<sub>2</sub>/Si [137] com a temperatura de tratamento em D<sub>2</sub>. A incorporação de D na amostra O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> aumenta monotonicamente com a temperatura, conforme figura 5.4(a), o que está em contraste com a incorporação de D em filmes de SiO<sub>2</sub> sobre Si (figura 5.4(b)), onde se observa duas bandas de incorporação, uma a 450°C (máximo de 8 x 10<sup>13</sup> D/cm<sup>2</sup>) e outra a 800°C (máximo de 16 x 10<sup>13</sup> D/cm<sup>2</sup>) [137]. A banda em baixa temperatura é associada às ligações Si-D, ou seja, relacionada com a existência de ligações pendentes de Si passivadas por D, enquanto a banda em temperatura mais alta é associada às ligações O-D, relacionada com a existência de pontes peróxido (excesso de O). Uma possível razão pela qual não observarmos bandas bem definidas na incorporação de D no caso SiO<sub>2</sub>/SiC pode estar relacionada a uma maior diversidade de defeitos presentes na interface do SiO<sub>2</sub> com SiC do que com o Si, o que gera uma maior variedade de sítios para a incorporação do D, impedindo uma distinção clara do tipo de ligação feita pelo D a uma dada temperatura. Além disso, a quantidade de D em 450 °C é maior no SiO<sub>2</sub>/Si do



que na estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC. Desse modo, a ineficácia dos tratamentos térmicos em H<sub>2</sub> a temperaturas inferiores a 700°C na passivação de defeitos eletricamente ativos da interface SiO<sub>2</sub>/SiC pode estar relacionada com a menor incorporação de D em SiO<sub>2</sub>/SiC ( $\sim 2 \times 10^{13}$  D/cm<sup>2</sup>), quando comparada com SiO<sub>2</sub>/Si ( $\sim 8 \times 10^{13}$  D/cm<sup>2</sup>).



(a)



(b)

**Figura 5.4** Quantidade total de D como função da temperatura de tratamento em D<sub>2</sub>. (a) na amostra O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> (b) num filme de SiO<sub>2</sub>/Si reproduzido de [137].

Baseando-se em medidas elétricas da literatura (veja lado esquerdo da figura 5.1) pode-se antecipar que os defeitos responsáveis pela densidade de estados eletrônicos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC são diferentes dos centros P<sub>b</sub>

existentes na interface SiO<sub>2</sub>/Si, já que são mais estáveis frente a tratamentos térmicos em H<sub>2</sub>. Alguma passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC começa a ser observada apenas quando o tratamento térmico em H<sub>2</sub> é realizado em temperatura a partir de 700°C. Nessa temperatura de limiar, a incorporação de D é de  $7 \times 10^{13}$  D/cm<sup>2</sup>, estando próxima da quantidade de D observada em SiO<sub>2</sub>/Si após uma etapa de passivação a 450°C. Contudo, a redução da D<sub>it</sub> na interface SiO<sub>2</sub>/SiC ainda é menor do que no caso SiO<sub>2</sub>/Si. Um outro indicativo de que defeitos eletricamente ativos na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC são diferentes dos centros P<sub>b</sub> é o fato da passivação com H ser eficiente apenas para SiC tipo-n [82], o que significa que, diferentemente dos defeitos na interface SiO<sub>2</sub>/Si, esses não são defeitos anfóteros<sup>34</sup>. Um trabalho [80] recente, utilizando ressonância paramagnética eletrônica, relatou uma redução de 20 vezes no sinal relacionado a ligações pendentes de C na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC tipo-n após tratamento térmico em H<sub>2</sub> a 400°C. Contudo, a ausência de passivação elétrica após essa etapa de processamento claramente indica que a contribuição das ligações pendentes de C para a D<sub>it</sub> da interface SiO<sub>2</sub>/SiC é insignificante. Sendo assim, a passivação elétrica obtida a temperaturas acima de 700°C é provavelmente relacionada a diferentes tipos de defeitos presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, tais como compostos carbonáceos e armadilhas no SiO<sub>2</sub>. O hidrogênio durante tratamento térmico em H<sub>2</sub> a altas temperaturas pode interagir com ligações C-C dos aglomerados de carbono, gerando fragmentos

---

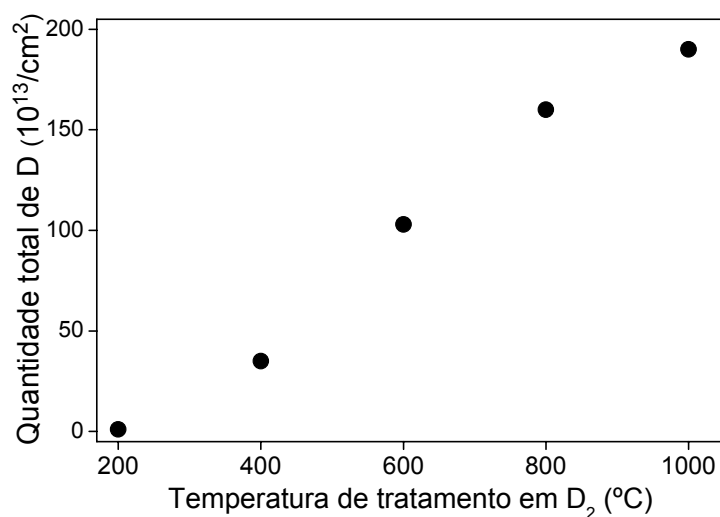
<sup>34</sup> Um defeito anfótero é capaz de capturar lacunas, quando o nível de Fermi está próximo da banda de valência ou elétrons quando o nível de Fermi está próximo da banda de condução.

do tipo C-H. Esses fragmentos irão efetivamente diminuir o tamanho original dos aglomerados, que, por sua vez, diminuem o número de estados eletricamente ativos na parte superior da banda proibida do SiC (aglomerados menores localizam-se energeticamente mais próximos à banda de valência do SiC, veja figura 1.13), porém têm pouco efeito na parte inferior da banda proibida. Esse comportamento pode explicar o fato de haver passivação com  $H_2$  do SiC tipo-n e a ineficiência na passivação do SiC tipo-p[82].

Investigações sobre a influência da pressão de tratamento em  $D_2$  (até 1000 mbar) e da espessura de  $SiO_2$  (até 30 nm) na incorporação de D não apresentaram nenhuma tendência explícita, indicando que o processo de incorporação não depende do volume de  $SiO_2$ , mas da superfície e/ou interface das estruturas  $SiO_2/SiC$ . O tempo de 1 h utilizado nos tratamentos em  $D_2$  é o tempo de saturação determinado experimentalmente por nós para a incorporação de D nas temperaturas testadas.

Tratamento térmico da superfície de  $SiC(0001)$  em  $H_2$  a  $1000^\circ C$  é um eficiente método [138] para passivar química e eletricamente a superfície do SiC. Essa superfície tratada apresenta uma periodicidade (1x1) e torna-se mais resistente à oxidação devido à exposição ao ar atmosférico. No entanto, essa passivação não é obtida no SiC quando imerso em solução de HF, diferentemente do que ocorre com o Si. A figura 5.5 apresenta as quantidades totais de D em SiC (amostras  $D_2$ ) como função da temperatura. A quantidade total de D incorporado em SiC é duas ordens de grandeza maior do que aquela observada na estrutura  $SiO_2/SiC$ . Trabalhos anteriores [139] relataram a

presença de ligações Si-H e ausência de ligações C-H em 6H-SiC(0001) face-Si após tratamento em H<sub>2</sub> a 1000°C, levando à conclusão que todo o H incorporado durante o tratamento térmico está ligado ao Si na superfície do SiC.



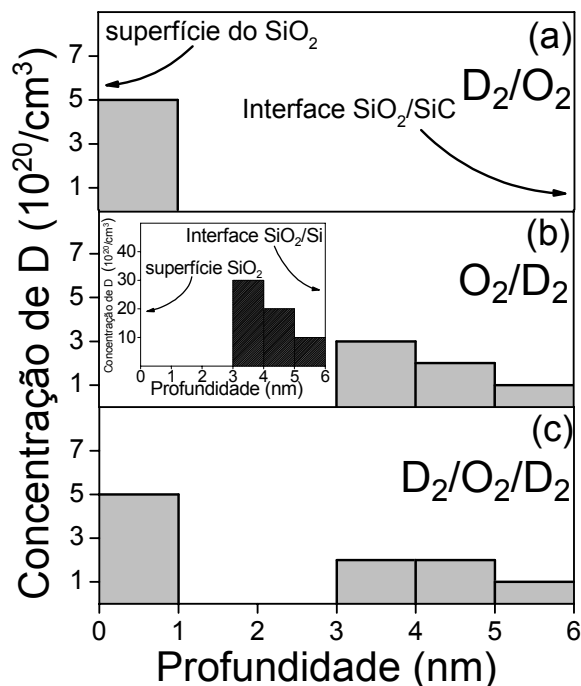
**Figura 5.5:** Quantidade total de D como função da temperatura de tratamento em D<sub>2</sub> na amostra D<sub>2</sub>.

Também foi relatado na literatura que esse tratamento térmico em H<sub>2</sub> pode levar a diferentes estados finais da superfície do SiC, dependendo da reconstrução de superfície utilizada. Numa reconstrução do 3C-SiC (3x2)[140], esse tratamento térmico em H<sub>2</sub> metaliza a superfície do SiC, enquanto na superfície de 6H-SiC(0001) sem reconstrução, leva à passivação das ligações pendentes de Si da superfície[139].

Os perfis de distribuição de D nos grupos de amostras D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> estão apresentados na figura 5.6. O perfil da amostra D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (figura 5.6(a)) mostra que todo D incorporado está localizado dentro de 1 nm próximo à superfície do filme de SiO<sub>2</sub>, enquanto nenhum D foi detectado em uma estrutura

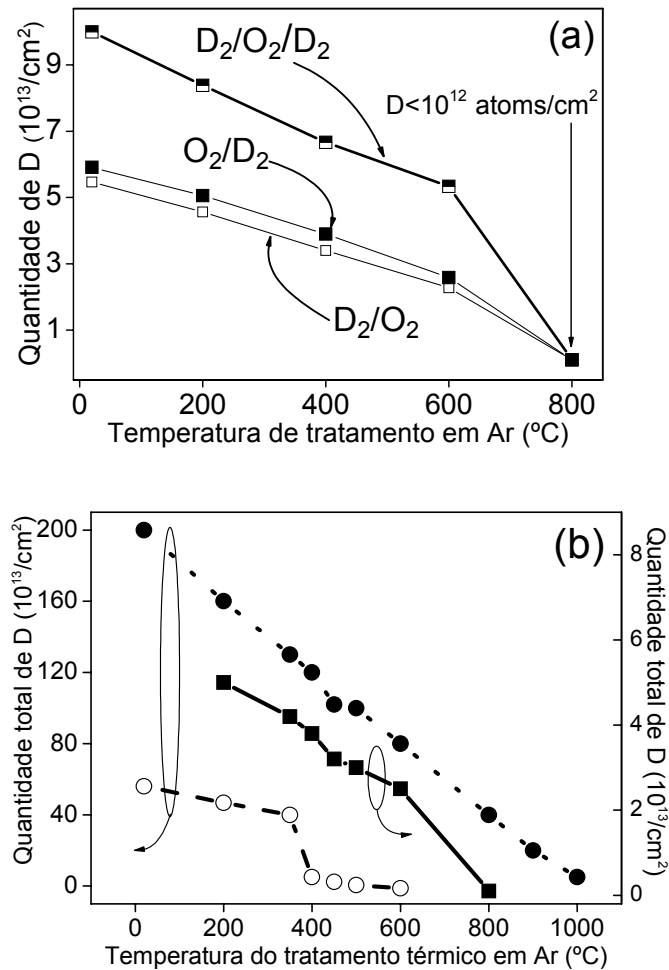
SiO<sub>2</sub>/Si preparada de maneira similar, dentro do limite de detecção da NRA. A natureza da ligação Si-D no SiC é diferente da no Si, provavelmente devido a presença de C, implicando que o ambiente químico do D na amostra SiC deva conter Si e C. Deutério fortemente ligado à estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC na amostra D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> justifica a quantidade apreciável de D observada no sistema após o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> a 1100°C. O mecanismo pelo qual o D previamente ligado à superfície do SiC chega até a superfície do filme de SiO<sub>2</sub> durante o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> não é completamente entendido, contudo a evidência experimental apresentada aqui sugere que o óxido deva crescer sob uma camada superficial de D-Si-C<sub>3</sub>. Esse resultado é corroborado por um trabalho [141] onde superfícies hidrogenadas de 3C-SiC (3x2) expostas a O<sub>2</sub> à temperatura ambiente levam à inserção de átomos de O sob a superfície de 3C-SiC. O tratamento mais agressivo realizado neste trabalho (exposição a O<sub>2</sub> a 1100°C), leva à remoção parcial do D (uma redução de  $150 \times 10^{13}$  D/cm<sup>2</sup> para  $5 \times 10^{13}$  D/cm<sup>2</sup>). Contudo, a observação de D remanescente na superfície do SiO<sub>2</sub> deve estar relacionada a uma forte ligação do D, onde C tem um papel importante. Na série O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> (figura 5.6(b)), todo o D incorporado está localizado numa região de 3 nm próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. O detalhe na figura 5.6(b) mostra o perfil de D numa amostra SiO<sub>2</sub>/Si tratada termicamente em D<sub>2</sub> a 450°C, que, embora seja similar no formato, difere nas quantidades totais de D. Esse D próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC provavelmente está ligado aos defeitos discutidos acima, presentes na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. É interessante notar que a região onde D está ligado (3 nm) é da mesma espessura da região de transição

entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiC}$  observada na investigação do capítulo 4, (valor esse confirmado também por microscopia eletrônica de transmissão[64]) onde atribuímos essa camada de transição à presença de compostos carbonáceos. Esse fato é um indicativo que o D na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  está ligado a aglomerados de carbono e oxicarbeto de silício, que devem ser os principais responsáveis pela passivação parcial da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  após tratamentos térmicos em  $\text{H}_2$ . Passivação de ligações pendentes de C também deve ocorrer, embora sua contribuição para os valores de  $D_{it}$  seja mínima, conforme discutido acima. Na série de amostras  $\text{D}_2/\text{O}_2/\text{D}_2$  (figura 5.6(c)) observamos que a presença de D na superfície do filme de  $\text{SiO}_2$ , proveniente do primeiro tratamento em  $\text{D}_2$ , tem pouca influência na subsequente incorporação de D após o crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ , que é incorporado na região interfacial. Isso é um indicativo que a incorporação de D após o crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$  depende mais fortemente das propriedades da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  do que das propriedades de volume ou superfície dos filmes de  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 5.6:** Perfis de distribuição de D obtidos por dissolução química passo-a-passo em conjunto com NRA para as amostras **(a)** D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, **(b)** O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>. Detalhe : SiO<sub>2</sub>/Si submetida a tratamento térmico em D<sub>2</sub> e **(c)** D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Com o objetivo de investigar a dessorção térmica do D em estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC pré-carregadas com D, submetemos as amostras a tratamentos térmicos em atmosfera de argônio em várias temperaturas e determinamos as quantidades totais de D remanescente. Na figura 5.7 (a) estão mostradas as quantidades totais de D remanescente como função da temperatura de tratamento em Ar para as amostras D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>.



**Figura 5.7 (a)** Quantidade total de D como função da temperatura de tratamento em Ar para as amostras  $\text{D}_2/\text{O}_2$  (quadrados vazados),  $\text{O}_2/\text{D}_2$  (quadrados cheios) e  $\text{D}_2/\text{O}_2/\text{D}_2$  (quadrados meio cheios). **(b)** Quantidade total de D como função da temperatura de tratamento em Ar para as amostras  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (círculos vazados),  $\text{O}_2/\text{D}_2$  diferente de (a) (quadrados cheios,  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ) e  $\text{D}_2$  (círculos cheios,  $\text{SiC}$ ). Linhas são apenas para guiar os olhos. O eixo y da esquerda refere-se as amostras  $\text{D}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  enquanto o eixo y da direita refere-se a amostra  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

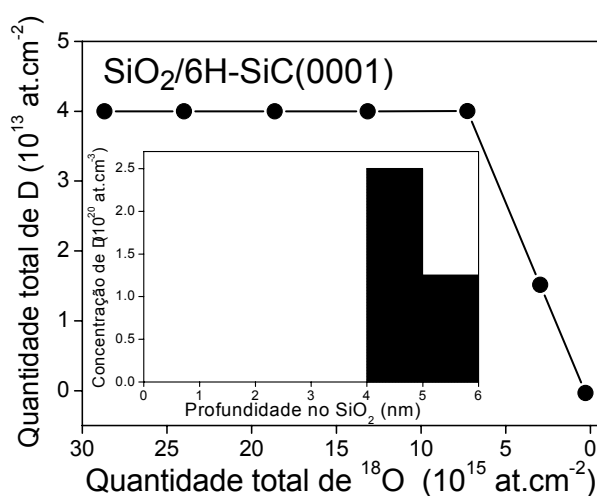
A dependência na dessorção do D com a temperatura para os três casos apresenta um comportamento similar, indicando que o ambiente químico do D na superfície do filme de  $\text{SiO}_2$  (amostra  $\text{D}_2/\text{O}_2$  e  $\text{D}_2/\text{O}_2/\text{D}_2$ ) e na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (amostras  $\text{O}_2/\text{D}_2$  e  $\text{D}_2/\text{O}_2/\text{D}_2$ ), também deva ser similar. Comparando diretamente a dessorção de D nas estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$



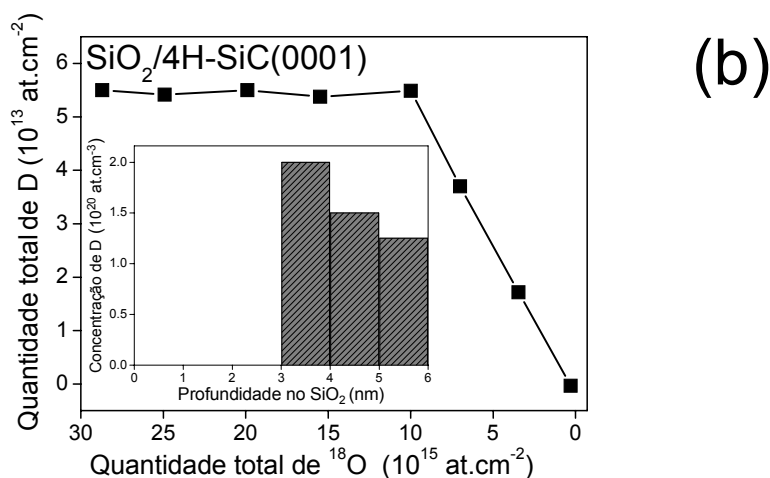
(círculos vazados, figura 5.7(b)), observamos que praticamente todo o D incorporado no sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  é desorvido após um tratamento térmico em Ar a  $400^\circ\text{C}$ . No caso do  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (quadrados cheios, figura 5.7(b)), embora as quantidade de D incorporadas sejam menores que no caso  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , grande parte do D só é desorvida a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ , evidenciando uma ligação mais forte do D no caso  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Na desorção térmica de D da superfície do SiC (círculos cheios, figura 5.7(b)), D fortemente ligado é observado. Mesmo após tratamento térmico em Ar a  $1000^\circ\text{C}$ , ainda detectamos  $10^{13} \text{ D/cm}^2$ , enquanto no caso do Si, temperaturas muito mais baixas ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) são suficientes para desorver todo hidrogênio ligado a sua superfície. Esse D fortemente ligado à superfície do SiC, na forma de  $\text{D-Si-C}_3$  é mais uma evidência do importante papel do C, nesse caso como segundo vizinho, no ambiente químico do D em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e SiC.

