

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

EDUARDO PITTHAN FILHO

**INVESTIGAÇÃO DE DEFEITOS E DE MÉTODOS
PASSIVADORES DA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC**

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

Prof^a. Dr^a. Fernanda Chiarello Stedile
Orientadora

Porto Alegre, fevereiro de 2017

CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Pitthan Filho, Eduardo

Investigação de defeitos e de métodos passivadores da região interfacial SiO₂/SiC / Eduardo Pitthan Filho. – 2017.

Orientadora: Fernanda Chiarello Stedile.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Computação. Porto Alegre, BR – RS, 2017.

1.Carbeto de silício. 2.Filmes de SiO₂ 3.Oxidação térmica. I. Stedile, Fernanda C.. II. Investigação de defeitos e de métodos passivadores da região interfacial SiO₂/SiC.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Prof.^a Jane Fraga Tutikian

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Giannetti Loureiro Chaves

Diretora do Instituto de Química: Prof.^a Nádyá Pesce de Silveira

Coordenador do PPGMICRO: Prof.^a Fernanda Gusmão de Lima Kastensmidt

Bibliotecária-Chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, familiares e amigos.

À professora Fernanda, por todos os anos de dedicação, orientação e apoio.

Aos colegas e amigos de laboratório: Nicolau, Guilherme, Gabriela, Louise, Taís, Gustavo e Silma pelos momentos de descontração. Aos professores Gabriel e Cláudio pelo apoio e conselhos.

Aos colaboradores desta tese: ao prof. Henri Boudinov, Roberto dos Reis, e Angelo Gobbi. Suas colaborações foram essenciais para o enriquecimento deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório de Implantação Iônica da UFRGS: Borba, Agostinho, e Miro que permitiram a realização das análises para este trabalho.

Às agências de fomento a pesquisa CAPES, CNPq, FAPERGS e aos INCTs Namitec e Ines pelo auxílio financeiro.

Ao professor Leonard Feldman: seu forte entusiasmo com pesquisa é uma grande inspiração para mim.

Aos colegas de Rutgers, em especial ao Voshadhi, Can Xu e Slava, pela excelente receptividade e por toda a ajuda que recebi de vocês.

À Alinne, com muito amor, por me apoiar e fazer parte da minha vida.

TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS E PATENTE

E. PITTHAN, S. A. CORRÊA, R. PALMIERI, G. V. SOARES, H. I. BOUDINOV, F. C. STEDILE, Effect of Reoxidations and Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide in the SiO₂/SiC Interfacial Region. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, p. H268-H271, 2011.

E. PITTHAN, L. D. LOPES, R. PALMIERI, S. A. CORRÊA, G. V. SOARES, H. I. BOUDINOV, F. C. STEDILE, Influence of Thermal Growth Parameters on the SiO₂/4H-SiC Interfacial Region. **Applied Physics Letters Materials**, v. 1, p. 022101, 2013.

E. PITTHAN, R. PALMIERI, S. A. CORRÊA, G. V. SOARES, H. I. BOUDINOV, F. C. STEDILE, The Role Played in the Improvement of the SiO₂/SiC Interface by a Thin SiO₂ Film Thermally Grown Prior to Oxide Film Deposition. **ECS Solid State Letters**, v. 2, p. P8, 2013.

*E. PITTHAN, S. A. CORRÊA, G. V. SOARES, H. I. BOUDINOV, F. C. STEDILE, SiO₂/SiC Structures Annealed in D₂¹⁸O: Compositional and Electrical Effects. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 111904, 2014.

*E. PITTHAN, S. A. CORRÊA, G. V. SOARES, C. RADTKE, F. C. STEDILE, Synthesis and Applications of ¹⁸O Standards for Nuclear Reaction Analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 332, p. 56–59, 2014.

* Publicações diretamente relacionadas com esta tese.

*E. PITTHAN, S. A. CORRÊA, C. RADTKE, G. V. SOARES, F. C. STEDILE, BR102012026044-1: Processo de Síntese de Padrões de Oxigênio-18 com Barreira Passivadora em um Substrato. Publicação de patente em Junho/2014.

*S. A. CORRÊA, E. PITTHAN, G. V. SOARES, F. C. STEDILE, Tracing the Incorporation of Water in SiO₂/SiC Structures Formed by Oxide Deposition and Thermal Oxidation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 332, p. 19–21, 2014.

*E. PITTHAN, A. L. GOBBI, H. I. BOUDINOV, F. C. STEDILE, SiC Nitridation by NH₃ Annealing and Its Effects in MOS Capacitors with Deposited SiO₂ Films. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, p. 2823-2828, 2015.

*E. PITTHAN, A. L. GOBBI, F. C. STEDILE, Investigation of Phosphorous in Thin Films Using the ³¹P(α ,p)³⁴S Nuclear Reaction. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 371, p. 220–223, 2016.

*E. PITTHAN, R. dos REIS, S. A. CORRÊA, D. SCHMEISSER, H. I. BOUDINOV, F. C. STEDILE, Influence of CO annealing in Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors with SiO₂ Films Thermally Grown on Si and on SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 119, p. 025307, 2016.

*E. PITTHAN, V. P. AMARASINGUE, C. XU, T. GUSTAFSSON, F. C. STEDILE, L. C. FELDMAN, 4H-SiC Surface Energy Tuning by Nitrogen Up-take. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 192, 2017.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Durante este doutorado, os seguintes trabalhos foram apresentados nos eventos:

21st International Conference on Ion Beam Analysis, Seattle-EUA, Junho/2013.

Título: Standards for nuclear reaction analysis: synthesis and applications (painel).

Autores: Fernanda C. Stedile (apresentadora), Eduardo Pitthan, Silma A. Corrêa, C. Radtke, Gabriel V. Soares.

21st International Conference on Ion Beam Analysis, Seattle-EUA, Junho/2013.

Título: Ion beam analyses allowing to tracing the incorporation of water in SiO₂/SiC structures (oral). **Autores:** Silma A. Corrêa (apresentadora), Eduardo Pitthan, Gabriel V. Soares, Fernanda C. Stedile.

8th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, Bamberg-Alemanha, Setembro/2013. Título: SiO₂ films on 4H-SiC: reducing interface electrical degradation due to thermal oxidation (oral). **Autores:** Eduardo Pitthan (apresentador), Silma A. Corrêa, Rodrigo Palmieri, Gabriel V. Soares, H. I. Boudinov, Fernanda C. Stedile.

XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Costa do Saúpe-BA, Maio/2014. Título: Interaction of Water Vapor Isotopically Enriched (D₂¹⁸O) with Silicon Dioxide Films on Si and SiC (painel). **Autores:** Fernanda C. Stedile (apresentadora), Eduardo Pitthan, Silma A. Corrêa, Gabriel V. Soares.

2014 MRS Spring Meeting, San Francisco-USA, Abril/2014. Título: Understanding the Influence of the SiO₂/SiC Interfacial Region Thickness in the Electrical Properties of MOS Structures (oral). **Autores:** Eduardo Pitthan (apresentador), Luana D. Lopes, Silma A. Corrêa, Gabriel V. Soares, H. I. Boudinov, Fernanda C. Stedile.

22nd International Conference on Ion Beam Analysis, Opatija-Croácia, Junho/2015. Título: Phosphorous quantification by $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ nuclear reaction in phosphorous containing films (painel). Autores: Fernanda C. Stedile (apresentadora), Eduardo Pitthan, Angelo L. Gobbi.

The 75th Physical Electronics Conference, New Brunswick-USA, Junho/2015. Título: Investigation of Isotopically Enriched Water Vapor (D_2^{18}O) with SiO_2/SiC Structures (painel). Autores: Eduardo Pitthan (apresentador), Silma A. Corrêa, Gabriel V. Soares, Fernanda C. Stedile.

10th Annual SiC MOS workshop, Prince George's County-USA, Agosto/2015. Título: Investigation of SiO_2/SiC interfacial region using ^{18}O and nuclear reaction analyses. Autores: Eduardo Pitthan (apresentador), Luana D. Lopes, Silma A. Corrêa, Gabriel V. Soares, H. I. Boudinov, Fernanda C. Stedile.

2016 MRS Spring Meeting, Phoenix-USA, Março/2016. Título: SiO_2 -SiC Interface Modification Using Hydrogen Incorporation (oral). Autores: Can Xu, Voshadhi P. Amarasinghe (apresentador), Eduardo Pitthan, Gang Liu, Boris Yakshinskiy, Leszek Wielunski, Sarit Dhar, Joseph Bloch, Torgny Gustafsson, Leonard C. Feldman.

2016 MRS Fall Meeting, Boston-USA, Outubro/2016. Título: SiC Nitrided Surfaces: Surface Energy and Wettability (oral). Autores: Eduardo Pitthan (apresentador), Can Xu, Voshadhi, Torgny Gustafsson, Fernanda C. Stedile, Leonard C. Feldman.

SUMÁRIO

TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS E PATENTE	III
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ESTRUTURA CRYSTALOGRAFICA DO SiC	3
1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SiC	6
1.3 DISPOSITIVO MOSFET	7
1.4 REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC E SEUS DEFEITOS	9
1.5 MÉTODOS E INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DE FILMES DE SiO ₂ SOBRE SiC	13
1.6 SUPERFÍCIE DO SiC APÓS REMOÇÃO DO FILME POR <i>ETCHING</i>	17
1.7 MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DE DEFEITOS DA REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC	19
2. PROPOSTAS DESTE TRABALHO	26
3. PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS	27
3.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC	27
3.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DE SiO ₂ SOBRE SiC E TRATAMENTOS TÉRMICOS EM OUTROS AMBIENTES	28
3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO ₂ POR <i>SPUTTERING</i>	29
<i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	31
4. ANÁLISES DAS AMOSTRAS	33
4.1 ANÁLISES POR REAÇÕES NUCLEARES	33
ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR (NRA)	34
QUANTIDADE DE ¹⁸ O	34
QUANTIDADE DE ¹⁵ N	36
QUANTIDADE DE D	36
PERFILAMENTO POR REAÇÃO NUCLEAR (NRP)	37
PERFIL DE ¹⁸ O	37
PERFIL DE ¹⁵ N	41
4.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)	41
CANALIZAÇÃO	44
4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)	45
QUANTIFICAÇÃO POR XPS	51
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS I-V	52
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS C-V	53
4.6 REFLETOMETRIA DE RAIOS X (XRR)	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 INTERAÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA ENRIQUECIDO ISOTOPICAMENTE (D ₂ ¹⁸ O) COM SiO ₂ /4H-SiC	64
5.2 INTERAÇÃO DE AMÔNIA ENRIQUECIDA ISOTOPICAMENTE (¹⁵ NH ₃) COM 4H-SiC	71

NITRETAÇÃO DO SiC	71
NITRETAÇÃO DE SiO ₂ /SiC	78
SUPERFÍCIES NITRETADAS DO Si, SiC e SiO ₂ /SiC ANTES E APÓS <i>ETCHING</i>	81
CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	86
5.3 INCORPORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFORO NA REGIÃO	
INTERFACIAL SiO₂/4H-SiC.....	87
DESENVOLVIMENTO DE ROTAS DE INCORPORAÇÃO DE FÓSFORO POR <i>SPUTTERING</i>	87
DEPOSIÇÃO POR <i>SPUTTERING</i> DE FILMES CONTENDO FÓSFORO SOBRE SiC	90
CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	95
5.4 INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) COM	
SiO₂/Si e SiO₂/SiC	96
CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO	103
6. CONCLUSÕES.....	105
APÊNDICE A	107
SÍNTESE DE PADRÕES DE ¹⁸ O PARA SEREM UTILIZADOS POR NRA.....	107
APÊNDICE B	111
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE FÓSFORO POR	
REAÇÃO NUCLEAR.....	111
ANEXO I <DEPOSITO DE PATENTE>	116
ANEXO II <ARTIGO PUBLICADO>	117
ANEXO III <ARTIGO PUBLICADO>	118
ANEXO IV <ARTIGO PUBLICADO>.....	119
ANEXO V <ARTIGO PUBLICADO>.....	120
ANEXO VI <ARTIGO PUBLICADO>.....	121
ANEXO VII <ARTIGO PUBLICADO>.....	122
REFERÊNCIAS.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ac** - Corrente alternada (*alternated current*)
- AFM** – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- ALD** - Deposição de Camadas Atômicas (*Atomic Layer Deposition*)
- CI** – Circuito Integrado (*Integrated Circuit*)
- C-V** - Capacitância em função da Tensão (*Capacitance-Voltage*)
- CVD** - Deposição por vapor químico (*Chemical Vapor Deposition*)
- dc** - Corrente contínua (*direct current*)
- EELS** - Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)
- HRTEM** - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)
- I-V** - Corrente em função da tensão (*Current-Voltage*)
- LPCVD** - deposição por vapor químico em baixa pressão (*Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*)
- MEIS** - Espalhamento de íons de médias energias (*Medium Energy Ion Scattering*)
- MOS** - Metal-óxido-semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor*)
- MOSFET** – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*)
- NRA** – Análise por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)
- NRP** – Perfilometria por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)
- PDA** – Tratamento térmico pós-deposição (*Post-Deposition Annealing*)
- PDS** – Fonte de difusão planar (*Planar Diffusion Source*)
- PECVD** - Deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)
- POA** – Tratamento térmico pós-oxidação (*Post-Oxidation Annealing*)
- RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- RBS-c** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (*Channeled Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- SIMS** - Espectrometria de Massa de Íons Secundários (*Secondary Ion Mass Spectrometry*)
- XPS** - Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- XRD** - Difração de raios X (*X-ray Diffraction*)
- XRR** - Refletometria de raios X (*X-ray Reflectometry*)

LISTA DE SÍMBOLOS

n_i - Concentração de portadores intrínsecos

D_{it} - Densidade de estados de interface

E_c - Energia mínima da banda de condução

E_v - Energia máxima da banda de valência

E_F - Energia do nível de Fermi

E_i - Energia do nível de Fermi intrínseco

E_g - Altura em energia da banda proibida

μ - Mobilidade dos portadores de carga

Q_{eff} - Densidade de carga efetiva

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura em diferentes semicondutores. Adaptado de [2].</i>	2
<i>Figura 2 – Representação de tetraedros de Si e de C no SiC.</i>	4
<i>Figura 3 – (a) Exemplo de empilhamento de átomos em três camadas (A, B e C). (b) Matriz hexagonal formada por átomos no plano A e posicionamento dos átomos nos outros planos (B e C). (c) Vetores unitários de uma matriz hexagonal. Adaptado de [].</i>	4
<i>Figura 4 – Seqüência de átomos do mesmo elemento em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada representação. Adaptado de [].</i>	5
<i>Figura 5 – Seqüência de átomos de C e Si na estrutura cristalina do SiC em um plano paralelo ao eixo-c para os politipos 4H e 6H. Adaptado de [7].</i>	6
<i>Figura 6 – Representação de um MOSFET de canal n.</i>	8
<i>Figura 7 – Perfis de concentração de ¹⁸O obtidos pela simulação de curvas de excitação obtidos pela reação ¹⁸O(p,α)¹⁵N para SiC (linha contínua) e Si (linha pontilhada) oxidados termicamente em ¹⁸O₂. Adaptado de [32].</i>	11
<i>Figura 8 – Relação entre carga efetiva negativa e mobilidade de canal em transistores MOSFET de SiC. Adaptado de [45].</i>	12
<i>Figura 9 – Esquema de possíveis estruturas presentes na região interfacial SiO₂/SiC responsáveis pela presença de carga negativa. Adaptado de [46].</i>	12
<i>Figura 10 – Influência da espessura de filmes de SiO₂ crescidos termicamente em diferentes tempos de oxidação nas propriedades elétricas de estruturas MOS utilizando SiC. Adaptado de [42].</i>	14
<i>Figura 11 – (acima) representação das rotas utilizadas para formação de filmes de SiO₂ sobre SiC. (abaixo) Curvas I-V e C-V das estruturas Al/SiO₂/SiC formadas utilizando as rotas descritas acima. Adaptado de [54].</i>	15
<i>Figura 12 – Mobilidade no canal em transistores MOSFET em SC obtidos em diferentes ambientes de oxidação. Adaptado de [58].</i>	16
<i>Figura 13 – Representação da ultima camada de oxigênio na superfície de Si e SiC (face C) antes e após etching em HF aquoso. Adaptado de [69].</i>	18
<i>Figura 14 – Mobilidade máxima de canal em função do n° de estados de interface em transistores MOSFET de SiC formados pelas rotas indicadas. Adaptado de [].</i>	20
<i>Figura 15 – Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por SIMS em estruturas SiO₂/ SiC que foram submetidas a tratamentos térmicos pós-oxidação em NH₃ ou N₂O, como indicado na figura. Adaptado de [86].</i>	21

Figura 16 – Modelos teóricos representando nitrogênio incorporado na região interfacial SiO ₂ /SiC por annealing em NO e as energias de ligação do nitrogênio em cada modelo. Hidrogênio (rosa), carbono (marrom), nitrogênio (verde), oxigênio (vermelho) e silício (azul). Adaptado de [71].	22
Figura 17 – Representação de algumas rotas utilizadas para incorporação de nitrogênio em estruturas SiO ₂ /SiC e localização dos átomos de N incorporados.	24
Figura 18 – Representação das rotas utilizadas para incorporação de fósforo em estruturas SiO ₂ /SiC e localização dos átomos de P incorporados.	25
Figura 19 – Esquema do reator de pressão estática.	28
Figura 20 – Rendimento de sputtering em função da energia dos íons incidentes. Adaptado de [93].	30
Figura 21 – Esquema de um sistema de sputtering com configuração dc. Adaptado de [].	31
Figura 22 – (a) Representação lateral e (b) superior do processo de magnetron sputtering. (c) imagem superior de um alvo em magnetron sputtering evidenciando a forma do plasma formado. Adaptado de [93, 94].	31
Figura 23 – Curva da seção de choque da reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N. Adaptado de [].	34
Figura 24 – Espectro de partículas α detectadas da reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N. Detalhe: representação da geometria de detecção e do posicionamento do filme de Mylar em frente ao detector.	35
Figura 25 – Curva da seção de choque da reação ¹⁵ N(p,α) ¹² C. Adaptado de [].	36
Figura 24 – Curva da seção de choque da reação D(³ He,p) ⁴ He. Adaptado de [].	37
Figura 27 – Representação do princípio da análise por reação nuclear ressonante. A altura das setas indica a energia dos prótons incidentes. E _R é a energia de ressonância. E ₁ >E _R penetra na amostra perdendo energia até atingir E _R . E ₂ >E ₁ penetra mais profundamente na amostra até atingir E _R . Barras verdes representam a perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas mais profundas da amostra.	39
Figura 28 – Curva de excitação obtida experimentalmente pela reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N na energia de ressonância de 151 keV (pontos), curvas de excitação simuladas (linhas) e os perfis de concentração de ¹⁸ O relativos a cada simulação (nos detalhes) de uma amostra de Si oxidada em O ₂ com abundância natural, seguida de uma oxidação em ¹⁸ O ₂ . Lado esquerdo: Curva teórica e experimental não estão em concordância satisfatória. Lado direito: Curva teórica e experimental estão em concordância.	40
Figura 29 – Análise por RBS de um filme contendo os elementos A e B. Adaptado de [].	42
Figura 30 – Lado esquerdo: trajetória do feixe de íons percorrendo o canal de uma estrutura sólida monocristalina. Lado direito: Espectro de espalhamento de íons de He ⁺ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de tungstênio alinhado na direção (001) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos preenchidos), em que o número de contagens foi dividido por 10. Adaptado de [].	45
Figura 31 – Representação do efeito fotoelétrico. Adaptado de [].	46
Figura 32 – Deslocamento químico de fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si de um filme de SiO ₂ sobre substrato de silício. Adaptado de [114].	47
Figura 33 – Probabilidade de ocorrer um escape elástico de um fotoelétron em função da profundidade da amostra.	48
Figura 34 – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função das energias cinéticas dos fotoelétrons. Pontos correspondem a medidas individuais. Adaptado de [].	48

