

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**Investigação das Etapas Iniciais do Crescimento Térmico de
Dióxido de Silício Sobre Carbetto de Silício**

Gustavo Dartora

Trabalho de conclusão de curso realizado sob orientação da Professora Doutora
Fernanda Chiarello Stedile

Porto Alegre

Junho/2016

AGRADECIMENTOS

À Fernanda, que mesmo quando esteve longe se fez muito presente.

Aos colegas de laboratório, em especial ao Eduardo, Guilherme e Silma, que me auxiliaram com os procedimentos experimentais.

Aos técnicos, professores e responsáveis do Laboratório de Implantação Lônica, que viabilizaram a realização das medidas por reação nuclear.

Aos colegas de graduação que me acompanharam nesta etapa.

À minha família, que esteve sempre de prontidão, dando suporte, e, acima de tudo, acreditou em mim.

O meu muito obrigado.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar as etapas iniciais da oxidação térmica seca do carbeto de silício (SiC). Para esse fim, amostras de SiC monocristalino do politipo 4H (4H-SiC), polidas em ambas faces C e Si, foram oxidadas em reator de atmosfera estática por diferentes durações, temperaturas e pressões de $^{18}\text{O}_2$. A utilização de oxigênio enriquecido no isótopo 18 para realizar as oxidações permite utilizar técnicas de reação nuclear (NRA) para determinar a quantidade de átomos de ^{18}O incorporados nos tratamentos térmicos.

Os dados obtidos permitiram determinar a espessura do filme fino de dióxido de silício (SiO_2) formado e a cinética da oxidação térmica seca do SiC. Além disso, foi verificado que a face C (000 $\bar{1}$) oxida cerca de 10 vezes mais rápido que a face Si (0001), e que a pressão influencia de modo a favorecer a oxidação da face (000 $\bar{1}$). As energias de ativação para os processos que ocorrem na interface durante as etapas iniciais da oxidação foram determinadas como sendo 1,4, 1,5 e 1,8 eV para as oxidações da face C feitas com pressões de $^{18}\text{O}_2$ equivalentes a 100, 150 e 200 mbar, respectivamente. Tendo em mente o modelo “Emissão de Si e C”, proposto para descrever a cinética de oxidação do SiC, foi sugerido que os processos interfaciais de emissão de átomos de Si e C do substrato para região interfacial e também a reação de oxidação na interface contribuem para a etapa limitante do crescimento térmico de filmes óxidos com ~5 a ~25 nm de espessura.

ABSTRACT

The present work aims the study of silicon carbide's (SiC) thermal dry oxidation initial steps. In order to achieve this goal, single crystalline samples of the 4H polytype (4H-SiC), polished on both carbon (000 $\bar{1}$) and silicon (0001) faces, were oxidized in a static atmosphere quartz-tube reactor for different times, temperatures and pressures in $^{18}\text{O}_2$. Using $^{18}\text{O}_2$ as the oxidant species allows us to use nuclear reaction techniques (NRA), to determine the amount of ^{18}O atoms incorporated during the thermal oxidation.

Collected data allowed us to determine silicon dioxide's (SiO_2) thin film thickness and the oxidation kinetics of dry thermal SiC oxidation. Besides, it was found that the C-face's oxide growth rate is about 10 times larger than Si-face's oxide growth rate and that pressure enhances C-face oxidation rate. Activation energies were determined to be 1.4, 1.5 and 1.8 eV for the initial C-face oxidation processes, for samples oxidized under 100, 150 and 200 mbar, respectively. Based on the "Si and C Emission" model for SiC oxidation, it was suggested that the interfacial emission of Si and C atoms as well as the interfacial reaction contribute to the limiting step of thermal oxide growth of ~5 to ~25 nm thick SiO_2 films.

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. O SIC	3
2.1.1. <i>Propriedades Cristalográficas</i>	3
2.1.2. <i>Propriedades Físicas</i>	7
2.2. A OXIDAÇÃO TÉRMICA DO SIC NA FORMA DE LÂMINAS MONOCRISTALINAS	9
2.2.1. <i>Modelo de Deal e Grove Modificado</i>	10
2.2.2. <i>Modelo de Emissão de Si e C</i>	12
2.3. A ETAPA LIMITANTE	15
3. OBJETIVOS	18
4. METODOLOGIA.....	19
4.1. LIMPEZA QUÍMICA.....	19
4.2. OXIDAÇÃO TÉRMICA DAS AMOSTRAS	20
4.3. ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	34

1. Introdução

Atualmente, o silício (Si) é o semicondutor mais utilizado na indústria da microeletrônica. A possibilidade de crescer termicamente um filme de dióxido de silício (SiO₂) sobre Si, somada à ótima qualidade da interface SiO₂/Si, permitiu a utilização de dispositivos do tipo metal-óxido-semicondutor (MOS) em grande escala. Entretanto, as propriedades físicas do Si são um fator limitante para aplicações que exigem alta voltagem, potência, frequência ou temperatura. O carbeto de silício (SiC) apresenta-se como um ótimo semicondutor alternativo ao Si para essas aplicações, uma vez que suas propriedades físicas superam as do Si em diversos aspectos. Se compararmos os dois semicondutores, observamos que o SiC apresenta o dobro de velocidade de saturação ($2 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), condutividade térmica 3 vezes maior ($4.9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e tensão de ruptura elétrica 11 vezes maior ($2.8 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$) que o Si. Além disso, o SiC é o único semicondutor alternativo ao Si que apresenta SiO₂ como óxido nativo, ou seja, é possível crescer SiO₂ termicamente sobre SiC e adaptar grande parte da tecnologia já utilizada para o Si. Somadas, essas características fazem do SiC um semicondutor promissor para confecção de dispositivos eletrônicos destinados a aplicações extremas. A seção 2.1 relata com mais detalhes as características do SiC.

Entretanto, o desempenho elétrico de dispositivos a base de SiC ainda não atingiu a capacidade esperada. A grande quantidade de estados eletricamente ativos localizados na interface SiO₂/SiC acaba gerando uma baixa mobilidade de canal nos transistores de efeito de campo (MOSFETs). Acredita-se que as propriedades da região interfacial estejam diretamente ligadas às etapas iniciais de formação do filme de óxido. Sendo assim, faz-se necessário investigar e compreender os mecanismos dessas primeiras etapas da oxidação térmica do SiC.

Sabemos que a oxidação térmica do SiC apresenta quatro estágios distintos^[1], dependendo da espessura do filme de óxido formado. Após a oxidação da superfície da lâmina de SiC (primeira etapa), ocorre a oxidação dos primeiros nanômetros de SiC, gerando de 1 a 8 nm de óxido de forma rápida porém com velocidade decrescente. A terceira etapa consiste no crescimento de óxido com velocidade constante, resultando em uma relação linear da espessura do óxido com o tempo. Nessa etapa, que segundo a literatura rege o crescimento dos filmes de

óxido com espessuras entre ~8 e algumas dezenas de nanômetros, a reação de oxidação é a etapa limitante do processo (ver seção 2.3). A última etapa é limitada pela difusão dos gases no filme de óxido já formado. Nela, o crescimento dá-se de forma parabólica com o tempo, apresentando uma velocidade de oxidação levemente decrescente. Mais detalhes sobre os modelos de oxidação estão apresentados na seção 2.2. Além disso, nossa equipe já observou que a quantidade de oxigênio incorporada no tratamento térmico (que está intrinsecamente relacionada à espessura do filme fino de óxido) é proporcional ao produto do tempo de oxidação pela pressão do gás oxidante^[2]. Com base nesses conhecimentos, o presente trabalho está principalmente focado em determinar as características da terceira etapa de oxidação, a etapa de crescimento linear, pois essa é a região de espessuras de interesse para a confecção de dispositivos eletrônicos^[3].

A utilização de traçadores isotópicos torna-se bastante interessante para o nosso propósito, pois permite alta seletividade e alta sensibilidade nas análises. Gás oxigênio enriquecido a 98% no isótopo 18 (^{18}O , com abundância natural igual a 0,2%) foi utilizado para realizar a oxidação das amostras. Esse gás é quimicamente semelhante ao isótopo mais abundante do oxigênio (^{16}O , com abundância natural 99,8%) e permite que a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ seja induzida com prótons de energia da ordem de algumas centenas de keV, o que não ocorre para o ^{16}O (isótopo mais abundante). A curva de seção de choque dessa reação apresenta um platô para energias próximas a 730 keV. Nesse platô, a seção de choque mantém-se aproximadamente constante, enquanto os prótons do feixe perdem energia conforme penetram no filme fino de óxido. Detectando as partículas α , produto dessa reação nuclear, é possível quantificar os átomos de ^{18}O incorporados em filmes de espessuras nanométricas. Conhecendo a quantidade de átomos de ^{18}O incorporados e supondo uma densidade uniforme para o filme de dióxido de silício, podemos determinar a espessura desse filme^[4]. A seção 4.3 trata desse processo de análise.

Na seção 5, são apresentados e discutidos os resultados deste trabalho, enquanto que as conclusões e as perspectivas de continuação do trabalho são apresentadas na seção 6.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O SiC

2.1.1. Propriedades Cristalográficas

O carbeto de silício (SiC) é o único material estável composto somente por átomos de Si e C^[5]. Pode ser visto como uma composição de tetraedros de Si e C dispostos regularmente ao longo do espaço. Cada átomo de Si está ligado a 4 átomos de C, em geometria tetraédrica, e vice-versa. A Fig. 1 apresenta essas estruturas esquematicamente.

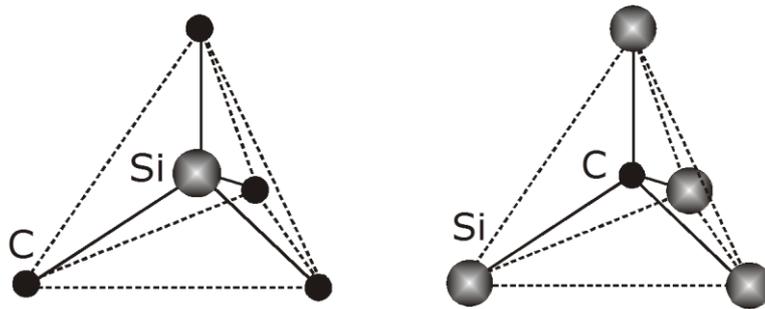


Fig. 1 – Representação esquemática dos tetraedros elementares que constituem o cristal de SiC.

A simetria das ligações tetraédricas permite que os planos atômicos sejam empilhados de maneiras diferentes. Os chamados politipos do SiC surgem dessa propriedade. As características físicas do material dependem do modo como os seus planos estão arranjados. Para ilustrar essas diferenças temos a Fig. 2, que apresenta duas das possibilidades de alinhamento dos tetraedros, e a Fig. 3 esquematizando a consequência desses alinhamentos na estrutura de monocristais de SiC. Olhando para a família de planos $\{0001\}$ (realçados na parte superior da Fig. 3), vemos que os planos atômicos são formados por átomos da mesma espécie (C ou Si), dispostos de modo a formar uma rede hexagonal regular. O sistema de eixos hexagonal, geralmente usado para descrever os cristais de SiC, está esquematizado na Fig. 4.

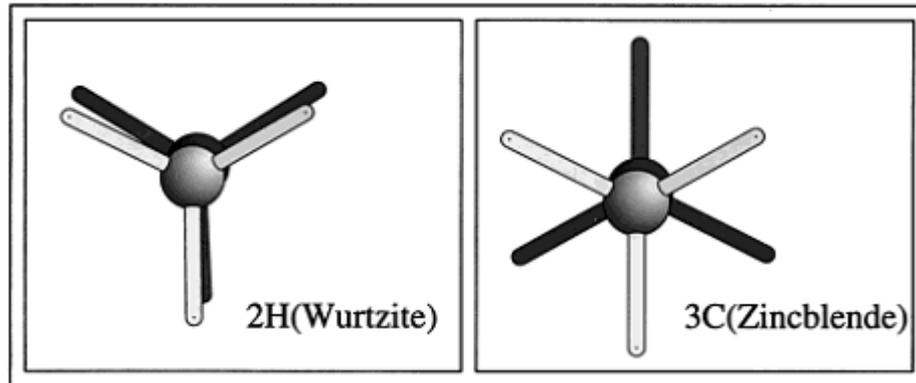


Fig. 2 - Representação do posicionamento dos tetraedros elementares do SiC. Na estrutura tipo Wurtzita, temos que os tetraedros estão alinhados (imagem da esquerda), enquanto que na estrutura tipo Blenda de Zinco existe uma rotação de 60° entre eles (imagem da direita). Obtida a partir da ref.^[6].