### 5.3.2 Resultados e discussão: efeito do eletrodo de Pt e do politipo de SiC

Na segunda parte deste trabalho, investigamos o efeito do politipo e do eletrodo de porta na incorporação de D. Conforme discutido anteriormente, o eletrodo de porta metálico tem um papel de catalisador na dissociação do  $H_2$  em H atômico, e, sendo o H atômico mais reativo, esperamos uma maior incorporação de H durante tratamentos térmicos em  $H_2$ , assim como uma maior passivação da interface  $SiO_2/SiC$ . Esse trabalho foi realizado em colaboração com o grupo da Dr<sup>a</sup>. Ruby Ghosh da Michigan State University (EUA), responsáveis pela deposição de Pt e medidas elétricas. Na primeira parte desta investigação, determinamos as quantidades de D incorporadas e os perfis de concentração em filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre 4H-SiC(0001) e 6H-SiC(0001). Os tratamentos térmicos em ambiente de  $D_2$  foram realizados a  $600^\circ C$  por 1 h após o crescimento térmico dos filmes de  $SiO_2$ . A figura 5.8 apresenta os perfis de distribuição de D nos dois casos de politipos.



(a)



**Figura 5.8** Quantidade de D como função da quantidade total de <sup>18</sup>O para estruturas (a) SiO<sub>2</sub>/6H-(0001) e (b) 4H-SiC(0001). Obtemos o perfil de concentração de D pela diferenciação dessas curvas, mostradas nos detalhes.

Os perfis de D em ambos os casos mostram que todo D incorporado está localizado próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC, de acordo com os resultados observados anteriormente. Na amostra SiO<sub>2</sub>/6H-SiC(0001) a quantidade de D incorporada é menor, assim como o perfil de D é mais estreito que no caso SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) e no caso SiO<sub>2</sub>/6H-SiC(0001) da seção anterior (seção 5.3.1). A diferença no perfil de D entre os dois polítipos 6H, pois aqui o 6H-SiC apresenta uma camada epitaxial com menor densidade de defeitos que no monocristalo como crescido da seção 5.3.1. Comparando o perfil entre os polítipos 6H e 4H desta seção (ambos com a presença de uma camada epitaxial) a diferença pode estar relacionada com taxa de oxidação, visto que a taxa de oxidação do polítipo 4H é ligeiramente maior que a do polítipo 6H, fazendo com que a interface SiO<sub>2</sub>/4H-SiC contenha uma maior concentração de compostos carbonáceos, o que justificaria uma maior incorporação de D.

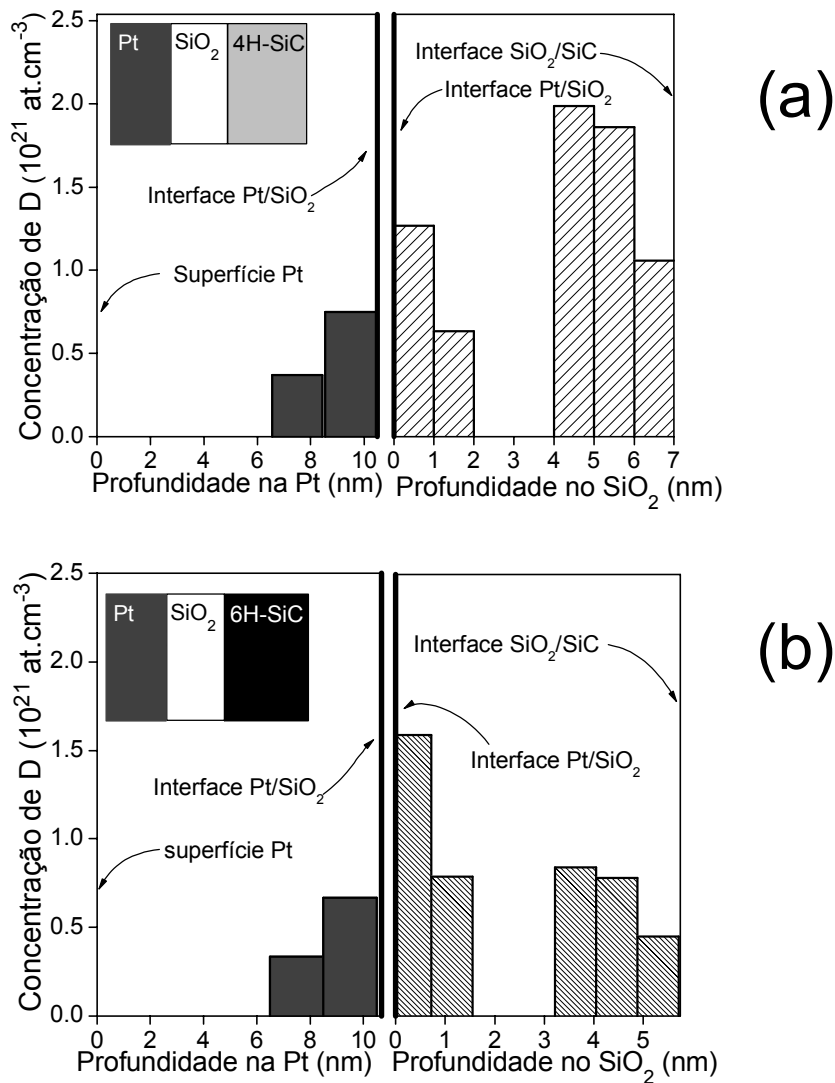
Isso é razoável, visto que as características elétricas de estruturas MOS baseadas em 4H-SiC são piores que as das estruturas baseadas em 6H-SiC [82]. Quando os tratamentos térmicos são realizados em estruturas com eletrodo de porta de Pt (Pt/SiO<sub>2</sub>/SiC), observamos uma maior incorporação de D nos dois politipos, mostradas na tabela 5.1. Temos um aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza na quantidade total de D incorporada para os dois politipos, evidenciando o efeito da Pt na incorporação do D.

Tabela 5.1: Quantidades totais de D para amostras SiO<sub>2</sub>/SiC com e sem eletrodo de porta

Amostra	Eletrodo de Pt	Quantidade total de D (10 <sup>13</sup> at.cm <sup>-2</sup> )	Quantidade total de D (10 <sup>13</sup> at.cm <sup>-2</sup> ) após remoção da Pt	Quantidade total de D próximo a interface (10 <sup>13</sup> at.cm <sup>-2</sup> )
SiO <sub>2</sub> /4H-SiC	Não	5.5	-	5.5
SiO <sub>2</sub> /6H-SiC	Não	4	-	4
SiO <sub>2</sub> /4H-SiC	Sim	85	70	55
SiO <sub>2</sub> /6H-SiC	Sim	40	30	15

Os perfis de D nas estruturas Pt/SiO<sub>2</sub>/SiC, para os dois politipos, obtidos por dissolução química passo-a-passo, estão mostrados na figura 5.9. Os perfis de concentração de D nas amostras Pt/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC (figura 5.9(a)) e Pt/SiO<sub>2</sub>/6H-SiC (figura 5.9(b)) evidenciam a incorporação de D nas duas interfaces: Pt/SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/SiC. Podemos notar que as concentrações de D na interface Pt/SiO<sub>2</sub> são similares em formato e em quantidade de D para os dois politipos, tanto na Pt quanto no SiO<sub>2</sub>, indicando que esse acúmulo de D é uma propriedade do filme de Pt e do de SiO<sub>2</sub>, não dependendo do politipo de SiC utilizado. A incorporação de D nessa região pode estar relacionada a defeitos intrínsecos

da superfície do  $\text{SiO}_2$ , como os centros  $E_x'$  [142], que também são observados em filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si.



**Figura 5.9** Perfis de D em estruturas Pt/SiO<sub>2</sub>/SiC obtidas por dissolução química passo-a-passo. O Lado esquerdo mostra a distribuição no filme de Pt enquanto o lado direito mostra a distribuição no filme de SiO<sub>2</sub> sobre: (a) 4H-SiC(0001) e (b) 6H-SiC(0001).

Podemos entender o mecanismo de incorporação de D envolvendo 5 passos: (i) Dissociação das moléculas de  $\text{D}_2$  em D, devido à ação catalítica da Pt; (ii) Difusão do D atômico através do filme de Pt; (iii) incorporação de parte

dos átomos de D nos defeitos da região interfacial Pt/SiO<sub>2</sub>; (iv) Difusão do D atômico através do filme de SiO<sub>2</sub>; (v) Passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC devido à reação do D com defeitos suscetíveis ao D dessa região. Quando analisamos a concentração de D na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, observamos uma maior incorporação de D no caso do politipo 4H (veja tabela 5.1 e figura 5.9). Essa maior incorporação de D pode ser devida à presença de defeitos do tipo compostos carbonáceos, presentes em maior concentração na interface do SiO<sub>2</sub> com o politipo 4H. Contudo, medidas elétricas precisam ser realizadas para compararmos a passivação dos dois politipos e qual o efeito da maior incorporação do D na passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC quando eletrodos de Pt são utilizados. Essa etapa do trabalho encontra-se em andamento durante a produção deste texto.

## 5.4 Conclusões

Neste trabalho, utilizamos traçagem isotópica do hidrogênio e do oxigênio em conjunto com análise por feixe de íons para investigarmos incorporação do hidrogênio (deutério) ativada termicamente, sua distribuição em profundidade, e sua dessorção de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e de superfícies de SiC. O efeito catalítico de eletrodos de Pt também foi investigado, assim como o efeito dos politipos de SiC utilizados. Foi observada uma forte correlação entre a quantidade de <sup>1</sup>H<sub>2</sub> no ambiente de oxidação e a incorporação de D após o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub>, atribuída à ocupação de sítios de incorporação de hidrogênio durante o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub>. Na seqüência, observamos que

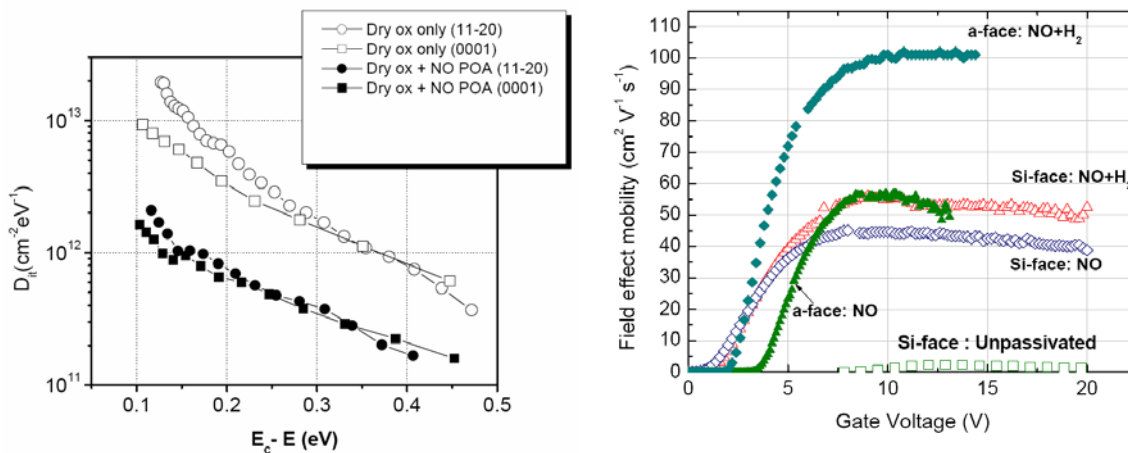
a incorporação de D em  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e SiC aumenta monotonicamente com a temperatura de tratamento em  $\text{D}_2$ , em contraste com resultados anteriores em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e Si. A dessorção de D ativada termicamente evidenciou que D ligado a  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  é mais estável que em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Além disso, a dependência com a temperatura na dessorção do D em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , tratadas em diferentes seqüências térmicas apresentaram um comportamento similar, donde concluímos que o ambiente químico do D próximo à superfície do filme de  $\text{SiO}_2$  e na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  deva ser similar. A forte ligação Si-D presente na superfície do SiC(0001) tratada termicamente em  $\text{D}_2$  leva à detecção de D na superfície do filme de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC na amostra  $\text{D}_2/\text{O}_2$ , mesmo quando o crescimento do filme é realizado a  $1100^\circ\text{C}$ , diferentemente do que ocorre com amostras de  $\text{SiO}_2$  sobre Si. Por outro lado, na amostra  $\text{O}_2/\text{D}_2$ , D está localizado na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , provavelmente ligado a compostos carbonáceos ali presentes. Quando eletrodos de Pt são depositados antes do tratamento térmico em  $\text{D}_2$  das amostras  $\text{O}_2/\text{D}_2$ , um aumento de uma ordem de grandeza na incorporação de D é observado, tanto para o politipo 4H quanto para o 6H. Uma maior incorporação de D ocorre na região da interface  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ , dentre as amostras dos dois politipos. A possível causa é a maior concentração de defeitos na região da interface  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  quando comparada com a interface  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ , fato já relatado na literatura. O efeito do tratamento térmico em  $\text{H}_2$  a alta temperatura na redução de  $D_{\text{it}}$  é atribuído principalmente à passivação de compostos carbonáceos, tais como aglomerados de C. Finalmente, observamos que D ligado à superfície do SiC

apresenta uma ligação mais estável, que, como consequência, leva à observação de D nessa superfície mesmo após tratamento térmico em Ar a 1000°C, num forte contraste com o caso do Si. Todas essas evidências são um claro indicativo do importante papel do C, principalmente de compostos carbonáceos na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, nas características de estruturas MOS baseadas em SiC: esse C dá origem a características elétricas muito diferentes das do Si, consequência do diferente ambiente físico-químico para passivação com H, que é muito mais fortemente ligado em SiO<sub>2</sub>/SiC e SiC do que em estruturas similares baseadas em Si.

## **6. Passivação de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiC com NO**

Dentre todos os tratamentos térmicos propostos para passivar defeitos eletricamente ativos na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, tratamentos térmicos em atmosfera de NO têm apresentado os resultados mais promissores, por serem mais eficientes na redução da D<sub>it</sub>. Uma redução de uma ordem de grandeza na D<sub>it</sub> e um aumento de uma ordem de grandeza na mobilidade são observados após tratamentos térmicos em fluxo de NO, como mostrado na figura 6.1.





**Figura 6.1 (a)** Densidade de estados de interface para filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre 4H-(0001) e 4H-(11 $\bar{2}$ 0) tratados ou não em NO. Reproduzida de [100]. **(b)** Mobilidade de portadores nas estruturas  $\text{SiO}_2/4\text{H}$ -(0001) para as faces Si(0001) e a(11 $\bar{2}$ 0) tratadas ou não em NO, assim como submetidas a um tratamento adicional em  $\text{H}_2$ . Reproduzida de [143].

Uma rota alternativa na passivação da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  com N é a utilização de  $\text{N}_2\text{O}$ , que é preferido pela indústria microeletrônica devido a sua menor toxicidade. Contudo, o efeito da passivação elétrica observada com tratamentos térmicos em  $\text{N}_2\text{O}$ , na verdade, é fruto da sua decomposição formando  $\text{NO}$ <sup>35</sup>. Além dele, é formado  $\text{O}_2$  devido à dissociação do  $\text{N}_2\text{O}$  em altas temperaturas [144], fazendo com que os tratamentos térmicos em  $\text{N}_2\text{O}$  sejam menos eficientes na passivação da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , quando comparados com os resultados em NO, por incorporar menores quantidades de N e, em paralelo, oxidar o substrato. Na tecnologia do Si, sabe-se que filmes crescidos termicamente diretamente em NO apresentam melhores propriedades na interface com o Si do que os filmes de  $\text{SiO}_2$ , tais como: barreira à difusão de dopantes para o dielétrico, maior constante dielétrica, e maior imunidade à

<sup>35</sup> Na verdade,  $\text{N}_2\text{O}$  dissocia em temperaturas iguais ou maiores a  $950^\circ\text{C}$  em  $\text{N}_2$  (60 %),  $\text{O}_2$  (35 %) e NO (5%).

degradação por elétrons quentes. Porém, as vantagens de se usar filmes de oxiniteto de silício sobre Si esbarram no crescimento térmico dos filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  em ambiente de NO, que é autolimitado a 2,5 nm para qualquer temperatura inferior a 1000 °C, sendo necessárias temperaturas ainda mais altas para crescermos uma espessura típica de dielétrico. Isso é uma consequência de um dos motivos que faz dos filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  melhores em relação ao  $\text{SiO}_2$ : a formação de uma camada inicial rica em N próxima à interface dielétrico/semicondutor, que nesse caso funciona como uma barreira à difusão para as moléculas de NO, impedindo as mesmas de reagirem com o substrato de Si para a formação de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Mesmo apresentando vantagens frente aos filmes de  $\text{SiO}_2$ , filmes de oxinitreto de silício sobre SiC, foram muito pouco estudados na literatura. De fato, a interface de filmes dielétricos crescidos sobre SiC em ambiente de NO[145] apresentam uma maior confiabilidade e menor  $D_{it}$  do que filmes crescidos termicamente em  $\text{O}_2$ . Por outro lado, filmes de  $\text{SiO}_2$  oxinitretados em NO apresentam melhoras na  $D_{it}$  e na mobilidade dos portadores quando comparados a filmes de  $\text{SiO}_2$ , conforme mostrado na figura 6.1. Tendo em vista esses resultados, um tratamento térmico “sanduíche” foi proposto na literatura, consistindo em tratamentos térmicos seqüenciais em atmosferas de NO/ $\text{O}_2$ /NO, visando integrar as características elétricas vantajosas de filmes crescidos diretamente em NO com a maior espessura obtida com filmes de  $\text{SiO}_2$  tratados termicamente em NO[146]. Dessa forma foram obtidas melhorias nas características elétricas e na topografia da interface dielétrico/SiC. Todavia, os mecanismos de transporte

atômico e as características elétricas em cada uma das etapas envolvidas nesses tratamentos seqüenciais ainda não tinham sido esclarecidos. Existem algumas perguntas relevantes do ponto de vista elétrico e físico-químico que merecem ser investigadas, tais como: (i) Por que óxidos crescidos termicamente sobre substratos de SiC, pré-tratados em NO, apresentam características elétricas superiores quando comparados com filmes de SiO<sub>2</sub>/SiC sem a etapa de oxinitretação inicial ? (ii) Quais são as diferenças causadas pelos tratamentos térmicos em NO, feitos antes e após a etapa de crescimento térmico do filme dielétrico em O<sub>2</sub> ? (iii) Qual a influência da etapa de oxidação antes e depois dos tratamentos térmicos em NO ? Essas e outras questões são cruciais para a compreensão da passivação elétrica da interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante tratamentos térmicos em atmosfera de NO. No presente trabalho, filmes dielétricos foram crescidos termicamente sobre SiC em diferentes etapas de oxidação e de oxinitretação em atmosferas de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> e NO, respectivamente. Após cada etapa, diferentes ferramentas analíticas foram empregadas para caracterizar as propriedades elétricas e físico-químicas das estruturas formadas.