<i>Figura 35 – Efeito do ângulo da detecção com a normal à superfície da amostra (θ) na análise por XPS. Duas situações são mostradas: onde o ângulo θ é maior, a análise é mais sensível à superfície da amostra. Onde θ é menor, a análise é mais sensível ao bulk.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 36 – Fotoelétrons provenientes da região As 3d em diferentes ângulos de detecção com a normal à superfície de uma amostra de arseneto de gálio com a superfície oxidada. A análise mais sensível à superfície pode ser observada quando o ângulo θ é maior. Adaptado de [...]</i>	<i>49</i>
<i>Figura 37 – Representação de um sistema de análise por XPS.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 38 – Representação do funcionamento de um multiplicador de elétrons do tipo channeltron.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 39 – Representação de um capacitor MOS.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 40 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura formada por Al, SiO₂ e 4H-SiC do tipo-p separados (superior) e após contato (inferior).</i>	<i>53</i>
<i>Figura 41 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura MOS com substrato tipo-p quando diferentes tensões são aplicadas. Adaptado de [...].</i>	<i>55</i>
<i>Figura 42 – Curva C-V típica de uma estrutura MOS com semiconductor tipo-p.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 43 – Tipos de cargas presentes em uma estrutura MOS real. Adaptado de [...].</i>	<i>59</i>
<i>Figura 44 – Deslocamento da curva ideal (sem cargas) em curvas C-V devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-p.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 45 – Deformação da curva C-V devido a presença de Q_{it} na região interfacial SiO₂/4H-SiC do tipo-p.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 46 – Arranjo experimental simplificado de XRR [...].</i>	<i>61</i>
<i>Figura 47 – Reflexão e refração de raios X na superfície de uma amostra. Adaptado de [...].</i>	<i>62</i>
<i>Figura 48 – Típica curva de refletividade e informações que podem ser obtidas delas. Adaptado de [106].</i>	<i>63</i>
<i>Figura 49 – Quantidade total de D obtido por NRA em amostras de SiC com filmes de SiO₂ obtidas pelas rotas indicadas e posteriormente submetidas a tratamentos em D₂¹⁸O em diferentes temperaturas. Barras de incerteza correspondem a 10% de incerteza experimental.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 50 – Curvas de excitação induzidas pela reação nuclear ¹⁸O(p,α)¹⁵N próximo da energia de ressonância de 151 keV. Símbolos representam os pontos experimentais e linhas correspondem às curvas de excitação simuladas para amostras de SiC com filmes de SiO₂ depositados ou crescidos termicamente submetidos à tratamentos em D₂¹⁸O nas temperaturas indicadas. Detalhe: Perfis de concentração de ¹⁸O utilizados nas respectivas simulações. 4×10^{22} ¹⁸O/cm³ corresponde a um filme de Si¹⁸O₂ estequiométrico.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 51 – Capacitâncias em função da tensão aplicada a estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (face Si) formadas pelas rotas indicadas, normalizadas pela capacitância máxima comparadas com curva ideal teórica (linha contínua preta), antes e após submissão a tratamento em 10 mbar de D₂¹⁸O por 1h a 800°C.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 52 – Resultados obtidos por XRR (símbolos) e simulações (linhas) de estruturas SiO₂/SiC formadas por oxidação térmica por 5 min seguida de deposição de um filme de SiO₂ antes e após serem submetidas a tratamento em 10 mbar de D₂¹⁸O por 1 h a 800 °C. A linha pontilhada corresponde à simulação da estrutura sem considerar uma camada interfacial.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 53 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes do orbital Si 2p detectados no ângulo de escape de 14° (sensível à superfície) para substratos de 4H-SiC na face Si submetidos a tratamentos térmicos em 30 mbar de ¹⁵NH₃, por 1 h nas temperaturas indicadas.</i>	<i>73</i>

<i>Figura 54 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes do orbital N 1s detectados no ângulo de escape de 14° (sensível à superfície) para um substrato de 4H-SiC na face Si submetido a um tratamento térmico em 30 mbar de ¹⁵NH₃, por 1 h na temperatura indicada.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 55 – (acima) esquema da preparação de amostras. (abaixo) Quantidades totais de ¹⁸O obtidas por NRA para amostras de 4H-SiC na face Si submetidas a 30 mbar de ¹⁵NH₃ por 1h nas temperaturas indicadas seguido por exposição ao ar ou a exposição a 100 mbar de ¹⁸O₂ por 4h em temperatura ambiente (24°C) ante de re-expor as amostras ao ar. Barras correspondem a incerteza experimental de 5%.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 56 – Curvas I-V de estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (nitretado) obtidas por nitretação de substratos de 4H-SiC submetidas a 30 mbar de ¹⁵NH₃ por 1h a 900°C (símbolos sólidos) e 1100°C (símbolos abertos) seguido por PDA em Ar nas temperaturas indicadas, deposição de aproximadamente 20 nm de filme de SiO₂ por sputtering e adição de contatos de Al. Resultados de filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre 4H-SiC seguidos por PDA a 1000°C foram incluídos para comparação.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 57– (acima) Esquema da preparação das amostras. (Abaixo) Curvas de excitação experimentais de reação nuclear ¹⁵N(p,α)¹²C em torno da ressonância a 429 keV de amostras de 4H-SiC nitretadas por 1h com 30 mbar de ¹⁵NH₃ a 1100°C seguido de deposição de um filme de 3nm de SiO₂ por sputtering submetidos ou não a 400 mbar de Ar por 1h nas temperaturas indicadas. Um filme de Si₃¹⁵N₄ também foi analisado (não mostrado) para obter a referência indicada na figura relativa à energia correspondente à superfície. A curva de excitação de uma amostra Si₃¹⁵N₄/Si também é apresentada como referência.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 58 – (acima) Esquema da preparação das amostras. (Abaixo) Curvas de excitação experimentais de reação nuclear ¹⁸O(p,α)¹⁵N e ¹⁵N(p,α)¹²C em torno das ressonâncias 151 e 429 keV respectivamente de amostras de Si¹⁸O₂/4H-SiC nitretadas por 1h com 30 mbar de ¹⁵NH₃ a 800 e 1100°C e seus respectivos perfis de concentração abaixo. ¹⁸O% e ¹⁵N% dos perfis são com relação a um filme de Si¹⁸O₂ e Si₃¹⁵N₄ estequiometricos, respectivamente.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 59– Quantidades totais de ¹⁵N e ¹⁸O obtidas por NRA em amostras de Si¹⁸O₂/SiC submetidas a 30 mbar de ¹⁵NH₃ por 1 h nas temperaturas indicadas antes e após etching. Barras de incerteza correspondem a 5% de incerteza experimental.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 60 – (acima) esquema da preparação das amostras. (abaixo) Curvas I-V de estruturas Al/SiO₂(depositado)/SiO₂(nitretado)/4H-SiC nas condições apresentadas no esquema.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 61 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais Si 2p e N 1s para amostras de Si (coluna da esquerda), 4H-SiC (coluna central) e SiO₂/4H-SiC (coluna da direita) submetidas a um tratamento térmico em 30 mbar de ¹⁵NH₃, por 1 h a 1050°C antes e após etching.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 62 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais O 1s e N 1s para amostras de Si, 4H-SiC na face-Si submetidas aos tratamentos térmicos indicados seguida por etching em HF aquoso.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 63 – Representação dos alvos utilizados para as deposições por sputtering, rotas utilizadas e amostras obtidas.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 64 – Espectros de RBS obtidos de filmes de óxido contendo fósforo depositados por sputtering (detalhes na Tabela 5).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 65 – Perfil de concentração de oxigênio em um substrato de fósforo vermelho, determinado por SIMS. Adaptado de [139].....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 66 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais indicados para filmes de SiO₂ com fósforo (co-deposição) depositados por sputtering sobre substratos de Si (linha acima) e 4H-SiC na face Si (linha abaixo), antes (preto) e após (vermelho) remoção do filme por etching.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 67 – (acima) Esquema da preparação das amostras. (abaixo) Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais indicados para filmes de SiO₂ com fósforo (co-deposição) depositados por</i>	

sputtering sobre substratos de 4H-SiC na face Si após etching (verde) , seguido por deposição de um filme de Al₂O₃ por ALD (preto) , seguido por etching (vermelho) .	94
Figura 68 – Curvas I-V de estrutura Al/SiO ₂ /SiC onde os filmes de SiO ₂ contendo fósforo (co-deposição) foram depositado por sputtering. Uma amostra onde o filme de SiO ₂ foi crescido termicamente seguido por POA em Ar é apresentado para comparação.	95
Figura 69 – (acima) Corrente gerada em função da tensão aplicada e (abaixo) capacitância em função da tensão aplicada de estruturas Al/SiO ₂ /Si (tipo-p), normalizadas pela capacitância máxima, comparadas com curva ideal teórica (linha contínua cinza), sem e com submissão a tratamento em 100 mbar de CO nas temperaturas e tempos indicados.	97
Figura 70 – Imagens obtidas por TEM de amostras de SiO ₂ /Si (tipo-p) submetidas ou não a tratamentos em 100 mbar de CO a 1100°C nos tempos indicados. Detalhe: padrões de difração.	98
Figura 71 – Espectros na região do C 1s e do Si 2p obtidos por XPS de amostras de SiO ₂ /Si (tipo-p) submetidas a tratamento térmico em CO por 1100°C nos tempos indicados, seguido pela remoção do filme de SiO ₂ por etching em HF aquoso.	99
Figura 72 – Corrente gerada em função da tensão aplicada (acima) e capacitâncias em função da tensão aplicada (abaixo) de estruturas Al/SiO ₂ /Si e SiC (tipo-n), normalizadas pela capacitância máxima, comparadas com curva ideal teórica (linha contínua cinza), sem e com submissão a tratamento em 100 mbar de CO a 1000°C nos tempos indicados.	100
Figura 73 – (esquerda) Corrente gerada em função da tensão aplicada e (direita) capacitâncias em função da tensão aplicada de estruturas Al/SiO ₂ /SiC (tipo-n), normalizadas pela capacitância máxima, comparadas com curva ideal teórica (linha contínua cinza), sem e com submissão a tratamento em 100 mbar de CO ou Ar por 1h nas temperaturas indicadas.	101
Figura 74 – Imagem obtida por TEM de uma amostra de SiO ₂ /SiC (tipo-n) submetida a 100 mbar de CO a 1000°C por 4h seguidos da remoção do filme de SiO ₂ por etching em HF aquoso.	102
Figura 75 – Espectros na região do C 1s obtidos por XPS de amostras de SiO ₂ /SiC (tipo-n) submetido ou não a tratamento térmico em CO por 1100°C por 4 h seguido da remoção do filme de SiO ₂ por etching em HF aquoso.	103
Figura 76 – Representação do processo de síntese de padrão de ¹⁸ O passivado por um filme de SiO ₂ .	108
Figura 77 – Curvas de excitação obtidas pela reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N próximo da energia de ressonância de 151 keV. Símbolos representam os pontos experimentais e linhas correspondem às curvas de excitação simuladas para uma amostra de Si oxidada em O ₂ seguida por oxidação em ¹⁸ O ₂ (linha preta contínua e círculos preenchidos) e seguida de etching controlado (linha vermelha pontilhada e círculos vazados). Detalhe: Perfis de concentração de ¹⁸ O obtidos a partir das respectivas simulações utilizando o mesmo padrão de linhas.	108
Figura 78 – (a) Espectro obtido por RBS canalizado de amostra de Si oxidada em O ₂ seguida por oxidação em ¹⁸ O ₂ e por etching controlado em HF. (b) Região contendo os isótopos ¹⁶ O e ¹⁸ O do espectro apresentado em (a) após a subtração da linha de base.	109
Figura 79 – Quantidade total de ¹⁸ O obtido por NRA em diferentes pontos dos padrões sintetizados numerados de 1 à 5. Barras de erro correspondem a 5% de incerteza experimental.	110
Figura 80 – Curva de excitação de um filme de 54 nm de Zn ₃ P ₂ obtidas pela reação nuclear ³¹ P(α,p) ³⁴ S. Linhas servem para guiar os olhos. Adaptado de [155].	111
Figura 81 – a) espectros de prótons obtidos pela reação nuclear ³¹ P(α,p) ³⁴ S nas energias de incidência indicadas. b) Curva de excitação obtida dos resultados apresentados em a). c) Espectro de RBS de um substrato de C implantado com 1×10 ¹⁶ P/cm ² . Feixe de He ⁺ com 1MeV e ângulo de detecção de 165°. d) Perfil de concentração de fósforo implantado em substrato de C simulado usando o código SRIM [110].	112

Figura 82 – Esquerda: espectros de RBS obtidos de substratos de C implantados com P nas doses indicadas. Direita: Espectros de prótons da reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ na energia indicada para as mesmas amostras, usando cargas e tempos de contagem semelhantes. 113

Figura 82 – Curvas de excitação obtidas pela reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ para as amostras indicadas. A área de cada curva foi normalizada para que tivessem valores semelhantes. 114

Figura 83 – (acima) Espectros de prótons da reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ para as mesmas amostras. (abaixo) Quantidades totais de P obtidas por RBS e NRA para as amostras indicadas. 115

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Propriedades físicas de SiC nos politipos 4H e 6H comparados com Si. Adaptado de [10,].</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2 – Parâmetros obtidos pelas simulações de XRR (linhas sólidas) apresentados na Figura 54. Supôs-se que a densidade do SiC é 3,21 g/cm³ em todas as simulações.</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 3 - Quantidades totais de ¹⁵N obtidas por NRA para amostras de Si e SiC submetidas a 30 mbar de ¹⁵NH₃ por 1h nas temperaturas indicadas.</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 4 - Quantidades totais de O e N obtidas por XPS para amostras de SiC submetidas aos tratamentos indicados na tabela e a razão as quantidades.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 5 – Quantidades totais de silício, oxigênio e fósforo, obtidos por RBS, em filmes depositados por sputtering seguindo diferentes rotas sobre substratos de C e suas proporções atômicas O:Si e Si:P.</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 6 – Quantidade total de oxigênio fora da estequiometria do SiO₂ e sua estequiometria com a quantidade total de fósforo.</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 7 – Quantidades totais de O e P obtidas por XPS para amostras de SiC submetidas aos tratamentos indicados na tabela após etching.</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 8 – Quantidades totais de ¹⁸O obtidas por RBS de padrões obtidos por rotas sintéticas distintas medidos logo após sua síntese e após 4 anos. A incerteza experimental é de 10%.</i>	<i>109</i>

RESUMO

O carbeto de silício (SiC) é um semicondutor com propriedades adequadas para substituir o silício em dispositivos eletrônicos em aplicações que exijam alta potência, alta frequência e/ou alta temperatura. Além disso, é possível crescer termicamente um filme de dióxido de silício (SiO₂) sobre o SiC de maneira análoga ao silício. Porém, esses filmes apresentam maior densidade de defeitos eletricamente ativos na região interfacial SiO₂/SiC que no caso do SiO₂/Si, o que limita a qualidade dos dispositivos formados. Assim, compreender a origem da degradação elétrica e desenvolver métodos para passivar os defeitos na região interfacial SiO₂/SiC são importantes passos para o desenvolvimento da tecnologia do SiC.

Buscando uma melhor compreensão da natureza dos defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC, a interação de estruturas SiO₂/SiC com vapor d'água enriquecido isotopicamente (D₂¹⁸O) e a interação com monóxido de carbono (CO), um dos subprodutos da oxidação térmica do SiC, foram investigadas. Observou-se que a interação com CO gera cargas positivas na estrutura e que a incorporação de deutério proveniente da água é fortemente dependente da rota de formação do filme de SiO₂.

Sabendo que a incorporação de nitrogênio e de fósforo na região interfacial SiO₂/SiC são eficientes métodos para reduzir o número de defeitos eletricamente ativos nessa região, investigou-se a incorporação de nitrogênio em estruturas de SiC através de tratamentos térmicos em amônia enriquecida isotopicamente (¹⁵NH₃) e desenvolveu-se um novo método de incorporação de fósforo, fazendo sua deposição por pulverização catódica (*sputtering*). Os métodos de incorporação propostos resultaram em maiores quantidades de nitrogênio e de fósforo na região interfacial SiO₂/SiC do que os encontrados na literatura, tornando-os promissores candidatos na passivação elétrica do SiC.

Além da caracterização físico-química utilizando diferentes técnicas, também foi feita a caracterização elétrica de capacitores Metal-Óxido-Semicondutor (MOS) testando filmes de SiO₂ obtidos por *sputtering* ou por crescimento térmico.

Adicionalmente, desenvolveu-se uma rota de síntese de padrões de ¹⁸O mais estáveis ao longo do tempo para serem utilizados em análises por reação nuclear. Também foi proposta uma metodologia de quantificação de fósforo via análise por reação nuclear.

Dos resultados obtidos neste doutorado, uma melhor compreensão da natureza e da origem dos defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC foi alcançada. Também obteve-se uma melhor compreensão de como os elementos passivadores nitrogênio e fósforo interagem nessa região.

Palavras-Chave: Carbeto de silício, filmes de dióxido de silício, oxidação térmica, deposição por *sputtering*, estruturas MOS, passivação de defeitos, análises por feixe de íons, análises de superfície.

Investigation of Defects and Passivation Methods for the SiO₂/SiC Interfacial Region

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) is a semiconductor with adequate properties to substitute silicon in electronic devices in applications that require high power, high frequency, and/or high temperature. Besides, a silicon dioxide (SiO₂) film can be thermally grown on SiC in a similar way to that on Si. However, these films present higher density of electrical defects in the SiO₂/SiC interfacial region when compared to the SiO₂/Si interface, which limits the quality of the fabricated devices. Thus, it is important to understand the origin of the electrical degradation and to develop methods to passivate the defects in the SiO₂/SiC interfacial region in order to develop the SiC technology.