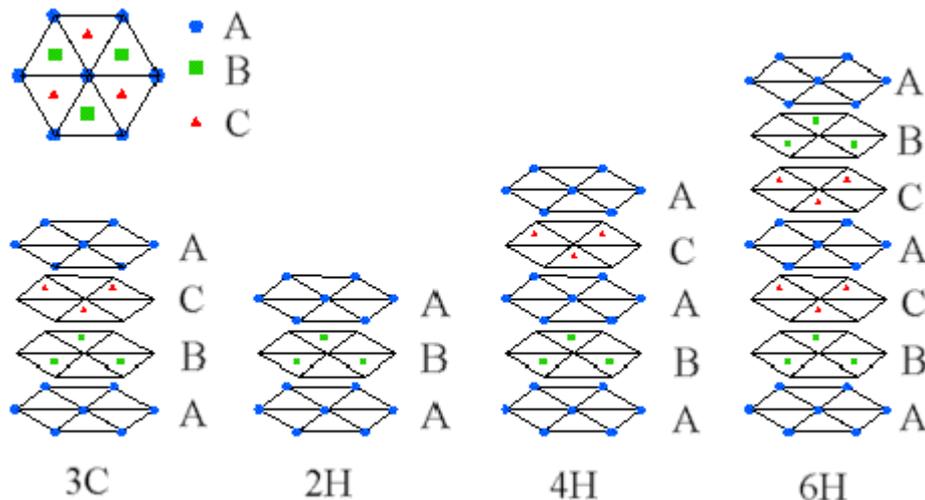


Fig. 3 - Ilustração de alguns politipos do SiC, ressaltando o alinhamento dos seus planos atômicos. As letras A, B e C indicam diferentes planos atômicos, pertencentes à família {0001}. Obtida a partir da ref.^[7].

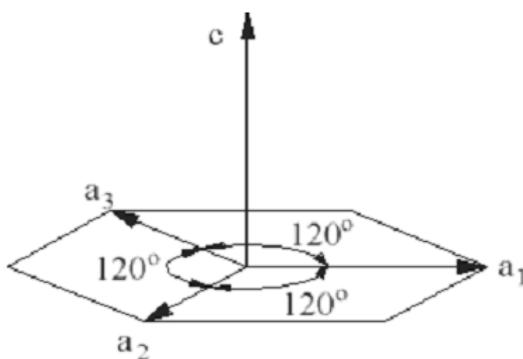


Fig. 4 - Sistema de eixos hexagonal. Perpendiculares ao eixo c temos a família de planos {0001}, cujos vetores a_1 , a_2 e a_3 fazem parte.

Além da possibilidade de formar diversos politipos, a organização do SiC em tetraedros faz com que a face da direção $[0001]$ seja sempre diferente da face da direção $[000\bar{1}]$, o que caracteriza o SiC como um cristal polar. Por definição, a face (0001) é a terminada em átomos de Si, sendo chamada de face Si; e a face $(000\bar{1})$ é a terminada em átomos de C, sendo denominada face C. A Fig. 5 apresenta este conceito e mostra que ele independe do politipo.

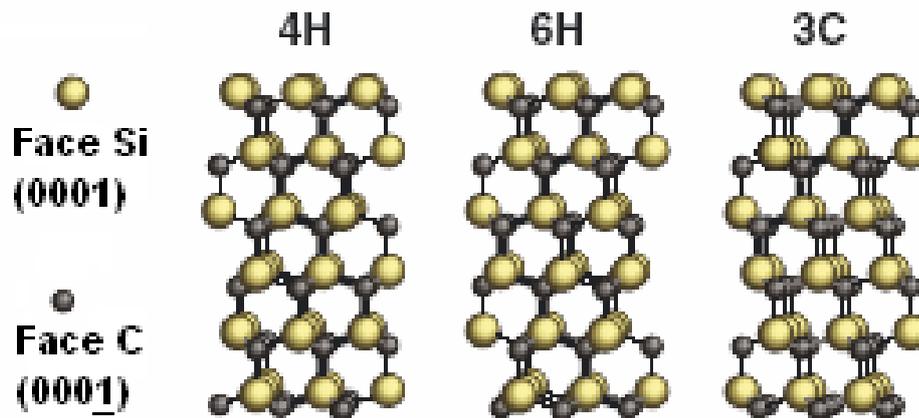


Fig. 5 - Esquemática da face Si e da face C de alguns tipos de monocristais de SiC. Note que a face Si sempre é oposta a face C, em relação à direção do eixo-c.

A maioria dos politipos de SiC de interesse em micro e nanoeletrônica cristalizam na forma hexagonal, sendo 4H e 6H os mais comuns por terem bandas proibidas (3,3 e 3,0 eV, respectivamente^[5]) mais altas que o cúbico (2,3 eV^[5]), por exemplo. Como podemos ver na Fig. 5, o politipo 4H necessita de 4 planos atômicos duplos (um de Si e outro de C), com metade das ligações do tipo Wurtzita e metade do tipo Blenda de Zinco, para que o empilhamento passe a se repetir, enquanto no politipo 6H precisamos de 6 planos duplos, com 2/3 de ligações tipo Wurtzita e 1/3 de ligações do tipo Blenda de Zinco, para que a estrutura se repita. Na Fig. 6, a imagem por microscopia eletrônica de transmissão salienta as diferenças morfológicas entre alguns politipos. Neste trabalho, todo o material utilizado foi retirado de lâminas monocristalinas de 4H-SiC.

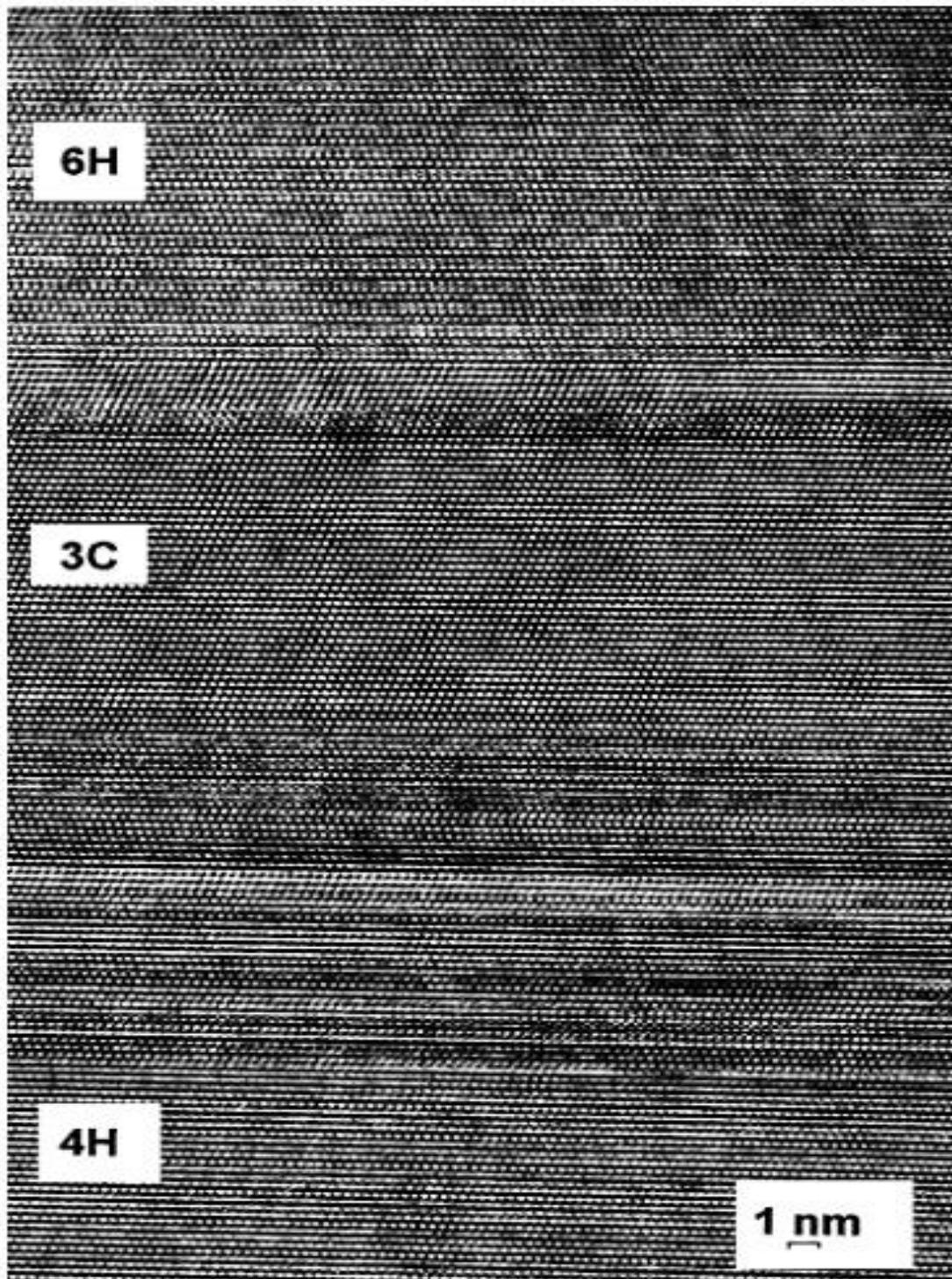


Fig. 6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de diversos politipos de SiC crescidos por feixe de íons moleculares sobre 4H-SiC(0001). O eixo c está na direção vertical, apontando para o topo da página. Obtida a partir da ref.^[8].

2.1.2. Propriedades Físicas

Como já foi mencionado anteriormente, o SiC possui várias propriedades físicas superiores às do Si. Um esquema comparativo está apresentado na Fig. 7.

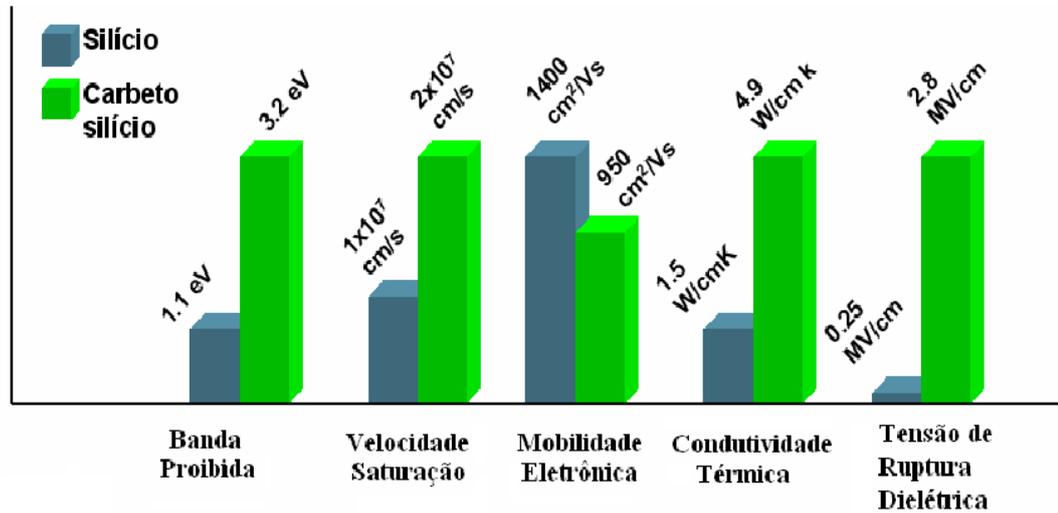


Fig. 7 - Comparação das propriedades físicas entre Si e SiC.

A alta banda proibida do SiC permite que dispositivos feitos desse semiconductor operem em temperaturas da ordem de 500°C , pois, mesmo nessa temperatura, a energia térmica conferida aos elétrons ainda não é suficiente para promover um número significativo de portadores de carga da banda de valência para a banda de condução. Como podemos ver na Fig. 8, uma temperatura de 500°C corresponde ao valor 1,3 no eixo das abscissas, que por sua vez indica que existem aproximadamente 10^{10} portadores de carga intrínsecos por cm^3 nessa temperatura. Dispositivos eletrônicos geralmente operam com dopagens da ordem de 10^{14} dopantes por cm^3 ou mais. Isso nos mostra que mesmo em temperaturas elevadas, o número de portadores de carga no dispositivo mantém-se aproximadamente igual ao número de dopantes do mesmo, sendo insignificante a contribuição de portadores intrínsecos do semiconductor. Essa característica é fundamental para o bom funcionamento de um dispositivo, pois possibilita que o controle do mesmo continue sendo feito pela aplicação de uma tensão previamente estabelecida.