## 6.2 Preparação das amostras

Esse trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo do Prof. Sima Dimitrijevic da Griffith University, Austrália. Nessa colaboração, coube a nós a parte dos tratamentos térmicos em atmosfera de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> e da caracterização

físico-química, enquanto o grupo do Prof Dimitrijević foi responsável pelos tratamentos térmicos em NO e pela caracterização elétrica das estruturas. Lâminas de 6H-SiC(0001) polidas na face Si, dopadas com Nitrogênio ( $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ), adquiridas da empresa CREE<sup>®</sup>, foram limpas conforme métodos da seção 3.1. Dois tipos de tratamentos foram utilizados na preparação das amostras. O tratamento "<sup>18</sup>O<sub>2</sub>", consiste em uma etapa de crescimento térmico de um filme de SiO<sub>2</sub> a 1100 °C por 1 h em atmosfera estática de 100 mbar de oxigênio enriquecido a 97% no isótopo de massa 18. A etapa de oxinitreção (chamada de "NO") foi feita a 1175 °C por 2 horas em um fluxo constante de NO de 1 litro padrão por minuto. Diferentes seqüências de tratamentos foram realizadas com o objetivo de investigarmos como cada etapa na preparação das amostras influencia as características da estrutura final. Essas seqüências deram origem a 5 séries de filmes dielétricos crescidos termicamente sobre SiC, denominados "<sup>18</sup>O<sub>2</sub>", "NO", "NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub>", "<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO", e "NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO". A figura 6.2 resume a preparação das amostras. As quantidades totais de N incorporadas pelas oxinitreções após o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> já foram determinadas em trabalhos anteriores e está em torno de  $10^{14}$  N/cm<sup>2</sup>, localizadas principalmente próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC[143]. O uso de <sup>18</sup>O é particularmente importante neste trabalho, pois podemos diferenciar esse isótopo raro (abundância natural de 0,2 %) do oxigênio incorporado durante tratamentos térmicos em atmosfera de NO, e/ou exposição da amostra ao ar. As quantidades de <sup>18</sup>O foram determinadas por análise por reação nuclear (NRA) enquanto as quantidades de <sup>16</sup>O foram determinadas por RBS

canalizado com detecção a ângulo rasante (veja seção 3.7.1.1). Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X foi utilizada para determinar o ambiente químico dos filmes (veja seção 3.4). Para as medidas elétricas, capacitores MOS com área de  $0,0025 \text{ cm}^2$  foram fabricados com eletrodos de alumínio. Nessas últimas medidas, é importante ressaltar a necessidade de usarmos substratos com uma camada epitaxial, visto que substratos que não tem essa camada apresentam uma maior densidade de defeitos, impossibilitado as medidas elétricas. Neste trabalho substratos de 6H-SiC(0001) com camada epitaxial e uma dopagem de  $2 \times 10^{16} \text{ N/cm}^3$  foram usados de modo a permitir a caracterização elétrica a  $250^\circ\text{C}$  com medidas de curvas capacitância voltagem de alta frequência (veja seção 3.6).

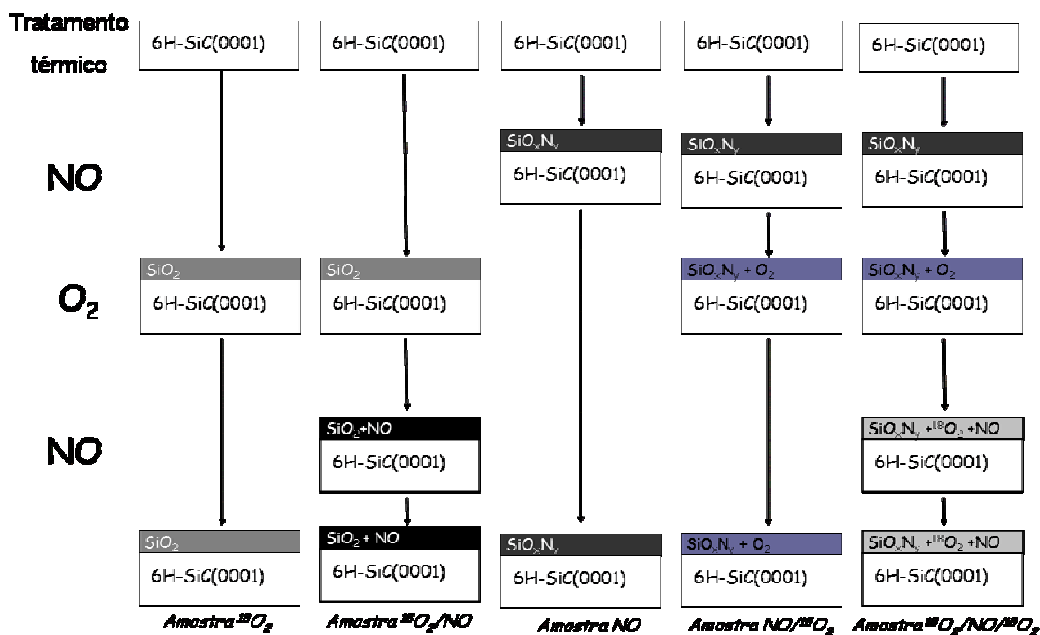
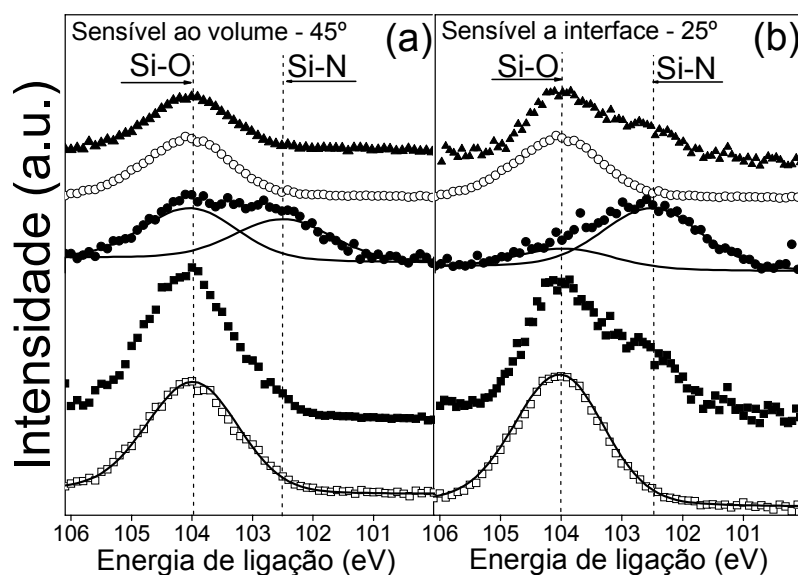


Figura 6.2: Esquema de preparação das amostras nas diferentes seqüências de tratamento NO e  $^{18}\text{O}_2$ .

### 6.3 Resultados e discussão

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X é um eficiente método para a determinação do ambiente químico de um elemento na superfície de um sistema. A figura 6.3 apresenta a região de energia dos fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si em dois modos de detecção, 45° (modo mais sensível à superfície) e 25° (modo mais sensível à interface) para as cinco séries de amostras. A amostra  $^{18}\text{O}_2$  (figura 6.3, quadrados vazados) apresenta uma única componente em ambos os modos de detecção numa energia de ligação de  $E_b = 104$  eV, que corresponde a ligações Si-O num ambiente de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Após um tratamento em NO da amostra  $^{18}\text{O}_2$  (amostra  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ , quadrados cheios, figura 6.3), uma segunda componente é observada na energia de ligação  $E_b = 102,5$  eV no modo de detecção sensível à interface. Essa componente pode ser atribuída [147] a ligações Si-N, na forma de oxinitreto de silício ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) onde o N tem o oxigênio como segundo vizinho. Fotoelétrons do orbital 2p provenientes de ligações tipo Si-N na forma de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) têm energia de ligação mais baixa [148], enquanto ligações do N apenas com átomos de O ( $\text{NO}_3$ ) só são possíveis em estado sólido com processos de alta energia, como bombardeamento iônico, por exemplo.



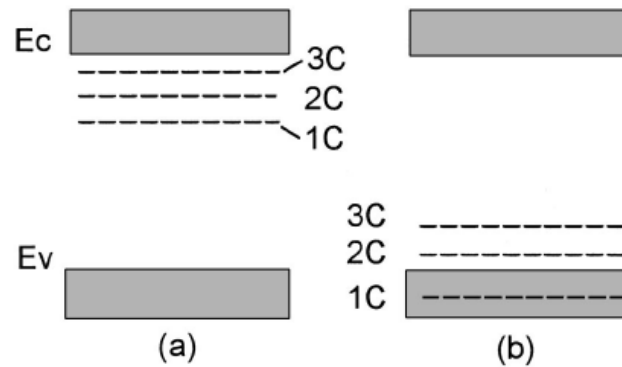
**Figura 6.3:** Região dos fotoelétrons provenientes do orbital Si 2p detetados nos ângulos **(a)** 45° (sensível ao volume) e **(b)** 25° (sensível à interface) para amostras de SiC tratadas termicamente em (de baixo para cima)  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados vazados),  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (quadrados cheios), NO (círculos cheios),  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$  (círculos vazados), e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (triângulos cheios). u.a corresponde a unidades arbitrárias.

Como não observamos a componente em 102,5 eV no modo sensível ao volume do filme, podemos concluir que o N é incorporado principalmente na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e está diretamente ligado a Si, e provavelmente a C, embora ligações C-N na região dos fotoelétrons C 1s não tenham sido observadas. De fato, cálculos teóricos [75] mostram que durante tratamentos térmicos em NO, nitrogênio é incorporado na região próxima a interface, ligando-se principalmente a Si nos oxicarbeto de silício. Esse N incorporado nessa região também pode vir a reagir com um carbono de um aglomerado, diminuindo o tamanho do aglomerado e reduzindo os valores de  $D_{it}$  na parte superior da banda proibida do SiC [100], de modo similar à passivação parcial

devida aos tratamentos térmicos a alta temperatura em  $H_2$ , conforme discutido no capítulo 5. A figura 6.4 mostra um modelo teórico sobre esse processo.

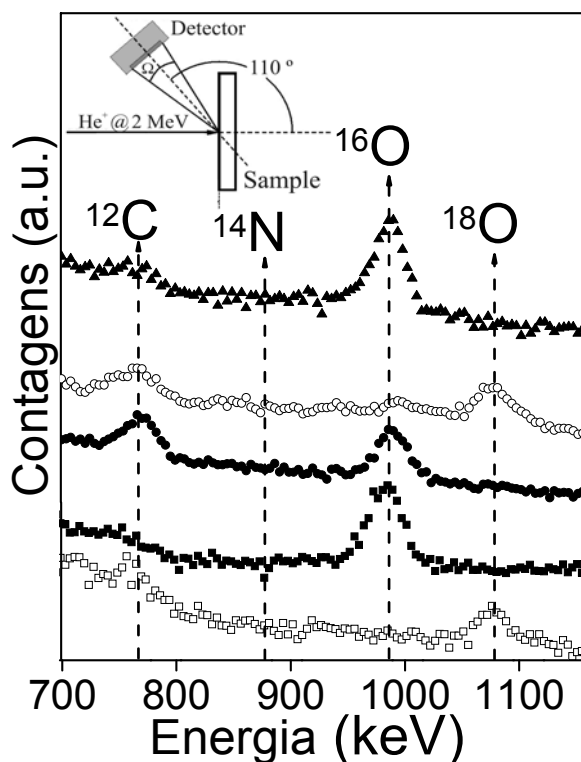
Na amostra NO (figura 6.3, círculos cheios), as duas componentes de ligação são observadas nos dois modos de detecção, evidenciando a formação de um filme de oxinitreto de silício. A razão entre as intensidades das duas componentes (Si-N/Si-O) mostra que existe uma maior concentração relativa de ligações Si-N próximo à interface com SiC, concentração essa que diminui para regiões mais próximas da superfície do filme. Mais uma vez, a maior incorporação de N ocorreu próximo à interface  $SiO_2/SiC$ . Vale lembrar que, mesmo quando crescemos termicamente filmes de  $SiO_xN_y$  sobre Si em atmosfera de NO, também observamos uma distribuição variável de N, com uma maior concentração próxima à interface com Si, além de uma estequiometria variável de  $SiO_xN_y$  ao longo do filme. O espectro da amostra  $NO/^{18}O_2$  (figura 6.3, círculos vazados) apresenta apenas a componente de ligação correspondente a ligações Si-O (na forma de  $SiO_2$ ), sem nenhum sinal visível de ligações Si-N, indicando que a concentração de N foi reduzida abaixo do limite de detecção da técnica de XPS após o tratamento térmico em  $^{18}O_2$ . O filme agora é composto essencialmente por  $SiO_2$ . Quando um tratamento adicional em NO é feito na amostra  $NO/^{18}O_2$ , obtendo a amostra  $NO/^{18}O_2/NO$  (figura 6.3, triângulos cheios), N é incorporado de maneira similar ao da amostra  $^{18}O_2/NO$ : existe incorporação de N na região da interface com o SiC (formação de ligações Si-N), enquanto nenhuma incorporação de N no volume do filme é observada.





**Figura 6.4** Níveis de energia para aglomerados de carbono na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (a) antes e (b) após passivação com NO. Reproduzido de [100]

Um trabalho anterior [149] relatou a mobilidade de N e O durante a oxinitretação térmica em NO de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si. Esses autores mostraram que, durante o tratamento térmico em NO, além da incorporação de N próximo a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , existe troca isotópica entre o oxigênio da fase gasosa (NO) e o oxigênio do filme de  $\text{SiO}_2$ . Com o objetivo de verificar se isso também ocorre no caso de amostras baseadas em SiC, nós realizamos medidas de NRA e c-RBS com o objetivo de determinar as quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  após cada tratamento térmico.



**Figura 6.5** Espectros de c-RBS para 5 amostras usando um feixe de  ${}^4\text{He}^+$  de 2 MeV com detecção a ângulo rasante. Símbolos usados são (de baixo para cima):  ${}^{18}\text{O}_2$  (quadrados vazados),  ${}^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (quadrados cheios), NO (círculos cheios), NO/ ${}^{18}\text{O}_2$  (círculos vazados), e NO/ ${}^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (triângulos cheios). As linhas verticais correspondem a posição em energia do sinal de cada isótopo.

A figura 6.5 mostra os espectros de RBS para todas as séries de amostras. A tabela 6.1 apresenta as quantidades totais de  ${}^{18}\text{O}$  e  ${}^{16}\text{O}$ , assim como a espessura do filme, obtida usando a relação  $10^{15} \text{ O/cm}^2 \sim 0,226 \text{ nm}$ , válida estritamente para filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente. Contudo, como as quantidades de N incorporadas são relativamente pequenas ( $\sim 10^{14} \text{ N/cm}^2$ ) e a densidade dos filmes de oxinitreto de silício ( $2,83 \text{ g/cm}^3$ ) é similar a de óxido de silício ( $2,21 \text{ g/cm}^3$ ), podemos usar essa relação como uma aproximação.

Podemos notar que o espectro de RBS da amostra  $^{18}\text{O}_2$  (figura 6.5, quadrados vazados), além do sinal de C proveniente do substrato de SiC, tem apenas um sinal, correspondendo a  $^{18}\text{O}$ , o que é esperado visto que as medidas de XPS mostraram que esse era um filme de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico no volume e próximo a superfície do  $\text{SiO}_2$ . Após o tratamento térmico em  $\text{N}^{16}\text{O}$  (figura 6.5, quadrados cheios e tabela 6.1) observamos uma troca isotópica completa (dentro do limite de detecção do RBS) entre  $^{16}\text{O}$  da fase gasosa e  $^{18}\text{O}$  proveniente do filme. A incorporação de N, que foi evidenciada por XPS mostrada acima, também está abaixo do limite de detecção do RBS. Além disso, existe incorporação de  $^{16}\text{O}$ , que leva a um aumento da espessura do filme dielétrico (tabela 6.1). Esse aumento da espessura em relação à amostra  $^{18}\text{O}_2$  é atribuído à dissociação de NO ( $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ ) em altas temperaturas [144], gerando  $\text{O}_2$  molecular, que promove o crescimento do filme devido à reação com SiC.

Quando a seqüência de gases é invertida, além da incorporação de N e O devido à reação direta do NO com a estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , também há troca isotópica do O, como pode ser visto comparando os espectros da amostra NO (figura 6.5 círculos cheios) e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$  (figura 6.5, círculos vazados), assim como os valores listados na tabela 6.1. Além da troca isotópica, os resultados de XPS também mostram que existe a completa remoção do N do filme de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Um tratamento adicional em NO da amostra  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$  induz, mais uma vez, à troca isotópica (figura 6.5, triângulos cheios), além de aumentar a espessura do filme (tabela 6.1).

**Tabela 6.1:** Quantidade totais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  e espessura dos filmes determinadas por NRA e c-RBS para todas as séries de amostras.

Amostra	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15}$ at.cm $^{-2}$ )	$^{16}\text{O}$ ( $10^{15}$ at.cm $^{-2}$ )	Espessura (nm)
$^{18}\text{O}_2$	22	-	5
$^{18}\text{O}_2/\text{NO}$	-	70	16
NO	-	32	7,5
NO/ $^{18}\text{O}_2$	36	1	9
NO/ $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$	-	80	18

Os mecanismos pelos quais N e O são incorporados na estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  parecem ser muito similares aos mecanismos que governam os tratamentos térmicos da estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em NO [149]. No caso do SiC, os mecanismos de incorporação parecem ser:

- (i) Difusão de moléculas de NO através da rede do  $\text{SiO}_2$ , provavelmente intersticialmente, sem reagir com a rede;
- (ii) Reação do NO na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , incorporando N e O, promovendo aumento da espessura do filme;
- (iii) Troca isotópica entre oxigênio da fase gasosa e oxigênio da rede mediada pela existência de defeitos existentes na rede do  $\text{SiO}_2$ .

Comparando de maneira quantitativa os resultados em SiC com os mesmos obtidos de filmes crescidos sobre Si, observamos uma maior troca isotópica (praticamente completa após cada seqüência de tratamento térmico) e remoção do N (também praticamente completa) no caso do SiC. Esse efeito pode ser atribuído às condições de tratamento térmico mais severas no caso

do SiC, tais como alta temperatura e tempos mais longos (no caso do Si os tempos estão na faixa de centenas de segundos e as temperaturas em torno de 1000°C). Além disso, as diferenças entre os defeitos presentes nos filmes crescidos sobre Si e SiC, tais como a presença de carbono e oxicarbeto de silício, podem mediar diferentes mecanismos de troca isotópica, que não estão presentes no caso do Si. Embora os mecanismos apresentados não levem em consideração essas diferenças, eles podem explicar satisfatoriamente os resultados observados. Mecanismos mais elaborados da incorporação de N e O em filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC devem também incluir essas diferenças de modo a descrever de maneira mais completa os efeitos induzidos na estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC.

A figura 6.6 apresenta as curvas C-V de alta frequência para todos os capacitores MOS construídos nesse trabalho. As curvas são mostradas na forma de capacitância normalizada pela capacitância do filme dielétrico ( $C_{ox}$ ) para melhor visualização. A tabela 6.2 contém as características elétricas determinadas a partir dessas curvas.

Conhecendo a constante dielétrica dos filmes, as espessuras dos dielétricos podem ser determinadas através da relação (18), seção 3.6, estando em concordância com os valores obtidos a partir da análise por feixe de íons, mostrados na tabela 6.1. A tensão de banda plana de cada amostra é determinada a partir da capacitância de banda plana ( $C_{fb}$ ). O deslocamento da tensão de banda plana ( $\Delta V_{fb}$ ) em relação ao valor ideal ( $V_{fb} = - 0,16$  V) é causado principalmente pela existência de armadilhas para cargas na interface

e cargas fixas no óxido. Conhecendo o deslocamento da tensão de banda plana ( $\Delta V_{fb}$ ), que é causado pela existência dessas cargas (conforme discutido na seção 3.6) e a capacitância do óxido ( $C_{ox}$ ), determinada da curva C-V, podemos obter a densidade de cargas efetivas na interface ( $\Delta Q_{eff}$ ) através da relação (26), seção 3.6.