Aiming at a better understanding of the nature of defects at the SiO₂/SiC interfacial region, the interaction of SiO₂/SiC structures with water vapor isotopically enriched (D₂¹⁸O) and the interaction with carbon monoxide (CO), one of the SiC thermal oxidation by-products, were investigated. It was observed that the interaction with CO generates positive charges in the structure and that the deuterium incorporation from the water vapor is strongly dependent on the formation route of the SiO₂ film.

Knowing that nitrogen and phosphorous incorporation in the SiO₂/SiC interfacial region are efficient methods to reduce the number of electrical defects in this region, the nitrogen incorporation in SiC structures by isotopically enriched ammonia (¹⁵NH₃) annealings was investigated and a new method to incorporate phosphorous, by sputtering deposition was developed. The proposed incorporation methods resulted in higher amounts of nitrogen and phosphorous than those found in literature, making them promising candidates to the electrical passivation of SiC.

Besides the physico-chemical characterization using different techniques, the electrical characterization of Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) capacitors was also performed, testing SiO₂ films obtained by sputtering deposition or thermally grown.

Additionally, a route to synthesize ¹⁸O standards for nuclear reaction analyses that are more stable over time was developed. Besides, a methodology to quantify phosphorous by nuclear reaction analysis was proposed.

From the results obtained in this PhD thesis, a better understanding of the nature and the origin of defects present in the SiO₂/SiC interfacial region was obtained, as well as a better understanding on how the passivating elements nitrogen and phosphorous interact in this region.

Keywords: Silicon carbide, silicon dioxide films, thermal oxidation, sputtering deposition, MOS structures, defect passivation, ion beam analyses, and surface analyses.

1. INTRODUÇÃO

Desde o princípio da tecnologia dos circuitos integrados (CI), o silício (Si) é o semicondutor mais utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos. Entre as vantagens de sua utilização encontra-se o fato que se pode oxidá-lo termicamente formando um filme dielétrico de dióxido de silício amorfo (SiO_2) com uma excelente qualidade da interface formada com o Si, contendo uma baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. Tal qualidade é essencial para o bom funcionamento de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), o dispositivo mais comum na microeletrônica [1].

Dispositivos MOSFET utilizando Si podem funcionar adequadamente em temperaturas de até 150 °C [2]. No entanto, em temperaturas mais altas é necessário que o dispositivo seja instalado afastado das regiões mais quentes ou que tenha um sistema de refrigeração acoplado. Isso tem como consequência um indesejável aumento nas dimensões, custo e/ou peso do dispositivo. Um dos motivos para as falhas de funcionamento dos dispositivos baseados em Si em altas temperaturas encontra-se na concentração de portadores de carga, que controlam o funcionamento do dispositivo. Portadores de carga podem ser adicionados de maneira controlada no semicondutor através da introdução de dopantes. O tipo de dopante irá determinar a região do semicondutor como sendo do tipo-n (portadores majoritários são elétrons) ou tipo-p (portadores majoritários são lacunas). Porém, mesmo sem a presença de dopantes, o semicondutor contém portadores de carga intrínsecos ao material, denominados portadores intrínsecos (n_i). Entre os fatores que determinam a concentração de n_i estão a altura da banda proibida do semicondutor e a temperatura, como pode ser observado na Figura 1. No caso do Si, em temperaturas próximas à temperatura ambiente, a concentração de n_i (10^{10} cm^{-3}) é insignificante comparada às concentrações usuais de dopantes ($10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Porém, em temperaturas mais altas, a concentração de n_i pode tornar-se tão alta quanto às de dopantes. Com isso, perde-se o controle de

chaveamento do transistor, resultando na perda da funcionalidade do dispositivo. No caso de semicondutores com alta banda proibida, como o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de gálio (GaN), também apresentados na Figura 1, a concentração de n_i só torna-se significativa em temperaturas maiores que 700°C.

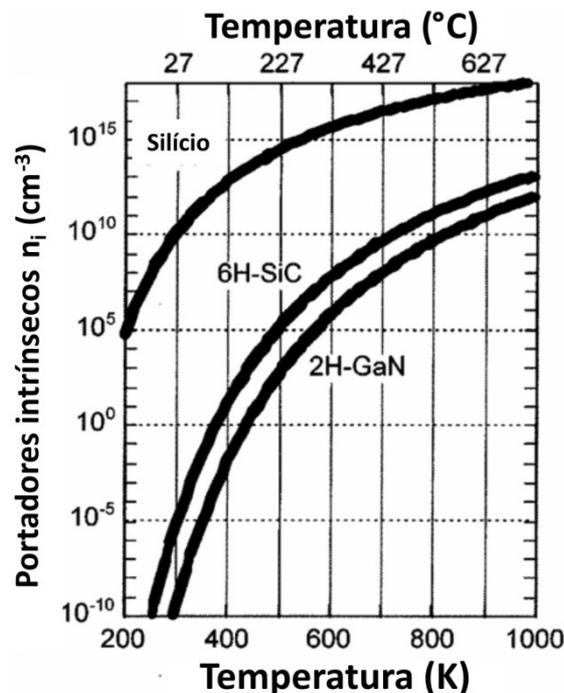


Figura 1 - Concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura em diferentes semicondutores. Adaptado de [2].

Apesar de existirem outros semicondutores com propriedades adequadas para substituir o Si em condições extremas como o GaN e ZnSe [3], o SiC destaca-se por permitir o crescimento térmico de um filme de SiO_2 de maneira análoga ao Si, processo importante na fabricação de dispositivos eletrônicos do tipo MOS. Dessa forma, a tecnologia já existente para o silício pode ser aplicada no caso do SiC. Porém, a interface SiO_2/SiC não apresenta a mesma qualidade da interface SiO_2/Si , limitando a qualidade e confiabilidade de dispositivos utilizando SiC [4,5].

Diversos avanços com o intuito de aumentar a qualidade dos substratos de SiC e de passivar os defeitos eletricamente ativos na região interfacial SiO_2/SiC já foram alcançados, permitindo que dispositivos MOSFETs a base de SiC fossem lançados comercialmente nos últimos anos [6,7,8,9]. Porém, mesmo com esses avanços recentes relacionados à tecnologia do SiC, diversos aspectos relacionados aos processos de oxidação térmica e à degradação elétrica na região interfacial SiO_2/SiC ainda não são completamente compreendidos como no caso do Si. Além disso, espera-se que

melhoramentos na qualidade da interface SiO₂/SiC sejam atingidos para que o desempenho de MOSFETs a base de SiC possa ser maximizado.

Neste trabalho, diversos aspectos referentes à estrutura SiO₂/SiC foram investigados. Tais como sua interação com vapor d'água e com monóxido de carbono (CO) visando compreender melhor a natureza dos defeitos presentes na região interfacial; a investigação da incorporação de nitrogênio por nitretação térmica e a incorporação de fósforo por deposições de filmes por *sputtering*, foram propostas como possíveis métodos para passivação de defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC. Além disso, alguns pontos relevantes em análises por feixes de íons (usadas neste trabalho) também serão apresentados em apêndices, como a síntese de padrões de ¹⁸O para serem usados em análises por reação nuclear e a utilização de uma reação nuclear para quantificar fósforo.

O corpo desta tese inicia apresentando as principais propriedades do SiC relevantes para a microeletrônica. Aspectos relacionados à formação de filmes de SiO₂ sobre SiC, métodos de passivação e redução de defeitos eletricamente ativos também são abordados. Em seguida, apresenta-se a proposta experimental deste trabalho, assim como os métodos utilizados na preparação e caracterização de amostras. Por fim, os resultados obtidos são apresentados e discutidos, seguido pelas conclusões.

1.1 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO SiC

O carbeto de silício é formado por tetraedros Si-C (Figura 2), onde um átomo de silício está ligado a quatro átomos de carbono, assim como um átomo de carbono está ligado a quatro átomos de silício. Ele tem uma tendência a cristalizar em diferentes maneiras, chamadas de politipos. Mais de 200 politipos são conhecidos para o SiC. A diferença entre os politipos está em como esses tetraedros estão arrançados no espaço.

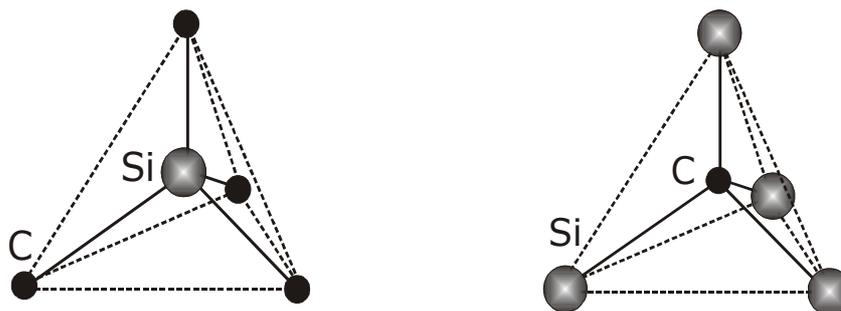


Figura 2 – Representação de tetraedros de Si e de C no SiC.

Para exemplificar como ocorrem esses diferentes empilhamentos, a Figura 3a apresenta átomos no SiC em três diferentes camadas empilhadas (A, B e C). Cada camada representa um plano atômico do SiC, que pode ser de Si ou de C. Em cada plano atômico, uma matriz hexagonal é formada (Figura 3b). Uma matriz cúbica também pode ser formada, dependendo do politipo, mas não será abordada nesta revisão por não ter sido utilizada. A matriz hexagonal é definida por 4 vetores, sendo que 3 vetores (a_1 , a_2 e a_3) estão no mesmo plano e o outro (c), está perpendicular a esse plano (Figura 3c).

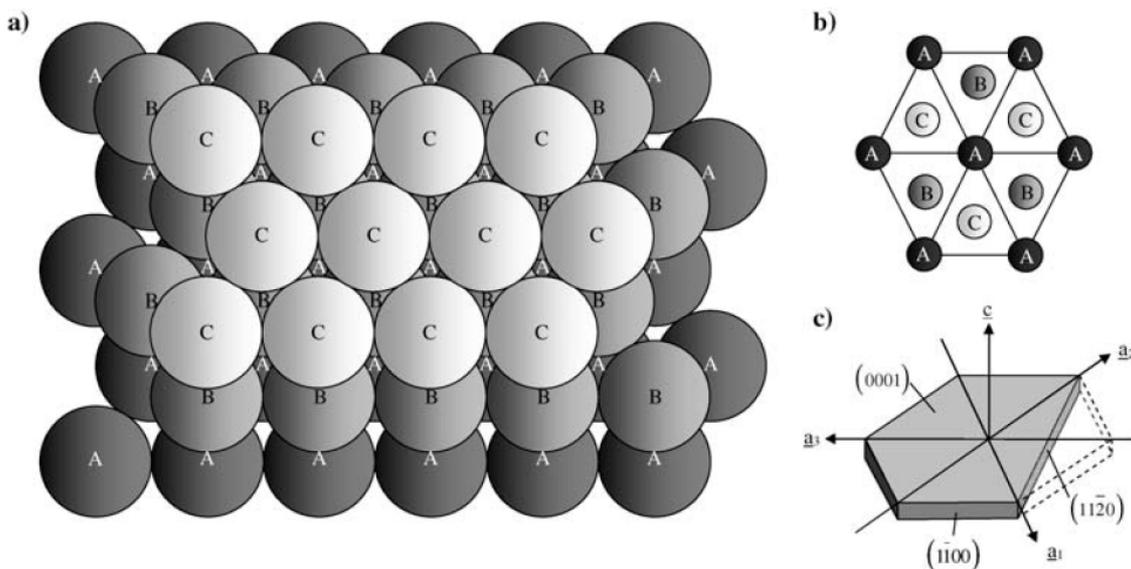


Figura 3 – (a) Exemplo de empilhamento de átomos em três camadas (A, B e C). (b) Matriz hexagonal formada por átomos no plano A e posicionamento dos átomos nos outros planos (B e C). (c) Vetores unitários de uma matriz hexagonal. Adaptado de [10].

No entanto, outras sequências de empilhamento também são possíveis. Essa diferença na sequência de empilhamento ao longo de uma rede cristalina de SiC determina o politipo do material. Na nomenclatura dos politipos, consideram-se apenas

as sequências de planos dos átomos do mesmo elemento: silício ou carbono. A sequência que esses átomos formam ao longo da rede cristalina pelo eixo-c, paralelo ao vetor c da matriz hexagonal, determina o nome do politipo. Alguns exemplos de diferentes politipos são mostrados na Figura 4.

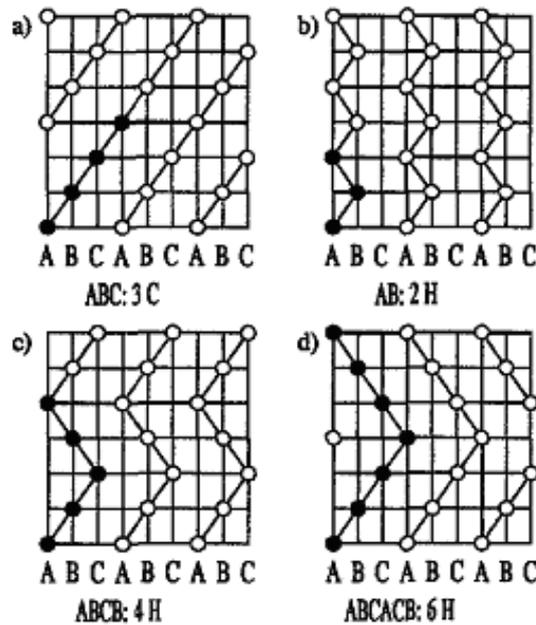


Figura 4 – Sequência de átomos do mesmo elemento em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada representação. Adaptado de [11].

Na Figura 4, são apresentados exemplos de politipos considerando apenas os átomos de Si, por exemplo. O politipo 2H, por exemplo, caracteriza-se pela sequência AB, significando que o plano tipo B de átomos de Si está sobre um plano de átomos de carbono em uma determinada configuração (que não é mostrada), que por sua vez, estão ligados a um outro plano do tipo A de átomos de silício. Essa sequência ABABAB repete-se ao longo do eixo-c de todo o cristal. Outros politipos seguem sequências diferentes, como o 4H que segue a sequência ABCB, enquanto o politipo 6H segue a sequência ABCACB.

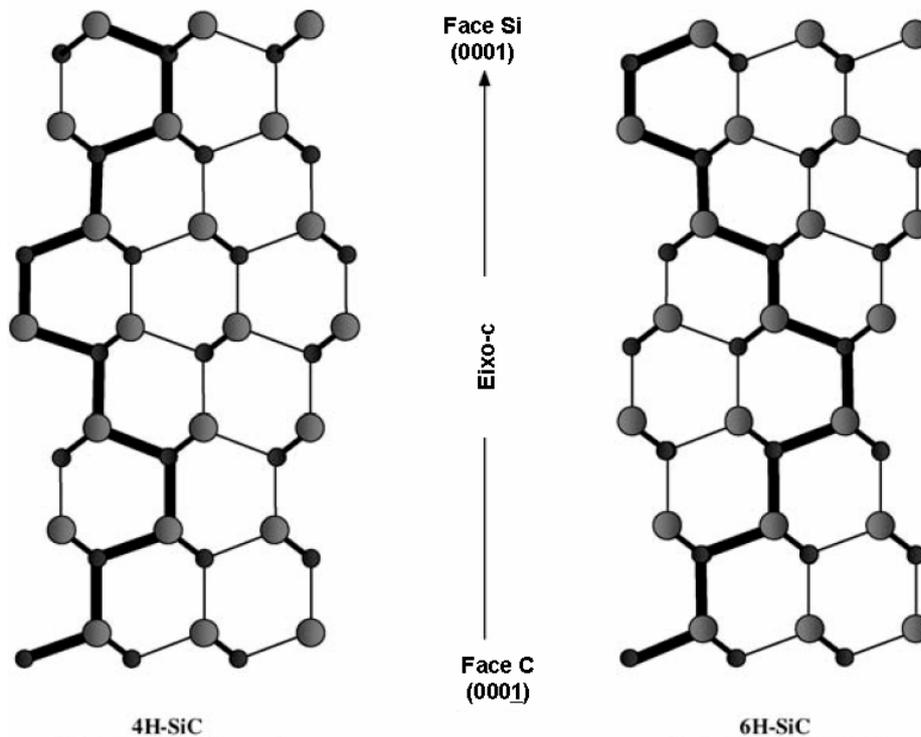


Figura 5– Sequência de átomos de C e Si na estrutura cristalina do SiC em um plano paralelo ao eixo-c para os politipos 4H (esquerda) e 6H (direita). Adaptado de [10].

Ao longo do eixo-c, existem duas terminações possíveis para os politipos 4H e 6H (Figura 5). A superfície (0001) de um monocristal é conhecida como face Si, enquanto a superfície (000 $\bar{1}$) é conhecida como face C. Neste trabalho, todos os tratamentos térmicos foram em substratos monocristalinos de SiC do politipo 4H, polidos em ambas as faces ou polidos apenas na face Si. Utilizou-se o politipo 4H por apresentar uma maior banda proibida, ter maior disponibilidade comercial e ser o mais utilizado em pesquisa.

1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SiC

O SiC possui propriedades que o tornam interessante para aplicação em transistores micro e nanoeletrônicos para serem usados em condições de alta potência, alta frequência e/ou alta temperatura. As propriedades do 4H e 6H-SiC estão apresentadas na Tabela 1, comparadas com os valores do Si, o semiconductor mais amplamente utilizado.

A maior altura da banda proibida do SiC, o elevado campo de ruptura dielétrica e a alta condutividade térmica, tornam-no um promissor semiconductor para ser usado

em dispositivos eletrônicos em temperaturas de até 500 °C e alta potência, capacitando-o a aplicações aeroespaciais, nucleares, satélites, caldeiras industriais, entre outras. Sua alta velocidade de saturação permite que ele seja usado em condições de alta frequência, condição desejada na área de transmissão de dados. Além disso, o SiC também possui alta estabilidade térmica, alta resistência a ambientes químicos hostis e a danos por radiação.

Tabela 1– Propriedades físicas de SiC nos politipos 4H e 6H comparados com Si. Adaptado de [11, 12].