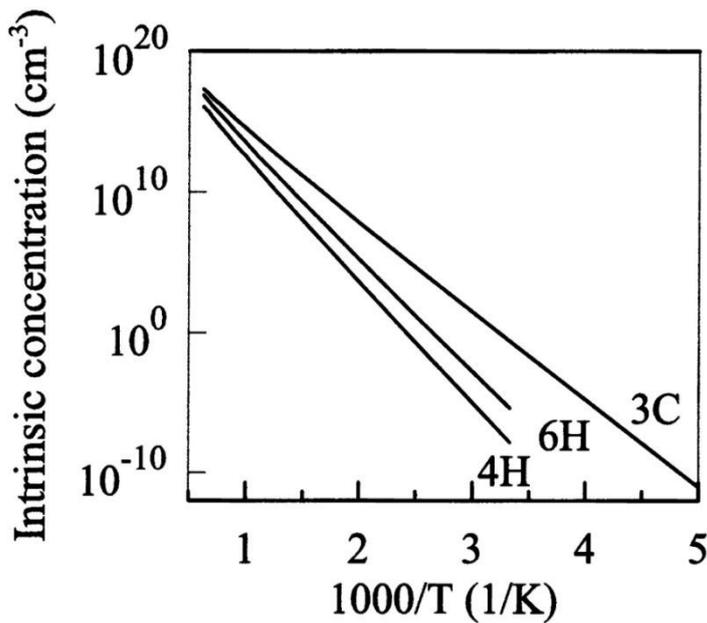


Fig. 8 – Dependência da concentração de portadores intrínsecos com a temperatura para três politipos de SiC. Uma temperatura de 500°C (773K) corresponde ao valor 1,3 no eixo das abscissas. Obtida a partir da ref.^[9].

Além de poder operar em temperaturas elevadas, a altíssima condutividade térmica do SiC (maior que a do cobreⁱ) permite que sistemas de resfriamento sejam muito menos elaborados ou até mesmo dispensados. Com isso, é possível posicionar os dispositivos em locais mais próximos da fonte de calor, sobre um motor ou turbina de avião, por exemplo, dispensando fiação adicional que seria necessária para mantê-los em local mais afastado.

A alta velocidade de saturação dos portadores de carga no SiC permite operação de dispositivos em frequências elevadas, propriedade interessante para aplicações de telecomunicações e transmissão de dados. Já a alta tensão de ruptura elétrica permite que tensões da ordem de MV, necessárias para transmissão de energia elétrica, sejam utilizadas sem causar danos à sua estrutura física e elétrica.

Além disso, o SiC apresenta elevada inércia química, o que permite que sensores eletrônicos baseados em SiC sejam colocados diretamente em ambientes quimicamente agressivos, como caldeiras e exaustores industriais, dispensando encapsulamentos de proteção e permitindo uma medida direta do meio.

ⁱ 4,9 W.cm⁻¹.K⁻¹ para o SiC e 3.6 W.cm⁻¹.K⁻¹ para o Cu. Disponível em: Touloukian, Powell, Ho and Klemens, Purdue Research Foundation, TPRC Data Series Volume 1 (1970)

2.2. A oxidação Térmica do SiC na forma de Lâminas Monocristalinas

A oxidação térmica do SiC ocorre de maneira análoga à oxidação do Si, com etapas limitadas pela velocidade da reação e difusão de gases. Apesar da semelhança, a oxidação do SiC apresenta uma taxa de oxidação menor que a do Si. Além disso, será mostrado neste trabalho (seção 5) que a oxidação da face (0001) do SiC (face Si) ocorre a uma taxa cerca de 10 vezes menor do que a oxidação na face (000 $\bar{1}$) (face C), dado condizente com a literatura^[10].

É de se esperar que a oxidação do SiC dependa da pressão parcial de oxigênio, da temperatura e do tempo de oxidação, assim como a do Si. Atualmente, é aceito que o crescimento térmico do filme de óxido sobre SiC pode ser subdividido em quatro etapas^[1]:

- a. oxidação da superfície do substrato;
- b. oxidação inicial da interface SiO₂/SiC, com velocidade decrescente;
- c. oxidação da interface SiO₂/SiC, com velocidade constante;
- d. crescimento parabólico do óxido, limitado pela difusão de O₂.

O mecanismo dominante na etapa b ainda permanece sem consenso na comunidade acadêmica. Esse crescimento desacelerado foi observado experimentalmente^[10] e é dependente da pressão parcial de O₂^[11]. A Fig. 9 retrata as diferentes etapas de oxidação do SiC.

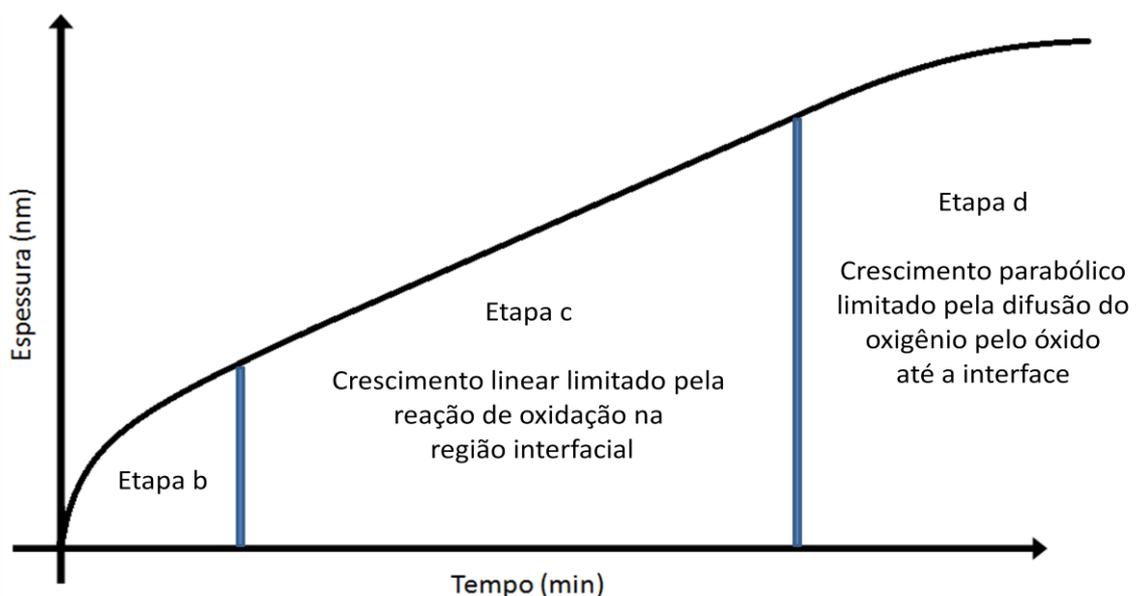


Fig. 9 - Representação esquemática das etapas de crescimento do óxido.

Os principais modelos propostos para a cinética de crescimento térmico de filmes de SiO₂ sobre SiC são apresentados a seguir.

2.2.1. Modelo de Deal e Grove Modificado

Em 1965, Bruce Deal e Andrew Grove propuseram um modelo linear-parabólico para a oxidação do Si^[12]. Baseado no grande sucesso desse modelo, foi proposta uma adaptação do mesmo para a oxidação do SiC^[13], que considera não somente a oxidação dos átomos do Si, mas também a oxidação dos átomos de C constituintes do substrato. O proposto é que a oxidação térmica seca do SiC, isto é, em O₂, ocorra em 5 etapas:

- i.* Transporte de oxigênio molecular (O₂) do meio gasoso para a superfície do substrato;
- ii.* Difusão do O₂ da superfície até a região interfacial SiO₂/SiC;
- iii.* Reação de oxidação: $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$;
- iv.* Difusão dos subprodutos gasosos da reação pelo filme de óxido, da interface até a superfície;
- v.* Remoção dos subprodutos da reação da superfície do óxido.

É sabido que a velocidade de um processo com várias etapas é governada pela etapa mais lenta (ver seção 2.3). As etapas i e v só se tornam fatores limitantes quando as pressões utilizadas são muito baixas (por exemplo, se a densidade de O₂ for insuficiente para saturar a superfície do filme de óxido). A etapa de reação química torna-se limitante quando existe saturação de O₂ na interface SiO₂/SiC, o que ocorre para pequenas espessuras do filme de óxido^[14]. Entretanto, a medida em que o óxido torna-se mais espesso, as etapas difusivas (ii e iv) passam a se tornar processos limitantes, devido à dificuldade de as espécies gasosas difundirem pelo filme de óxido. A Fig. 10 representa esquematicamente a oxidação térmica do SiC baseada nesse modelo.

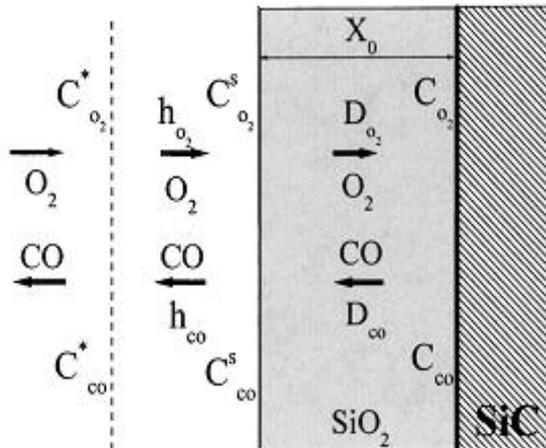


Fig. 10 – Esquema representando a oxidação térmica do SiC num estágio intermediário de oxidação, onde já existe um filme de óxido com espessura X_0 sobre o substrato de SiC. Os termos C , C^s e C^* representam as concentrações das espécies gasosas na interface SiO_2/SiC , na superfície do óxido e no gás, respectivamente. Os subíndices correspondem a O_2 e CO . Os símbolos D_{O_2} e D_{CO} indicam os coeficientes de difusão de O_2 e de CO no filme de óxido, enquanto h_{O_2} e h_{CO} são os coeficientes de transporte de fase gasosa dos respectivos gases. As setas indicam o sentido preferencial dos deslocamentos. Obtida a partir da ref.^[13].

Esse modelo linear-parabólico é descrito pela seguinte equação:

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad \text{eq. (1)}$$

onde X é a espessura do óxido, A e B são parâmetros relacionados ao mecanismo de oxidação, t é o tempo de oxidação e τ é um parâmetro temporal relacionado com a espessura inicial do óxido. Note que a introdução do parâmetro τ permite que o modelo seja adequado para descrever a oxidação do SiC mesmo que as etapas iniciais da oxidação não sejam completamente compreendidas. Sendo assim, aplicar esse modelo só é possível quando $\tau \gg 0$.

Para elucidar a influência desses parâmetros, podemos reescrever a eq. (1) como a equação de crescimento do óxido:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{A + 2X} \quad \text{eq. (2)}$$

Onde definimos a taxa de crescimento do óxido $\frac{dX}{dt}$ como a velocidade do processo de oxidação α :

$$\alpha = \frac{B}{A + 2X} \quad \text{eq. (3)}$$

Analisando a equação para a velocidade de oxidação (eq. (3)) podemos ver que para espessuras nas quais $2X \ll A$ temos uma taxa de crescimento de óxido

constante, igual a B/A . Esse regime de crescimento linear do óxido indica que a reação de oxidação do SiC (etapa iii) é a etapa limitante do processo^[15]. Em contrapartida, para espessuras nas quais $2X \gg A$ teremos uma taxa de crescimento de óxido igual a $B/2X$, conferindo um crescimento parabólico para o óxido. Os fatores B e B/A são chamados coeficientes parabólico e linear, respectivamente. No modelo Deal-Grove (para o Si), o coeficiente B diz respeito somente à difusão de O_2 para a região da interface, enquanto o modelo Deal-Grove Modificado, proposto por Song *et al.* (para o SiC) leva em conta também a difusão de CO para fora do filme de óxido.

2.2.2. Modelo de Emissão de Si e C

Para tentar justificar a alta taxa inicial de oxidação, assim como a sua rápida desaceleração, foi proposto um modelo onde átomos interfaciais são emitidos do substrato para o óxido. No caso do Si, mostrou-se que a emissão de átomos de Si caracterizava melhor o crescimento inicial do óxido^[16]. De maneira semelhante, para o SiC foi proposto um modelo que considera não só a emissão de átomos de Si como a emissão de átomos de C^[1,17,18].

Esse modelo propõe que átomos de Si e C são emitidos da superfície do substrato como intersticiais no filme de óxido. Como a densidade do SiC é maior do que a densidade do SiO_2 ($3,21 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[19] e $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[20] respectivamente), é necessário que ocorra uma expansão da rede cristalina para que se forme o óxido amorfo. Essa expansão faz com que a região próxima da interface seja tensionada mecanicamente, o que auxilia no processo de oxidação e faz com que a taxa de oxidação inicial seja grande. Entretanto, a acumulação de átomos na região interfacial faz com que a velocidade de oxidação seja rapidamente reduzida^[18]. Além disso, devido a essa emissão, temos a formação de SiO_2 e CO não só na interface como em suas proximidades. Tanto a emissão de C^[21] como a emissão de Si^[22] puderam ser observadas experimentalmente.