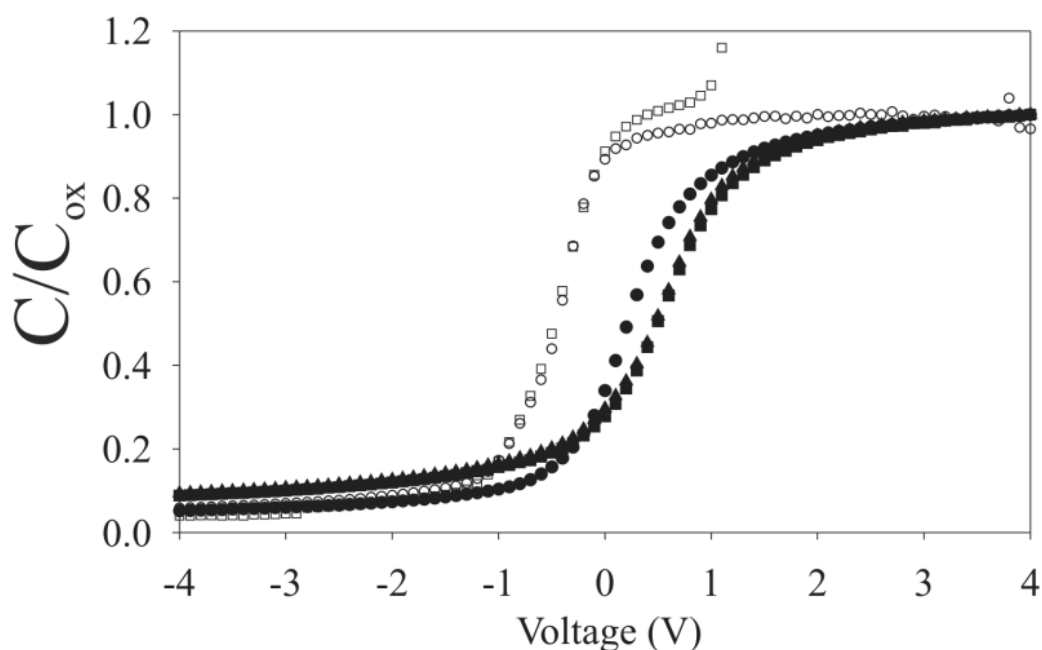
**Tabela 6.2:** Características elétricas das 5 séries de amostras, extraídas das curvas C-V, onde:  $C_{ox}$  é a capacitância do filme por unidade de área,  $t_{ox}$  é a espessura do filme dielétrico calculada a partir de  $C_{ox}$ ,  $C_{fb}$  é a capacitância na tensão de banda plana,  $\Delta V_{fb}$  é o deslocamento em relação à tensão de banda plana ideal (-0,16 V), e  $\Delta Q_{eff}$  é a carga fixa efetiva na interface do filme com o SiC. A área de cada capacitor é  $0,0025 \text{ cm}^2$ . A maneira como essas características são obtidas estão explicadas na seção 3.6.

Amostra	$C_{ox}$ (nF/cm <sup>2</sup> )	$t_{ox}$ (nm)	$C_{fb}$ (pF)	$\Delta V_{fb}$ (V)	$\Delta Q_{eff}$ ( $10^{12}/\text{cm}^2$ )
<sup>18</sup> O <sub>2</sub>	1725	5,2	420	-0,56	2,41
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> /NO	540	16,4	273	+0,03	-0.043
NO	1150	7,7	375	-0,21	0,8
NO/ <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	957	9,3	352	-0,67	1,6
NO/ <sup>18</sup> O <sub>2</sub> /NO	479	19	257	+0,02	-0.025

A carga efetiva nos fornece um importante dado a respeito da interface de interesse. No caso dos sistemas dielétrico/SiC estudado aqui, boa parte da carga efetiva da interface está relacionada à existência de compostos carbonáceos presentes nessa região, conforme será discutido a seguir. A amostra <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (figura 6.7, quadrados vazados) apresenta uma maior capacitância no óxido devido a correntes de fuga através do SiO<sub>2</sub> na temperatura de teste, assim como uma maior densidade de cargas efetivas na interface (tabela 6.2), quando comparada com a amostra NO. Porém, um

tratamento adicional em NO da amostra  $^{18}\text{O}_2$  (resultando na amostra  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ ) reduz em quase duas ordens de grandeza a  $Q_{\text{eff}}$ , enquanto um tratamento adicional em  $^{18}\text{O}_2$  na amostra NO (resultando na amostra  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$ , círculos vazados), degrada as características elétricas da interface, dobrando a densidade de carga efetiva. Esses resultados indicam que a interface dielétrico/SiC é degradada quando o tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  é realizado por último na seqüência de tratamentos. A degradação elétrica da interface é atribuída à remoção de ligações Si-N previamente existentes e/ou à geração de compostos carbonáceos, conforme observado no capítulo 4. Quando a amostra é submetida a um tratamento térmico em NO (amostras  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ ), o deslocamento da tensão de banda plana apresenta valores mais moderados (tabela 6.2) e as menores densidades de  $Q_{\text{eff}}$ . Isso pode ser explicado considerando que o tratamento térmico em NO leva a dois processos competitivos: passivação da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  por nitretação, melhorando a qualidade da interface, e oxidação do substrato de SiC, gerando compostos carbonáceos que prejudicam a qualidade elétrica da interface. Esse deslocamento da tensão de banda plana para tensões menores no caso das amostras  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  é originário de defeitos eletricamente ativos ainda presentes na interface dielétrico/SiC, tais como subóxidos de Si e aglomerados de C. A passivação com N também pode induzir cargas na interface, fato já observado no caso  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [150], explicando também o deslocamento da tensão de banda plana nas amostras  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ . Nenhuma diferença sensível é observada entre as curvas C-V das amostras

$^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ . Contudo, uma menor densidade de cargas foi observada na amostra  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  em concordância com um trabalho anterior [146].



**Figura 6.7:** Medidas C-V para todas as séries de amostras produzidas:  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados vazados),  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (quadrados cheios), NO (círculos cheios),  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$  (círculos vazados), e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (triângulos cheios). A tensão de banda plana ideal é  $V_{fb1} = -0,16$  V.

## 6.4 Conclusões

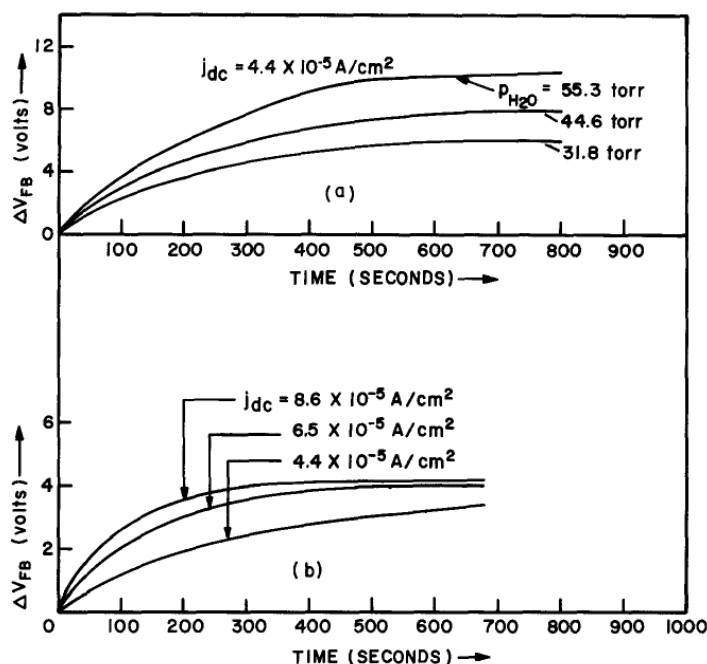
Neste trabalho investigamos as propriedades físico-químicas e elétricas de filmes dielétricos crescidos termicamente sobre SiC em diferentes seqüências de processamento térmico em atmosfera de NO e  $^{18}\text{O}_2$ . O tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  de amostras pré-tratadas em NO leva à dissociação de ligações Si-N, removendo N dos filmes, enquanto, em paralelo, o crescimento



térmico do filme de  $\text{SiO}_2$  é induzido e ocorre troca isotópica entre oxigênio da fase gasosa e oxigênio previamente existente no filme. Curvas C-V dessas amostras evidenciam uma degradação da interface atribuída à remoção do N e/ou à geração de compostos carbonáceos durante a oxidação do substrato de SiC. Um tratamento térmico em NO subsequente nessas amostras leva a um deslocamento moderado na tensão de banda plana, além de uma redução drástica na densidade de cargas na interface. Esse deslocamento é relacionado a um processo competitivo entre passivação elétrica, pela incorporação de N, e formação de compostos carbonáceos eletricamente ativos. Por outro lado, o tratamento térmico em NO após o crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$  em  $^{18}\text{O}_2$  leva à incorporação de N próximo a região da interface, formando ligações Si-N. A incorporação de O também é observada nessas amostras, resultando em crescimento térmico do filme dielétrico e troca isotópica do oxigênio. Suas características C-V são muito similares àquelas obtidas nas amostras NO/ $^{18}\text{O}_2$ /NO. Sendo assim, o tratamento inicial em NO não promove melhorias significativas nas curvas C-V, quando comparadas com a amostra  $^{18}\text{O}_2$ /NO, apesar de levar a uma redução na densidade de carga fixa na interface dielétrico/SiC. Desse modo, em busca por um filme dielétrico sobre SiC com características elétricas favoráveis, as amostras  $^{18}\text{O}_2$ /NO e NO/ $^{18}\text{O}_2$ /NO apresentam alternativas viáveis para o longo processo de crescimento térmico do filme dielétrico diretamente em NO.

## 7. Interações do vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si

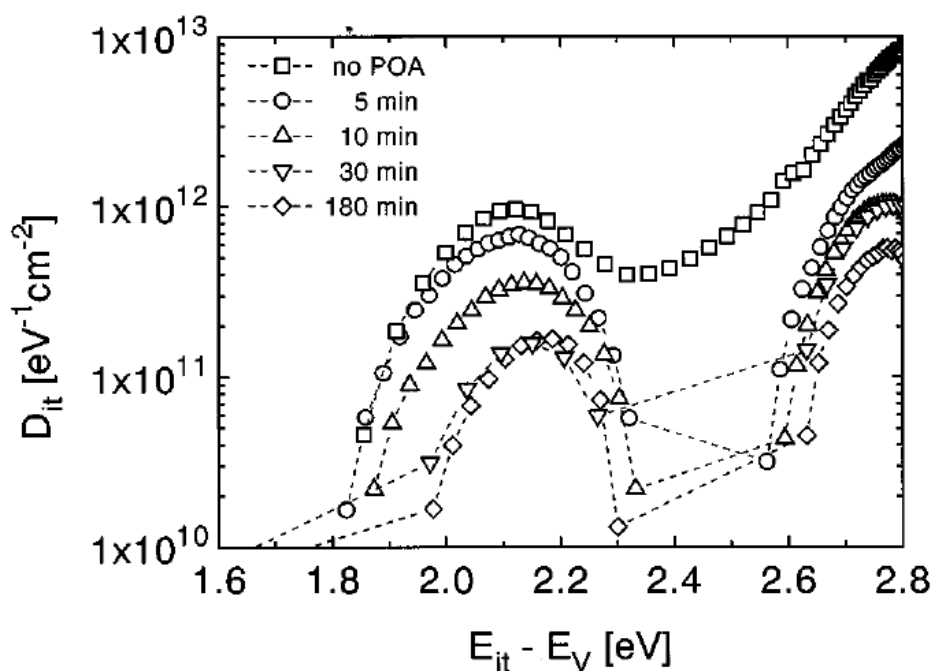
Moléculas de água têm um papel importante nas propriedades do SiO<sub>2</sub> vítreo. A incorporação de água em SiO<sub>2</sub> reduz a sua viscosidade, seu índice de refração, sua velocidade acústica e sua densidade [151,152], além de aumentar seu coeficiente de expansão térmica e a sua cristalização [153]. Além disso, a presença de vapor d'água nos ambientes de crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre Si, mesmo em quantidades tão baixas quanto alguns ppm, alteram a cinética de crescimento dos filmes, tornando-a comparável com a cinética em ambiente de vapor d'água [154]. Na indústria, os dispositivos microeletrônicos são processados e transportados no interior de salas limpas com umidade controlada (~ 45 %), porém existente. Essa umidade pode induzir uma série de efeitos nos dispositivos, que até hoje não são totalmente compreendidos mesmo na tão estabelecida tecnologia do Si. Sabe-se, por exemplo, que água pode ser uma fonte de hidrogênio nos dispositivos, acarretando em instabilidades, descritas no capítulo 5, assim como pode reagir com a rede do SiO<sub>2</sub> e gerar cargas fixas e móveis no SiO<sub>2</sub> e na interface com o Si.



**Figura 7.1** Variação da tensão de banda plana  $\Delta V_{fb}$  de uma estrutura Metal/SiO<sub>2</sub>/Si como função do tempo de exposição à: **Parte superior:** diferentes pressões parciais de vapor d'água. **Parte inferior:** diferentes densidades de corrente através dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre Si submetidos à exposição de 10 mbar de vapor d'água. Reproduzido de [156].

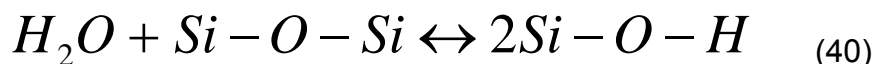
Em um trabalho pioneiro, Nicollian E.H. *et. al.* [155,156] mostraram o efeito da incorporação de vapor d'água sob diferentes pressões parciais nas propriedades elétricas de estruturas Metal/SiO<sub>2</sub>/Si. Nesse trabalho, os autores mostraram a geração de cargas fixas na interface SiO<sub>2</sub>/Si durante exposições controladas a vapor d'água (Figura 7.1(parte superior)), que são observadas como variações na tensão de banda plana das estruturas MOS. Em estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC, reoxidações a baixa temperatura em ambiente de vapor d'água podem passivar defeitos eletricamente ativos na interface, efeito discutido no capítulo 4. Porém, já foi relatada a existência de cargas fixas na interface SiO<sub>2</sub>/SiC provenientes da exposição a vapor d'água à temperatura ambiente

[157]. Uma redução nos valores de  $D_{it}$  nessas estruturas foi obtida com tratamentos térmicos em ambiente de Ar seco após a exposição ao ar atmosférico, atribuindo-se esse efeito à remoção de parte desses produtos relacionados à incorporação de água (figura 7.2).



**Figura 7.2:** Densidade de estados da interface  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  submetida a tratamentos térmicos em atmosfera de Ar seco por diferentes tempos após a exposição ao ar atmosférico. Reproduzida de [157].

A formação dessas cargas fixas negativas na interface do  $\text{SiO}_2$  com Si é atribuída ao aprisionamento de elétrons injetados nos filmes de  $\text{SiO}_2$  próximo à interface com o semicondutor, nos chamados centros de captura de elétrons. Sabe-se [158,159], por exemplo, que vapor d'água pode reagir com a rede do  $\text{SiO}_2$  e formar grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ). A reação reversível comumente atribuída à formação desses grupos é dada por:



Contudo, a concentração relativa entre grupos silanol e moléculas de H<sub>2</sub>O intersticiais depende do modo como o filme de SiO<sub>2</sub> é processado [160]. Além disso, várias bandas vibracionais OH foram observadas, assim como a formação de ligações Si-H na região da interface SiO<sub>2</sub>/Si [158]. O modelo comumente aceito para acúmulo de cargas negativas na interface SiO<sub>2</sub>/Si submetida à exposição a vapor d'água é relacionado a compostos SiOH. Um elétron proveniente do substrato de Si tunela dentro do filme de SiO<sub>2</sub> e, nesse processo, quebra a ligação do H com o O, formando SiO<sup>-</sup> e H<sup>+</sup>. Esse H<sup>+</sup> altamente reativo e com uma alta difusividade no SiO<sub>2</sub>, também pode capturar um elétron (formando H<sup>0</sup>), ou se ligar a outro H (formando H<sub>2</sub>) e difundir para fora do filme de SiO<sub>2</sub>. O centro SiO<sup>-</sup>, por ser fixo, forma a carga fixa negativa na interface SiO<sub>2</sub>/Si. Embora comumente usado para explicar a variação na tensão de banda plana com a incorporação de vapor d'água em estruturas SiO<sub>2</sub>/Si, outros modelos [161,162] têm sido propostos considerando a formação de outros complexos, tais como H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, SiH, além da formação de pontes peróxido (Si-O-O-Si). Na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, também podemos esperar a formação de cargas fixas relacionadas à incorporação de vapor d'água. Contudo, as diferenças físico-químicas entre as interfaces de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre Si e sobre SiC, principalmente a presença de C, torna a interação da água mais complexa na estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC. Apesar da necessidade, tanto do ponto de vista tecnológico quanto científico, de se

compreender o comportamento do vapor de  $H_2O$  em estruturas  $SiO_2/SiC$ , poucos trabalhos têm estudado as interações físico-químicas do vapor d'água com filmes de  $SiO_2$ . Este trabalho visa preencher esse vazio, visto a importante influência que a  $H_2O$  tem na tecnologia da microeletrônica. A interação da água com filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre Si e 6H-SiC foi investigada através de tratamentos térmicos em atmosfera de vapor d'água enriquecida isotopicamente simultaneamente nos isótopos raros D e  $^{18}O$ . As quantidades e perfis de concentração de D e  $^{18}O$  foram obtidos por dissolução química passo-a-passo do filme associada à análise por reação nuclear ressonante e não-ressonante. Alguns mecanismos para a incorporação das espécies envolvidas serão apresentados.