Propriedade	Si	4H-SiC	6H-SiC
Altura da banda proibida (eV)	1,1	3,3	3,0
Campo elétrico de ruptura (MV cm ⁻¹) (dopagem a 1×10 ¹⁷ cm ⁻³)	0,6	3,0	3,2
Concentração de portadores intrínsecos n_i a 300 K(cm ⁻³)	1× 10 ¹⁰	5× 10 ⁻⁹	2× 10 ⁻⁶
Mobilidade dos elétrons μ_n (cm ⁻² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350	800	370
Mobilidade das lacunas μ_h (cm ⁻² V ⁻¹ s ⁻¹)	480	120	80
Condutividade térmica (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1,50	4,90	4,90
Velocidade de saturação dos portadores paralelo ao eixo c (cm s ⁻¹)	1,0×10 ⁷	2,0×10 ⁷	2,0×10 ⁷
Constante dielétrica ϵ	11,8	9,70	9,70

1.3 DISPOSITIVO MOSFET

O transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) é o transistor mais comum na tecnologia dos circuitos integrados. Ele consiste em um semicondutor sobre o qual um filme dielétrico é crescido termicamente ou depositado (denominado óxido ou dielétrico de porta), que tem como função isolar eletricamente o semicondutor do metal, depositado sobre o dielétrico, formando a estrutura MOS.

Uma representação transversal de uma estrutura MOSFET de canal n (NMOSFET) pode ser observada na Figura 6. Quando uma tensão positiva é aplicada no eletrodo de porta, com relação ao corpo, portadores majoritários da região central do dispositivo (no caso, lacunas) são repelidos da interface SiO_2/SiC . Quando essa tensão aplicada é maior que a tensão de limiar, entra-se no estado de inversão e uma fina camada rica em elétrons é formada nessa interface, chamada de canal. Esse canal comporta-se como uma região tipo-n dentro do substrato tipo-p. Nas extremidades do canal formado, existem as regiões de fonte e dreno, que são fortemente dopadas tipo-n. Quando uma tensão positiva é aplicada no dreno, com relação à fonte, um fluxo de elétrons percorre o caminho pelo canal entre a fonte e o dreno, caracterizando o sinal o transistor como ligado. Assim, o MOSFET funciona como uma chave, estando no estado ligado ou desligado, conforme a passagem ou não de portadores pelo canal.

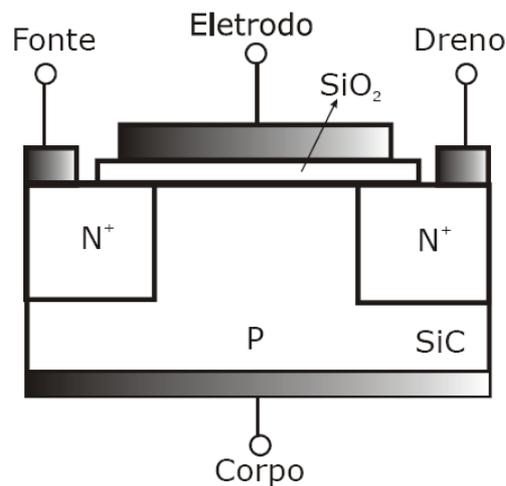
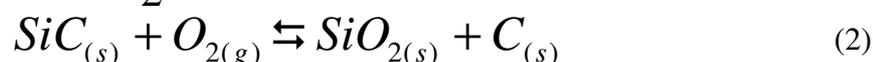
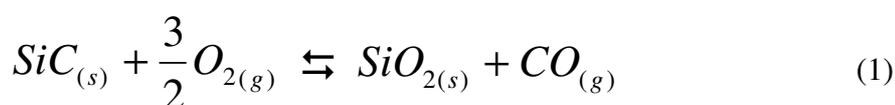


Figura 6 – Representação de um MOSFET de canal n.

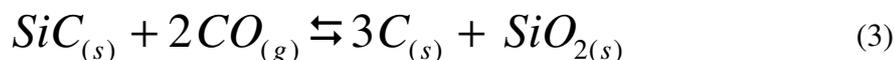
A qualidade da interface formada entre o dielétrico e o semicondutor tem importância fundamental no funcionamento do dispositivo, pois influencia a mobilidade dos portadores minoritários no canal formado entre a fonte e o dreno. Enquanto que nos transistores utilizando SiO_2/Si as mobilidades no canal podem chegar de 40 a 50% do valor da mobilidade no *bulk* (volume, em português), no caso de SiO_2/SiC , esses valores chegam a menos de 10%. Tal explicação encontra-se nos defeitos mais abundantes presentes na região interfacial SiO_2/SiC , que serão discutidos na seção 1.4.

1.4 REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC E SEUS DEFEITOS

Na indústria microeletrônica, filmes de SiO₂ podem ser crescidos termicamente sobre os substratos de silício expondo o semicondutor a uma atmosfera de O₂ (oxidação seca) ou de H₂O (oxidação úmida) a uma temperatura adequada. A oxidação do SiC ainda é um tema controverso e não completamente compreendido. Ela torna-se mais complexa, comparada ao caso do silício, devido à presença de carbono. No caso do crescimento térmico em ambiente seco sobre o SiC, as principais reações químicas que podem ocorrer são [13]:



Enquanto a reação (1) indica a remoção de carbono do filme na forma de CO, a reação (2) mostra a formação de carbono sólido durante a formação do filme de SiO₂. Nas reações secundárias, a reação (3) também forma carbono sólido, enquanto que a (4) o consome:



A presença de carbono residual devido à oxidação é um assunto controverso: investigações por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) detectam um excesso de carbono acumulado principalmente na região interfacial SiO₂/SiC [14,15,16], podendo chegar a uma razão C/Si de até 1,2 [17]. Análises por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) indicam a presença de compostos, na região interfacial SiO₂/SiC, contendo Si, C e O em diferentes proporções estequiométricas (chamados de oxicarbeto de silício, ou SiC_xO_y) em uma espessura de aproximadamente 1 nm [18, 19, 20, 21]. Porém, investigações por espalhamento de íons de médias energias (MEIS) [22] e por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) associada com análise química por espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS) [23] indicam que o filme de SiO₂ crescido termicamente sobre SiC é estequiométrico ao longo de toda sua espessura, sem a

presença de excesso de carbono. Em outro trabalho que também investiga a região interfacial SiO₂/SiC por HRTEM e EELS [24], foi observada uma região interfacial não abrupta sem excesso de C de aproximadamente 9 nm de espessura, que se reduz significativamente após tratamentos térmicos em NO. Liu *et al.* [25] afirmam que parte da região interfacial SiO₂/SiC com espessura de ~5 nm observada por STEM e EELS é de degraus na superfície do SiC pelo corte feito em 8° em relação à superfície da lâmina monocristalina (tipicamente usado para reduzir a tensão entre o filme de óxido de Si e o substrato), e apenas 2 nm dessa região interfacial pode ser atribuída à rugosidade na região interfacial.

Investigações teóricas a respeito da oxidação do SiC indicam que a presença de uma fase cristalina de oxicarbeto de silício é energeticamente estável [26]. Além disso, a presença de uma fase cristalina na região interfacial teria grande influência na cinética de oxidação do SiC [27]. Outros trabalhos teóricos indicam que a presença de excesso de carbono dentro do substrato de SiC em proporção de C/Si de 1,2 não seria estável [28]. Nessas investigações teóricas, também conclui-se que a causa mais provável das baixas mobilidades no canal SiO₂/SiC seria a presença de ligações carbono-carbono [29, 30, 31], onde mais desses defeitos estariam se formando conforme a oxidação progride no tempo.

Considerando perfilometria por reação nuclear (NRP) utilizando ¹⁸O (uma das técnicas utilizadas neste trabalho), no caso da oxidação térmica do Si, observa-se uma interface abrupta entre o Si¹⁸O₂ crescido termicamente e o substrato de Si [32]. Já para o caso do SiC, um decréscimo não abrupto na concentração de ¹⁸O na região interfacial Si¹⁸O₂/SiC foi observado nos perfis de concentração obtidos por NRP [33, 34] (Figura 7). Em investigações do autor deste trabalho, observou-se que a espessura da região interfacial formada permanece com aproximadamente 3 nm em ambas as faces, Si e C, mesmo quando diferentes sequências de remoção/crescimento térmico dos filmes de Si¹⁸O₂ são realizadas [35]. Entre os possíveis motivos associados a essa região interfacial não ser abrupta estão: rugosidade da interface [34,36], vacâncias de oxigênio [37] e/ou presença de aglomerados de carbono próximo da região interfacial Si¹⁸O₂/SiC [36,38]. Esses motivos também podem ser a causadas baixas mobilidades de canal dos dispositivos MOSFET a base de SiC.

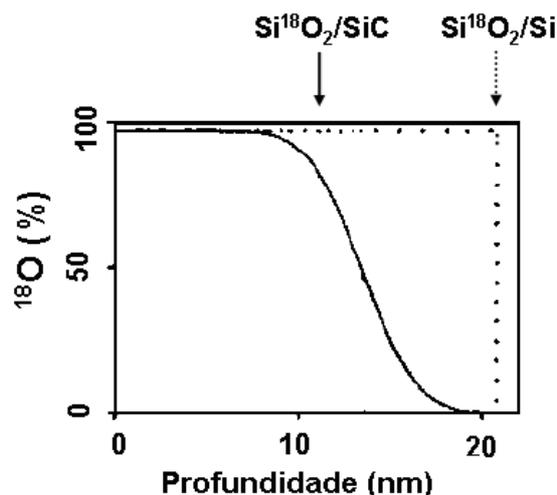


Figura 7 – Perfis de concentração de ^{18}O obtidos pela simulação de curvas de excitação obtidos pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para SiC (linha contínua) e Si (linha pontilhada) oxidados termicamente em $^{18}\text{O}_2$. Adaptado de [33].

Investigações relacionando essa espessura da região interfacial observada por NRP com modificações nas propriedades elétricas foram publicadas durante o mestrado do aluno [39]. Nesse trabalho, observou-se que, independente dos parâmetros de oxidação (tempo de oxidação e pressão de oxigênio) usados para crescer termicamente filmes de SiO_2 sobre SiC, a espessura da camada interfacial SiO_2/SiC é sempre de aproximadamente 3 nm, em ambas as faces. Como maiores tempos de oxidação e maiores pressões de oxigênio induzem maiores concentrações de carga negativa em capacitores Al/ SiO_2/SiC (como será discutido na seção 1.5), concluiu-se que a degradação observada não está relacionada com a redução não abrupta da concentração de oxigênio ao longo dessa região interfacial.

Outro ponto importante nas propriedades elétricas observadas em estruturas SiO_2/SiC é a presença de carga negativa. Tipicamente, no caso de filmes crescidos termicamente sobre Si, observa-se a presença de carga positiva, atribuída à presença de silício ionizado nessa região interfacial [40,41]. Esse não é o caso para estruturas SiO_2/SiC , onde tipicamente observam-se cargas negativas [39,42,43], presentes predominantemente na região interfacial SiO_2/SiC [44,45]. Também já observou-se que quanto maior a concentração dessas cargas negativas, menor será a mobilidade de canal de transistores MOSFETs de SiC [46], como pode ser observado na Figura 8. Mesmo tendo grande importância, pouco sabe-se do que gera essas cargas negativas. Ebihara *et al.* [47] sugerem, através de cálculos teóricos, que a origem da carga negativa deve-se à interação de carbono liberado durante a oxidação do SiC com o

filme de SiO₂. Tal interação geraria compostos carboxílicos semelhantes aos apresentados na Figura 9, originando a carga negativa em um elétron desemparelhado no oxigênio. A formação de carboxilas também são defeitos na região interfacial SiO₂/SiC sugeridos pelo trabalho teórico de Ettisery *et al.* [48], reforçando a hipótese da presença de tais compostos.

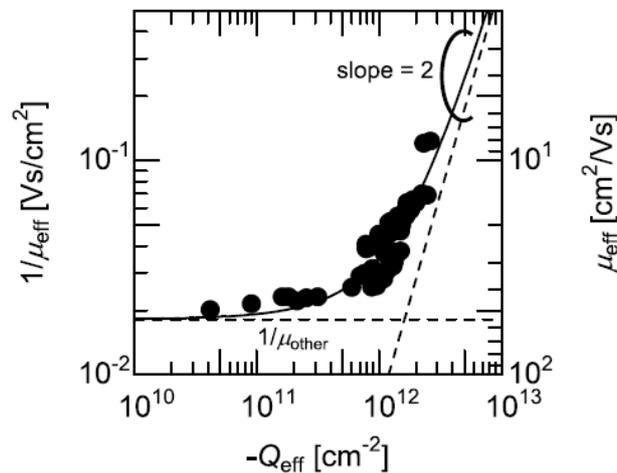


Figura 8 – Relação entre carga efetiva negativa e mobilidade de canal em transistores MOSFET de SiC. Adaptado de [46].

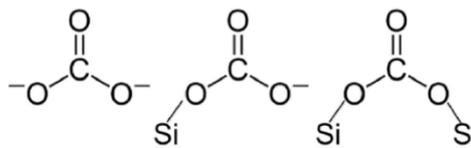


Figura 9 – Esquema de possíveis estruturas presentes na região interfacial SiO₂/SiC responsáveis pela presença de carga negativa. Adaptado de [47].

Mesmo sendo um ponto importante, não foram encontrados trabalhos experimentais que investigam a origem da carga negativa na região interfacial SiO₂/SiC. Em um dos trabalhos executados pelo aluno nesta tese, investigou-se a interação de CO com SiO₂/SiC e SiO₂/Si para tentar compreender se a interação de estruturas SiO₂/SiC com os subprodutos formados durante a oxidação do SiC poderia estar relacionada coma origem da carga negativa observada na região interfacial SiO₂/SiC. Este estudo será apresentado na seção 5.4.

1.5 MÉTODOS E INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS NA OBTENÇÃO DE FILMES DE SiO₂ SOBRE SiC

Como oxidações de SiC em O₂ tipicamente resultam em estruturas SiO₂/SiC com muitos defeitos eletricamente ativos, diferentes métodos e/ou parâmetros de geração de filmes de SiO₂ sobre SiC já foram investigados visando uma melhor compreensão e/ou uma redução desses defeitos.

Os parâmetros utilizados para o crescimento térmico de filmes de SiO₂ sobre SiC exercem grande influência nas propriedades elétricas e estruturais da região interfacial SiO₂/SiC. Com relação à temperatura de oxidação, Kurimoto *et al.* [49] e Kikushi *et al.* [50] afirmam que oxidações do SiC a 1300 °C, induzem a formação de menos SiC_xO_y, resultando em menores D_{it} do que em oxidações em temperaturas mais baixas. Cabe ressaltar que, para a realização de tratamentos térmicos em temperaturas acima de 1200°C, a utilização de tubos de quartzo (utilizadas neste trabalho e também na indústria) torna-se inviável. Para tanto, utilizam-se tipicamente tubos de alumina, que resistem a temperaturas de até 1750 °C.

O tempo de oxidação é outro parâmetro que também exerce forte influência nas propriedades da região interfacial SiO₂/SiC. Tempos de oxidação mais longos resultam em uma maior degradação das propriedades elétricas da interface SiO₂/SiC, gerando um aumento da concentração de carga fixa negativa e de D_{it} [42,43], como pode ser observado na Figura 10, onde diferentes espessuras de filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre SiC foram obtidas variando apenas o tempo de oxidação [43]. Essa degradação elétrica para tempos de oxidação mais longos foi atribuída a um aumento dos estados intermediários de oxidação do silício [43].

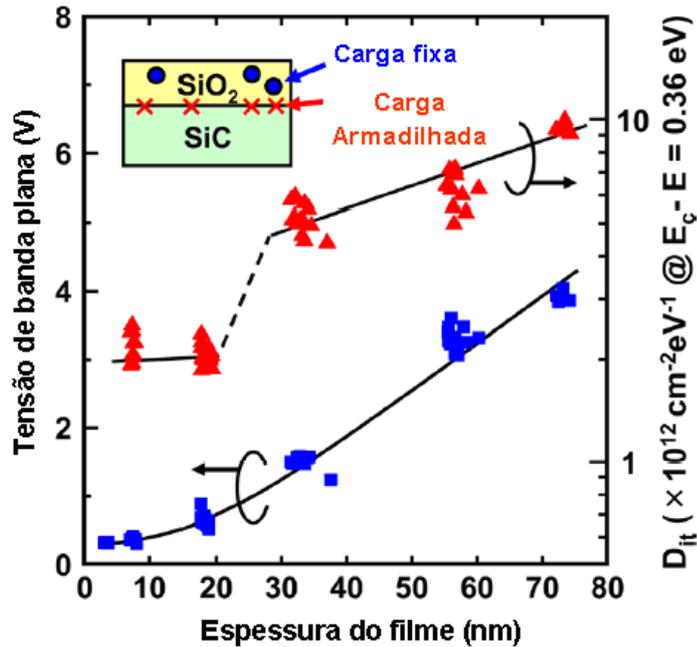


Figura 10 – Influência da espessura de filmes de SiO₂ crescidos termicamente em diferentes tempos de oxidação nas propriedades elétricas de estruturas MOS utilizando SiC. Adaptado de [43].

O efeito da pressão total de oxigênio durante a oxidação também já foi investigado. O diagrama de pressão em função da temperatura indica uma grafitação da superfície do SiC em pressões abaixo de 10^{-1} mbar e temperaturas acima de 1300 °C [51]. Em pressões de oxigênio abaixo de 10^{-8} mbar, aglomerados de carbono, que podem estar tanto no volume do filme de SiO₂ quanto próximos à região interfacial SiO₂/SiC, são detectados [52]. Quanto ao efeito da pressão de oxigênio nas propriedades elétricas da região interfacial SiO₂/SiC, quando a oxidação ocorre em pressões de oxidação maiores do que a pressão atmosférica, maiores valores de D_{it} são observados [53]. Em investigações do aluno durante seu mestrado, observou-se que maiores pressões de oxigênio (o intervalo de pressão investigado foi de 50 até 200 mbar) durante a oxidação induzem maiores concentrações de cargas negativas em capacitores Al/SiO₂/SiC, de maneira semelhante ao efeito observado devido a maiores tempos de oxidação [39].

Tendo em vista que, em geral, parâmetros de oxidação que geram um aumento da velocidade do crescimento térmico de filmes de SiO₂, como maiores tempos de oxidação e maiores pressões de oxidação, induzem maior degradação elétrica na região interfacial SiO₂/SiC, foi proposto, durante o mestrado do aluno, uma nova rota de formação de filmes de SiO₂ sobre SiC [54,55]. Nessa rota, o SiC é oxidado

termicamente por um tempo muito curto, de maneira a formar um filme muito fino e estequiométrico de SiO₂. Para formar um filme mais espesso, necessário na fabricação dos dispositivos, o restante do filme é depositado por *sputtering* até a espessura desejada. Dessa forma, evita-se a maior degradação elétrica induzida pelo longo tempo de oxidação necessário para formar um filme espesso de SiO₂. Tal rota foi investigada e os resultados elétricos obtidos em comparação com os de amostras onde o filme de SiO₂ foi formado apenas por deposição ou apenas por oxidação térmica, podem ser observados na Figura 11. Observa-se, nas curvas I-V, que a amostra oxidada por um tempo curto seguido por deposição teve uma corrente de fuga intermediária entre o filme depositado e o crescido termicamente. Já nas curvas C-V, observa-se que essa amostra apresentou o menor deslocamento com relação à curva ideal, indicando uma menor concentração de carga efetiva negativa. Concluiu-se que tal rota pode ser promissora para reduzir a degradação elétrica proveniente da oxidação térmica. Modificações nessa rota foram propostas neste doutorado visando a incorporação de nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC. Esse trabalho será apresentado na seção 5.2.