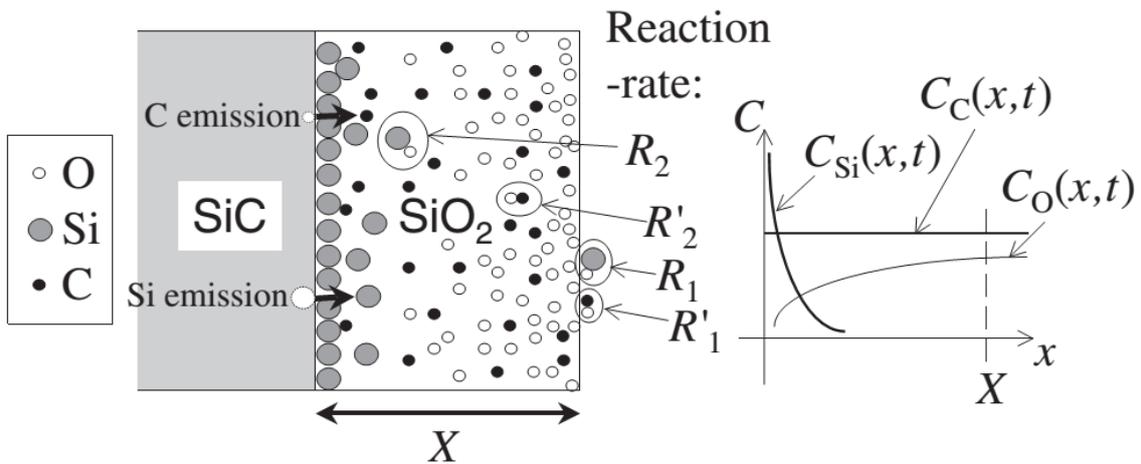


Fig. 11 - Esquema do modelo de emissão de Si e C. Os índices R_1 e R_2 representam a taxa de oxidação do Si na superfície e no interior do filme de óxido. Os indicadores com superíndice apóstrofo (R_2' e R_1') são semelhantes, mas relacionados à oxidação do C. O gráfico à direita representa a dependência das concentrações de Si, C e O, representadas por C_{Si} , C_C e C_O , respectivamente, com a profundidade no filme de óxido. Note que a reação interfacial não está sendo representada nesse esquema. Obtida a partir da ref.^[17].

Hijikata *et al.* definem dois tipos de oxidação: passiva e ativa, esquematizadas na Fig. 12. A oxidação ativa acontece majoritariamente num cenário onde os átomos emitidos possuem grande mobilidade, como em uma oxidação com baixa pressão e alta temperatura. Devido a essa mobilidade, os átomos emitidos difundem através do filme de óxido e tendem a formar SiO₂ nas proximidades da superfície do mesmo. Na oxidação passiva, temos condições contrárias. A mobilidade da espécie oxidante é muito maior do que a dos átomos emitidos, então a oxidação deve ocorrer numa região próxima da interface SiO₂/SiC.

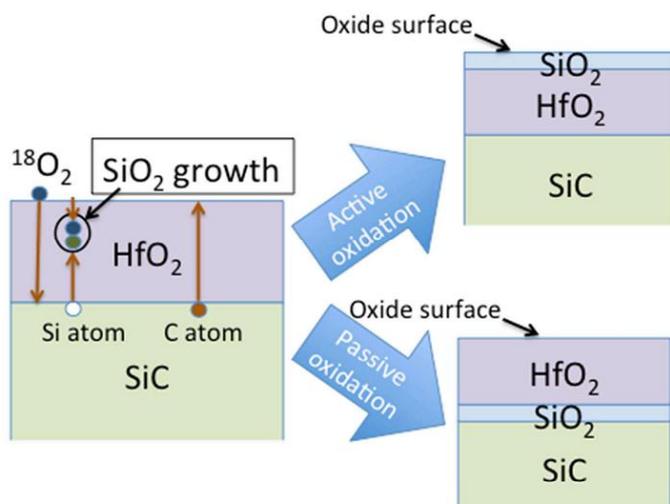


Fig. 12 – Representação esquemática da experiência feita para distinguir a oxidação ativa e passiva. Note que na oxidação passiva o crescimento de óxido se dá numa região próxima da interface, enquanto na oxidação ativa o óxido cresce na superfície do sistema. Obtida a partir da ref. [22].

No presente trabalho, adotaram-se condições em que a oxidação dominante é a passiva.

Apesar do modelo "emissão de Si e C" adequar-se mais aos dados experimentais de oxidação térmica do SiC do que o modelo "Deal-Grove Modificado"^[17], simulações indicam que o primeiro não representa bem o crescimento inicial de óxido para oxidações em pressões subatmosféricas^[23].

2.3. A etapa limitante

Quando um processo com muitas etapas ocorre, a sua velocidade é determinada pela etapa mais lenta. Tal etapa é conhecida como 'etapa limitante'.

No processo de oxidação do SiC, segundo o modelo Deal-Grove Modificado, temos 5 etapas principais. Uma breve discussão sobre cada uma já foi feita na apresentação do modelo (seção 2.2.1). Nas condições de oxidação utilizadas neste trabalho, é garantido que as etapas de troca gasosa na superfície do óxido não são fatores limitantes (ou seja, as pressões utilizadas garantem saturação de gás na superfície da amostra). Sendo assim, a velocidade de oxidação estaria limitada pela difusão de O₂, CO ou então pela reação de oxidação na interface SiO₂/SiC. Podemos determinar se a etapa limitante é difusiva ou reativa analisando a espessura do filme e o tipo de regime de crescimento do óxido^[13]. Se o crescimento do óxido ocorre de forma linear, a reação na interface é a etapa limitante. Já se a espessura do filme fino de óxido é suficientemente grande para fazer o mesmo crescer de forma parabólica (a partir de algumas dezenas de nanômetros), a difusão de gases por esse filme de óxido é a etapa limitante.

Entretanto, como já foi apresentado, os modelos correntes não conseguem explicar completamente o crescimento inicial do óxido. Esse 'crescimento anômalo', que é não linear e tem rápida desaceleração, pode ser observado na Fig. 13, para espessuras de óxido menores que 2 nm, relativas aos primeiros instantes de oxidação. A Fig.13 tem dados experimentais da cinética de crescimento do óxido obtidos por elipsometria *in situ* por Goto *et al.* para diferentes faces de monocristais de SiC.

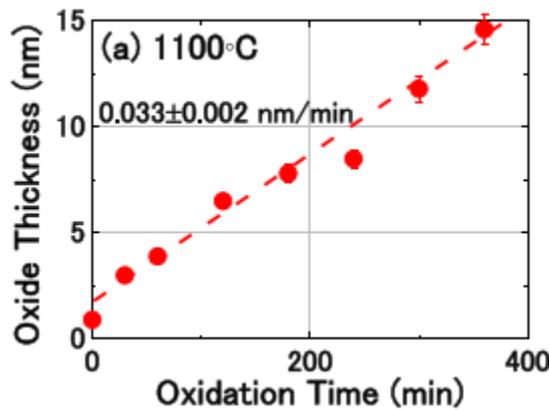


Fig. 13 - Dados experimentais do artigo de Kickuchi *et al.* evidenciando o crescimento de 2~15 nm de óxido de maneira linear com o tempo. Note que a reta de ajuste não passa pelo zero, o que evidencia um crescimento anômalo nos primeiros ~2 nm de óxido. Obtida a partir da ref.^[15].

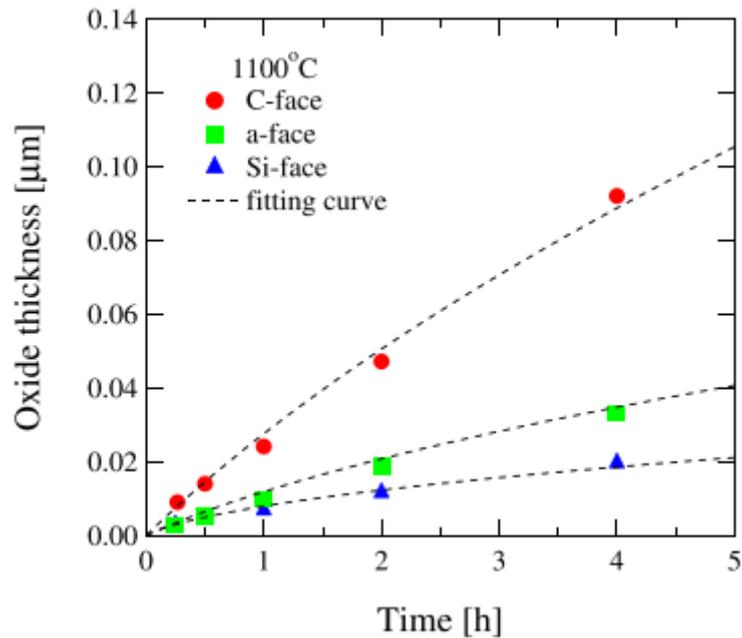


Fig. 14 - Dados experimentais (pontos) do trabalho de Goto *et al.* evidenciando um crescimento parabólico para filmes mais espessos. As curvas das faces C e Si correspondem a oxidações realizadas em lâminas de 4H-SiC, e a curva da face a corresponde a lâminas de 6H-SiC. Obtida a partir da ref.^[10].

Em trabalhos anteriores, nossa equipe investigou o crescimento térmico de óxido na região de filmes finos (<100 nm), realizando oxidações sequenciais em atmosferas de $^{16}\text{O}_2$ e $^{18}\text{O}_2$ ^[14]. Usando técnicas de reação nuclear, foi possível obter os perfis de concentração dos átomos de ^{18}O incorporados nas oxidações de amostras que já apresentavam um filme fino de Si^{16}O_2 . Os resultados indicam que a etapa limitante do processo é a reação de oxidação e que ela ocorre na região interfacial.

As amostras do presente trabalho foram preparadas de tal forma que os seus filmes de óxido possuam espessuras menores que 30 nm, para que a situação de crescimento parabólico (referente à Fig. 14) seja evitada. Sendo assim, o crescimento de óxido não estará sendo limitado pela difusão de gases, mas sim pelos processos que ocorrem na região interfacial entre o SiO_2 e o SiC.

3. Objetivos

Almeja-se investigar as etapas do crescimento térmico seco de SiO_2 sobre lâminas de SiC monocristalinas nas quais a velocidade do processo de oxidação é governada majoritariamente pelos processos de reação que ocorrem na região interfacial entre o SiO_2 e o SiC (etapas b e c descritas na seção 2.2). Essas etapas da oxidação acontecem quando o filme de óxido formado não é espesso o suficiente a ponto de dificultar a difusão de gases oxidantes do meio externo para a interface. Sendo assim, faz-se necessário a confecção de amostras que resultem em filmes de Si^{18}O_2 com espessuras entre 1 e 30 nm, crescidos termicamente sobre SiC. A determinação da quantidade de oxigênio incorporado nas amostras foi feita por reação nuclear induzida nos ^{18}O presentes nas amostras. Os dados resultantes permitiram determinação da energia de ativação dos processos envolvidos na face C, avaliação da influência da temperatura e da pressão na cinética de crescimento do óxido e comparação entre a oxidação térmica seca das duas faces polares do SiC.

4. Metodologia

Amostras de 4H-SiC, polidas em ambas faces Si (0001) e C (0001) adquiridas da empresa CREE Inc. sofreram etapas de limpeza química para remoção de contaminantes e óxidos. Logo após, foram introduzidas em um reator de atmosfera estática para oxidação em gás oxigênio enriquecido a 98% no isótopo ^{18}O . Cada amostra foi oxidada sob diferentes combinações dos parâmetros tempo, pressão de $^{18}\text{O}_2$ e temperatura. As amostras foram analisadas induzindo reação nuclear no ^{18}O , a fim de quantificar o oxigênio incorporado. Mais detalhes sobre as etapas experimentais são descritos abaixo. As etapas de limpeza e oxidação foram realizadas no Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS e as análises por reação nuclear foram feitas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

4.1. Limpeza Química

É importante que as amostras estejam livres de contaminantes para que os mesmos não interfiram no processo de oxidação. Para garantir a limpeza completa da superfície das amostras, adotamos um método que consiste em 4 etapas de ataque químico.

A primeira etapa consiste em submergir as amostras em uma solução de H_2SO_4 (95%) e H_2O_2 na proporção de 4:1 (solução Piranha). Essa solução serve para remover contaminantes orgânicos, como gorduras e óleos.