## 7.2 Preparação das amostras

Lâminas de Si(001) e de 6H-SiC(0001) foram limpas conforme métodos da seção 3.1. Após, as amostras foram imediatamente inseridas no forno de atmosfera estática controlada, onde foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas de  $^{16}O_2$  e de  $D_2^{18}O$  (chamada de água superpesada). Neste trabalho, investigamos a incorporação de vapor d'água como função da temperatura de tratamento. Para isso, filmes de  $SiO_2$  foram crescidos termicamente sobre 6H-SiC e sobre Si em 100 mbar de  $O_2$  (rico no isótopo  $^{16}O$ ) a  $1100^\circ C$  por 1 h, para substratos de 6H-SiC, e por 15 min para os substratos de Si, visando crescer um filme em torno de 7 nm sobre ambos substratos. Após, as estruturas  $Si^{16}O_2/6H-SiC$  e  $Si^{16}O_2/Si$  produzidas foram submetidas a

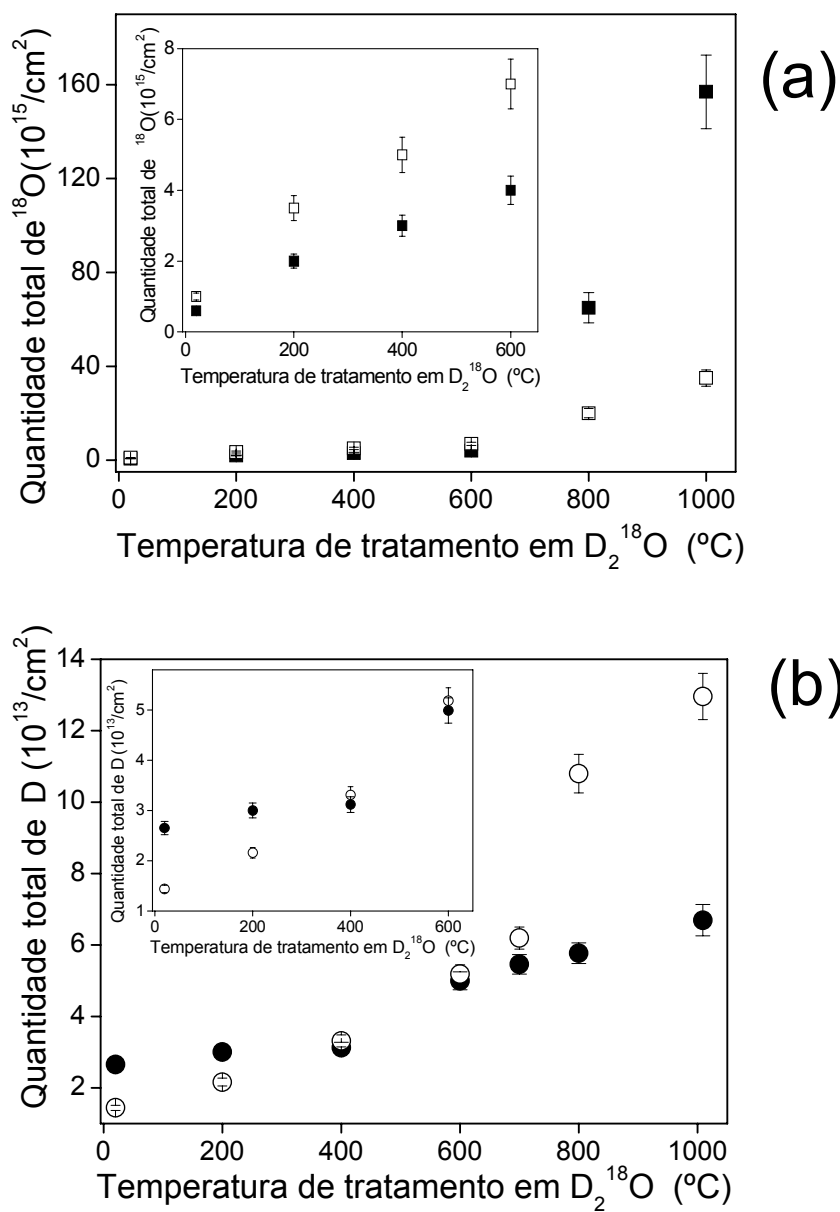
tratamentos térmicos em 10 mbar de  $D_2^{18}O$  por 1 h no intervalo de temperaturas 20-1000°C. Ressaltamos que essa pressão de tratamento equivale a 30% da umidade relativa a 25°C, ou seja uma condição seca em relação à umidade típica empregada em salas limpas de processamento e fabricação da indústria, mas suficiente para incorporar quantidades significativas das espécies relacionadas à água, como será mostrado. É importante ressaltar também que, antes de todos os tratamentos em  $D_2^{18}O$  realizados à temperatura de 20°C, um pré-tratamento em vácuo ( $10^{-7}$  mbar) por 30 min a 700°C foi realizado, visando dessorver possíveis moléculas de  $H_2O$  provenientes da exposição ao ar atmosférico. O tratamento subsequente a 20°C foi feito *in situ*, sem expor as amostras ao ar ambiente. O uso de isótopos raros como D e  $^{18}O$  nos permitem diferenciar elementos incorporados via tratamento térmico das mesmas espécies químicas incorporadas devido à exposição ao ar atmosférico ou já presente nas amostras, tal como o  $^{16}O$ . A quantificação de D e de  $^{18}O$  foi obtida por análise por reações nucleares (NRAs), detalhadas na seção 3.7.2. A quantificação de  $^{16}O$  foi obtida por RBS canalizado, descrito na seção 3.7.1.1. Os perfis de D foram determinados com análise por reação nuclear em conjunto com dissolução química passo-a-passo do filme de  $SiO_2$ , descrita na seção 3.7.4. Os perfis de  $^{18}O$  foram determinados por análise por reação nuclear ressonante (NRP), descrita na seção 3.7.3.

### 7.3 Resultados e discussão

A figura 7.3(a) apresenta as quantidades de  $^{18}\text{O}$  e D determinadas por NRA incorporadas em filmes de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  crescidos termicamente sobre Si (símbolos cheios) e 6H-SiC (símbolos vazados) como função da temperatura de tratamento em ambiente de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ . A quantidade de  $^{18}\text{O}$  apresenta uma incorporação crescente em ambos os casos, com uma maior incorporação de  $^{18}\text{O}$  em  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  do que em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  até  $\sim 600^\circ\text{C}$ . A partir de  $\sim 800^\circ\text{C}$ , a incorporação de  $^{18}\text{O}$  em  $\text{SiO}_2$  sobre Si começa a ser maior do que em  $\text{SiO}_2$  sobre 6H-SiC e a  $1000^\circ\text{C}$ , fica em torno de 5 vezes maior. O oxigênio incorporado em temperaturas mais baixas ( $T \leq 600^\circ\text{C}$ ), em ambos os casos, está relacionado à incorporação na forma de moléculas de água em posições intersticiais [160] (sem dissociar a molécula) e/ou por incorporação devido à reação da molécula de água com o  $\text{SiO}_2$  [161]. Em temperaturas mais altas ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ), um segundo mecanismo deve ocorrer, pois a taxa de incorporação aumenta, principalmente para o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Nessas temperaturas, a reação da água com o substrato de Si é apreciável, mesmo em  $800^\circ\text{C}$ , já que a taxa de crescimento térmico dos filmes de  $\text{SiO}_2$  é maior em ambiente úmido do que em seco. Assim, além da reação da água com a rede do  $\text{SiO}_2$ , deve ocorrer também difusão de água através do filme e reação com o substrato de Si, levando a uma incorporação adicional de  $^{18}\text{O}$ . No caso do SiC, a menor taxa de crescimento térmico dos filmes de  $\text{SiO}_2$  em relação ao Si, também em ambiente úmido, faz com que o aumento nas quantidades de  $^{18}\text{O}$  não seja tão

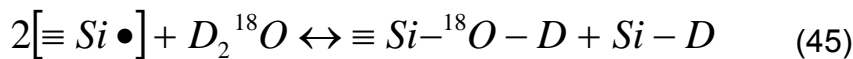
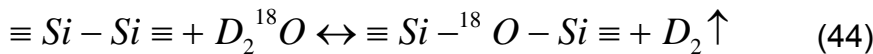
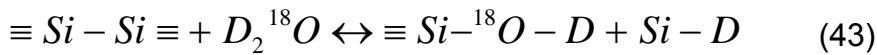
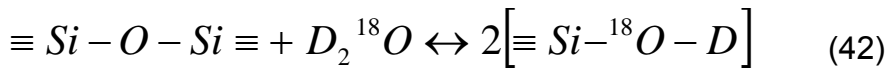
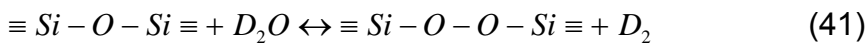


pronunciado quanto no caso do Si, o que é observado nos resultados a altas temperaturas.



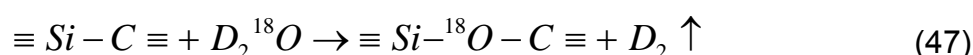
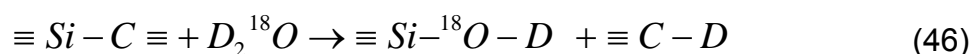
**Figura 7.3 (a)** Quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  e **(b)** D como função da temperatura de tratamento térmico em ambiente de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  para filmes de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  crescidos termicamente sobre Si (símbolos cheios) e 6H-SiC (símbolos vazados). Os detalhes mostram as quantidades totais na faixa de temperatura 20-600 $^{\circ}\text{C}$  nos dois casos.

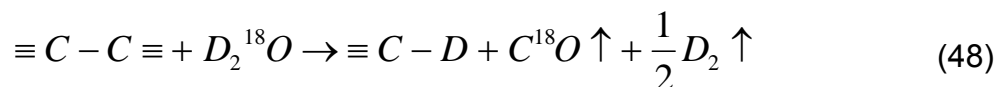
As quantidades de D incorporadas durante os mesmos tratamentos térmicos (figura 7.3(b)) mostram um comportamento diferente da incorporação de  $^{18}\text{O}$ . Como resultado do tratamento em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , a quantidade de D incorporada a 20 e a 200°C é maior em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  do que em  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ , enquanto para 400 e 600 °C ela é praticamente igual (dentro da incerteza experimental). Acima de 600°C, são os filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre 6H-SiC que incorporam quantidade maiores de D. Podemos compreender essas diferenças na incorporação de D analisando algumas das possíveis reações que ocorrem durante os tratamentos térmicos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  [163]:



A Reação (41) mostra a formação de pontes peróxido devido a reação da água com o  $\text{SiO}_2$ . A reação (42) prevê a reação da água com a rede do  $\text{SiO}_2$  formando  $\text{Si}^{18}\text{OD}$ , fato já observado anteriormente na literatura. Na reação (43), a água pode romper ligações Si-Si presentes no filme de  $\text{SiO}_2$  e formar também ligações Si-D, enquanto a reação (44) gera  $\text{SiO}_2$  devido à reação da água com Si na interface, levando à remoção do  $\text{D}_2$  na forma de gás, proveniente da água. Finalmente, a reação (45) apresenta uma possível

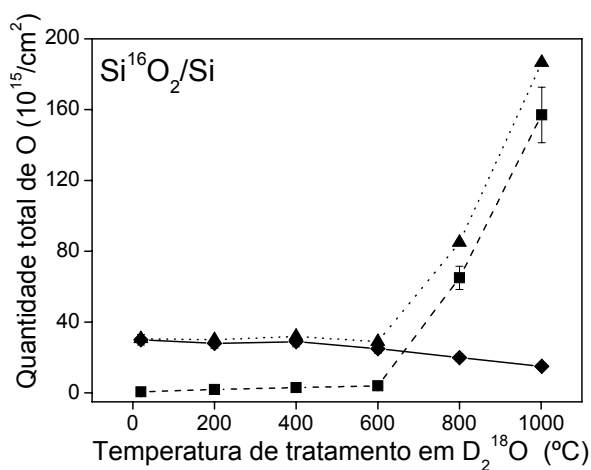
rota para a passivação de ligações pendentes de Si com D proveniente da água superpesada, além da formação de  $\text{Si}^{18}\text{OD}$ . Em temperaturas até  $600^\circ\text{C}$ , o principal sítio para incorporação de D em filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si tratados em gás  $\text{D}_2$  são as ligações pendentes de Si, conforme mostrado na figura 5.4(b) e discutido no capítulo 5. No caso investigado neste capítulo, as principais reações devem ser (43) e (45), em que há formação de ligações Si-D. Sendo assim, a maior parte do D incorporado liga-se a Si e também a O em grupos silanol. Contudo, devido à temperatura relativamente baixa, a velocidade da reação (43), entre  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  e Si-Si, é reduzida, de modo que a reação predominante deve ser a passivação de ligações pendentes de Si, conforme (45). Acima de  $800^\circ\text{C}$ , a reação predominante é a formação de  $\text{SiO}_2$ , conforme reação (44), fato constatado pelo forte aumento nas quantidades de  $^{18}\text{O}$  observadas (figura 7.3(a)). Em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$ , a ligação do D com O é favorecida [137], conforme figura 5.4(b), de modo que o aumento nas quantidades de D deve estar relacionado com formação de grupos silanol, prevista pelas equações (43) e (45) e mais fortemente pela reação (42), que prevê a reação entre a água e a rede do  $\text{SiO}_2$ . Em se tratando de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , além das reações citadas acima, algumas reações próprias do sistema SiC devem ocorrer durante tratamentos térmicos em ambiente de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ :



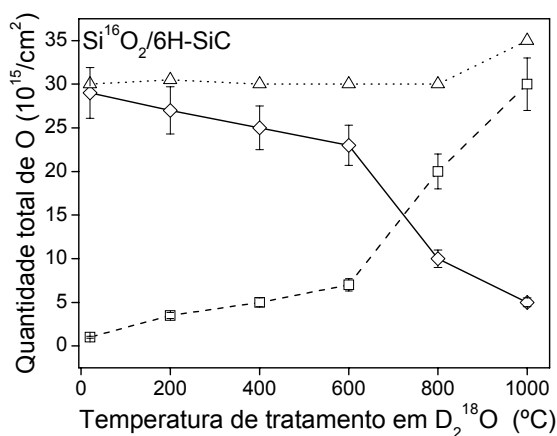


A reação (46) mostra a reação entre SiC e  $D_2^{18}O$ , formando grupos silanol e C ligado a D, enquanto a reação (47) gera oxicarbeto de silício e gás  $D_2$ . A reação entre a água e aglomerados de carbono é descrita pela reação (48). Entre 20 e 600°C (figura 7.3(b)), a incorporação de D devido à reação do vapor de  $D_2^{18}O$  com as estruturas  $SiO_2/6H-SiC$  está relacionada essencialmente à reação com o filme de  $SiO_2$ , formando SiOD segundo (42), visto que nessas temperaturas, a reação com o SiC é desprezível. A menor incorporação de D em  $SiO_2/6H-SiC$  comparada com  $SiO_2/Si$  também está ligada à maior inércia das estruturas  $SiO_2/6H-SiC$  para incorporar D. Esse fato foi observado na figura 5.4(a) para filmes de  $SiO_2$  sobre SiC tratados termicamente em  $D_2$ . A incorporação do D investigada no capítulo 5 foi atribuída a ligações do D com compostos carbonáceos, tais como aglomerados de carbono e oxicarbeto de silício. A incorporação de D investigada neste capítulo em temperaturas acima de 600°C proveniente da água superpesada (figura 7.3(b)) também é significativa e comparável em termos quantitativos à incorporação observada no capítulo 5, indicando a existência de algum mecanismo em comum nos dois casos. A fixação de D nas estruturas  $SiO_2/6H-SiC$  tratadas termicamente em  $D_2^{18}O$  deve ocorrer através das reações (47), ou seja, reação com aglomerados de carbono e formação de ligações C-D; (46), pela reação com o SiC e formação de SiOD e mais uma vez ligações C-D e (42), pela reação da  $D_2^{18}O$  com o  $SiO_2$ . A existência de uma maior diversidade de defeitos

presentes na interface do  $\text{SiO}_2$  com  $\text{SiC}$  do que com o  $\text{Si}$ , gera uma maior diversidade de sítios aptos a incorporar D, que pode explicar a maior incorporação de D nas estruturas  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ . O fato de essa diferença ser observada somente em temperaturas mais altas ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) é atribuído às diferenças nos ambientes químicos do  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ , onde o primeiro é mais suscetível à passivação em temperaturas mais baixas e o segundo, em mais altas.



(a)



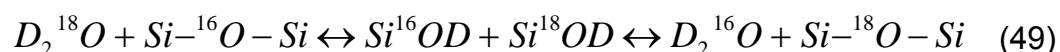
(b)

**Figura 7.4** Quantidade totais de  $^{16}\text{O}$  (losângos),  $^{18}\text{O}$  (quadrados) e soma  $^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$  (triângulos) em função da temperatura de tratamento em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  para filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre: **(a)**  $\text{Si}$ ; **(b)**  $6\text{H-SiC}$ . As linhas são apenas para guiar os olhos. As barras de incerteza experimental relativas às medidas com feixes de íons estão mostradas.

A figura 7.4 mostra as quantidades de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  nos filmes de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  tratados em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , bem como a soma das quantidades de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ . Em filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{Si}$ , observamos uma pequena diminuição nas quantidades de  $^{16}\text{O}$  com um aumento também pequeno nas quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporado durante tratamentos térmicos em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  até  $600^\circ\text{C}$ . A quantidade de  $^{18}\text{O}$  em temperaturas em  $600^\circ\text{C}$  fica em torno de  $4 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$  (figura 7.3(a)), em torno de um décimo da quantidade somada de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ ,  $38 \times 10^{15} \text{ O} \cdot \text{cm}^{-2}$  (figura 7.4(a)). Quando comparadas com a quantidade inicial de  $^{16}\text{O}$ , sem tratamento em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , ( $35 \times 10^{15} \text{ }^{16}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), observamos a existência de troca isotópica<sup>36</sup>, em torno de 10%, entre  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa e  $^{16}\text{O}$  previamente existente no filme. Em  $800^\circ\text{C}$ , observamos um salto na incorporação de  $^{18}\text{O}$  para  $65 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , enquanto a quantidade de  $^{16}\text{O}$  diminui para  $20 \times 10^{15} \text{ }^{16}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , revelando que, além de uma maior troca isotópica ( $\sim 50\%$ ), houve também incorporação de  $^{18}\text{O}$ . Essa incorporação é resultado da reação do  $^{18}\text{O}$  com o substrato de  $\text{Si}$ , formando  $\text{SiO}_2$ . A  $1000^\circ\text{C}$ , existe uma incorporação ainda maior de  $^{18}\text{O}$ , devido a formação de mais  $\text{SiO}_2$ , além da troca isotópica. Nesse caso, a concentração de  $^{18}\text{O}$  no filme torna-se comparável ao enriquecimento isotópico do  $^{18}\text{O}$  em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  (90%), evidenciando uma troca isotópica quase completa. A figura 7.4(b) mostra as quantidades de oxigênio para o caso de filmes de  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  tratados em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , onde, mais uma vez, é observada troca

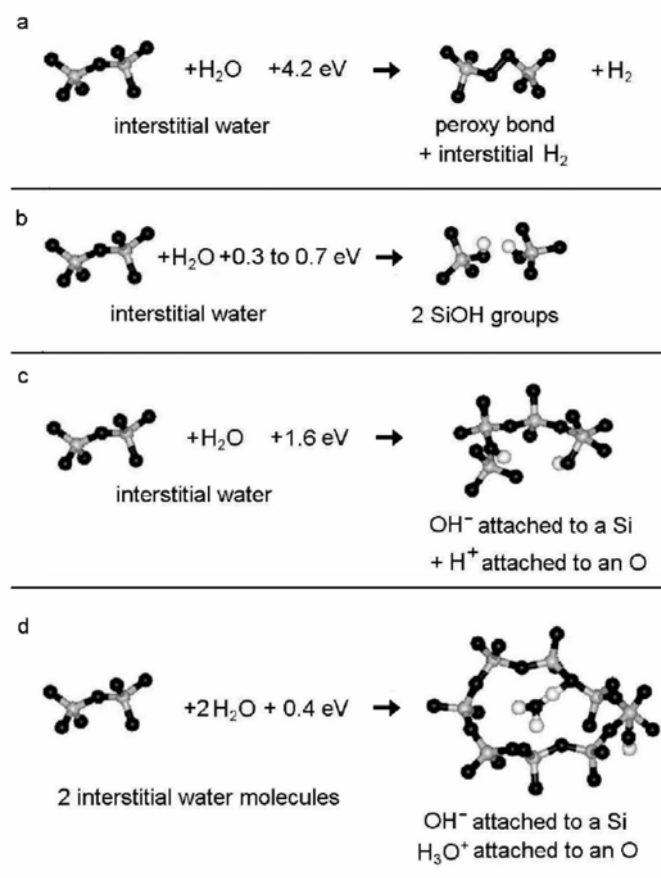
<sup>36</sup> A porcentagem de troca isotópica é calculada, quando não há reação com o substrato, pela razão entre a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada e a quantidade de  $^{16}\text{O}$  inicial. Quando há reação com o substrato, formando  $\text{SiO}_2$ , desconta-se a incorporação de  $^{18}\text{O}$  proveniente da formação de  $\text{SiO}_2$ .

isotópica entre  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa e  $^{16}\text{O}$  previamente existente no filme. A incorporação de  $^{18}\text{O}$  é mais pronunciada no intervalo de temperaturas 20-600°C em relação ao caso  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Comparando a quantidade de  $^{16}\text{O}$  inicial,  $30 \times 10^{15} \text{ }^{16}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , com a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada a 600°C,  $7 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , determinamos uma troca isotópica de 20%, ao contrário de 10% no caso do  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , sem aumento detectável na quantidade somada de  $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ . A 800°C, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  também tem um aumento apreciável. Contudo, a quantidade somada de oxigênio permanece essencialmente constante. Essa constância na quantidade de oxigênio é resultado da baixa velocidade de reação entre  $^{18}\text{O}$  proveniente da fase gasosa e o substrato de SiC, que apresenta uma maior inércia à reação que o Si. A troca isotópica nessa temperatura mais uma vez é maior que a do caso do Si, estando em torno de 65%. Quando o filme é tratado termicamente a 1000°C em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , observamos uma troca isotópica completa, visto que a concentração de  $^{18}\text{O}$  mais uma vez se aproxima do enriquecimento isotópico do gás, ou seja 90%. O principal mecanismo responsável pela troca isotópica nos casos do  $\text{SiO}_2$  sobre Si e sobre SiC, é atribuído à formação de grupos SiOD [163], descrito pela reação (42), em que a reação inversa também ocorre com probabilidade relativamente alta :



resultando que um oxigênio fixado na rede possa se tornar uma espécie móvel. Sendo assim, uma molécula de  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  gerada pela reação (49) pode também remover um  $^{18}\text{O}$  previamente fixado na rede. Porém, na situação aqui

descrita, supõe-se que a concentração relativa de moléculas de  $D_2^{18}O$  na rede do  $SiO_2$  é maior do que a de moléculas  $D_2^{16}O$ . Outros mecanismos possíveis para a incorporação de moléculas de água também foram relatados e calculados teoricamente [161]. Esses resultados estão mostrados na figura 7.5.