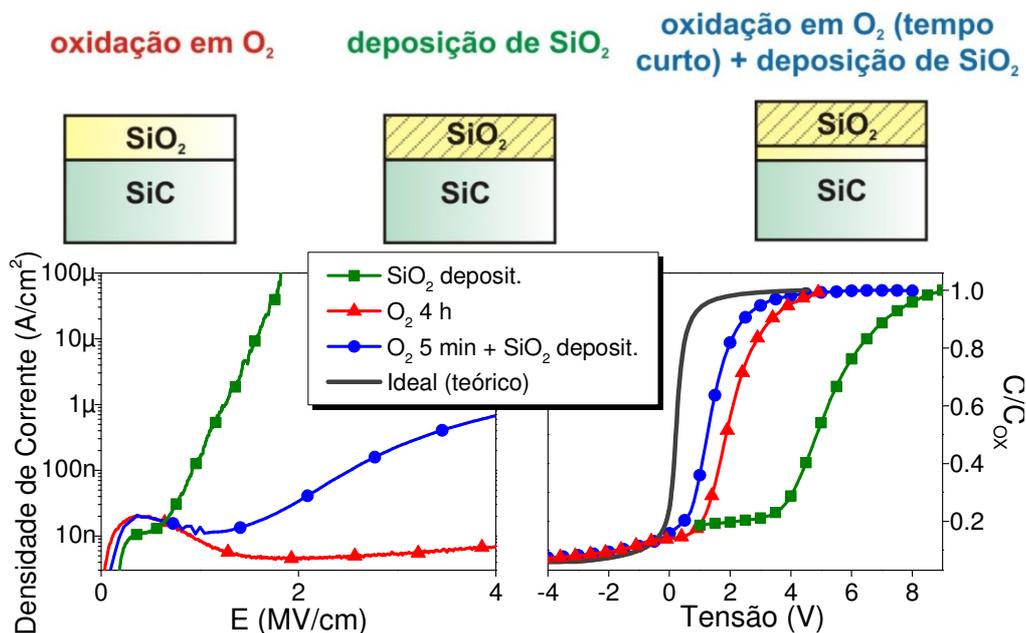


Figura 11 – (acima) representação das rotas utilizadas para formação de filmes de SiO₂ sobre SiC. (abaixo) Curvas I-V e C-V das estruturas Al/SiO₂/SiC formadas utilizando as rotas descritas acima. Adaptado de [55].

O ambiente em que ocorrerá a oxidação também afetará as propriedades finais da estrutura SiO₂/SiC. Oxidação e/ou reoxidação envolvendo vapor d'água podem causar aprimoramentos na rigidez dielétrica do filme de SiO₂ [56], redução de D_{it} [56,57,58] e

aprimoramento na mobilidade de canal [59] quando comparado com filmes de SiO₂ crescidos termicamente em SiC usando oxidação seca em O₂, como pode ser observado na Figura 12. Já no caso do Si, oxidações úmidas resultam em rigidezes dielétricas abaixo das obtidas por oxidação seca [1]. Além disso, instabilidades elétricas em dispositivos foram atribuídas à presença de água em estruturas SiO₂/Si [60]. Resultados anteriores do nosso grupo de pesquisa mostraram que estruturas com filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre Si e SiC interagem de maneira muito diferente com vapor d'água [61,62]: no caso do SiC, hidrogênio incorpora-se na região superficial, no *bulk* do filme de SiO₂ e na região interfacial SiO₂/SiC. Já no caso do SiO₂/Si, hidrogênio incorpora-se apenas na região superficial da amostra. Além disso, mais trocas isotópicas foram observadas entre o oxigênio da água e o dos filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre SiC do que no caso de filmes sobre Si. Para compreender melhor como ocorre a interação entre estruturas SiO₂ e vapor d'água e quais são suas consequências, uma investigação utilizando água enriquecida isotopicamente (D₂¹⁸O) foi realizada neste doutorado. Esse trabalho será apresentado na seção 5.1.

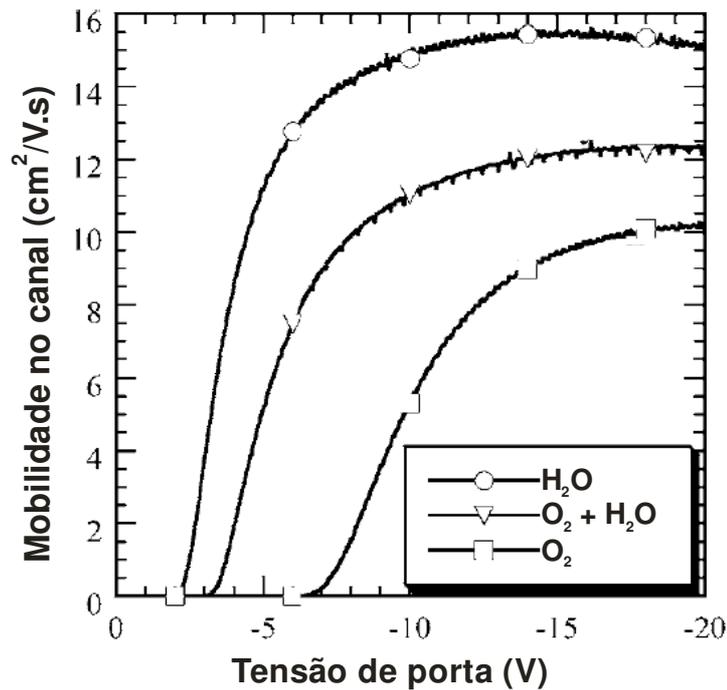


Figura 12 – Mobilidade no canal em transistores MOSFET em SiC obtidos em diferentes ambientes de oxidação. Adaptado de [59].

1.6 SUPERFÍCIE DO SiC APÓS REMOÇÃO DO FILME POR ETCHING

Investigar a superfície do SiC após remoção química (*etching*) do filme de SiO₂ permite melhor compreender a química da região que, anteriormente à remoção, consistia na interface SiO₂/SiC. Além disso, algumas propriedades da superfície são particularmente importantes na área biomédica. O interesse em usar o SiC em aplicações biomédicas tem crescido significativamente devido sua alta inércia química e boa biocompatibilidade, fazendo-o aplicável em próteses neurais, sondas microeletrônicas e como substrato em BioMEMS (*biomedical microelectromechanical systems*) [63,64,65]. Nessas aplicações, compreender as propriedades da superfície é de extrema importância, já que ela podem afetar a biocompatibilidade. Por exemplo, para o caso do SiC, observou-se que alterações na molhabilidade da superfície alteram a proliferação celular no substrato [66].

A remoção do filme de SiO₂ é tipicamente realizada utilizando *etching* em solução aquosa de HF. Para o caso do Si, sua superfície após *etching* já foi amplamente investigada e sabe-se que após a remoção do filme de SiO₂, uma superfície hidrofóbica, terminada em hidrogênio ligado ao silício (acompanhada da formação da SiF₄) é observada. Uma representação dessa superfície antes (silício ligado a oxigênio ligado a hidrogênio) e após a remoção de um átomo de oxigênio pode ser observada na Figura 13) [67]. No caso do SiC, compostos residuais na sua superfície após o *etching* foram observados tanto por AFM [36,38], quanto por traçagem isotópica e análise por reação nuclear (NRA). Eles são constituídos majoritariamente de oxigênio [68, 69] e são altamente resistentes a ataques químicos. Dependendo da face do substrato de SiC, diferentes composições são observadas na superfície: na face-Si, observa-se apenas oxigênio em quantidades $\sim 1,0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, enquanto que na face-C, observa-se O ($0,7 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) e hidrogênio ($4,5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) [69]. Como estes valores são próximos ao de uma monocamada de SiC ($1,2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$), conclui-se que a última camada de oxigênio ligada ao substrato de SiC é altamente estável e não pode ser removida por solução aquosa de HF. Uma representação da superfície do SiC na face-C após a remoção do filme de SiO₂ pode ser observada na Figura 13. Nota-se que não houve alteração devida ao ataque químico em HF nessa última monocamada. Essas diferentes

composições da camada mais externa resultam em superfícies hidrofílicas, contrastando com o comportamento observado para o caso do Si.

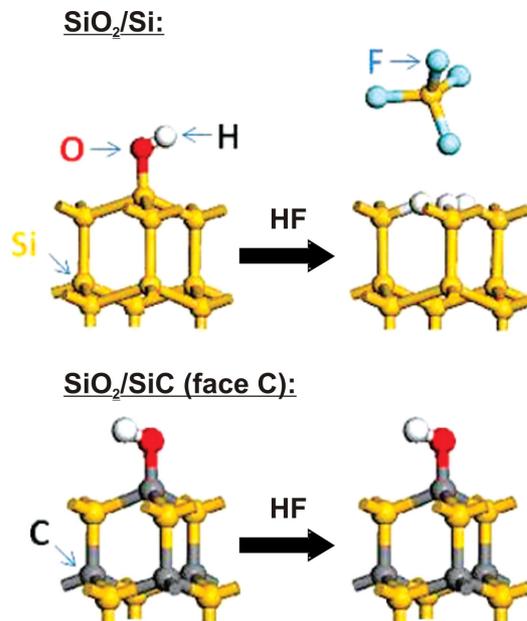


Figura 13 – Representação da última camada de oxigênio na superfície de Si e SiC (face C) antes e após *etching* em HF aquoso. Adaptado de [69].

Quando diferentes tratamentos térmicos são realizados em estruturas SiO₂/SiC, modificações nas composições da superfície do SiC após *etching* podem ocorrer. Quando POA em NO é realizado ou a estrutura é tratada em plasma de N₂ (métodos passivadores de defeitos na região interfacial SiO₂/SiC, como será apresentado na seção 1.7), o nitrogênio incorporado na região interfacial permanece na superfície do SiC após o *etching* [70,71], onde a quantidade de N depende da condição utilizada no tratamento térmico, podendo chegar próximo à uma monocamada de SiC ($1,2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$). De maneira semelhante ao nitrogênio, fósforo incorporado na região interfacial (outro método passivador que também será abordado na sessão 1.7) também permanece na superfície do SiC após o *etching*, porém em valores significativamente menores ($1,1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ na face-Si) [72].

Neste trabalho, também investigaram-se superfícies de SiC obtidas por diferentes tratamentos após *etching* em HF. A caracterização do ambiente químico e quantificação dos elementos presentes na superfície foram realizadas por XPS e feixes de íons.

1.7 MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DE DEFEITOS DA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC

Diversos métodos, com o intuito de passivar e reduzir os defeitos eletricamente ativos da região interfacial, já foram propostos e investigados. Dentre eles, muita atenção foi dada para a utilização de tratamentos térmicos pós-oxidação (*post-oxidation annealing* ou POA) utilizando hidrogênio, devido a sua habilidade de passivar ligações pendentes presentes na interface SiO₂/Si [73]. A diferença nos valores de D_{it} para a interface SiO₂/Si (redução de $\sim 10^{12}$ para $\sim 10^{10}$ cm⁻²eV⁻¹) comparada com a da SiO₂/SiC (redução de $\sim 10^{13}$ para $\sim 10^{12}$ cm⁻² eV⁻¹) após os tratamentos em hidrogênio [38,74,75,76] indicam a relativa ineficiência do tratamento e a maior complexidade dos defeitos presentes no caso do SiC.

Para evitar defeitos eletricamente ativos na região interfacial provenientes da oxidação térmica do SiC, deposições de filmes dielétricos diretamente sobre esse substrato foram investigadas. Já foi observado que os filmes depositados por diferentes técnicas como deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) e deposição de camadas atômicas (ALD) apresentam propriedades elétricas inferiores às dos filmes crescidos termicamente [77,78,79], podendo ser aprimoradas quando diferentes tratamentos térmicos pós-deposição (*post-deposition annealing* ou PDA) são realizados [78,79,80].

Seguindo o princípio de evitar a presença de carbono durante a oxidação térmica do SiC, propôs-se também transferir uma fina lâmina de silício sobre um substrato SiC. Assim, quando a oxidação é realizada, apenas o silício será oxidado [81]. A abordagem de depositar um filme de Si sobre a superfície do SiC e oxidar este filme em menor temperatura (500°C) do que as tipicamente utilizadas para oxidar SiC também já foi realizada sobre superfícies reconstruídas de 6H e 4H-SiC, que resultaram em interfaces SiO₂/SiC abruptas [82,83]. Apesar de se mostrar um método promissor, aprimoramentos na interface entre a heterojunção Si/SiC ainda devem ser alcançados para obter aprimoramento elétrico [84].

A relação entre D_{it} e mobilidade de canal usando alguns métodos passivadores discutidos nesta seção é apresentada na Figura 14. Muitos tratamentos eficientes na redução de D_{it} da região interfacial SiO₂/SiC e em aprimorar a mobilidade do canal do

transistor fabricados envolvem a incorporação de nitrogênio na região interfacial. Um dos métodos mais consagrados na tecnologia do SiC no aprimoramento das propriedades elétricas consiste em submeter estruturas SiO₂/SiC a POA em NO seguido de outro pós-tratamento em H₂, utilizando Pt como metal de porta [76]. Estudos por refletometria de raios X (XRR), XPS e TEM indicam que tratamentos usando NO em estruturas SiO₂/SiC são capazes de reduzir a espessura da região interfacial SiO₂/SiC [16,24,85]. Tratamentos térmicos utilizando NH₃ e N₂O também são eficientes em reduzir D_{it} [86,87,88]. Todavia, enquanto que a incorporação de nitrogênio devida a tratamentos térmicos em NO ou N₂O dá-se predominantemente na região interfacial SiO₂/SiC, no caso da NH₃, a incorporação de nitrogênio dá-se em toda a espessura do filme de SiO₂, como pode ser observado no perfil de concentração de N obtido por espectrometria de massa de íons secundários (*secondary ion mass spectrometry*, SIMS) na Figura 15, reduzindo significativamente a tensão de ruptura dielétrica do filme [76,87], sendo, dessa forma, desaconselhável.

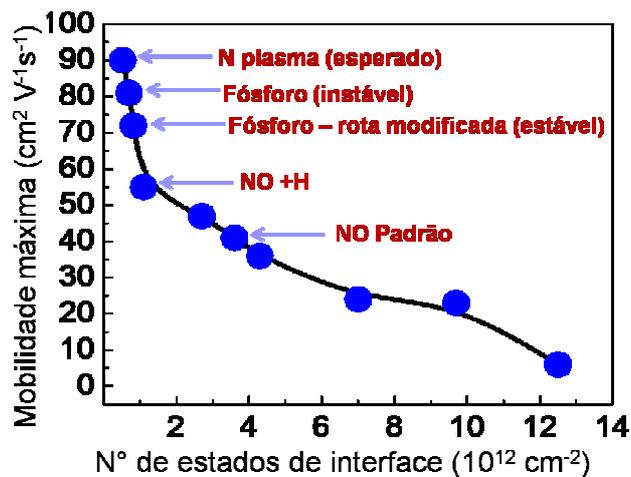


Figura 14 – Mobilidade máxima de canal em função do n° de estados de interface em transistores MOSFET de SiC formados pelas rotas indicadas. Adaptado de [89].

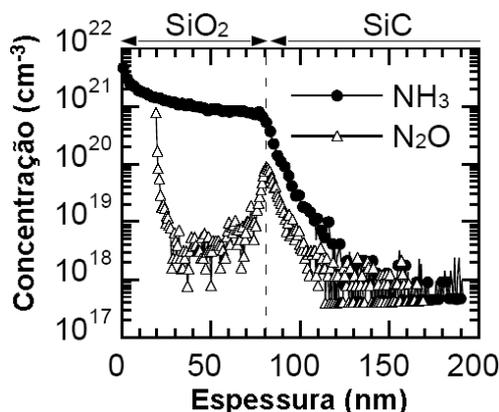


Figura 15 – Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por SIMS em estruturas SiO₂/ SiC que foram submetidas a tratamentos térmicos pós-oxidação em NH₃ ou N₂O, como indicado na figura. Adaptado de [88].

Assim como observa-se que uma parte do oxigênio incorporado após a oxidação do SiC não pode ser removido por *etching* em HF [68,69] (seção 1.6), um comportamento semelhante é observado para o caso do nitrogênio no SiC após tratamentos térmicos em NO. Tipicamente 4×10^{14} N/cm² incorporados na região interfacial SiO₂/SiC permanecerão na região superficial do SiC após a remoção do filme de SiO₂ [70,71], o que representa praticamente todo o nitrogênio incorporado durante o *annealing*. Estudos provaram que maiores tempos de *annealing* em NO a 1175°C em pressão atmosférica de NO (que está relacionado com a maior quantidade de nitrogênio incorporado) induzem uma maior mobilidade de canal em MOSFETs de SiC [90], porém esse valor de incorporação de nitrogênio pelo *annealing* em NO satura em $2-4 \times 10^{14}$ /cm² [91].

Mesmo conhecendo seus efeitos benéficos, ainda não compreende-se totalmente como o nitrogênio reduz os defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC. Existem diversos modelos teóricos que tentam representar como o nitrogênio estaria quimicamente ligado na região interfacial SiO₂/SiC. Na Figura 16, são apresentados alguns modelos teóricos que representam as configurações do nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC mais próximas das observadas experimentalmente. As três estruturas estariam presentes em diferentes proporções, onde a maioria do nitrogênio está ligado apenas ao silício. É importante salientar que em compostos SiO_xN_y, o nitrogênio ligado ao silício e oxigênio (O_x-N-Si_y) é energeticamente menos favorável de formar-se do que silício ligado a oxigênio e nitrogênio (O_x-Si-N_y) [92], mas sua formação ainda é possível [93].

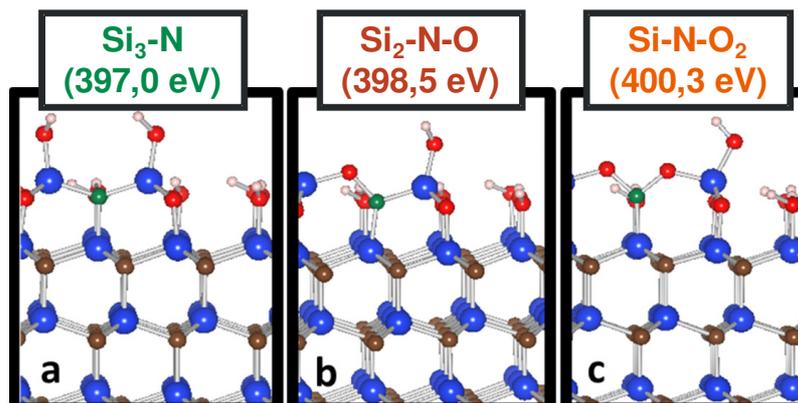


Figura 16 – Modelos teóricos representando nitrogênio incorporado na região interfacial SiO₂/SiC por *annealing* em NO e as energias de ligação do nitrogênio em cada modelo. **Hidrogênio (rosa)**, **carbono (marrom)**, **nitrogênio (verde)**, **oxigênio (vermelho)** e **silício (azul)**. Adaptado de [71].