A segunda e a terceira etapas fazem parte de um procedimento padrão adotado na indústria da microeletrônica, denominado Limpeza RCA^[24]. O procedimento foi desenvolvido pela empresa *Radio Corporation of America* e consiste em expor as amostras a duas soluções diferentes. A primeira solução (RCA 1), é composta por H_2O , NH_4OH (25%) e H_2O_2 (30%) na proporção de 4:1:1. Seu objetivo é remover tanto metais como os contaminantes orgânicos que não foram solubilizados na etapa anterior. Já a segunda solução (RCA 2), que é formada por H_2O , HCl (37%) e H_2O_2 (30%) na proporção 4:1:1, remove os íons alcalinos e hidróxidos presentes.

Por fim, realiza-se um ataque químico numa solução contendo H₂O e HF (40%) (5:1) à temperatura ambiente, a fim de remover todo o óxido de silício remanescente sobre a amostra.

As três primeiras etapas ocorrem a 80°C e tem a duração de 10 minutos. A última etapa leva cerca de 1 minuto. Entre cada etapa, as amostras são enxaguadas em água deionizada, sendo que o mesmo ocorre após a etapa final. Todos os reagentes possuem grau de pureza P.A.

4.2. Oxidação Térmica das Amostras

Logo após o ataque químico em HF, a amostra é seca em jato de nitrogênio gasoso e imediatamente carregada até o reator de atmosfera estática.

Como estamos trabalhando com gases isotopicamente enriquecidos, é necessário que o reator seja muito bem vedado e permita grande seletividade na admissão de gases.

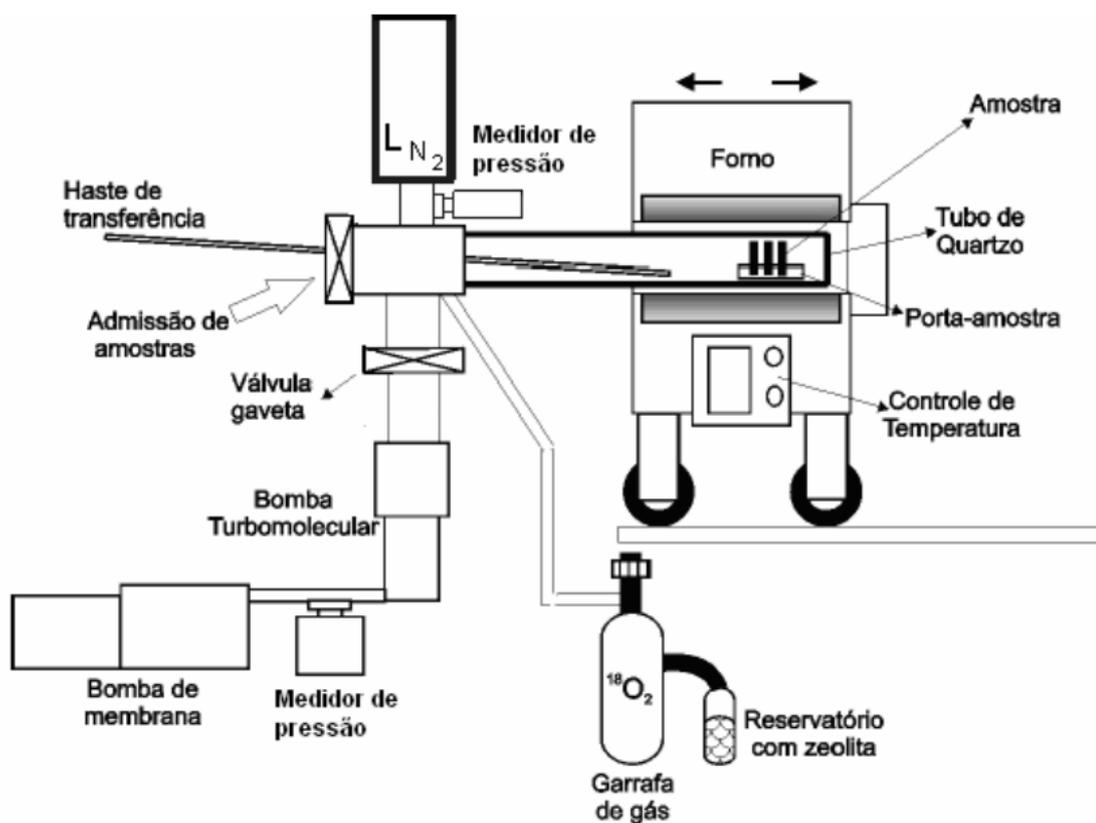


Fig. 15 - Ilustração do reator onde ocorreram as oxidações.

O reator é composto por duas entradas: uma para admissão de amostras e outra para admissão de gases. Além disso, o equipamento tem acoplados um espectrômetro de massa, um medidor de pressão piezelétrico (região de trabalho: 0,1~1100 mbar), um medidor de pressão de cátodo frio do tipo *Penning* (região de trabalho: $5 \times 10^{-9} \sim 10^{-4}$ mbar), uma armadilha de nitrogênio líquido ($N_2(L)$), uma bomba de membrana e uma bomba turbomolecular. Uma válvula gaveta isola a região de oxidação de amostras (região ativa) dos demais componentes do reator.

Para oxidar ambas as faces da mesma amostra no mesmo tratamento térmico, um porta-amostras de quartzo, em formato de 'u', foi utilizado. Assim, as amostras ficam suspensas por suas bordas, deixando a face voltada para baixo em contato com o gás ao invés de encostar no porta-amostras, como representado na Fig. 16. Por convenção, todas as amostras foram oxidadas com a face C voltada para cima (e portanto, com a face Si voltada para baixo).

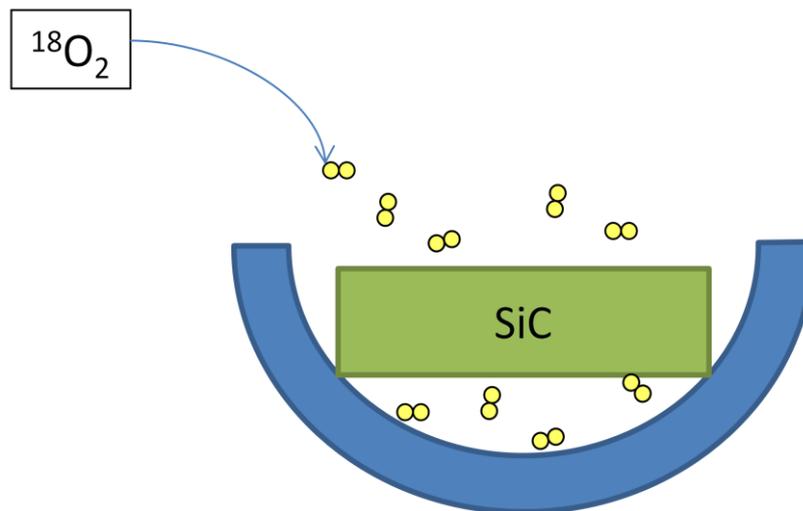


Fig. 16 - Representação esquemática do porta-amostras carregado com uma amostra, durante a oxidação.

Introduzida a amostra, é fechado o reator e dá-se início ao processo de bombeamento. Primeiramente é feito pré-vácuo utilizando a bomba de membrana (região de trabalho: 0,1 a 1100 mbar). Essa etapa faz-se necessária pois o funcionamento da bomba turbomolecular requer que o livre caminho médio das moléculas gasosas seja da ordem de grandeza da distância entre suas pás. Com ambas as bombas em funcionamento, alcançou-se pressões da ordem de 10^{-7} mbar ($1 \text{ atm} = 1000 \text{ mbar}$) em cerca de 8 h.

Quando a pressão estiver cerca de 2×10^7 mbar, introduz-se $N_2(L)$ na armadilha, que é composta por um reservatório, destinado ao $N_2(L)$, acoplado a um cilindro de cobre que possui uma extremidade dentro do reator. A função dessa armadilha é condensar o vapor d'água remanescente no interior do reator. Conforme a condensação acontece, a pressão no reator diminui, podendo chegar a 8×10^{-8} mbar quando o equilíbrio térmico da armadilha é atingido. Condensar o vapor d'água é de suma importância, uma vez que oxidações na presença de H_2O possuem taxas de oxidação maiores que as oxidações a seco e geram filmes com características distintas. Para o Si, foi observado que quantidades tão baixas quanto 25 ppm de H_2O são suficientes para alterar a velocidade de oxidação em 20%^[25].

Com a armadilha de $N_2(L)$ em equilíbrio térmico com o gás remanescente no reator, podemos introduzir o gás de interesse na câmara de oxidação. Para tal, fecha-se a válvula gaveta, isolando a região ativa do resto do sistema. Com o medidor de pressão piezelétrico ligado, abre-se a válvula do cilindro de $^{18}O_2$ até que a pressão desejada seja atingida.

Com o forno resistivo já aquecido na temperatura de interesse, desliza-se o mesmo pelos trilhos até que a amostra fique posicionada na região de temperatura homogênea previamente calibrada. A temperatura é garantida homogênea ($\pm 5^\circ C$) dentro de um intervalo de 4 cm, centrado na posição ocupada pela amostra, de dimensões 5×5 mm². O forno é mantido nessa posição até o final do tratamento térmico.

Após o término da oxidação, o gás é recuperado mediante resfriamento do reservatório de zeólita com $N_2(L)$. É importante que a armadilha de $N_2(L)$ seja mantida do início do tratamento até a recuperação completa do gás, tanto para evitar a participação de H_2O na reação como para evitar a contaminação do cilindro de $^{18}O_2$.

4.3. Análise por Reação Nuclear

Uma análise por reação nuclear consiste em incidir uma radiação sobre um material de tal forma que sua energia seja suficiente para causar a reação nuclear nos núclídeos do mesmo.

No caso do ^{18}O , temos a seguinte reação:



significando que prótons (p) atingem o nuclídeo alvo (^{18}O), resultando na emissão de radiação (partícula α) e deixando um nuclídeo remanescente (^{15}N).

A curva de seção de choque para essa reação específica no ^{18}O está apresentada na Fig. 17.

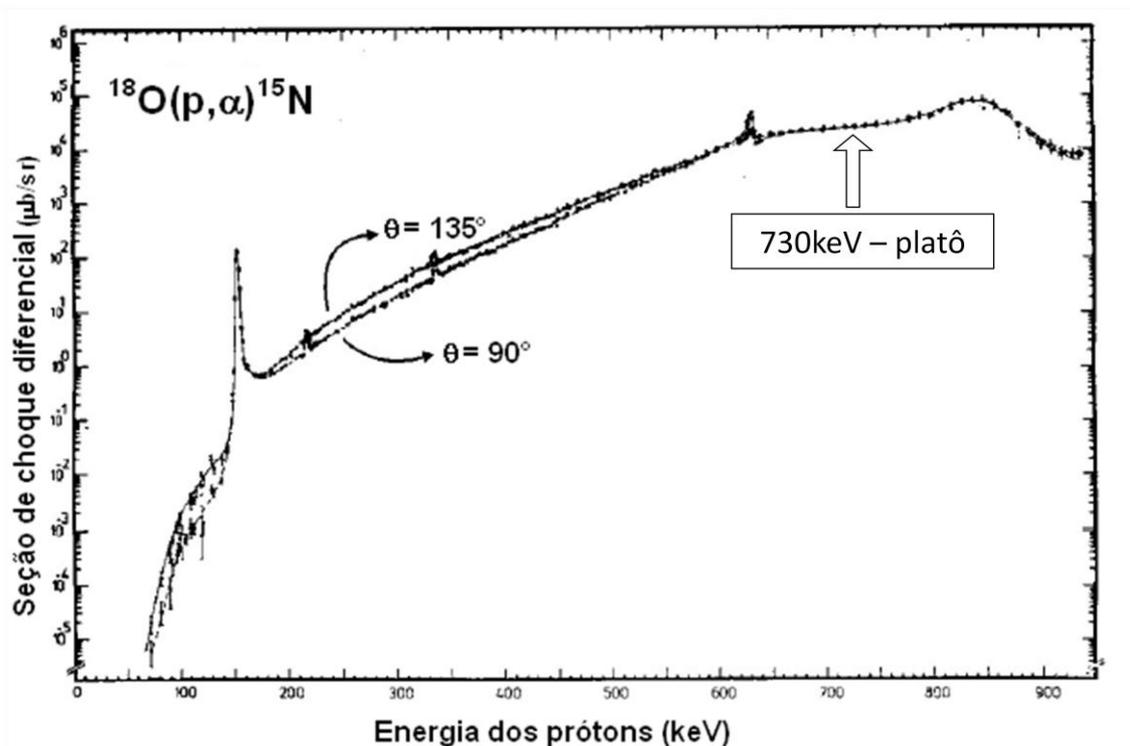


Fig. 17 - Curva de seção de choque para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Nela está indicada a região de platô correspondente às análises realizadas. Obtida a partir da ref. [26].