**Figura 7.5** Reações entre  $H_2O$  e a rede do  $SiO_2$ . Átomos pretos: oxigênio, átomos brancos: silício. Reproduzida de [161].

Uma ponte peróxido (O-O) formada próximo à superfície do  $SiO_2$  pode mover-se através do movimento intersticial de um dos átomos de O pela rede



do  $\text{SiO}_2$ , promovendo troca isotópica entre os átomos de O [164]. Embora a maneira exata como a troca isotópica ocorre não seja exatamente conhecida, é interessante notar a diferença na troca isotópica do oxigênio entre filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre Si e 6H-SiC. A maior taxa de troca isotópica do oxigênio no caso do  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  para todas as temperaturas menores que  $1000^\circ\text{C}$ , fornece informações interessantes sobre possíveis diferenças estruturais e composicionais entre os dois óxidos. O que fica evidenciado com esses resultados, é que o volume dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos tanto sobre Si, quando sobre SiC, não são tão similares como se vê relatado sistematicamente na literatura [17,59,64,71,82]. Nossa equipe está atualmente investigando esse aspecto.

Investigações em torno dos perfis de  $^{18}\text{O}$  e D mostrados abaixo, nas figuras 7.6 e 7.7, mostram diferenças sensíveis na incorporação e distribuição dos átomos, inicialmente nas moléculas de água, na rede dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre Si e SiC. A figura 7.6(a) mostra as curvas de excitação e as respectivas simulações utilizando o programa FLATUS [125], para filmes de  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  (linhas cheias e símbolos vazados) e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (linhas tracejadas e símbolos cheios) tratados termicamente em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  em temperaturas de 20, 200, 600 e  $1000^\circ\text{C}$ . A figura 7.6(b) apresenta os perfis de concentração obtidos através de simulação das curvas de excitação. No primeiro perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$ , denominado  $20^\circ\text{C}$ , já observamos diferenças sensíveis entre os perfis para ambas amostras. No óxido sobre Si, o  $^{18}\text{O}$  proveniente da água superpesada pesada difunde através do filme com um formato de função

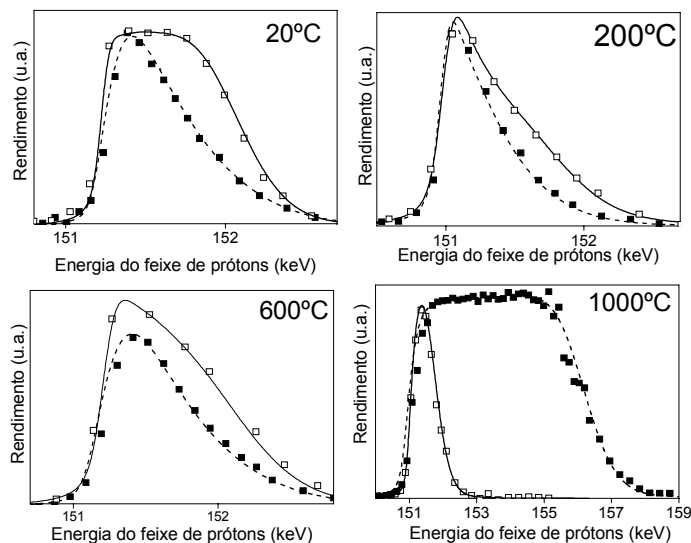
erro complementar, característico de um processo de difusão em meio semi-infinito descrito pela lei de Fick, sendo incorporado por reação com a rede do  $\text{SiO}_2$ . No caso do perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ , a concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície do filme de  $\text{SiO}_2$  é similar ao caso do filme sobre Si ( $0,4 \times 10^{22} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-3}$ )<sup>37</sup>. Contudo, no caso do  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  o perfil de  $^{18}\text{O}$  é plano (tipo “retângulo”), indicando que o  $^{18}\text{O}$  difundiu e reagiu por todo o filme até formar uma interface gradual (essa interface gradual também foi observada no capítulo 4) com o 6H-SiC, mesmo à temperatura ambiente. Quando a temperatura de tratamento é  $200^\circ\text{C}$ , o perfil de  $^{18}\text{O}$  no  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  novamente é uma função erro complementar, dessa vez com uma concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície de  $1 \times 10^{22} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-3}$ , mais que o dobro do caso a  $20^\circ\text{C}$ .

A concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície do  $\text{SiO}_2$  na amostra “ $200^\circ\text{C}$ ” no  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  novamente é similar à concentração superficial no  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , porém o formato do seu perfil difere do perfil retângulo do caso a  $20^\circ\text{C}$ . Aqui o perfil tem a aparência de uma retângulo com altura em  $0,4 \times 10^{22} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-3}$  (similar a do caso a  $20^\circ\text{C}$ ) sobreposta a uma função erro complementar com concentração de superfície de  $0,6 \times 10^{22} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Esse comportamento é similar na amostra “ $600^\circ\text{C}$ ”, tanto para o Si quando para o SiC: função erro complementar para o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , com um aumento na concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície em relação à temperatura anterior e combinação entre perfil retângulo e função erro complementar para o caso do  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ . Ressaltamos que as quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  incorporadas para temperaturas

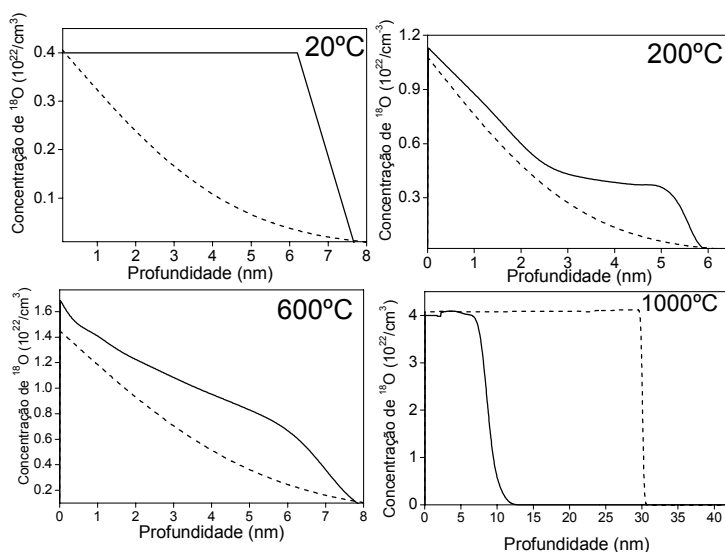
---

<sup>37</sup> A concentração de O em  $\text{SiO}_2$  estequiométrico é igual a  $4,4 \times 10^{22} \text{ O} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

até 600°C nas amostras sobre SiC sempre são maiores que as quantidades incorporadas nas mesmas amostras sobre Si (Figura 7.3 (a)), o que está de acordo com os resultados observados nos perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  ( a quantidade é proporcional à área sob o perfil). A maior troca isotópica no caso SiC também reflete-se nesses perfis e sua causa será discutida a seguir. No perfil de  $^{18}\text{O}$  na amostra  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  tratada a 1000°C, um novo comportamento é observado:  $^{18}\text{O}$  está incorporado em todo o filme de forma homogênea com uma concentração de  $4 \times 10^{22} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Essa concentração de oxigênio, normalizada para oxigênio em  $\text{SiO}_2$ , é igual ao enriquecimento isotópico do gás utilizado (90%). Além disso, um aumento na espessura do filme de 7 para 30 nm é observado. Esse resultado corrobora as medidas de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  mostradas na figura 7.4(a), onde uma troca isotópica completa ente oxigênio do filme e da fase gasosa foi observada, além de grande aumento na espessura do filme. Para a amostra  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ , também observamos uma troca isotópica completa, porém com aumento menos significativo da espessura do filme, confirmado pelo perfil de  $^{18}\text{O}$  da amostra  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  tratada a 1000°C.



(a)



(b)

**Figura 7.6** (a) Curvas de excitação experimentais (símbolos) da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da energia de ressonância  $E_r = 151$  keV e as respectivas simulações (linhas) para filmes de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  crescidos sobre Si (linhas tracejadas e símbolos cheios) e  $6\text{H-SiC}$  (linhas cheias e símbolos vazados) tratados termicamente em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  a temperaturas de 20, 200, 600 e  $1000^\circ\text{C}$ .

(b) Perfis de  $^{18}\text{O}$  obtidos através da simulação das curvas de excitação apresentadas em (a) usando as mesmas linhas. Note a diferença no eixo y para cada figura. u.a. significa unidades arbitrárias.

Ao menos quatro processos devem ocorrer durante os tratamentos em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  dos filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si e SiC:

- (i) Reação do vapor d'água com a superfície do SiO<sub>2</sub>;
- (ii) Difusão da espécie oxidante;
- (iii) Reação da espécie oxidante com a rede do SiO<sub>2</sub>;
- (iv) Reação da espécie oxidante com o substrato semiconductor.

O formato final dos perfis de <sup>18</sup>O vai depender da competição entre os quatro processos. Supomos que o processo (i) é muito rápido, dependendo apenas da temperatura de tratamento, não sendo a etapa limitante quando comparado aos outros três processos. Nesse processo, o vapor d'água reage com defeitos presentes na superfície do filme de SiO<sub>2</sub> [142], fixando <sup>18</sup>O. Em temperaturas abaixo de 600°C, o processo (iv) pode ser desconsiderado, pois a taxa de reação entre a espécie oxidante e o substrato (tanto para Si quanto para SiC) é desprezível nessas temperaturas. Se o processo (iii) for mais rápido que o processo (ii), os perfis serão do tipo função erro complementar, pois nesse caso a incorporação de <sup>18</sup>O é limitado pela difusão da espécie oxidante. Quando o processo (ii) for mais rápido que o processo (iii), podemos ter um perfil do tipo retângulo sobreposto a uma função erro complementar ou retangular (dependendo da velocidade relativa dos processos), pois nesse caso o comprimento de difusão<sup>38</sup> (definido por  $\sqrt{Dt}$  onde  $D$  é o coeficiente de difusão ou difusividade e  $t$  é o e o tempo do tratamento térmico) da espécie oxidante é bem maior, permitindo que a reação ocorra em maiores profundidades do filme de SiO<sub>2</sub> [165]. A largura da componente função erro

---

<sup>38</sup> Comprimento de difusão é o comprimento característico num problema de difusão. Se, por exemplo, o comprimento de difusão for muito maior que o tamanho do sistema, o perfil se torna essencialmente linear,.

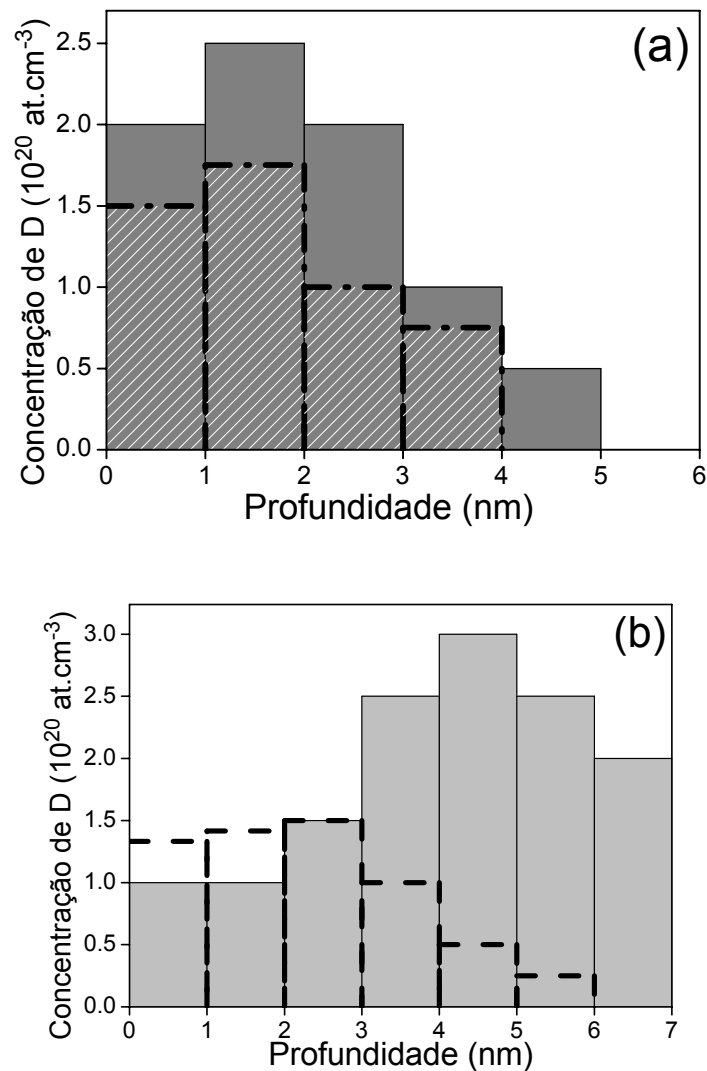
complementar nos perfis de  $^{18}\text{O}$  nas amostras  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  é maior que no caso do  $\text{Si}^{39}$  de modo que a difusividade da espécie oxidante é maior que no caso de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si. Além disso, as maiores quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas indicam uma maior densidade de defeitos que permitem a difusão de  $^{18}\text{O}$  e sua incorporação. Essa constatação está de acordo com os trabalhos de S. Rigo *et al* [166] que investigaram a incorporação de vapor d'água em filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si crescidos de três formas diferentes: oxidação anódica em  $\text{KNO}_3$ , oxidação térmica seca e oxidação térmica seca seguida de tratamento térmico em ambiente de  $\text{N}_2$  (óxido tecnológico). Os autores relataram uma maior incorporação de vapor d'água no óxido anódico, seguida pela no óxido térmico e, finalmente, pela no óxido tecnológico. Óxidos anódicos apresentam uma densidade de defeitos estruturais de 2-3 vezes maior que óxidos térmicos, enquanto óxidos tecnológicos têm uma densidade de defeitos 10 vezes menor em relação aos óxidos térmicos, não submetidos a tratamento em  $\text{N}_2$ . Os autores atribuíram as diferenças na incorporação de água nos três óxidos às diferentes densidades de defeitos em cada um deles, relacionando uma difusividade efetiva de  $\text{H}_2\text{O}$  com a densidade de defeitos da rede de  $\text{SiO}_2$  para cada caso. A diferença nos perfis de  $^{18}\text{O}$  em  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  em relação aos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre Si pode ter um caráter composicional, uma vez que já foi prevista teoricamente a incorporação de C no volume dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre SiC devido à reação de CO

---

<sup>39</sup> A largura da *erfc* é proporcional ao comprimento de difusão. O coeficiente de difusão pode ser calculado a partir da função erro complementar, desde que se conheça a concentração da espécie difusora na superfície e o tempo do tratamento térmico.

proveniente do processo de oxidação e a rede do  $\text{SiO}_2$ [161]. De fato, nossa equipe finalizou recentemente um trabalho (a ser publicado) que mostra pela primeira vez indícios experimentais da incorporação de compostos carbonáceos no volume do filme de  $\text{SiO}_2$  durante o crescimento de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC. Nos perfis de  $^{18}\text{O}$  das amostras tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ , os processos (iv) e (iii) são predominantes, acarretando em troca isotópica e crescimento adicional de  $\text{SiO}_2$ .

A figura 7.7 mostra os perfis de D em filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si (a) e 6H-SiC (b) tratados termicamente em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  a  $600$  e  $1000^\circ\text{C}$ . No perfil do D em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , observamos uma maior concentração de D próximo à superfície do filme, que diminui gradualmente em direção a interface com o Si, em 6 nm. Esse perfil é similar ao perfil de  $^{18}\text{O}$  obtido para a mesma amostra, indicando que, nesse caso, a reação predominante deva ser a formação de  $\text{Si}^{18}\text{OD}$ . No perfil a  $1000^\circ\text{C}$ , observamos também todo o D incorporado próximo a superfície do filme de  $\text{SiO}_2$ , embora nessa temperatura aconteça um aumento considerável na espessura do filme de  $\text{SiO}_2$  (de 7 para 30 nm). Como a distribuição do D não acompanha o aumento da espessura de  $\text{SiO}_2$ , concluímos que a principal reação a  $1000^\circ\text{C}$  é a formação de  $\text{SiO}_2$  pela reação (43). Se houvesse formação substancial de SiOD durante o crescimento do filme, deveríamos observar D distribuído ao longo dos 30 nm do  $\text{SiO}_2$ , o que não é o caso.



**Figura 7.7** Perfis de D obtidos por dissolução química passo-a-passo em conjunto com análise por reação nuclear para filmes de SiO<sub>2</sub> tratados termicamente em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O sobre **(a)** Si, 600°C (colunas hachuradas) e 1000 °C (colunas cheias) e **(b)** 6H-SiC, 600°C (colunas tracejadas) e 1000°C (colunas cheias).

O perfil de D nos filmes de SiO<sub>2</sub>/6H-SiC a 600°C (figura 7.7(b)) apresenta um comportamento similar ao do SiO<sub>2</sub>/Si na mesma temperatura. Isso é indicativo que próximo à superfície do SiO<sub>2</sub> também temos formação de ligações SiOD. No entanto, a 1000°C o perfil fica distribuído ao longo de todo o filme de SiO<sub>2</sub> (lembrando que no caso do SiC, mesmo a 1000°C, a espessura



do filme só aumenta até  $\sim 7$  nm), com um acúmulo na interface  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ . Esse D ali presente deve estar ligado aos aglomerados de C, segundo a reação (47), aos oxicarbeto de silício, e/ou a ligações pendentes de C e Si, como no caso de filmes de  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  tratados em gás  $\text{D}_2$ .