Uma das prováveis limitações dos tratamentos térmicos utilizando NO que impedem de aprimorar ainda mais as propriedades da região interfacial SiO₂/SiC, é que oxidações adicionais, devido à decomposição do NO em O₂ e N₂ [94, 95], estariam ocorrendo durante o tratamento térmico, gerando uma competição entre oxidação da interface e sua passivação pelo nitrogênio [96]. Assim, métodos alternativos para incorporar nitrogênio na interface SiO₂/SiC evitando oxidação adicional também foram investigados. Entre eles, POA utilizando plasma de N₂ permitiu alcançar mobilidades próximas das obtidas com o tratamento em NO [96], sendo possível incorporar maiores quantidades de nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC do que por *annealing* em NO [97]. Todavia, esse procedimento também gera muitos defeitos no filme dielétrico, levando a uma redução significativa do campo elétrico de ruptura do óxido. Além disso, a utilização de oxidações térmicas antes dos *annealings* em plasma, pode resultar em defeitos na interface que não são passivados pelo nitrogênio incorporado [5]. Espera-se que, aprimorando tal método, maiores valores de mobilidade de canal possam ser obtidos (Figura 14), pela maior incorporação de N na região interfacial SiO₂/SiC.

Alternativo aos POAs, nitretação da superfície do SiC, seguida pela deposição do filme dielétrico, também foi investigada como rota alternativa para confinar nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC, evitando a degradação elétrica gerada pela oxidação térmica. Tal incorporação de nitrogênio na região superficial do SiC já foi obtida por *annealing* em H₂ seguido por N₂ [98], *annealing* em mistura de N₂ com NH₃ [99] e por exposição do SiC a plasma de nitrogênio antes da deposição por *sputtering* do filme de

SiO₂ [100]. Tais estruturas apresentaram uma redução de D_{it} comparada com a de filmes crescidos termicamente. Mesmo assim, diversos aspectos dessa rota nitretação/deposição de SiO₂ ainda precisam ser investigados para que ela possa ser otimizada para ser aplicada na fabricação de transistores. Por exemplo: como a fonte de nitrogênio e as condições da nitretação afetarão a qualidade da interface SiO₂/SiC? Como esse nitrogênio incorporado difere quimicamente dos tipicamente observados após *annealing* em NO? A rigidez dielétrica obtida após a deposição do filme de SiO₂ será satisfatória para ser utilizada em um MOSFET? Será necessária a realização de tratamentos térmicos pós-deposição (*Post-deposition annealing*, PDA) para aprimorar a qualidade elétrica da estrutura? A investigação de tais pontos pode ajudar a esclarecer se tal rota é realmente vantajosa quando comparada com POA em NO. Além disso, é interessante investigar métodos alternativos de passivação da região interfacial SiO₂/SiC por POA em NO já que esse método é patenteado pela empresa CREE® [101]. Neste trabalho investigou-se a nitretação térmica do SiC por *annealing* em NH₃ utilizando amônia enriquecida isotopicamente (¹⁵NH₃) e as propriedades elétricas da estrutura formada após a deposição de filmes de SiO₂ por *sputtering*. Ela será apresentada na seção 5.2. Um esquema resumindo algumas rotas utilizadas para incorporar nitrogênio em estruturas SiO₂/SiC discutidas neste capítulo é apresentado na Figura 17, assim como uma rota que foi proposta neste trabalho (nitretar um filme fino de SiO₂ crescido termicamente antes de depositar um filme de SiO₂), como será discutido na seção 5.2.

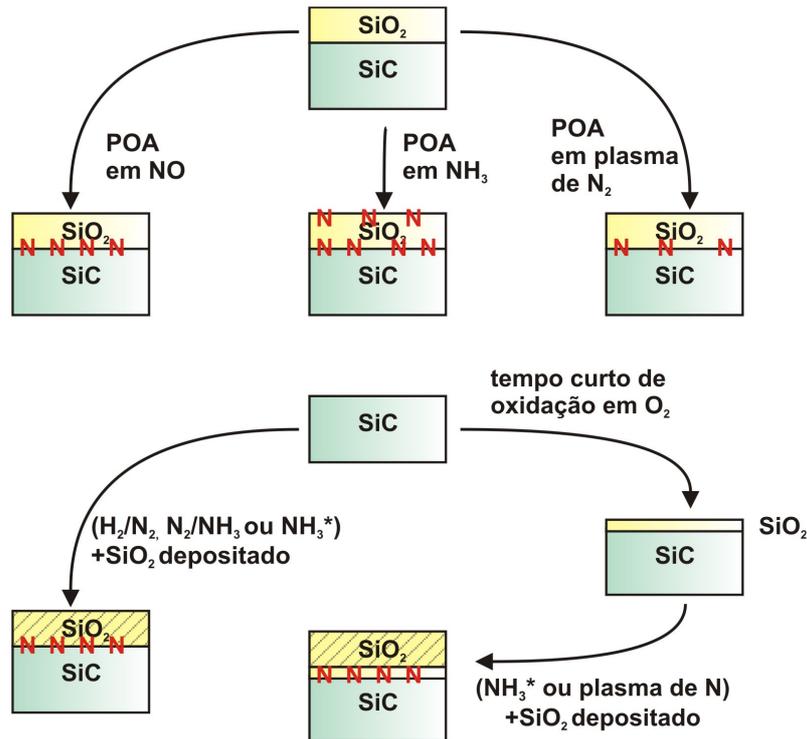


Figura 17 – Representação de algumas rotas utilizadas para incorporação de nitrogênio em estruturas SiO₂/SiC e localização dos átomos de N incorporados.
*Representa rotas investigadas nesta tese.

Através da incorporação de fósforo em estruturas SiO₂/SiC, Okamoto *et al.*[102] obtiveram valores de mobilidade de canal significativamente maiores em transistores MOSFET de SiC (face Si) dos que são tipicamente observados utilizando *annealing* em NO (89 cm² V⁻¹s⁻¹, enquanto que no caso do NO, tipicamente ~40 cm² V⁻¹s⁻¹). Tal resultado foi obtido realizando POA onde uma mistura de O₂ e N₂ passava por um borbulhador contendo cloreto de fosforila (POCl₃). Sharma *et al.*[103], utilizando POA onde N₂ fluiu em uma fonte de difusão planar (*planar diffusion source*, PDS) de pirofosfato de silício (SiP₂O₇) posicionada próxima das amostras de SiO₂/SiC, mostraram que a incorporação de fósforo ocorre na região interfacial SiO₂/SiC e no *bulk* do filme de SiO₂ formando vidro de fosfosilicato (*phosphosilicate glass*, PSG). Porém, apesar do alto valor de mobilidade atingido (~80 cm²V⁻¹s⁻¹), a presença de fósforo no filme de SiO₂ induz uma instabilidade elétrica, onde uma significativa mudança na tensão de banda-plana é observada após semanas de exposição das amostras ao ar, ou mesmo em vácuo. Essa instabilidade foi atribuída à natureza polar do PSG [104], o que compromete a viabilidade de sua utilização em transistores. Essa instabilidade foi significativamente reduzida modificando a rota de incorporação de fósforo [105]: a realização do POA em PDS sendo realizada apenas em um filme fino

de SiO₂ crescido termicamente (~10 nm), seguido pela deposição de um filme de SiO₂ por deposição por vapor químico em baixa pressão (*low-pressure chemical vapor deposition*, LPCVD). Como resultado, o fósforo incorpora-se predominantemente na região interfacial SiO₂. Tal rota resultou em um aumento na estabilidade da tensão de banda-plana, porém uma redução da mobilidade de canal foi observada. Espera-se, através da investigação de novas rotas de incorporação de fósforo, que se possa maximizar o aumento da mobilidade de canal evitando as instabilidades elétricas devido à incorporação de fósforo [106]. Neste trabalho, investigaram-se rotas de incorporação de fósforo através de deposições por *sputtering*, além de sua caracterização por reações nucleares e sua estabilidade frente a outras deposições. Elas serão apresentadas na seção 5.3. Um resumo das rotas de incorporação de fósforo discutidas nesta seção, além de rotas que foram investigadas neste trabalho são apresentados na Figura 18.

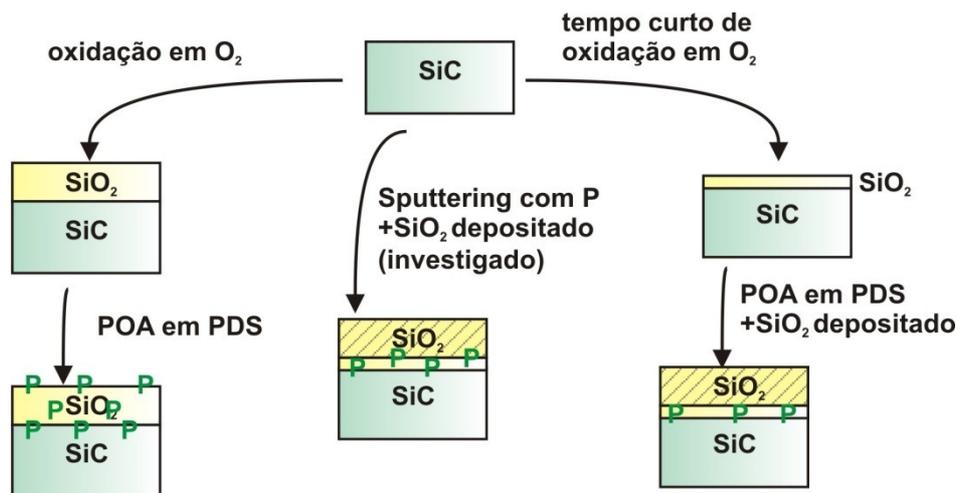


Figura 18 – Representação das rotas utilizadas para incorporação de fósforo em estruturas SiO₂/SiC e localização dos átomos de P incorporados.

2. PROPOSTAS DESTE TRABALHO

Este trabalho propôs-se investigar aspectos pertinentes à tecnologia do SiC visando compreender melhor a origem dos defeitos eletricamente ativos presentes na região interfacial SiO₂/SiC e investigar métodos com potencial para passivar tais defeitos.

Tendo em vista as diferenças significativas da interação do vapor d'água com distintos filmes de SiO₂ sobre Si e SiC, investigou-se a interação de vapor d'água enriquecida isotopicamente (D₂¹⁸O) com filmes de SiO₂/SiC obtidos por diferentes rotas utilizando deposições por *sputtering* e/ou crescimentos térmicos. O objetivo foi melhor compreender onde e como ocorre tal interação e quais são suas consequências elétricas e estruturais.

Sabendo que a incorporação de nitrogênio e de fósforo na região interfacial SiO₂/SiC reduz seus defeitos eletricamente ativos, investigou-se a incorporação de nitrogênio na superfície de SiC através de tratamentos térmicos em ¹⁵NH₃, de fósforo através de deposições por *sputtering* e suas consequências elétricas em capacitores Metal-Óxido-Semicondutor (MOS) fabricados com deposições de filmes de SiO₂ por *sputtering*.

Buscando compreender como dá-se a formação de carga negativa em estruturas SiO₂/SiC (defeito gerado durante a oxidação térmica do SiC), investigou-se a interação de SiO₂/SiC e SiO₂/Si com monóxido de carbono, um dos subprodutos da oxidação do SiC.

Adicionalmente, será apresentada no apêndice da tese uma rota de síntese de padrões de ¹⁸O para serem utilizados em análises por reação nuclear com o intuito de serem mais estáveis ao longo do tempo. A metodologia desenvolvida para quantificação de fósforo por análise por reações nucleares também será apresentada e discutida em outro apêndice. Utilizaram-se tanto essa metodologia quanto esses padrões nas análises por reações nucleares deste trabalho.

3. PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Nesta seção, os métodos utilizados para preparação das amostras neste trabalho são descritos.

3.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC

Antes de realizar qualquer tratamento térmico ou deposição, é necessário certificar-se que as lâminas que serão usadas encontram-se livres de resíduos. Primeiramente, usa-se uma solução conhecida como “piranha”. Após, faz-se uma limpeza padrão na indústria microeletrônica: a limpeza RCA [107,108], desenvolvida na empresa *Radio Corporation of America*. Essa limpeza consiste em mergulhar as lâminas em diferentes soluções, por 10 minutos, a 85 °C, sendo enxaguadas com água destilada entre cada solução. O procedimento completo mostrando a função de cada etapa é descrito a seguir:

- Solução “piranha”: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1). Remove principalmente as gorduras depositadas na superfície das lâminas.

Limpeza RCA:

- 1ª solução: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4). Remove principalmente contaminantes orgânicos e metais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd;

- 2ª solução: $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4). Dissolve íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+2} das superfícies das lâminas.

Após esse procedimento, as amostras são imersas em uma solução diluída de HF de 40% para 1% por 1 minuto em temperatura ambiente para remover o filme de SiO_2 nativo. Esse ataque químico é conhecido como *etching*. Em seguida, as amostras são enxaguadas com água destilada, secas em fluxo de N_2 gasoso, inseridas no reator de pressão estática (ver seção 3.2) e o bombeamento é iniciado.

3.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DE SiO₂ SOBRE SiC E TRATAMENTOS TÉRMICOS EM OUTROS AMBIENTES

O sistema em que a oxidação é realizada consiste basicamente em um reator tubular aquecido por efeito Joule, onde é inserido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades e conectado a um sistema de bombeamento na outra (Figura 19). As lâminas previamente limpas são inseridas no tubo de quartzo com o auxílio de uma haste de quartzo. O sistema é fechado e, utilizando uma bomba *scroll*, uma bomba turbo molecular *drag* e uma armadilha criogênica com N₂ líquido para condensar vapor d'água residual, a pressão é reduzida até a ordem de 10⁻⁸ mbar. O bombeamento é interrompido e, então, o gás enriquecido isotopicamente (O₂ enriquecido em ¹⁸O a 97 %) é inserido até alcançar a pressão desejada. O reator tubular, já na temperatura de trabalho é, então, deslocado até a posição do tubo.

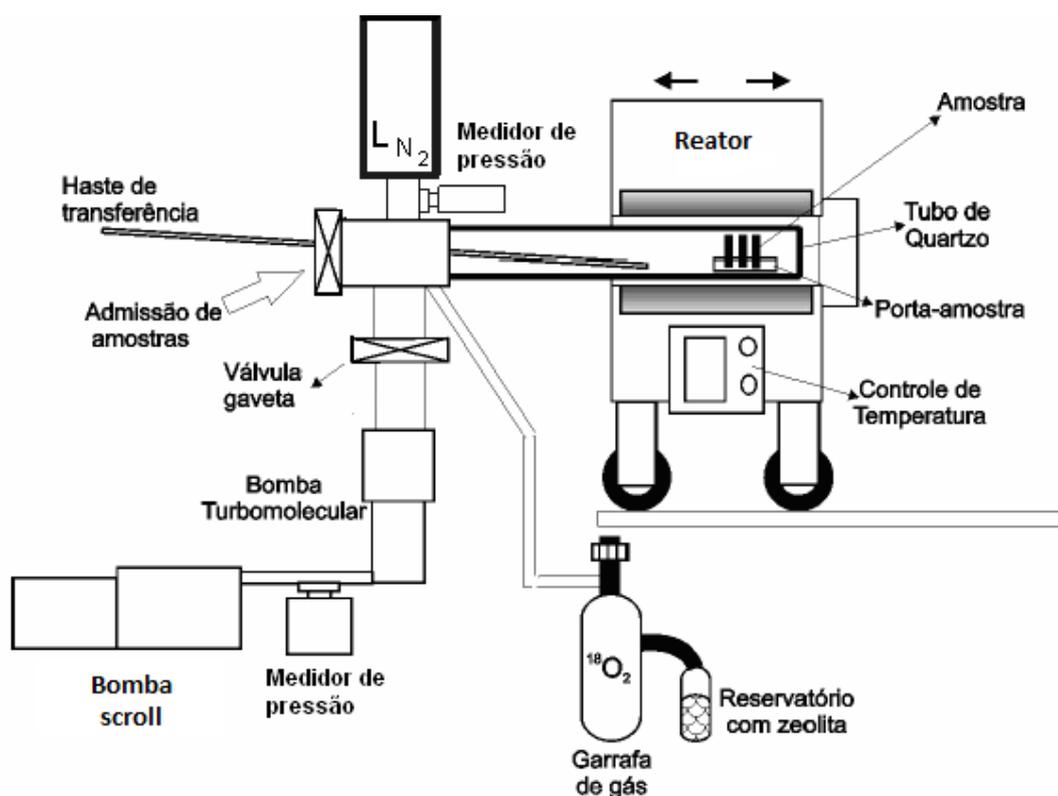


Figura 19– Esquema do reator de pressão estática.

Depois de terminado o tempo de oxidação, o gás enriquecido é recuperado por adsorção, com o auxílio de um reservatório com zeólita resfriado com N₂ líquido. Assim, o gás recuperado poderá ser usado futuramente em outras oxidações.

Para os tratamentos em Ar (argônio), CO (monóxido de carbono), D₂¹⁸O (água enriquecida em D a 98% e em ¹⁸O a 97%) e ¹⁵NH₃ (amônia enriquecida em ¹⁵N a 98%), o mesmo reator de pressão estática foi utilizado. A operação é semelhante, porém, sem a necessidade de recuperar o gás após o término do tratamento no caso do Ar e do CO. Para o ¹⁵NH₃, como a amônia condensa na temperatura do N₂ (L) independente da pressão, não existe necessidade da utilização da zeólita para recuperar o gás. Pelo mesmo motivo, não utiliza-se a armadilha criogênica com N₂ (L) para o tratamento térmico neste tratamento em ¹⁵NH₃. O equipamento foi montado pelo autor desta dissertação durante o período de realização de seu mestrado. Tal reator encontra-se no Laboratório de Traçadores Isotópicos da UFRGS.

3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO₂ POR *SPUTTERING*

Chama-se de *sputtering* (pode ser traduzido como “pulverização catódica”) o fenômeno em que uma partícula atinge uma superfície com energia suficiente para causar a expulsão de átomos próximos dessa superfície. A deposição por *sputtering* consiste em acumular esses átomos expelidos em uma nova superfície, formando, assim, um filme [109].