Uma curva de seção de choque pode ser interpretada como a probabilidade de que a reação nuclear ocorra dada uma energia da radiação incidente. No caso da reação nuclear em questão, ao examinarmos a região próxima aos 730 keV, vemos que a mesma pertence a um platô. Isso significa que a probabilidade de a reação nuclear ocorrer se mantém aproximadamente a mesma apesar de a energia diminuir um certo valor.

É sabido que à medida que um feixe de partículas penetra na matéria, o mesmo perde energia. O poder de freamento (*stopping power*) caracteriza essa perda de energia, e é característico de cada material. Utilizando o programa

SIMNRA^[27], o poder de freamento para o dióxido de silício foi determinado como sendo $8,054 \text{ eV}\cdot\text{cm}^2\cdot 10^{-15}\text{át}$. Se analisarmos um filme suficientemente fino com uma reação nuclear cuja energia corresponda a um platô na curva de seção de choque, teremos que a perda de energia devido à penetração do feixe não será suficiente para acarretar numa variação significativa na seção de choque. Ou seja, todos os núclídeos reativos do filme teriam probabilidade semelhante de sofrer a reação nuclear. Supondo que o platô da curva de seção de choque da reação nuclear em questão seja constante de 715 a 730 keV, e considerando o poder de freamento calculado para o Si^{18}O_2 , temos que filmes de Si^{18}O_2 com até $1,8 \times 10^{18} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ou seja, $1,2 \times 10^{18} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ de ^{18}O) apresentam todos os seus ^{18}O com a mesma probabilidade de sofrer reação. Assim, torna-se possível determinar a quantidade total de ^{18}O presentes nos filmes finos do presente trabalho.

Determinar a densidade areal de ^{18}O é um dado importante, pois está diretamente relacionado à espessura do filme fino formado. Supondo que o filme fino crescido termicamente é homogêneo em densidade, podemos usar a eq. (4) para determinar a sua espessura em nanômetros^[4]. Com essa relação, podemos determinar que a espessura máxima que um filme fino de Si^{18}O_2 pode ter para ser analisável por essa técnica é de 270 nm (considerando um platô de 15 keV de extensão).

$$10^{15} \text{ át}\cdot^{18}\text{O}/\text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad \text{eq. (4)}$$

O procedimento experimental desta análise consiste em comparar a área dos espectros das α detectadas gerados pela análise das amostras com sinais gerados pela análise do padrão que contém quantidade pré-determinada de ^{18}O . Um exemplo do espectro obtido em uma medida está apresentado na Fig. 18a, e a montagem do aparato está esquematizada no detalhe (Fig. 18b).

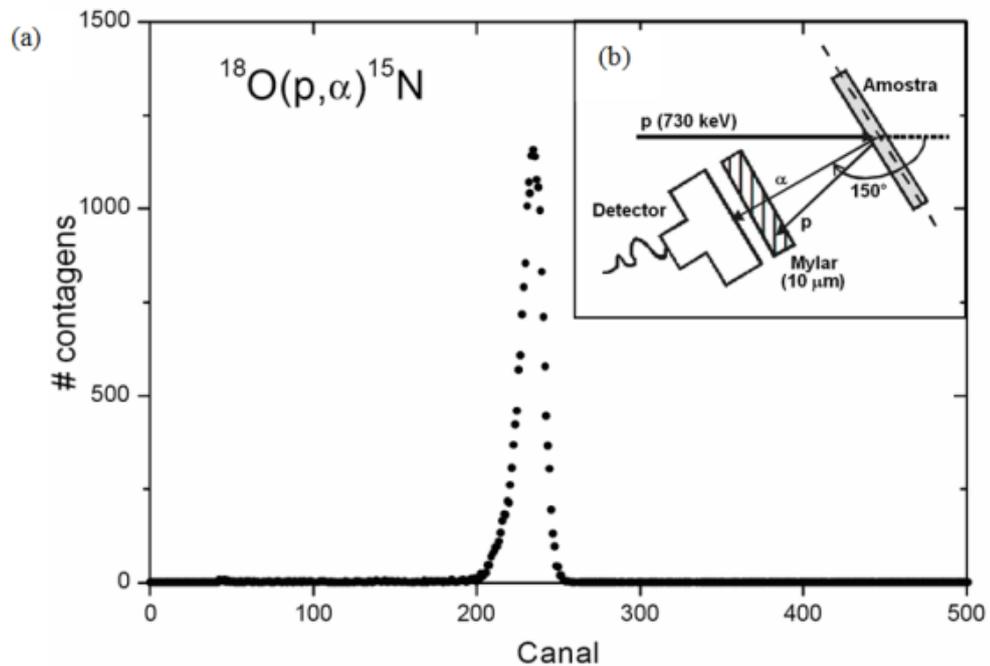


Fig. 18 - Apresentação de um espectro típico obtido numa análise por NRA (a), e esquema da montagem experimental (b).

A maior parte das partículas incidentes não gera reação nuclear e é espalhada elasticamente pelos núcleos atômicos do alvo (amostra). Sendo assim, é necessário filtrar a radiação que será efetivamente contada na análise. Como as partículas retroespalhadas possuem energia menor do que as emitidas na reação nuclear, coloca-se um filme aluminizado de Mylar com $10\ \mu\text{m}$ na frente do detector semiconductor tipo diodo. Nessa espessura, o material é permeável às partículas α e absorve as partículas retroespalhadas, o que filtra o sinal de interesse.

5. Resultados e discussões

As amostras foram subdivididas em grupos correspondentes às diferentes pressões de $^{18}\text{O}_2$ que foram utilizadas nas oxidações. O grupo P100 corresponde a 100 mbar, P150 a 150 mbar e P200 a 200 mbar. Essas pressões foram medidas a temperatura ambiente, com variação de no máximo 3 mbar entre as diferentes oxidações pertencentes a um mesmo grupo. Como a pressão efetiva de tratamento é dependente da temperatura, só será possível fazer uma análise qualitativa da influência da pressão na oxidação térmica seca do SiC. Cada grupo possui amostras oxidadas nas faces C e Si em diferentes temperaturas (900, 1000, 1100 e 1150°C) e diferentes durações (5, 30, 45, 60 e 150 min). A notação '5 min' corresponde ao tempo necessário para a amostra ir da temperatura ambiente até a temperatura do tratamento. Para os outros tempos, o tempo nominal foi contado a partir do momento em que o reator foi arrastado, deixando a amostra centrada no platô de temperatura, até o final do tratamento térmico.

Foi preparado um grupo de controle, consistindo de 3 amostras posicionadas com diferentes orientações em relação ao porta-amostras, uma com a face C para cima, outra com a face Si para cima e a outra na posição vertical. Essas amostras sofreram oxidação simultânea, num tratamento térmico realizado a 1000°C, com 150 mbar de $^{18}\text{O}_2$, e duração de 150 min. Uma representação da montagem está apresentada na Fig. 19, junto dos resultados obtidos por NRA.

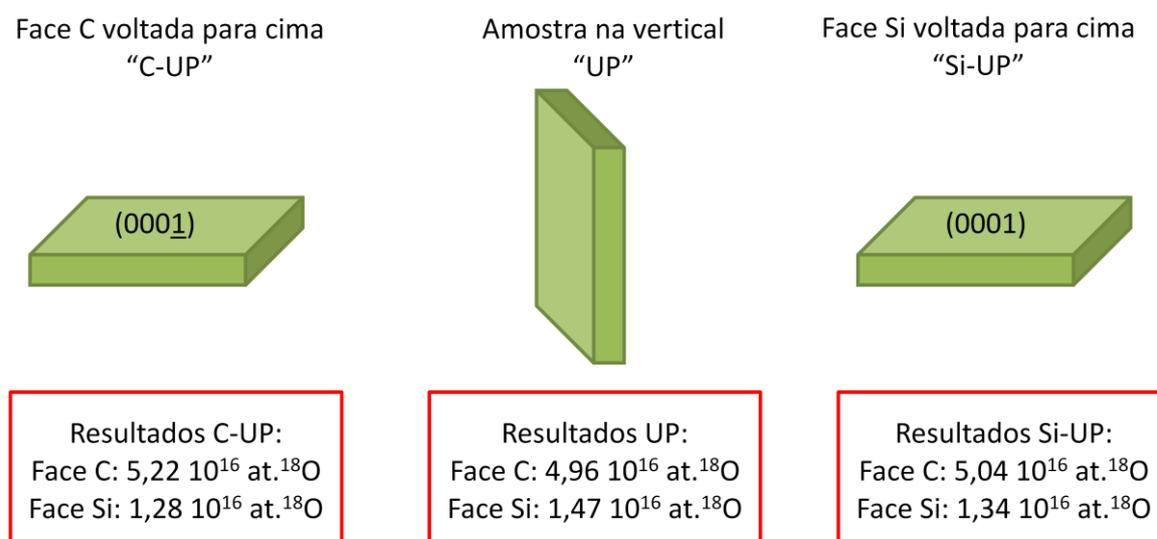


Fig. 19 – Representação da montagem do grupo de controle e apresentação dos resultados experimentais obtidos.

Analisando os resultados obtidos do grupo de controle, vemos que eles são equivalentes, para cada face, dentro da incerteza experimental de 10%. Isso indica que a face voltada para baixo oxida sobre as mesmas condições que a face voltada para cima.

As figuras a seguir apresentam os dados brutos obtidos para os diferentes grupos de amostras, com a quantidade de ^{18}O incorporado em função do tempo de oxidação, para todas as temperaturas escolhidas.

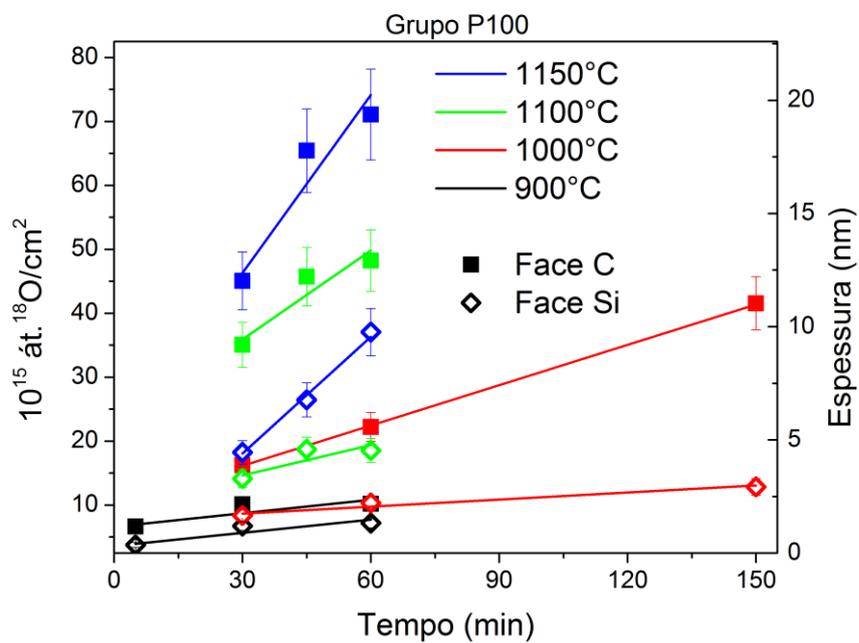


Fig. 20 - Dados experimentais obtidos para ambas faces C e Si das amostras oxidadas com pressão de 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$. As barras representam uma incerteza experimental de 10%.

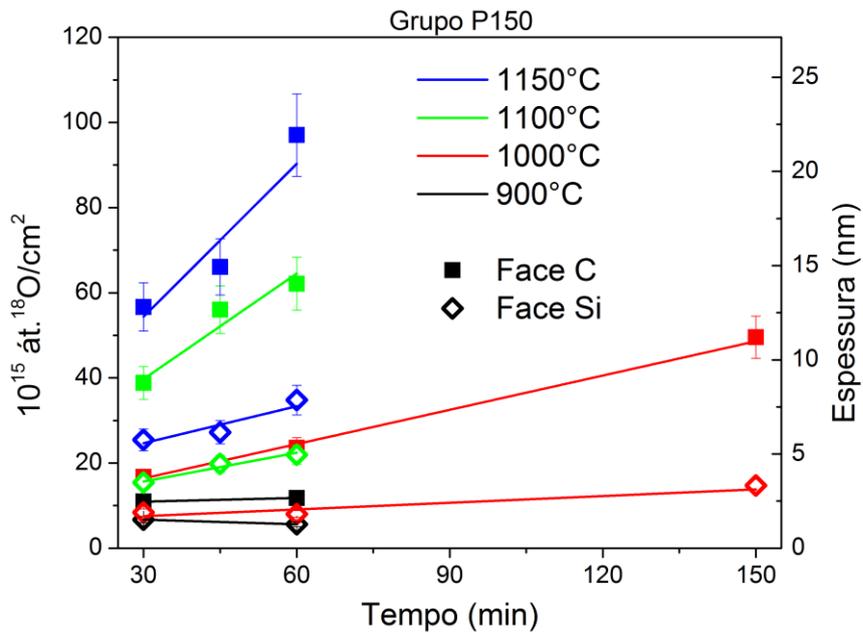


Fig. 21 - Dados experimentais obtidos para ambas faces C e Si das amostras oxidadas com pressão de 150 mbar de $^{18}\text{O}_2$. As barras representam uma incerteza experimental de 10%.