## 7.4 Conclusões

Neste trabalho utilizamos traçagem isotópica do hidrogênio e do oxigênio em conjunto com análises por feixe de íons para investigar a incorporação de vapor d'água superpesada ( $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ) ativada termicamente em filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre Si e  $6\text{H-SiC}$ . Foi observado um aumento na incorporação de  $^{18}\text{O}$  no intervalo de temperaturas de tratamento térmico 20-600°C, com uma maior incorporação nos filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre  $6\text{H-SiC}$ . Em temperaturas mais altas, é observado um forte aumento nas quantidades de  $^{18}\text{O}$  em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , evidenciando o crescimento adicional do filme de  $\text{SiO}_2$ . O efeito é menos pronunciado nas estruturas  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  devido à inércia química do substrato de SiC para oxidação. Quantidades de D incorporadas em função da temperatura apresentaram diferenças entre os dois sistemas: para o Si, em baixas temperaturas de tratamento, a reação predominante parece ser a passivação de ligações pendentes de Si, enquanto para o SiC é a reação das moléculas de água com a rede do  $\text{SiO}_2$ . Para temperaturas de 800 e 1000°C o principal mecanismo que leva à incorporação de D nos filmes de óxido sobre SiC são interações com os compostos carbonáceos presentes na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , corroborado pelos perfis de D observados. No  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , os tratamentos

em alta temperatura favorecem a formação de grupos silanol. Troca isotópica entre  $^{18}\text{O}$  da fase gasosa e  $^{16}\text{O}$  do filme foi observada após cada tratamento térmico. A troca observada é pequena para o regime de baixas temperaturas e torna-se praticamente completa a  $1000^\circ\text{C}$ . Contudo, diferenças na taxa de troca isotópica entre filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre Si e SiC foram observadas, com uma maior troca nos filmes sobre SiC. Perfis de  $^{18}\text{O}$  confirmam essas diferenças, onde observamos diferentes perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  para filmes crescidos sobre Si e SiC. No caso do Si, constatamos uma incorporação de  $^{18}\text{O}$  limitada pela difusão da espécie oxidante, enquanto no SiC temos uma concorrência entre a difusão da espécie oxidante e sua reação com o  $\text{SiO}_2$ . A maior difusividade de moléculas de água é atribuída a um maior número de defeitos estruturais e composicionais nos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre SiC em relação aos mesmos filmes crescidos sobre Si. Essa diferenças, relatadas pela primeira vez nesta Tese, expõem mais uma vez o complexo ambiente químico e estrutural de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre SiC, bem como a necessidade de se melhor compreender a formação desses filmes e as interações físico-químicas com os diferentes ambientes de processamento.

## 8. Conclusões e Perspectivas

Esta Tese investigou os principais tratamentos térmicos utilizados na passivação de defeitos eletricamente ativos na interface entre filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC.

Foi observada uma redução na camada de transição entre o filme de SiO<sub>2</sub> e o SiC durante tratamentos térmicos em O<sub>2</sub> em baixa temperatura, bem como uma redução da rugosidade da superfície do SiC. Esse resultado foi interpretado como uma redução na concentração de compostos carbonáceos formados durante o processo de oxidação do SiC, sendo esses os principais responsáveis pela alta densidade de defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

Durante tratamentos térmicos em deutério (<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), observamos incorporação de D próximo à interface com o SiO<sub>2</sub>/SiC, do mesmo modo que ocorre no sistema SiO<sub>2</sub>/Si. Esse hidrogênio ali ligado reduz a densidade de defeitos eletricamente ativos, porém os resultados obtidos com esse tipo de passivação não são tão eficientes quanto no caso do Si. Contudo, uma ligação mais forte do D com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiC foi observada quando comparada com as mesmas estruturas baseadas em Si.

A passivação das estruturas MOS em atmosfera de NO também foi investigada, donde obtivemos os resultados mais promissores para a consolidação da tecnologia de dispositivos microeletrônicos baseados em SiC. Filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC oxinitretados e filmes preparados pelo seqüência de

tratamento térmico sanduíche (NO/O<sub>2</sub>/NO) apresentaram redução de duas ordens de grandeza na densidade de cargas fixas na interface e tiveram seus mecanismos de transporte atômico esclarecidos. Filmes de oxinitreto de silício crescidos diretamente em NO também apresentaram propriedades elétricas promissoras, porém, sua taxa de crescimento é muito lenta comparada com a de filmes em O<sub>2</sub>, não sendo então economicamente viável.

Por fim, os resultados mais surpreendentes foram obtidos na investigação da interação do vapor d'água com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e sobre Si. Observamos uma maior incorporação de espécies relacionadas à água nos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre SiC, evidenciando uma maior concentração de defeitos. Pelo nosso conhecimento, essa é a primeira vez que tal diferença é observada.

Como perspectivas de continuação deste trabalho, pretendemos investigar a cinética de oxidação térmica do SiC diretamente em ambiente de vapor d'água, bem como investigar o ambiente químico das espécies relacionadas com a água incorporadas nos filmes de SiO<sub>2</sub>/SiC. Também pretendemos investigar a incorporação de hidrogênio em estruturas NO/O<sub>2</sub>/NO, visto que as melhores propriedades elétricas obtidas até o presente momento na literatura têm sido com uso de tratamentos seqüenciais NO/H<sub>2</sub>.

## Bibliografia

---

[1] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1956/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/). Acesso em 5 de dezembro de 2007.

[2] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2000/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/). Acesso em 5 de dezembro de 2007.

[3] DIMITRIJEV, S. *Understanding semiconductor devices*, Oxford University Press, USA, 2000.

[4] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 1, 1965.

[5] FELDMAN, L.C.; GUSEV, E.P.; GARFUNKEL E. *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectric on Si-based Devices*, p. 1, Kluwer Academic Publishers 1998.

[6] GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E. L. Ultrathin (< 4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2057, 2001.

[7] DEGRAEVE, R.; KACZER. B.; GROESENEKEN, G. Degradation and breakdown in thin oxide layers: mechanisms, models and reliability prediction. *Microelectronics Reliability*, v 39, p. 1445, 1999.

[8] WARNER Jr., R. M.; GRUNG., B. L. *Mosfet Theory and Design*. Oxford University Press., New York, 1999.

[9] DRAPER, B.; PALMER, D. Extension of high-temperature electronics, *IEEE Transaction on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, v. 2, n. 4, p. 399, 1979.

[10] DREIKE, P.L.; FLEETWOOD, D.M.; KING D.B.; SPRAUER, D.C.; ZIPPERIAN, T.E. An overview of high-temperature electronic device technologies and potentials applications. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, v. 17 n. 4. p. 594. 1994.

[11] JEON, D.-S.; BURK, D.E. A temperature-dependent SOI MOSFET model for high-temperature application (27-300 °C). *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.38, n. 9, p. 2101, 1991.

- 
- [12] FLANDER, D.; TERAQ, A.; FRANCIS, P.; GENTINNE, B.; COLINGE, JP. Demonstration of the potential of accumulation-mode MOS-transistor on SOI substrates for high-temperature operation (150-300°C). *IEEE Electron Device Letters*, v.14, n. 1, p. 10, 1993.
- [13] C.R.B. LISTER, Heat flow and hydrothermal circulation. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, v.8 p.95, 1980.
- [14] AGARWAL, A.; SADDOW, S.E. *Advances in Silicon Carbide Processing and Application*. v.1 Artech House INC. 2004.
- [15] [http://www.electronics.ca/reports/power\\_energy/power-electronics.html](http://www.electronics.ca/reports/power_energy/power-electronics.html). Acesso em 08 de dezembro de 2007.
- [16] SZE, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*, v. 2, 1981.
- [17] CASADY, J.B.; JOHNSON, R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-band-gap semiconductor for high-temperature applications: A review. *Solid State Electronics*, v. 39, n. 10, p. 1409, 1996.
- [18] PEARTON, S.J.; ZOLPER, J.C.; SHUL, R.J.; REN, F. GaN: Processing, defects, and devices. *Journal of Applied Physics*, v.86, n.1, p. 78, 1999.
- [19] NEUDECK, P.G.; OKOJIE, R.S.; CHEN, L.-Y. High-temperature electronics – A Role for Wide Bandgap Semiconductors. *Proceeding of the IEEE*, v.90, n.6, p.1065, 2002.
- [20] SINGH, R. Reliability and performance limitations in SiC power devices. *Microelectronics Reliability*, v. 46, p. 713, 2006.
- [21] BHATNAGAR, M.; BALIGA, B.J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.40, n.3, p.645, 1993.
- [22] COOPER JR, J.A.; MELLOCH, M.R.; SINGH, R.; AGARWAL, A.; PALMOUR, J.W. Status and prospects for SiC power MOSFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.49, n. 4, p. 658, 2002.
- [23] TREW, R.J.; YAN, J.B.; MOCK, P.M. The potential of diamond and SiC electronic devices for microwave and millimeter-wave power applications. *Proceedings of the IEEE*, v. 79, n. 5, p. 598, 1991.
- [24] SHENAI, K.; SCOTT, R.S.; BALIGA, B.J. Optimun semiconductors for high-power electronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.36, n.9, p.1811, 1989.

- 
- [25] STRIFE, S.; MORKOC, H. GaN, AlN, InN- A review. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 10, n. 4, p. 1237, 1992.
- [26] MORKOC, H.; STRIFE, S.; GAO, G.B.; LIN, M.E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large band-gap SiC, II-V nitride, and II-VI ZnSe based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, v.76, n.3, p. 1363, 1994.
- [27] ERVIN Jr., G. Oxidation Behavior of silicon carbide. *Journal of American Ceramic Society*, v.41, n.9, p.348, 1958.
- [28] PAUL, J.J.; MILTON, E.W.; CULTER, I.B. Oxidation of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, n.12, p.613, 1959.
- [29] HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO<sub>2</sub> as an insulator for SiC devices. *Microelectronic Engineering*, v. 36, p. 167, 1997.
- [30] BRODSKY, M.B.; CUBICCIOTTI, D. The oxidation of silicon at high temperatures. *Journal of American Chemical Society*, v.73, n.7, p.3487, 1951.
- [31] DEAL, B.E.; GROVE, A.S. General relationship of the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, v.36, n.12, p.3770, 1965.
- [32] SINGH, N.; RYS, A. Thermal-oxidation and electrical properties of silicon carbide metal-oxide-semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*, v.43, n.3, p.1279, 1993.
- [33] COOPER Jr., J.A. Advances in SiC MOS technology. *Physica Status Solidi*, v.162, p.305, 1997.
- [34] PALMOUR, J.W.; LIPKIN, L.A.; SINGH, R.; SLATER Jr, D.B.; SUVOROV, A.V.; CARTER Jr, C.H. SiC device technology: remaining issues. *Diamond and Related Materials*, v.6, p.1400, 1997.
- [35] COOPER Jr., MELLOCH, M.R.; SINGH, R.; AGARWAL, A.; PALMOUR, J.W. Status and prospects of SiC power MOSFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.49, n.4, p.658, 2002.
- [36] AFANAS'EV, V.V.; CIOBANU, F.; DIMITRIJEV, S.; PENSL, G.; STESMANS, A. SiC/SiO<sub>2</sub> interface states: Properties and models. *Silicon Carbide and Related Materials 2004, Materials Science Forum*, v.483, p.563, 2005.

- 
- [37] AFANAS'EV, V.V.; STESMANS, A. Hydrogen-induced valence alternation state at SiO<sub>2</sub> interfaces. *Physical Review Letters*, v.80, n.23, p.5176, 1998.
- [38] WESCH, W. Silicon carbide: Synthesis and processing. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms*, v.116, n.1, p.305, 1996.
- [39] MASRI, P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy. *Surface Science Reports*, v.48, n.1-4, p.1, 2002.
- [40] NAKAMURA, D.; GUNJISHIMA, I.; YAMAGUCHI, S. ITO, T.; OKAMOTO, A.; KONDO, H.; ONDA, S.; TAKATORI, K. Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals. *Nature*, v.430, p. 1009, 2004.
- [41] GHANDHI, S.K. *Semiconductor power devices*. John Wiley and Sons, 1977.
- [42] BHATNAGAR, M.; BALIGA, B.J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.40, n. 3, p.645, 1993.
- [43] BALIGA, B.J. Semiconductors for high-voltage, vertical channel field effect transistors. *Journal of Applied Physics*, v.53, n. 3, p. 1759, 1982.
- [44] SZE, S.M., GIBBONS, G. Avalanche breakdown voltages of abrupt and linearly graded p-n junctions in Ge, Si, GaAs, and GaP. *Applied Physics Letters*, v.8, p.111, 1966.
- [45] WAHAB, Q.; KIMOTO, T.; ELLISON, A.; HALLIN, C.; TOUMINEN, M.; YAKIMOVA, R.; HENRY, A.; BERGMAN, J.P.; JAZÉN, E. A 3kV Schottky barrier diode in 4H-SiC. *Applied Physics Letters*, v.72, n.4, p.445, 1998.
- [46] ROUND, H.J. A note on carborundum. *Electrical World*, v.49, p.309, 1907.
- [47] LELY, J.A. Darstellung von einkristallen von silicium carbide und beherrschung von art und menge der eingebautem verunreinigungen. *Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft*, v.32, p.229, 1955.
- [48] TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F. Investigation of growth process of ingots of silicon carbide single crystal. *Journal of Crystal Growth*, v. 43, n.2, p.209, 1978.
- [49] TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes. *Journal of Crystal Growth*, v.52, v.1, p.146, 1981.



- 
- [50] KANAYA, M.; TAKAHASHI, J.; FUJIWARA, Y.; MORITANI, A. Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, v.58, n.1, p.56, 1991.
- [51] HEYSEMANN, V.D.; SCHULZE, N.; BARRETT, D.L.; PENSL, G. Growth of 6H and 4H silicon carbide crystals by the modified Lely process utilizing a dual-seed crystal method. *Applied Physics Letters*, v.69, n.24, p.3728, 1996.
- [52] MÜLLER, St.G.; GLASS, R.C.; HOBGOOD, H.M.; TSEVTKOV, V.F.; BRADY, M.; HENSHALL, D.; JENNY, J.R.; MALTA, D.; CARTER Jr, C.H. The status of SiC bulk growth from an industrial point of view. *Journal of Crystal Growth*, v.211, p.325, 2000.
- [53] MUEHLHOFF, L.; CHOYKE, W.J.; BOZACK, M.J.; YATES Jr., J.T. Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$ ). *Journal of Applied Physics*, v.60, n.8, p.2842, 1986.
- [54] CHOW, T.P.; KHEMKA, V.K.; FEDISON, J.; RAMUNGUL, N.; MATOCHA, K.; TANG, Y.; GUTMANN, R.J. SiC and GaN bipolar power devices. *Solid-State Electronics*, v.44, p.277, 2000.
- [55] CAUSEY, R.A.; WAMPLER, W.E.; RETELLE, J.R.; KAAE, J.L. Tritium migration in vapor-deposited  $\beta$ -silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, v.203, n.3, p.196, 1993.
- [56] Y. LAUKHE, Y.M. TAIROV, V.F. TSVETKOV, F SCHEPANSKI, Oxidation-kinetics of SiC single-crystals. *Inorganic Materials*, v.17, n.2, p.177, 1981.
- [57] Y. KAMIGAKI, Y. ITOH, Thermal oxidation of silicon in various oxygen partial pressures diluted by nitrogen. *J. Appl. Phys*, **48**, 2891, 1977.
- [58] LUTHRA, K.L. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride. *Journal of American Ceramic Society*, v.74, n.5, p.1095, 1991.
- [59] HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO<sub>2</sub> as an insulator for SiC devices. *Microelectronic Engineering*, v.36, p.167, 1997.
- [60] EATON, H.E.; LINSEY, G.D.; Accelerated oxidation of SiC CMCs by water vapor protection via environmental barrier coating approach. *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, p.2741, 2002.

- 
- [61] de ALMEIDA, R.M.C.; GONÇALVES, S.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C. Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si. *Physical Review B*, v.61, n.9, p. 12992, 2000.
- [62] VICKRIDGE, I.C.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J.-J.; RIGO, S; RADTKE, C.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C. Limiting step involved in the thermal growth of silicon oxide films on silicon carbide. *Physical Review Letters*, v.89, n.25, p.256102-1, 2002.
- [63] JERNIGAM, G.G.; STAHLBUSH, R.E.; DAS, M.K.; COOPER Jr, J.A.; LIPKIN, L.A. Interfacial differences between SiO<sub>2</sub> grown on 6H-SiC and on Si(001). *Applied Physics Letters*, v.74, n.10, 1448, 1999.
- [64] CHANG, K.C.; NUHFER; N.T., PORTER; L.M.; WAHAB, Q. High-carbon concentration at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v.77 n.14, 2186, 2000.
- [65] WANG, S.; DI VENTRA, M.; KIM, S.G.; PANTELIDES, S.T. Atomic-scale dynamics of the formation and dissolution of carbon clusters in SiO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, v.86, n.26, p.5946, 2001.
- [66] AFANASE'V, V.V.; MASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULZ, M.; KAMIENSKI VON, E.S. Band offsets and electronic structure of SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces. *Journal of Applied Physics*, v.79, n.6, p.3108, 1996.
- [67] LU, W.; FELDMAN, L.C.; SONG, Y.; DHAR, S.; COLLINS, W.E.; MITCHEL, W.C.; WILLIAMS, J.R. Graphitic features on SiC surface following oxidation and etching using surface enhanced Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, v.85, n.16, p.3495, 2004.
- [68] CHANG, K.-C.; CAO, Y.; PORTER, L.M.; BENTLEY, J.; DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; WILLIAMS, J.R. High-resolution elemental profiles of the silicon dioxide-4H-silicon carbide interface. *Journal of Applied Physics*, v.97, n.10, p.104920, 2005.
- [69] SCHÜRMAN, M.; DREINER, S.; BERGES, U.; WESTPHAL, C. Investigation of carbon contaminations in SiO<sub>2</sub> films on 4H-SiC(0001). *Journal of Applied Physics*, v.100, n.11, p.113510, 2006.
- [70] ZHELEVA, T.; LELIS, A.; DUSCHER, G.; LIU, F.; DAS, M. Transition layers at the SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces. Proceedings of the International Conference on Silicon carbide and Related Materials 2007. Otsu Japão.

---

[71] HORNETZ, B.; MICHEL, H.-J.; HALBRITTER, J. Oxidation and 6H-SiC-SiO<sub>2</sub> interfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v.13, n.3, p.767, 1995.

[72] ÖNNEBY, C.; PANTANO, C.G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v.15, n.3, p.1597, 1997.

[73] RADTKE, C.; BAUMVOL, I.J.R.; MORAIS, J.; STEDILE, F.C. Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v.78, n.23, p.3601, 2001.

[74] DA SILVA, C.R.S.; JUSTO, J.F.; PEREYRA, I. Crystalline silicon oxycarbide, Is there a native oxide for silicon carbide? *Applied Physics Letters*, v.84, n.24, p.4845, 2004.

[75] WANG, S.W.; DHAR, S.; WANG, S.R.; AHVI, A.C.; FRANCESCHETTI, A.; WILLIAMS, J.R.; FELDMAN, L.C.; PANTELIDES, S.T. Bonding at the SiC-SiO<sub>2</sub> interface and the effects of nitrogen and hydrogen. *Physical Review Letters*, v.98, n.2, p.026101, 2007.

[76] VIROJANADARA, C.; JOHANSSON, L.I. Interfacial investigation of in situ oxidation of 4H-SiC. *Surface Science Letters*, v.472, p.L145, 2001.

[77] VIROJANADARA, C.; JOHANSSON, L.I. Oxidation studies of 4H-SiC(0001) and (000 $\bar{1}$ ). *Surface Science*, v.505, p.358, 2002.

[78] MACFARLANE, P.J.; ZVANUT, M.E. Characterization of paramagnetic defect centers in three polytypes of dry heat treated, oxidized SiC. *Journal of Applied Physics*, v.88, n.7, p.4122, 2000.