Para que possa ocorrer *sputtering* de uma superfície, é necessário que o íon incidente atinja a superfície do material a ser desbastado com energia suficiente para romper suas ligações químicas. A energia em que se inicia o processo de *sputtering* é chamada de energia de limiar, que se encontra no intervalo de 15 a 30 eV, porém maiores valores de rendimento de *sputtering* (S), definido como o número de partículas arrancadas do material por partícula incidente, são obtidos aumentando a energia dos íons, como pode ser observado na Figura 20. Um platô com maior rendimento na curva pode ser observado no intervalo de 10 a 100 keV. Apesar dos maiores valores de S, tal regime não costuma ser utilizado devido aos altos valores de energia e tensão necessários, o que praticamente inviabiliza sua utilização em escala industrial. Valores de energia maiores que os do platô geram uma redução de S, pois o íon irá penetrar mais profundamente no substrato e como a transferência de energia ocorrerá principalmente dentro no volume do material, pouca ejeção de átomos ocorrerá. Assim, as energias de trabalho para *sputtering* são geralmente no intervalo de 40 até 1.000 eV.

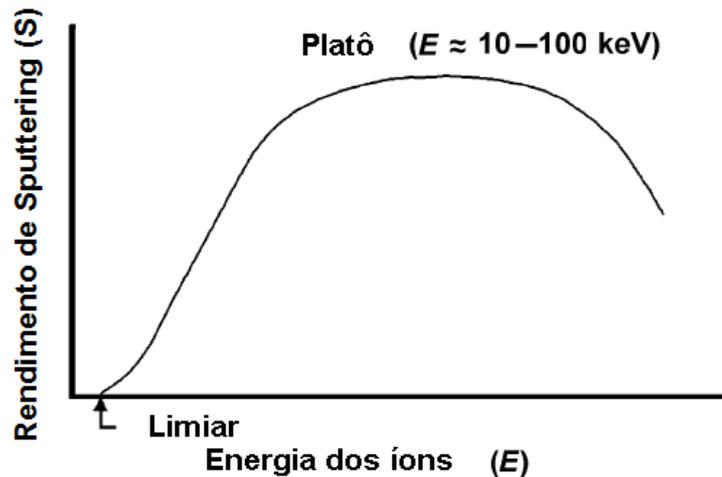


Figura 20 – Rendimento de *sputtering* em função da energia dos íons incidentes. Adaptado de [109].

Na Figura 21, está um esquema de um sistema de *sputtering*. Inicialmente, a câmara de *sputtering* é bombeada a fim de reduzir a presença de contaminantes. O gás de trabalho (tipicamente Ar) é, então, admitido na câmara, que será responsável pela realização de *sputtering* no alvo. Uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substratos). Os elétrons livres presentes na câmara irão colidir com os átomos do gás de trabalho, ionizando-os. Os íons Ar^+ formados serão acelerados em direção ao cátodo, gerando o processo de *sputtering* do alvo. Conforme as colisões entre o gás ionizado e o alvo ocorrem, elétrons secundários são emitidos que formarão mais íons Ar^+ , realimentando o plasma.

Quando o alvo utilizado é isolante, a chegada de íons no alvo gera um acúmulo de cargas na sua superfície. Isso irá impedir que elétrons secundários sejam emitidos, tornando impossível a autossustentação do plasma. Esse problema é contornável substituindo a fonte de tensão contínua (*dc*) por uma *rf*. No sistema *rf*, a tensão alternada na superfície do alvo impedirá o acúmulo de carga, tornando o sistema autossustentável.

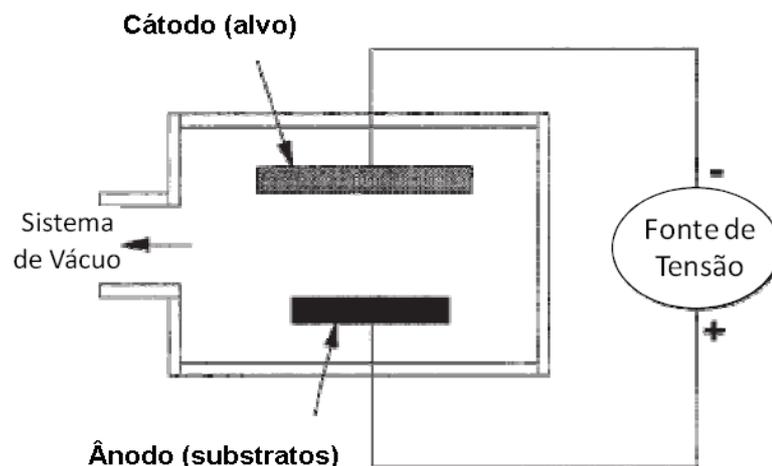


Figura 21 – Esquema de um sistema de *sputtering* com configuração *dc*. Adaptado de [110].

MAGNETRON SPUTTERING

A configuração *magnetron* é usada na maioria das aplicações de *sputtering*. Com ela, pode-se trabalhar com pressões mais baixas, maiores taxas de deposição e menores tensões aplicadas. O *magnetron sputtering* consiste em confinar elétrons secundários próximos ao alvo através da aplicação de um campo magnético (B) perpendicularmente ao campo elétrico (E) aplicado no cátodo. O acúmulo de elétrons secundários na região gerada pelo produto vetorial $E \times B$, chamado de *etch track* (Figura 22), tem como consequência densificar o plasma próximo ao alvo, aumentando a taxa de *sputtering* e, por consequência, a taxa de deposição.

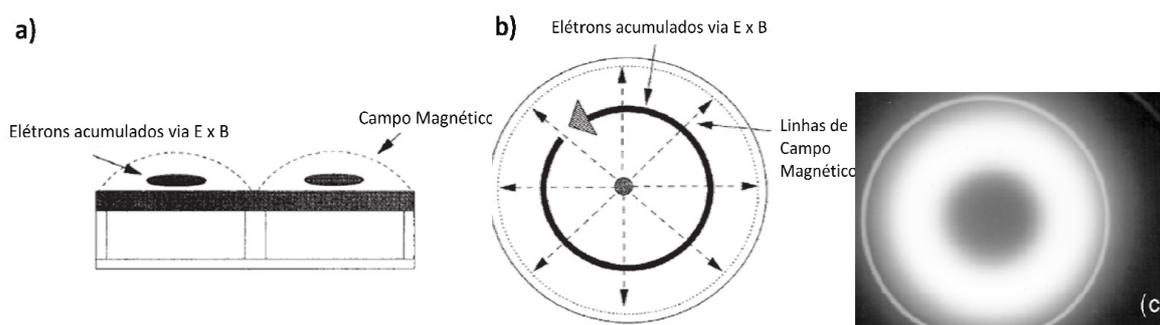


Figura 22 – (a) Representação lateral e (b) superior do processo de *magnetron sputtering*. (c) imagem superior de um alvo em *magnetron sputtering* evidenciando a forma do plasma formado. Adaptado de [109, 110].

Neste trabalho, depositaram-se filmes de SiO_2 , de fósforo e de SiO_2 contendo fósforo sobre substratos de Si, C e SiC. Para tanto, utilizou-se um alvo de SiO_2 com ou sem pedaços de fósforo vermelho colocados sobre um substrato de grafite. Para todas as

deposições, utilizou-se plasma de Ar. As deposições foram realizadas por *magnetron sputtering rf* usando os sistemas Orion-8 UHV da empresa AJA International Inc., localizados no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS e no Laboratório de Nanofabricação do CNPEM, em Campinas, realizado em colaboração com o físico Angelo L. Gobbi. Antes das deposições, realizou-se um *pré-sputtering* no alvo, utilizando as mesmas condições de potência e pressão das deposições durante 3 minutos, com intuito de remover eventuais contaminantes presentes na superfície dos alvos.

4. ANÁLISES DAS AMOSTRAS

Nesta seção, as técnicas que foram utilizadas neste trabalho para caracterizar as amostras obtidas são descritas.

4.1 ANÁLISES POR REAÇÕES NUCLEARES

A análise por reação nuclear consiste em bombardear uma amostra com um feixe de íons com energia suficiente para provocar reação nuclear em um nuclídeo específico nela presente. Os produtos dessas reações são detectados e suas respectivas energias são determinadas. Dependendo da energia do feixe incidente, a reação nuclear pode ser usada tanto para quantificar o nuclídeo específico, quando comparado com um padrão de quantidade conhecida (análise por reação nuclear, sigla NRA, do inglês, *Nuclear Reaction Analysis*), quanto para obter o perfil de concentração do nuclídeo na amostra (perfilamento por reação nuclear, sigla NRP, do inglês, *Nuclear Reaction Profiling*). Uma reação nuclear é representada da seguinte maneira:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (5)$$

onde:

A_1 : partícula incidente;

A_2 : nuclídeo alvo;

A_3 : partícula ou radiação emitida;

A_4 : nuclídeo resultante.

Cada reação nuclear tem uma curva de seção de choque específica, que representa a probabilidade da reação ocorrer em função da energia do íon incidente. A escolha da energia determinará o tipo de análise que será feita.

Neste trabalho, incidiu-se um feixe de prótons nas amostras contendo ^{15}N ou ^{18}O , induzindo, respectivamente, a reação $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ou $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$. Para amostras contendo D (^2H), incidiu-se ^3He , provocando a reação $\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$. Para NRA de ^{15}N

e ^{18}O , utilizou-se o acelerador Tandetron de 3 MV. Para NRA de D e para NRP de ^{15}N e de ^{18}O , utilizou-se o acelerador Single-ended de 500 kV. Ambos os aceleradores são da High Voltage Engineering Europe[®] e encontram-se no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR (NRA)

QUANTIDADE DE ^{18}O

Esta análise foi usada para quantificar o número total de átomos de ^{18}O de cada amostra. Na curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (Figura 23), observa-se um platô na curva de seção de choque dos prótons a partir de 730 keV. Incidir feixes com energias correspondentes a esse platô permite ter a mesma probabilidade de ocorrer a reação nuclear ao longo de toda a espessura de filmes suficientemente finos, pois a partícula incidente perde energia ao interagir com os átomos da amostra. Assim, a quantidade de produtos detectados da reação nuclear será proporcional à quantidade de ^{18}O presente na amostra.

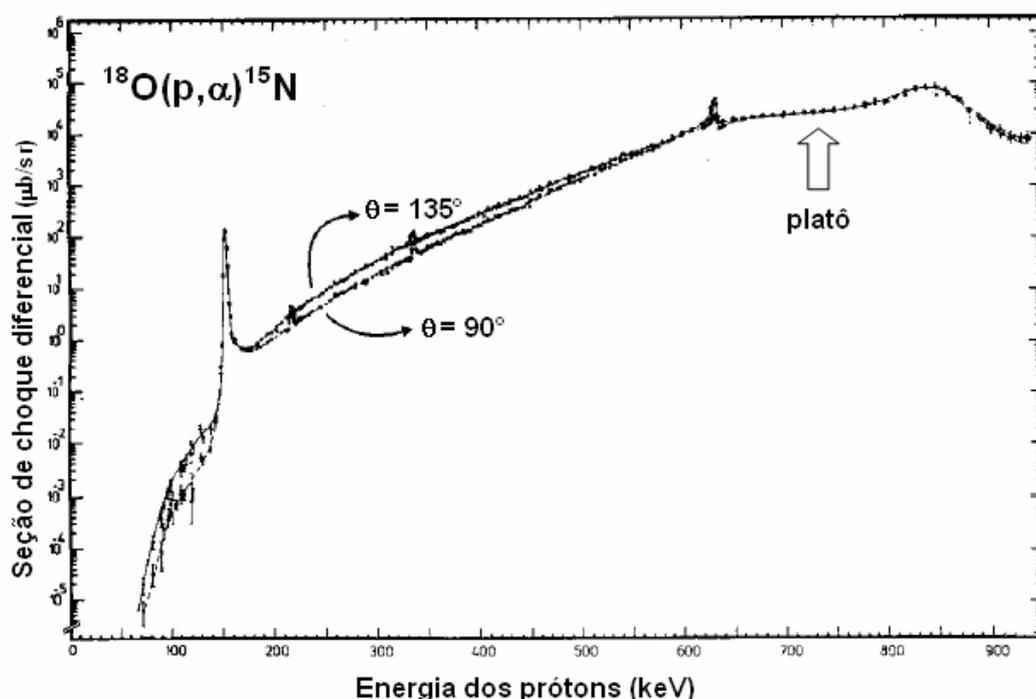


Figura 23 – Curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Adaptado de [111].

Para quantificar o ^{18}O da amostra, compara-se a área do espectro obtido das partículas α detectadas (Figura 24) com a área do espectro de um padrão com

quantidade conhecida de ^{18}O . Os padrões de ^{18}O utilizados neste trabalho foram sintetizados pelo autor deste trabalho e seu processo de síntese é apresentado no Apêndice A. Uma patente (Anexo I) e um artigo em revista internacional (Anexo II) foram obtidos a partir deste trabalho de síntese de padrões de ^{18}O .

Também é possível relacionar a quantidade total de ^{18}O obtida na amostra com a espessura do filme. Supondo que a densidade do filme de SiO_2 seja de $2,21 \text{ g.cm}^{-3}$, típica de um filme de SiO_2 crescido termicamente, a relação entre a quantidade total de ^{18}O e a espessura do filme é dada por:

$$10^{15} \text{ át. } ^{18}\text{O} / \text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (6)$$

A maior parte dos íons que incidem na amostra não produz reação nuclear, e sim, são espalhados elasticamente no campo coulombiano do átomo. Para evitar que as partículas espalhadas elasticamente na direção do detector sejam detectadas e gerem contagens de fundo, um filme de *Mylar* é posicionado em frente ao detector (veja detalhe na Figura 24). Assim, diminuem-se sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse, tornando a análise mais sensível. Em todas as análises por NRA neste trabalho, assim como do NRP do ^{18}O , usou-se um detector de estado sólido com junção p-n obtida por implantação iônica de 1200 mm^2 de área posicionado dentro da câmara de análise.

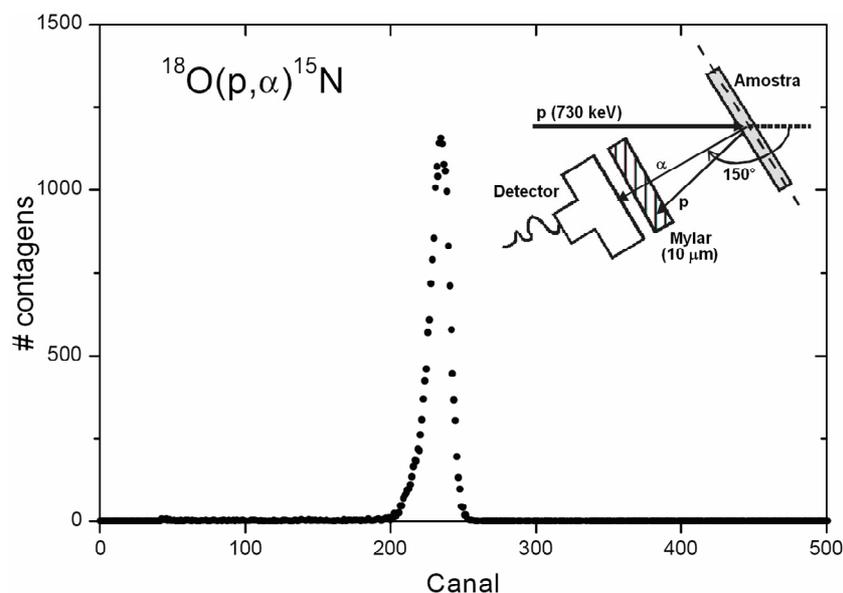


Figura 24 – Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. **Detalhe:** representação da geometria de detecção e do posicionamento do filme de *Mylar* em frente ao detector.

QUANTIDADE DE ^{15}N

Esta análise é realizada para determinar a quantidade total de ^{15}N presente nas amostras. Tal experimento ocorre de maneira semelhante ao NRA de ^{18}O apresentado anteriormente. Nela, incide-se um feixe de prótons com energia de 1 MeV, devido à presença de um platô na curva de seção de choque da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ (Figura 25). O arranjo experimental também é similar ao utilizado na NRA do ^{18}O com a única diferença que o Mylar utilizado é de 13 μm de espessura, necessário para parar os prótons e permitir que as alfas cheguem ao detector. Usou-se como padrão de referência, um filme de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ crescido termicamente sobre um substrato de Si.

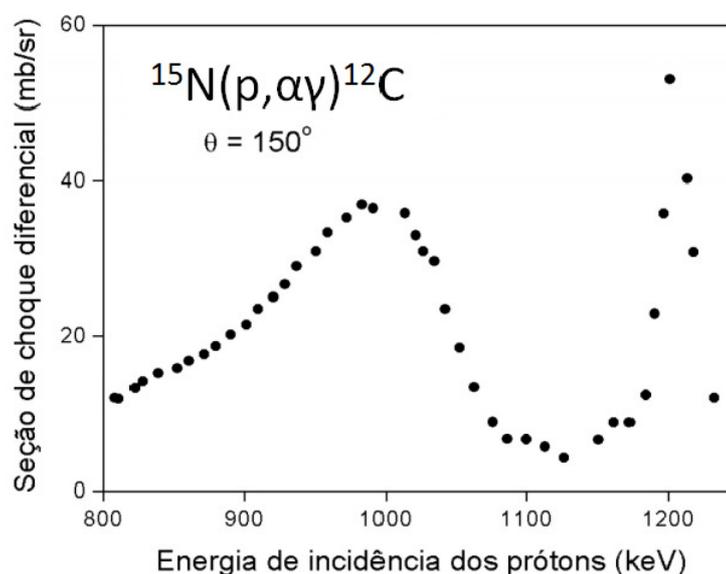


Figura 25 – Curva da seção de choque da reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Adaptado de [112].

QUANTIDADE DE D

Para a quantificação de D por NRA utilizando a reação $\text{D}(^3\text{He},p)^4\text{He}$, incide-se ^3He na energia de 400 keV. Pode ser observado na curva da seção de choque da reação (Figura 26), um pico centrado em 600 keV. Historicamente, essa reação é realizada utilizando 700 keV [113], porém, o acelerador utilizado neste trabalho tem tensão máxima de 500 kV. Para gerar feixe de ^3He (1L de ^3He enriquecido isotopicamente em 99,9% custa ~EUR 2.500) com energia de 700 keV seria preciso acelerar os íons $^3\text{He}^{+2}$ que, apesar de possível, acarreta um consumo cem vezes maior de gás ^3He quando comparado com a geração de $^3\text{He}^+$ já que o número gerado de $^3\text{He}^{+2}$ é muito menor que os de $^3\text{He}^+$. Observa-se que, na energia de 400 keV, a probabilidade da reação não é

constante, porém, cálculos de perda de energia utilizando o programa SRIM [114] evidenciam que a seção de choque varia 5% para filmes de SiO₂ de até 100 nm. Como as espessuras dos filmes analisados neste trabalho são bem menores que esse valor, a detecção de D nessas condições é confiável, dentro dos mesmos limites que as reações que detectam ¹⁸O e ¹⁵N.