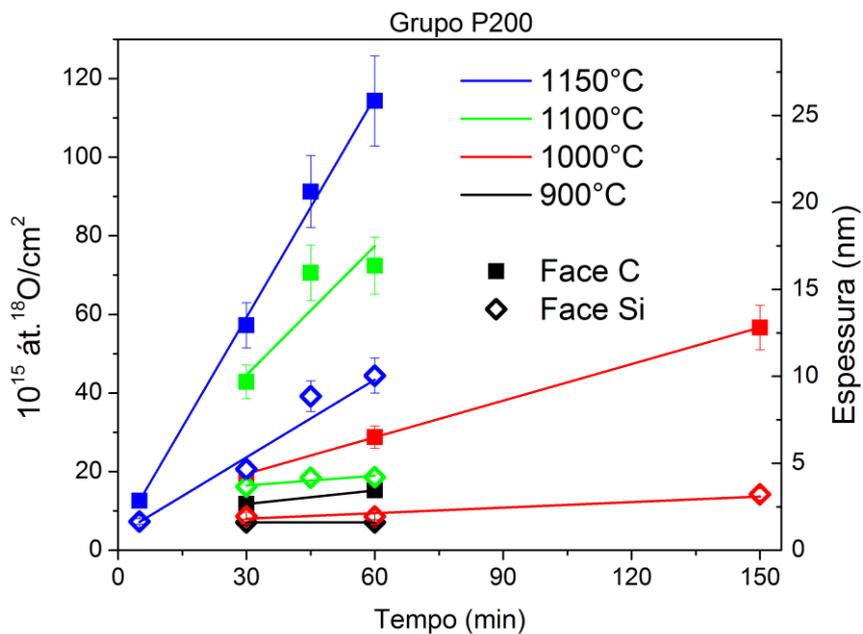


Fig. 22 - Dados experimentais obtidos para ambas faces C e Si das amostras oxidadas com pressão de 200 mbar de $^{18}\text{O}_2$. As barras representam uma incerteza experimental de 10%.

Nas imagens acima, podemos ver que a incorporação de ^{18}O (e conseqüentemente a espessura de óxido formado) na face C é aproximadamente uma ordem de grandeza maior quando comparada à incorporação de ^{18}O na face Si.

Isso é refletido na velocidade da reação de oxidação α para cada face (eq. (3)), que pode ser extraída da inclinação das retas de ajuste.

A equação de Arrhenius (eq. (5)) caracteriza a energia de ativação de um processo ativado termicamente. A sua linearização (eq. (6)) permite determinar a energia de ativação do processo, que está contida na inclinação da reta de ajuste aos pontos experimentais de um gráfico de $\ln(\alpha)$ em função de $1/T$. Este tipo de gráfico é usualmente chamado de Gráfico de Arrhenius (*Arrhenius Plot*). O caso de um ajuste linear ao Gráfico de Arrhenius não ser satisfatório implica uma energia de ativação variante, o que é um forte indicativo de que mais de um processo ocorreu para aquele conjunto de amostras. Para processos multietapas, onde a velocidade é determinada pela etapa mais lenta, a energia de ativação obtida pelas equações de Arrhenius corresponde à energia de ativação da etapa mais lenta.

$$\alpha = Ae^{\frac{-Ea}{KT}} \quad \text{eq. (5)}$$

$$\ln(\alpha) = -\frac{Ea}{K} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad \text{eq. (6)}$$

Nas equações acima, Ea representa a energia de ativação, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e A uma função dependente dos demais parâmetros do processo. A Tabela 1 compara os valores de temperatura utilizados nos tratamentos térmicos, em diferentes escalas. Os Gráficos de Arrhenius para as faces C e Si encontram-se na Fig. 23.

Tabela 1 - Correspondência entre temperaturas na escala celsius, absoluta, e o seu recíproco.

[°C]	[K]	[1000/K]
900	1173	0,8525
1000	1273	0,7855
1100	1373	0,7283
1150	1423	0,7027

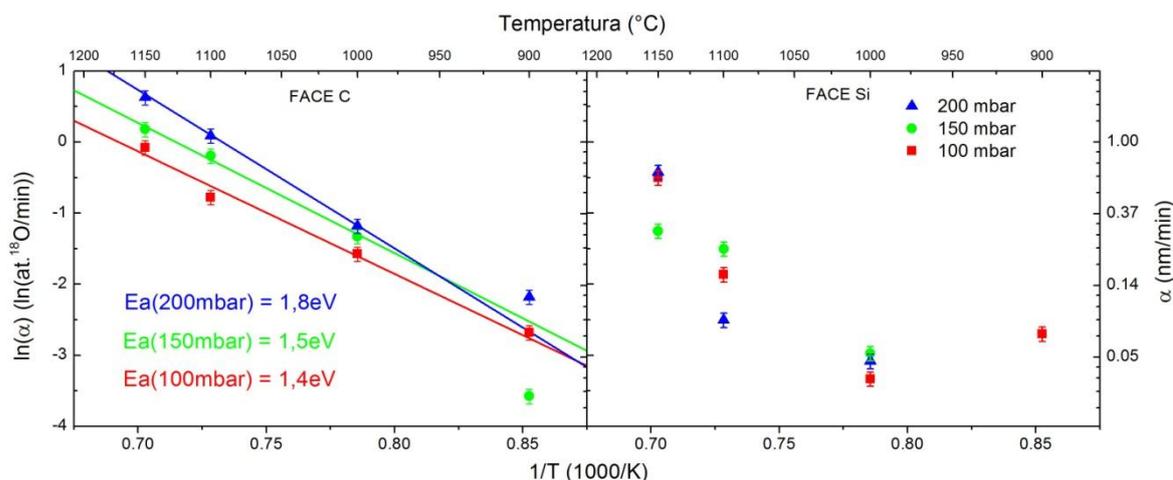


Fig. 23 – Gráficos de Arrhenius para as faces C e Si. As energias de ativação referentes à face C para os três grupos de amostras estão indicadas pelas cores. Em ambos gráficos, o eixo das ordenadas à direita representa a velocidade de oxidação α , e o eixo da esquerda o seu logaritmo natural. As retas correspondem a ajustes usando o método dos mínimos quadrados para os 3 primeiros pontos de cada pressão. As barras de erro representam uma incerteza experimental de 10%.

Podemos observar que para a face C temos um comportamento linear nos três primeiros pontos (referentes às temperaturas de oxidação 1150, 1100 e 1000°C), para os três grupos de amostras, evidenciado pela reta de ajuste. Isso sugere que não ocorreu alteração de etapa limitante no intervalo de espessuras de óxido correspondente a essas amostras, que abrange de ~5 a ~25 nm. Já os pontos correspondentes às oxidações realizadas em 900°C encontram-se fora da reta de ajuste para os grupos P150 e P200, indicando que a etapa limitante sofreu alteração. Para a face Si, o Gráfico de Arrhenius não apresenta relação linear em nenhum grupo de amostras, indicando que a energia de ativação está variando, sugerindo que a etapa limitante do processo de oxidação está sofrendo alterações.

Podemos interpretar esses últimos resultados como a transição da etapa de oxidação b (oxidação inicial da interface SiO_2/SiC , com velocidade decrescente) para a etapa c (oxidação da interface SiO_2/SiC , com velocidade constante), apresentadas na seção 2.2 à luz do modelo “Emissão de Si e C” (seção 2.2.2). Como a rápida diminuição da velocidade de reação (característica da etapa b) está atribuída à acumulação dos átomos emitidos na região interfacial, o fator limitante dessa etapa torna-se dependente do tempo, uma vez que os átomos acumulam-se aos poucos, conforme o óxido se torna mais espesso. Do ponto de vista energético, uma diminuição na velocidade de reação pode ser interpretada como um aumento na

energia de ativação do processo. A análise da face Si na Fig. 23 nos indica essa situação (representada na Fig. 24), onde o comportamento côncavo positivo dos grupos P100 e P200 implica uma energia de ativação crescente com a temperatura (e, no caso deste trabalho, com a espessura de óxido). Quando o nível de saturação de emissão é atingido, ou seja, quando o número de átomos emitidos é comparável ao número de átomos oxidados, passamos da etapa b para a etapa c, que apresenta velocidade de oxidação constante. Esse comportamento pode ser visto nos resultados da Fig. 23, referentes à face C. A transição entre as duas etapas acontece entre os pontos correspondentes a 900 e 1000°C, passando de um regime não linear (energia de ativação crescente) para um regime linear (energia de ativação constante), como mostra a Fig. 25. Tendo em mente que as diversas etapas da oxidação são funções da espessura do óxido crescido sobre a lâmina de SiC, podemos associar os pontos do Gráfico de Arrhenius às espessuras das amostras e estimar limites para a transição de etapas. No caso discutido anteriormente para a face C, temos um indicativo de que essa transição ocorre nos óxidos de espessura entre 3 e 5 nm. Entretanto, ao analisarmos os dados da face Si, vemos que a etapa b estende-se até cerca de 10 nm. O fato de as energias de ativação obtidas para os grupos P100, P150 e P200 serem diferentes, de maneira crescente, sugere que o processo de emissão para a oxidação da face C ainda não está completamente saturado. Sendo assim, as energias de ativação de 1,4, 1,5 e 1,8 eV obtidas para os conjuntos de amostras oxidados em pressões de 100, 150 e 200 mbar (respectivamente), correspondem a uma etapa de transição limitada por ambos processos: emissão de átomos para a região interfacial e reação de oxidação na região interfacial. É importante ressaltar que todas as energias de ativação encontradas são menores que a energia de ativação encontrada por Song *et al.* para a constante parabólica B (referente ao regime de crescimento parabólico, limitado pela difusão do O_2 pelo SiO_2), caracterizada como 1,99 eV para a face C^[13], o que está de acordo com o esperado para filmes com menor espessura.

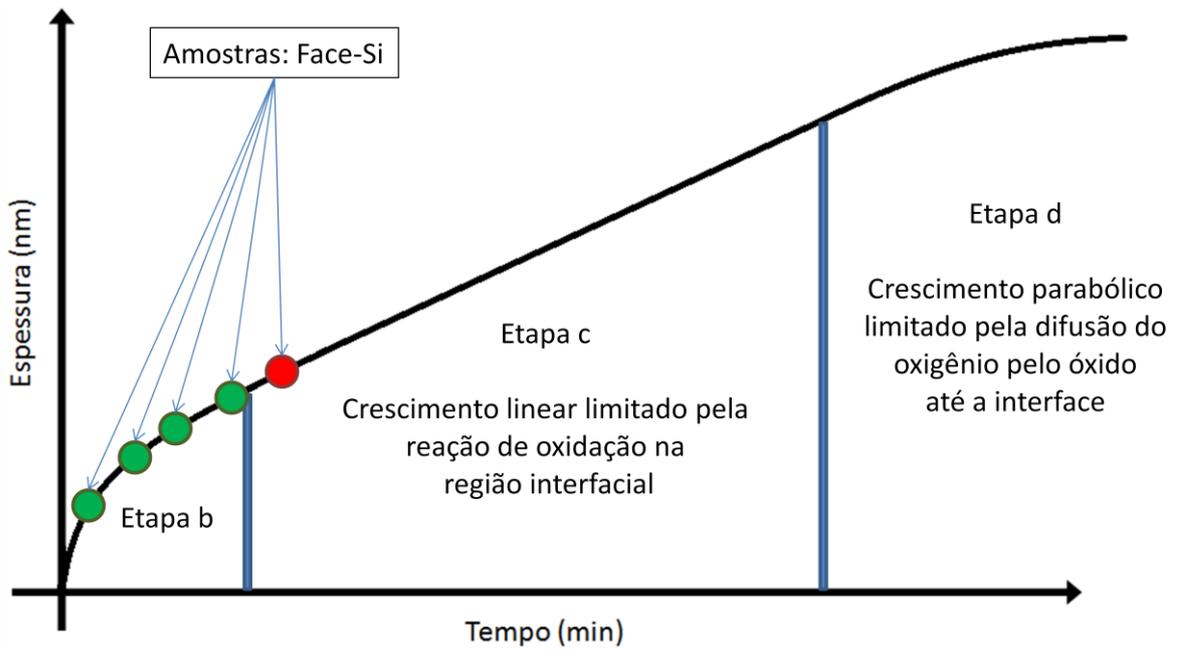


Fig. 24 - Representação esquemática da relação entre os óxidos na face Si e a etapa de oxidação.