[79] CANTIN, J.-L.; BARDELEBEN von, H.-J.; SHISHKIN, Y.; KE, Y.; DEVATY, R.P.; CHOYKE, W.J. Identification of the carbon dangling bond center at the 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface by an EPR study in oxidized porous SiC. *Physical Review Letters*, v.92, n.1, p.015502-1, 2004.

[80] CANTIN, J.-L.; BARDELEBEN von, H.-J.; KE, Y.; DEVATY, R.P.; CHOYKE, W.J. Hydrogen passivation of carbon Pb like centers at the 3C and 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces in oxidized porous SiC. *Applied Physics Letters*, v.88, p.092108, 2006.

- 
- [81] VATHULYA, V.R.; WANG, D.N.; WHITE, M.H. On the correlation between the carbon content and the electrical quality of thermally grown oxides on p-type 6H-silicon carbide. *Applied Physics Letters*, v.73, n.15, p.2161, 1998.
- [82] AFANASE'V, V.V.; MASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULTZ, M. Intrinsic SiC/SiO<sub>2</sub> interface states. *Physica Status Solid (a)*, v.162, p.321, 1997.
- [83] BASSLER, M.;PENSL,G.; AFANAS'EV, V.V. "Carbon cluster model" for electronic states at SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces. *Diamond and Related Materials*, v.6, p.1472, 1997.
- [84] KNAUP, J.M.; DEÁK, P.; FRAUENHEIN, Th.; GALI, A.; HAJNAL, Z.; CHOYKE, W.J. Defects in SiO<sub>2</sub> as the possible origin of near interface traps in the SiC/SiO<sub>2</sub> system: A systematic theoretical study. *Physical Review B*, v.52, p.115323, 2005.
- [85] KALNITSKY, A.; ELLUL, J.P.; POINDEXTER, E.H.; CAPLAN, P.J.; LUX, R.A.; BOOTHROY, A.R.; Rechargeable E' centers in silicon-implanted SiO<sub>2</sub> films. *Journal of Applied Physics*, v.67, n.12, p.7359, 1990.
- [86] MAEKAWA, M.; KAWASUSO, A.; CHEN, Z.Q.; YOSHIKAWA, M.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T. Structural defects in SiO<sub>2</sub>/SiC interface probed by slow positron beam. *Applied Surface Science*, v.244, p.322, 2005.
- [87] MAEKAWA, M.; KAWASUSO, A.; YOSHIKAWA, M.; MIYASHITA, A.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T. Defect layer in SiO<sub>2</sub>-SiC interface probed by a slow positron beam. *Physica B*, v.376, p.354, 2006.
- [88] DIMITRIJEV, S.; JAMET, P. Advances in SiC power MOSFET technology. *Microelectronic Reliability*, v.43, p.225, 2003.
- [89] LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W. Improved oxidation procedures for reduced SiO<sub>2</sub>/SiC defects. *Journal of Electronic Materials*, v.25, n.5, p.909, 1996.
- [90] LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W. Insulator investigation on SiC for improved reliability. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v.46, n.3, p.525, 1999.
- [91] EKOUE, A.; RENAULT, O.; BILLION, T.; Di CIOCCIO, L.; GUILLOT, G. Study of the wet re-oxidation annealing of SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) interface properties by AR-XPS measurements. *Materials Science Forum*, v.433, p.555, 2002.

- 
- [92] HARADA, S.; SUZUKI, S.; SENSAKI, J.; KOSUGI, R.; ADACHI, K.; FUKUDA, K.; ARAI, K. High channel mobility in normally-off 4H-SiC buried channel MOSFETs. *IEEE Electron Device Letters*, v.22, n.6, p.272, 2001.
- [93] FUKUDA, K.; SUZUKI, S.; TANAKA, T.; ARAI, K. Reduction of interface state density in 4H-SiC n-type metal-oxide-semiconductor structures using high-temperature hydrogen annealing. *Applied Physics Letters*, v.76, p.1585, 2000.
- [94] CHO, W.J.; KOSUGI, R.; FUKUDA, K.; ARAI, K.; SUZUKI, S. Improvements of charge by post-oxidation hydrogen annealing in gate oxide of 4H-SiC metal-oxide-semiconductor capacitors. *Applied Physics Letters*, v.78, p.1215, 2000.
- [95] SENZAKI, J.; FUKUDA, K.; KOJIMA, K.; HARADA, S.; KOSUGI, R.; SUZUKI, S.; ARAI, K. Excellent effects of hydrogen postoxidation annealing on inversion channel mobility of 6H-SiC MOSFET fabricated on (11 $\bar{2}$ 0). *Materials Science Forum*, v.338, p.1077, 2002.
- [96] McDONALD, K.; HUANG, M.B.; WELLER, R.A.; FELDMAN, L.C.; WILLIAMS, J.R.; STEDILE, F.C.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE, C. Comparison of nitrogen incorporation in SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si. *Applied Physics Letter*, v.76, n.5, p.568, 2000.
- [97] DHAR, S.; SONG, Y.W.; FELDMAN, L.C.; ISSACS-SMITH, T.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; CHUNG, G.; NISHIMURA, T.; STADUB, D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap density near the conduction band edge of 4H-SiC at the oxide/(11 $\bar{2}$ 0) 4H-SiC interface. *Applied Physics Letter*, v.84, n.9, p.1498, 2004.
- [98] LI, H.-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H.B.; SWEATMAN, D. Interfacial characteristics of N<sub>2</sub>O and NO nitrided SiO<sub>2</sub> grown on SiC by rapid thermal processing. *Applied Physics Letter*, v.70, n.15, p.2028, 1997.
- [99] LI, H.-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H.B. Improved reliability of NO-nitrided SiO<sub>2</sub> grown on p-type 4H-SiC. *IEEE Electron Device Letters*, v.19, p.279, 1998.
- [100] CHUNG, G.Y.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; McDONALD, K.; DI VENTRA, M.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; WELLER, R.A. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap densities near the band edges in the 4H polytype of silicon carbide. *Applied Physics Letters*, v.76, n.13, p.1713, 2000.
- [101] CHANG, K.-C.; PORTER, L.M.; BENTLEY, J.; LU, C.-Y.; COOPER Jr, J. Electrical, structural, and chemical analysis of silicon carbide-based metal-

---

oxide-semiconductors field-effect-transistors. *Journal of Applied Physics*, v.95, n.12, p.8252, 2004.

[102] DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; WANG, S.; ISAACS-SMITH, T.; WILLIAMS, J.R. Interface trap passivation for SiO<sub>2</sub>/(0001) C-terminated 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, v.98, p.014902, 2005.

[103] KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, p.187, 1970.

[104] C.D.; RIGGS, W.M.; DAVIS, L.E.; MOULDER, J.F.; MUILENBERG, G.E. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation 1979.

[105] LU, Z.H.; McCAFFREY, J.P.; BRAR, B.; WIK, G.D.; WALLACE, R.M.; FELDMAN, L.C.; TAY, S.P. SiO<sub>2</sub> film thickness metrology by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v.71, n.19, p.2764, 1997.

[106] TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths : Data for 27 elements over the 50-2000-eV range. *Surface and Interface Analysis*, v. 17, n. 13, p. 911, 1991.

[107] G. BINNIG, C.F. QUATE, GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, v.56, p. 930, 1986.

[108] ZIEGLER, J.O.; BIERSACK, J.P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985.

[109] ZIEGLER, J.F. Particle interactions with matter. Disponível em :<http://www.srim.org/>. Acesso em : 07 de dezembro de 2007.

[110] YANG, Q. O'CONNOR, D.J.; WANG, Z. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v.61, n.2, p.149, 1991.

[111] BIRD, J.R.; WILLIAMS, J.S. (Eds.). *Ion beams for materials analysis*. San Diego: Academic Press, 1989.

[112] CHU, W.-K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

[113] GRANT, W.A..Rutherford backscattering spectrometry. In: WALLS, J.M.(Ed.) *Methods of surface analysis*. Cambridge: Cambridge University Press, cap.9, p. 299, 1989.

- 
- [114] FELDMAN, L.C.; MAYER, J.W.; PICRAUX, S.T. *Materials analysis by ion channeling*. New York: Academic Press, 1982.
- [115] H. LORENZ-WIRZBA, SCHMALBROCK P.; TRAUTVETTER, H.P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W. The  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, v.313, n.3, p. 346, 1979.
- [116] BAUMVOL, I.J.R., GUSEV, E.P.; STEDILE, F.C.; FREIRE, F.L.; GREEN, M.L.; BRASEN, D. On the behaviour of deuterium in ultrathin  $\text{SiO}_2$  films upon thermal annealing. *Applied Physics Letters*, v.72, n.4, p.450, 1998.
- [117] BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C.; RADTKE, C.; FREIRE, F.L.; GUSEV, E.; GREEN, M.L.; BRASEN, D. Nuclear reaction analysis of deuterium in ultrathin films of  $\text{SiO}_2$  on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v.137, p.204, 1998.
- [118] MÖLLER, W.; BESENBACHER, F. A note on the  $^3\text{He} + \text{D}$  nuclear-reaction cross section. *Nuclear Instruments and Methods*, v.168, n.1, p.111, 1980.
- [119] PEZZI, R.P.; MIOTTI, L.; BASTOS K.P.; SOARES G.V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I.J.R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B.E.; WALLACE, R.M.; ROTONDARO, A.; VISOKAY, J.M.; CHAMBERS, J.J.; COLOMBO, L. Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. *Applied Physics Letters*, v.85, n.16, p.3540, 2004.
- [120] ADEL, M.E.; KALISH, R.; FELDMAN, L.C. Ion-beam-induced hydrogen release from C:H: A bulk molecular recombination model. *Journal of Applied Physics*, v.66, p.3248, 1989.
- [121] CORNI, F.; MONELLI, A.; OTTAVIANI, G.; TONINI, R.; QUEIROLO, G.; ZANOTTI, L. Radiation enhanced transport of hydrogen in  $\text{SiO}_2$ . *Journal of Non-crystalline Solids*, v.216, p.71, 1997.
- [122] AMSEL, G.; NADAI, J.P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of the nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graff. *Nuclear Instruments and Methods*, v.92, n.4, p. 481, 1971.
- [123] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J.P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v.197, n.1, p.1, 1982.

---

[124] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; d'ARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  near 150 keV : application to isotopic tracing. High-resolution depth profiling of  $^{18}\text{O}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.66, n.1 p.1, 1992.

[125] PEZZI, R.P. *Perfis de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes: automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais*. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2004.

[126] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v.218, n.1, p.183, 1983.

[127] VICKRIDGE, I.; AMSEL, G. SPACES: a PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.45, n.1, p.6, 1990.

[128] VICKRIDGE, I.C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. *Current Applied Physics*, v.3, p.51, 2003.

[129] RADTKE, C. BAUMVOL, I.J.R., FERRERA, B.C., STEDILE, F.C. The role and dissolution of C clusters on the oxygen incorporation during dry thermal oxidation of 6H-SiC. *Applied Physics Letters* v.85, p.3402, 2004.

[130] SONG, Y. DHAR, S. FELDMAN L.C., CHUNG G. WILLIAMS J.R. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. *Journal of Applied Physics* v.95, p.4953, 2004.

[131] CHANG K.-C. CAO, Y. PORTER, L.M., BENTLEY, J. DHAR, FELDMAN, L.C. WILLIAMS, J.R. High-resolution elemental profiles of the silicon dioxide/4H-silicon carbide interface. *Journal of Applied Physics*, v.97, p.104920, 2005.

[132] FISSORE, A. ALVES, M.A.R., da SILVA BRAGA E., CESCATO, L. Application of  $\alpha$ -C:H films to masking etching of silicon dioxide. *Microelectronic Journal* v.30, p.833 1999.

[133] UENO, K., ASAI, R.; TSUJI, T. 4H-SiC MOSFET's utilizing the  $\text{H}_2$  surface cleaning technique. *IEEE Electron Devices Letters*, v.19, n.7, p.244, 1998.



---

[134] EDWARDS, A.H. Interaction of H and H<sub>2</sub> with the silicon dangling orbital at the <111> Si/SiO<sub>2</sub> interface. *Physical Review B* v.22, n.4, p.1832, 1991.

[135] KATSUTA, H.; MCELLELLAN, R.B. Diffusivity, permeability and solubility of hydrogen in platinum. *Journal of Physical Chemistry in Solids*. v.40, p.696, 1979.

[136] KAHNG, Y.H., TOBIN, R.G., LOLOEE, R., GHOSH, R.N. Sulfur surface chemistry on the platinum gate of silicon carbide based hydrogen sensor. *Journal of Applied Physics*, v.102, p.064505 2007.

[137] MYERS S.M. Interaction of deuterium gas with dry SiO<sub>2</sub> on Si: An ion-beam study. *Journal of Applied Physics*, v. 61, n.12, p.5428 1987.

[138] SIEBER, N.; MANTEL, B.F.; SEYLLER, Th.; RISTEIN, J.; LEY, L.; HELLER, T.; BATCHELOR, D.R.; SCHMEIßER, D. Electronic and chemical passivation of hexagonal 6H-SiC surfaces by hydrogen termination. *Applied Physics Letters*, v.78, n.9, p.1216, 2001.

[139] SIEBER, N.; SEYLLER, Th.; LEY, L.; JAMES, D.; RIDELY, J.D.; LECKEY, R.C.G.; POLCIK, M. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H-SiC{0001} surfaces. *Physical Review B*. v.67, n.20, p.205305, 2003.

[140] DERYCKE, V.; SOUKIASSIAN, P.G.; AMY, F.; CHABAL, Y.J.; D'ANGELO, M.D.; ENRIQUEZ, H.B.; SILLY, M.G. Nanochemistry at the atomic revealed in hydrogen-induced semiconductor surface metallization. *Nature Materials*, v.2, n.4, p.253, 2003.

[141] AMY, F.; CHABAL, Y.J. Interaction of H, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O with 3C-SiC surfaces. *Journal of Chemical Physics*, v.119, n.12, p.6201, 2003.

[142] STESMANS, A.; SCHEERLINCK, F. Generation aspects of the delocalized intrinsic Ex defect in thermal SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*.v.75, n.2, p.1047, 1994.

[143] DHAR, S. *Nitrogen and hydrogen induced trap passivation at the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interface*, 2005. Tese (Doutorado em Materiais) – Vanderbilt University, Graduate School, Interdisciplinary Materials Science, EUA, maio de 2005.

[144] HARTIG, M.J.; TOBIN, P.J. A model for the gas-phase chemistry occurring in a furnace N<sub>2</sub>O oxynitride process. *Journal of Electrochemical Society*, v.143, n.5, p.1753, 1996.

- 
- [145] JAMET, P.; DIMITRIJEV, S. Physical properties of N<sub>2</sub>O and NO-nitrided gate oxides grown on 4H-SiC. *Applied Physics Letters*, v.79, n.3, p.323, 2001.
- [146] CHEONG, K.Y.; DIMITRIJEV, S.; HAN, J. Effects of initial nitridation on the characteristics of SiC-SiO<sub>2</sub> interface. *Materials Science Forum*, v.433-236, p.583, 2003.
- [147] YAO, Z.-Q. The nature and distribution of nitrogen in silicon oxynitride grown on silicon in a nitric oxide ambient. *Journal of Applied Physics*, v.78, n.5, p.2906 1995.
- [148] CHANG, J.P.; GREEN, M.L.; DONNELLY, V.M.; OPILA, R.L.; ENG, J.; SAPJETA, J.; LU, H.C.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v.87, n.9, p.4449, 2000.
- [149] BAUMVOL, I.J.R.; GANEM, J.-J.; GOSSET, L.G.; TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Incorporation of oxygen and nitrogen in ultrathin films of SiO<sub>2</sub> annealed in NO. *Applied Physics Letters*, v.72, n.23, p.2999 1998.
- [150] TAN, S.S.; CHEN, T.P.; SOON, J.M.; LOH, K.P.; ANG, C.H.; CHAN, L. Nitrogen-enhanced negative bias temperature instability : An insight by experiment and first-principle calculations. *Applied Physics Letters*, v.82, n.12, p.1881, 2003.
- [151] HETHERINGTON, G.; JACK, K.H. RAMSAY, M.W. High-temperature electrolysis of vitreous silica: Oxidation ultra-violet induced fluorescence and irradiation colour. *Physical Chemistry of Glasses*, v.6, n.1 p.6, 1965.
- [152] BLÖCH, P.E.; STATHIS, J.H. Hydrogen electrochemistry and stress-induced leakage current in silica. *Physical Review Letters*, v.83, p. 372, 1999.
- [153] WAGSTAFF, F.E.; RICHARDS, K.J. Kinetics of crystallization of stoichiometric SiO<sub>2</sub> glass in H<sub>2</sub>O atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*, v.49, p.118, 1966.
- [154] ROCHET, F.; RIGO, S.; FROMENT, M.; D'ANTERROCHES, C.; MAILLOT, C.; ROULET, H.; DUFOUR, G. The thermal oxidation of silicon: the special case of growth of very thin films. *Advances in Physics*, v.35, n.3, p.237, 1986.

- 
- [155] NICOLLIAN, E.H.; GOETZBERGER, A.; BERGLUND, C.N. Avalanche injection currents and charging phenomena in thermal SiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, v.15, n.6, 174, 1969.
- [156] NICOLLIAN, E.H.; BERGLUND, C.N.; SCHMIDT.P.F.; ANDREWS, J.M. Electrochemical charging of thermal SiO<sub>2</sub> films by injected electron currents. *Journal of Applied Physics*, v.42, n.13, p.5254, 1971.
- [157] STEIN VON KAMIENSKI, E.G.; PORTHEINE, F.; STEIN, J. GÖLZ, A.; KURZ, H. Charge trapping in dry and wet oxides on N-type 6H-SiC studied by Fowler-Nordheim charge injection. *Journal of Applied Physics*, v.79, n.5, 2529, 1996.
- [158] WALRAFEN, G.E.; SAMANTA, S.R. Infrared absorbance spectra and interactions involving groups in fused silica. *Journal of Chemical Physics*, v.69, n.1, p.493, 1978.
- [159] PFEFFER, R.; OHRING, M. Network oxygen exchange during water diffusion in SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, v.52, n.2, p.777, 1981.
- [160] MORIMOTO, T.; NAGAO, M.; IAMI, J. The relation between the amounts of physisorbed and chemisorbed water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.44, n.5, p.1282, 1971.
- [161] BAKOS, T.; RASHKEEV, S.N.; PANTELIDES, S.T. Reactions and diffusion of water and oxygen molecules in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, v.88, n.5, p.055508-1 2002.
- [162] FEIGL, F.J.; YOUNG, D.R.; DIMARIA, D.J.; LAI, S.; CALISE, J. The effects of water on oxide and interface trapped charge generation in thermal SiO<sub>2</sub> films. *Journal of Applied Physics*, v.52, n.9, p.5665, 1981.
- [163] QUI, Q.; ARAI, E.; OHJI, Y. Study on deuterium diffusion behavior in SiO<sub>2</sub> by means of the D(<sup>3</sup>He,p)<sup>4</sup>He reaction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.57, p.816, 1991.
- [164] GANEM, J.-J.; TRIMAILLE, I.; ANDRÉ, R.; RIGO, S.; STEDILE, F.C.; BAUMVOL, I.J.R. Diffusion of near surface defects during the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, v.81, n.12, p. 8109, 1997.
- [165] TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Use of <sup>18</sup>O isotopic labeling to study thermal dry oxidation of silicon as a function of temperature and pressure. *Applied Surface Science* v.39, p.65, 1989.

---

[166] RIGO, S.; ROCHET, F.; AGIUS, B.; STRABONI, A. An  $^{18}\text{O}$  study of cooperative diffusion and chemical reaction during treatments of silica films in water vapor. *Journal of the Electrochemical Society*, v.129, n.4, p.867, 1982.