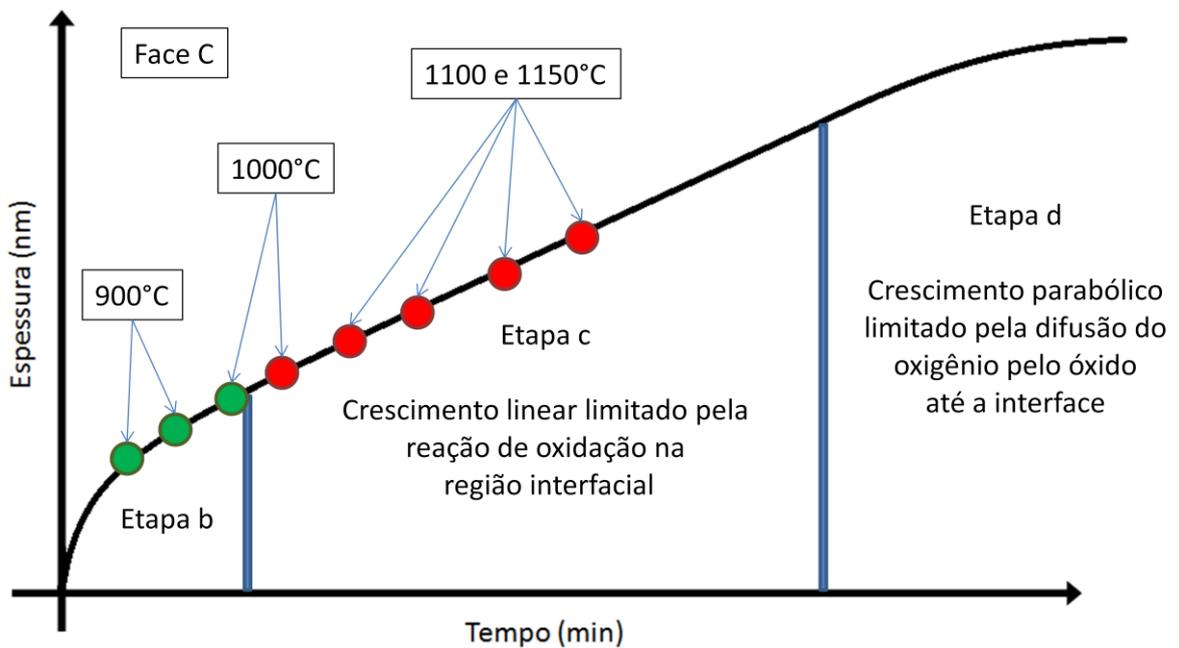


Fig. 25 – Representação esquemática da relação entre os óxidos da face C e a etapa de oxidação.

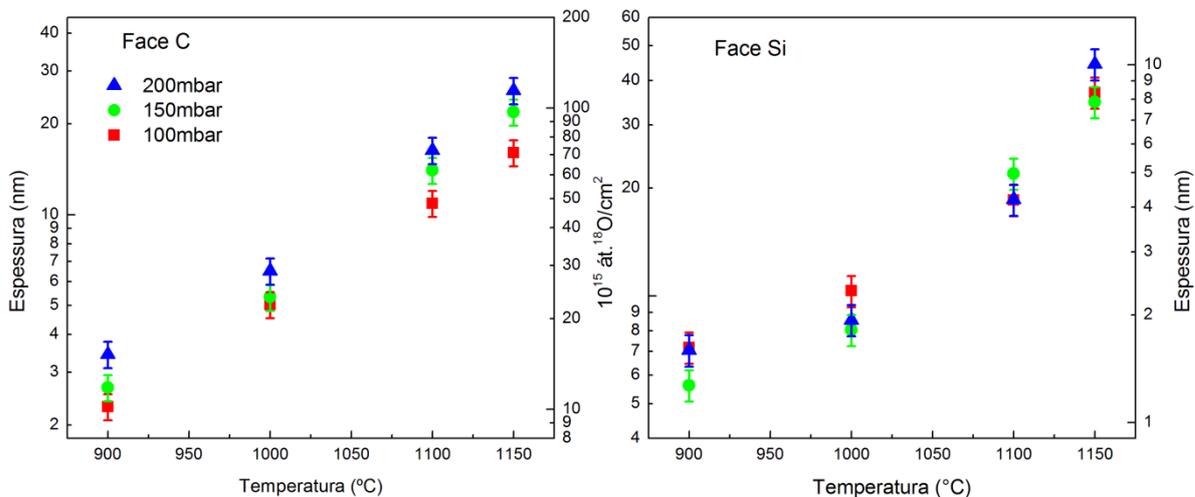


Fig. 26 – Dados experimentais apresentando o oxigênio incorporado na face C e na face Si nos tratamentos de 60 min de duração, em função da temperatura de oxidação. Note que o eixo das ordenadas está em escala logarítmica. As barras de erro representam uma incerteza experimental de 10%.

Na Fig. 26 para a face C podemos ver um comportamento linear em todos os pontos apresentados para a face C, o que evidencia uma relação exponencial da espessura do óxido formado (dada a escala logarítmica do eixo das ordenadas) com a temperatura de oxidação. Já para a face Si temos comportamento linear evidente somente nos pontos correspondentes a 1000, 1100 e 1150°C. Ao analisarmos as espessuras associadas a esses pontos, vemos que eles representam óxidos com mais de ~2 nm, o que sugere que a influência da temperatura no crescimento do óxido se torna exponencial somente a partir dessa espessura. Os filmes com espessura menor que ~2 nm apresentam uma relação não-exponencial da espessura do óxido com a temperatura, como observado na ref.^[15]. Também podemos notar na Fig. 26 que para a face C a pressão influencia positivamente na oxidação para filmes de óxido mais espessos que ~2 nm.

6. Conclusões e Perspectivas de Continuação do Trabalho

Utilizando técnicas de reação nuclear para quantificar átomos de ^{18}O incorporados no tratamento térmico de lâminas monocristalinas de SiC, foi possível investigar as etapas iniciais da oxidação térmica do SiC. Relacionando a quantidade de átomos de ^{18}O incorporados com a espessura dos filmes finos de Si^{18}O_2 , determinou-se a velocidade da oxidação térmica de ambas faces polares do cristal de SiC, para diferentes condições de pressão e temperatura. Comparando as faces de uma mesma amostra, constatou-se que a face C oxida cerca de 10 vezes mais rápido que a face Si e, comparando a face C dos diferentes grupos de amostras verificou-se que a pressão de oxidação influencia positivamente no crescimento térmico de óxido nessa face, como esperado. Baseado no modelo “Emissão de Si e C” proposto por Hijikata *et al.*, foi sugerido que o fator limitante da etapa *b* é a emissão de átomos do substrato para o óxido e foi encontrado que sua energia de ativação aparenta ser crescente com a espessura do óxido. Para a face C, na transição da etapa *b* para a etapa *c* de oxidação, pode-se determinar a energia de ativação como sendo 1,4, 1,5 e 1,8 eV para os grupos de amostra P100, P150 e P200, respectivamente.

Futuramente, pretende-se determinar a densidade dos óxidos crescidos usando técnica de refletometria de raios X (XRR), a fim de verificar a relação existente entre as diferentes energias de ativação obtidas para a face C e a densidade do óxido crescido. Além disso, numa tentativa de saturar o processo de emissão de átomos da interface para que a etapa de crescimento linear (etapa *c*, descrita na seção 2.2) possa ser estudada sem influência da etapa anterior, novas amostras serão oxidadas em pressões de $^{18}\text{O}_2$ maiores que 200 mbar, que serão analisadas seguindo os mesmos procedimentos deste trabalho.

- [1] - D. Goto e Y. Hijikata, "Unified theory of silicon carbide oxidation based on the Si and C emission model", *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **49**, 255103 (2016)
- [2] - E. Pitthan, L. D. Lopes, R. Palmieri, S. A. Correa, G. V. Soares, H. I. Boudinov e F. C. Stedile, "Influence of thermal growth parameters in SiO₂/4H-SiC interfacial region", *APL Materials* **1**, 022101 (2013)
- [3] - S. Dhar, "Nitrogen and hydrogen induced trap passivation at the SiO₂/4H-SiC interface", Ph.D. dissertation, Vanderbilt University, 2005
- [4] - I.J.R. Baumvol, "Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics in silicon", *Surface Science Reports* **36**, 1-166 (1999)
- [5] - W. Wesch, "Silicon carbide: synthesis and processing", *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **116**, 305-321 (1996)
- [6] - W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumng, S. N. Rashkeev, e B. Segall, "Electronic Band Structure of SiC Polytypes: A Discussion of Theory and Experiment", *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 5 (1997)
- [7] - <http://staff.csc.fi/~raback/sic/thesis/node6.html> (acessado em 02/jun/2016)
- [8] - F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywiec, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen e J. Furthmüller, "Polytypism and Properties of Silicon Carbide", *Phys Stat. Sol. (b)* **202**, 35 (1997)
- [9] - Y. Goldberg, M.E. Levinstein e S.L. Rumyantsev, "Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe", John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [10] - D. Goto, Y. Hijikata, S. Yagi e H. Yaguchi, "Differences in SiC thermal oxidation process between crystalline surface orientations observed by in-situ spectroscopic ellipsometry", *J. Appl. Phys.* **117**, 095306 (2015)
- [11] - K. Kouda, Y. Hijikata, S. Yagi, H. Yaguchi e S. Yoshida, "Oxygen partial pressure dependence of the SiC oxidation process studied by in-situ spectroscopic ellipsometry", *J. Appl. Phys.* **112**, 024502 (2012)
- [12] - B.E. Deal e A.S. Grove, "General relationship for thermal oxidation of silicon", *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965)
- [13] - Y. Song, S. Dhar, L.C. Feldman, G. Chung e J. R. Williams, "Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide", *J. Appl. Phys.* **95**, 4953 (2004)
- [14] - I.C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, C. Radtke, I.J.R. Baumvol e F.C. Stedile, "Limiting Step Involved in the Thermal Growth of Silicon Oxide Films on Silicon Carbide", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256102 (2002)
- [15] - R. H. Kickuchi e K. Kita, "Interface-reaction-limited growth of thermal oxides on 4H-SiC (0001) in nanometer-thick region", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 052106 (2014)
- [16] - H. Kageshima, K. Shiraishi e M. Uematsu, "Universal Theory of Si Oxidation Rate and Importance of Interfacial Si Emission", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 9A/B (1999)
- [17] - Y. Hijikata, H. Yaguchi e S. Yoshida, "A Kinetic Model of Silicon Carbide Oxidation Based on the Interfacial Silicon and Carbon Emission Phenomenon", *Appl. Phys. Express* **2**, 021203 (2009)
- [18] - Y. Hijikata, R. Asafuji, R. Konno, Y. Akasaka e R. Shinoda, "Si and C emission into the oxide layer during the oxidation of silicon carbide and its influence on the oxidation rate", *AIP Advances* **5**, 067128 (2015)
- [19] - A.H. Gomes de Mesquita, "Refinement of the crystal structure of SiC type 6H", *Acta Crystallogr.* **23**, 610 (1967)
- [20] - W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). Boca Raton, 2011
- [21] - T. Hiyoshi e T. Kimoto, "Elimination of the Major Deep Levels in n- and p-Type 4H-SiC by Two-Step Thermal Treatment", *Appl. Phys. Express* **2**, 091101 (2009)
- [22] - Y. Hijikata, Y. Akasaka, S. Yagi e H. Yaguchi, "Si emission into the oxide layer during oxidation of silicon carbide", *Mat. Sci. Forum* **778-780**, 553-556 (2014)
- [23] - Y. Hijikata, S. Yagi, H. Yaguchi e S. Yoshida, "Model calculations of SiC oxide growth rates at sub-atmospheric pressures using the Si and C emission model", *Mat. Sci. Forum* **740-742**, 833-836 (2013)
- [24] - W. Kern e D.A. Puotinen, "Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology", *RCA Review*, **31**, 187 (1970)
- [25] - Irene E A, "The Effects of Trace Amounts of Water on the Thermal Oxidation of Silicon in Oxygen", *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1613 (1974)
- [26] - H. Lorenz-Wirzba, P. Schmalbrock, H.P. Trautvetter, M. Wiescher, C. Rolfs e W.S. Rodney, "The ¹⁸O(p,α)¹⁵N reaction at stellar energies", *Nucl. Phys.* **A313**, 346-362 (1979)

^[27] - <http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/index.html> (acessado em 02/jun/2016)