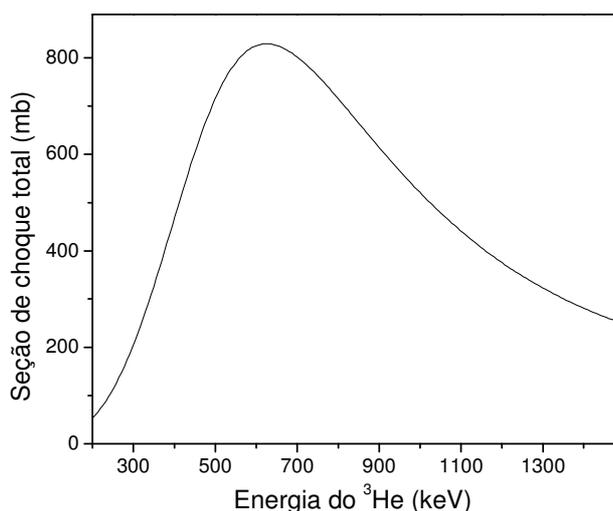


Figura 26 – Curva da seção de choque da reação D(³He,p)⁴He. Adaptado de [115].

Para o arranjo experimental, utilizou-se Mylar de 13 μm de espessura. Como padrão, utilizou-se um filme deuterado de HfSi_xO_yN_z sobre Si. Para garantir que não ocorra dessorção de D durante as análises, a quantificação de D é realizada diversas vezes no mesmo ponto de cada amostra usando uma corrente máxima de 40 nA e um feixe com ~ 3 mm² de área no mesmo ponto da amostra. Os valores de cada uma dessas medidas são comparados, para garantir que não esteja ocorrendo dessorção de D da amostra induzida pelo aquecimento causado pela incidência do feixe de íons.

PERFILAMENTO POR REAÇÃO NUCLEAR (NRP)

PERFIL DE ¹⁸O

Esta análise permite determinar o perfil de concentração do ¹⁸O na amostra. Na curva da seção de choque da reação ¹⁸O(p,α)¹⁵N (Figura 23), existe uma ressonância estreita, intensa e isolada na energia dos prótons incidentes de 151 keV. Ou seja, a probabilidade de ocorrer a reação nuclear é muito maior nessa energia de ressonância do que nas energias adjacentes.

Na análise, incide-se o feixe de prótons com a energia de ressonância, que provocará reações nucleares na região superficial da amostra. A profundidade dessa região depende, dentre outros fatores, da largura em energia da ressonância, da perda de energia da partícula incidente no material do alvo e da distribuição em energia do feixe de íons incidente. Os produtos das reações nucleares são contados e armazenados. Aumentando a energia dos prótons incidentes, não ocorrerão reações nucleares em taxas significativas na região superficial da amostra, devido à baixa seção de choque em energias maiores que a da ressonância. Porém, ao penetrarem na amostra, os prótons perderão energia até atingirem a energia de ressonância, provocando reações nucleares em camadas mais internas da amostra. Esses produtos das reações nucleares também serão contados e armazenados. O aumento da energia do feixe é feito gradativamente, armazenando o número de produtos das reações nucleares de camadas cada vez mais internas da amostra (Figura 27). Devido ao alargamento da distribuição de energia do feixe de prótons pela sua interação com a matéria (efeito conhecido como *straggling*), ocorre uma perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas cada vez mais profundas da amostra. O aumento gradual de energia é feito até que não se detectem mais produtos de reações nucleares em quantidades significativas. O gráfico de contagens em função da energia do feixe incidente, chamado de curva de excitação, é o que fornecerá informações para obter o perfil de concentração de ^{18}O na amostra.

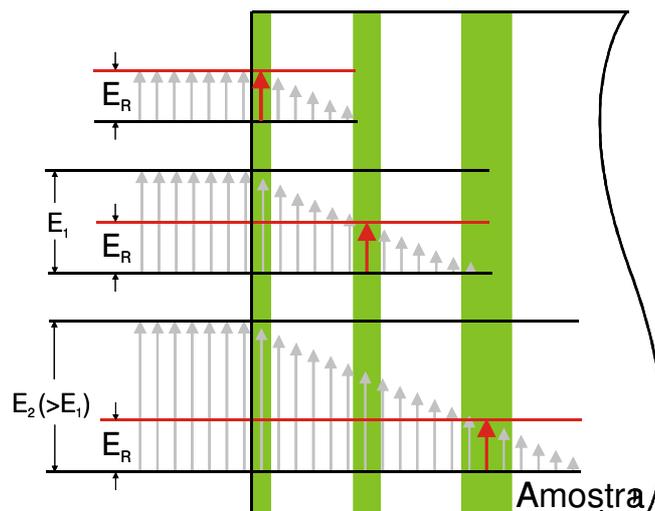


Figura 27 – Representação do princípio da análise por reação nuclear ressonante. A altura das setas indica a energia dos prótons incidentes. E_R é a energia de ressonância. $E_1 > E_R$ penetra na amostra perdendo energia até atingir a E_R e então induzir reação nuclear com taxa significativa. $E_2 > E_1$ penetra mais profundamente na amostra até atingir E_R . Barras verdes representam a perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas mais profundas da amostra.

Utilizando o programa FLATUS 3.0 BETA [116], define-se um perfil de concentração que irá gerar uma simulação da curva de excitação experimental. Esse perfil de concentração é modificado até que a simulação se ajuste à curva de excitação satisfatoriamente. A curva de excitação gerada pelo programa (simulação) é a convolução de vários componentes, dada pela seguinte equação:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_{\theta}(E) * h(E) * \int_0^{\infty} C(x) g(E, x) dx \quad (7)$$

onde:

N é o número de íons detectados,

E é a energia do feixe de íons,

n_0 é o número de prótons incidentes,

Ω é o ângulo sólido do detector,

ξ é a eficiência de detecção,

$\sigma_{\theta}(E)$ é a forma da ressonância, que, no caso, é considerada uma lorentziana com largura à meia altura (FWHM) de 100eV,

$h(E)$ é uma função de dispersão em energia do feixe incidente,

$C(x)$ é o perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra e

$g(E,x)$ é a densidade de probabilidade de uma partícula perder uma certa quantidade de energia E após atravessar uma espessura x dentro da amostra, ou seja, $g(E,x)$ contém toda a informação sobre o freamento de íons na matéria.

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 distribuição aparente na energia do feixe que depende da temperatura do alvo. 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 80eV nesse caso. As constantes multiplicativas n_0 , Ω e ζ são determinadas a partir da medida de um padrão.

A Figura 28 apresenta um exemplo de uma curva de excitação e duas tentativas de simulação do seu perfil de concentração de ^{18}O . Na primeira tentativa, usou-se um retângulo para simular o ^{18}O da região superficial, onde não se obteve uma concordância satisfatória entre a curva de excitação teórica e a experimental. Já na segunda tentativa, usando uma função erro complementar, observa-se a boa concordância entre as curvas. Isso evidencia a sensibilidade da técnica na determinação de perfis de concentração.

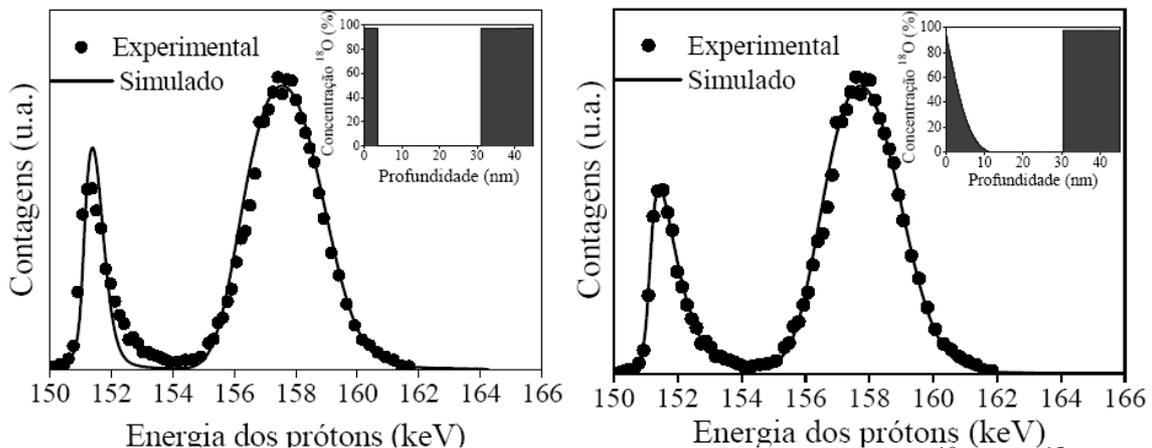


Figura 28 – Curva de excitação obtida experimentalmente pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ na energia de ressonância de 151 keV (pontos), curvas de excitação simuladas (linhas) e os perfis de concentração de ^{18}O relativos a cada simulação (nos detalhes) de uma amostra de Si oxidada em O_2 com abundância natural, seguida de uma oxidação em $^{18}\text{O}_2$. **Lado esquerdo:** Curva teórica e experimental não estão em concordância satisfatória. **Lado direito:** Curva teórica e experimental estão em concordância.

PERFIL DE ^{15}N

Para a obtenção de perfis de concentração de ^{15}N , foi utilizado um feixe de prótons com energia de 429 keV, correspondente a energia da ressonância estreita para a reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ [117]. A largura à meia altura dessa ressonância é de 120 eV e, como no caso do NRP para ^{18}O , as vizinhanças em energia possuem uma menor seção de choque. Para essa reação, utilizou-se um detector cintilador BGO (sigla referente a composição $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Esse detector é instalado externamente à câmara de análise e detecta os fótons γ produtos da reação nuclear. Para o caso de obter-se os perfis de concentração de ^{15}N , utiliza-se o mesmo procedimento descrito para o NRP do ^{18}O .

4.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

Outra técnica baseada em análises por feixe de íons é a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Nela, bombardeia-se a amostra com íons (H^+ ou He^+) de alta energia (na ordem de MeV) que serão espalhados elasticamente, por repulsão eletrostática, no campo elétrico do núcleo dos átomos da amostra. Os íons retroespalhados serão contados com a ajuda de um detector e sua energia será determinada. A nova energia do íon, após a colisão, pode ser calculada através do fator cinemático K. A expressão da energia do íon após a colisão com um átomo A será dada por:

$$E_A = K_A E_0 \quad (8)$$

onde:

E_A : energia após a colisão com A;

K_A : fator cinemático;

E_0 : energia do feixe incidente.

O fator cinemático K depende das massas do íon e do átomo-alvo envolvidos e do ângulo de espalhamento, como observa-se na expressão:

$$K = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2(\theta)} + m_1 \cdot \cos(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (9)$$

onde:

m_1 : massa do íon incidente;

m_2 : massa do íon alvo;

θ : ângulo de espalhamento.

A Figura 29 mostra a análise por RBS de um filme contendo os elementos A e B, onde A é mais pesado que B. É possível observar que quanto maior a massa do elemento, maior o fator cinemático e maior a energia de espalhamento do íon incidente.

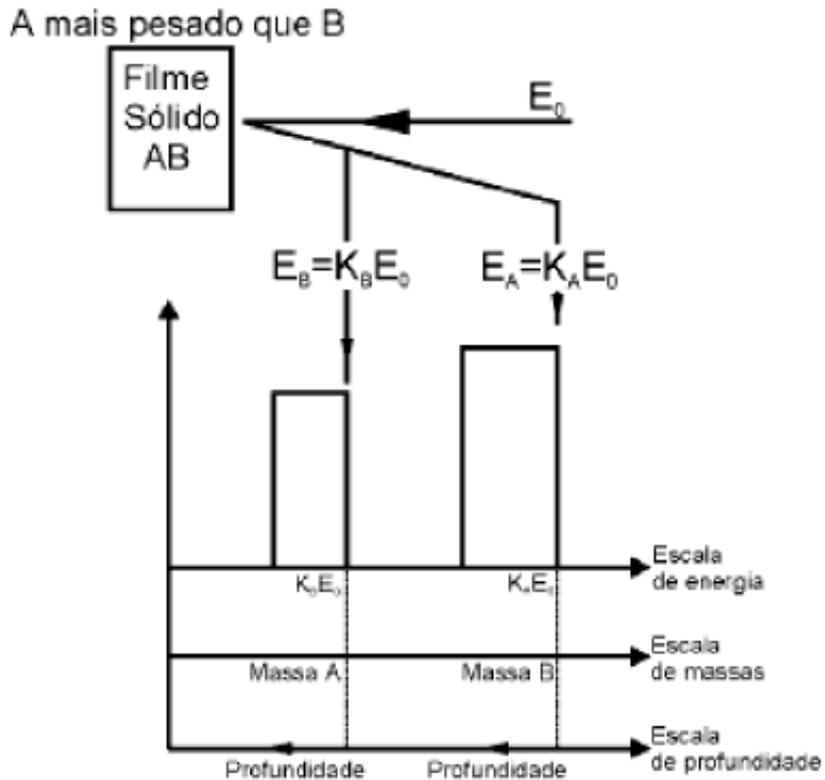


Figura 29 – Análise por RBS de um filme contendo os elementos A e B. Adaptado de [118].

Além de ser possível identificar os elementos presentes na amostra, é possível fazer uma análise quantitativa, relacionando a quantidade do elemento presente com a quantidade de íons detectados. Tal relação é dada pela seguinte equação:

$$A = \Omega \rho_i \Delta x \xi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (10)$$

onde:

A: número de íons detectados;

Ω : ângulo sólido do detector;

ρ_i : concentração volumétrica do elemento i na amostra ;

Δx : espessura da amostra;

ξ : eficiência de detecção;

N: número de íons incidentes;

$d\sigma/d\Omega$: 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. O seu cálculo depende do potencial utilizado para descrever a interação entre o íon e o elemento alvo. No caso de colisões nucleares elásticas, a interação entre o íon e o alvo é bem descrita pelo potencial coulombiano, dado por:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (11)$$

onde:

Z_1 : número atômico do íon incidente;

Z_2 : número atômico do íon alvo;

e : carga elementar do elétron;

r : distância entre o íon e alvo;

ϵ_0 : constante de permissividade do vácuo.

A partir desse potencial, obtém-se a seção de choque diferencial de espalhamento Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2} + \cos\theta \right)^2}{\sqrt{1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2}} \quad (12)$$

Para determinar a quantidade de um elemento em uma amostra através de RBS, é necessária a utilização de um padrão contendo uma quantidade conhecida de certo elemento. Com isso, compara-se o número de partículas detectadas da amostra analisada com o número de partículas detectadas do padrão. Para que isso possa ser realizado, as condições experimentais da análise, tais como ângulo de detecção, energia do feixe e número de partículas incidentes devem permanecer constantes ou serem consideradas nos cálculos. Também deve-se considerar a seção de choque entre o elemento analisado e o elemento padrão. Assim, para o mesmo número de íons incidentes para a análise do elemento A e do padrão P, nas mesmas condições experimentais da análise, temos a seguinte relação para determinar a quantidade (Q_A):

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P} \quad (13)$$

A técnica de RBS também permite determinar a razão atômica entre os componentes de um filme. Supondo A_xB_y , onde A e B são os elementos cuja razão deseja-se determinar e x e y os respectivos índices estequiométricos. Determinando Q_A e Q_B da mesma amostra da maneira descrita acima, é possível determinar a estequiometria do filme.

Essa técnica foi realizada no acelerador Tandetron de 3 MV utilizando um feixe de He^+ com 1 ou 2 MeV de energia. Ela foi utilizada para determinar estequiometrias e espessuras de filmes de SiO_2 contendo fósforo depositados por *sputtering* sobre substratos de carbono e para quantificar fósforo implantado em substratos de carbono.

CANALIZAÇÃO

Quando analisam-se por RBS filmes finos contendo elementos leves sobre um substrato contendo um elemento mais pesado, o sinal correspondente ao elemento do filme fino aparecerá sobreposto ao sinal do substrato. Isso é um problema, pois o sinal de seus íons espalhados praticamente não será detectável devido a que sua seção de choque e sua quantidade relativa são muito menores, comparadas com as do substrato. Uma forma de contornar esse problema é usar a canalização (c-RBS).

Na canalização, alinha-se a direção de incidência do feixe com uma determinada direção cristalina de um substrato monocristalino, diminuindo sensivelmente o número de partículas retroespalhadas provenientes desse substrato (Figura 30). Assim, pode-se determinar com maior sensibilidade a quantidade de elementos mais leves que o substrato presentes na amostra.

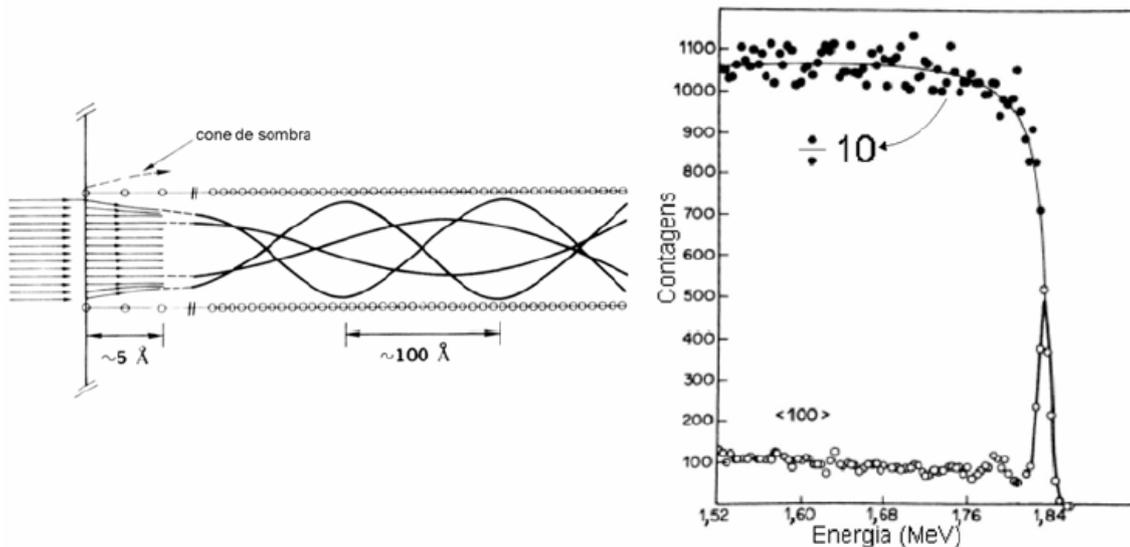


Figura 30 – Lado esquerdo: trajetória do feixe de íons percorrendo o canal de uma estrutura sólida monocristalina. **Lado direito:** Espectro de espalhamento de íons de He⁺ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de tungstênio alinhado na direção (001) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos preenchidos), em que o número de contagens foi dividido por 10. Adaptado de [119].

A canalização foi utilizada neste trabalho para quantificar ¹⁸O em amostras de SiO₂/Si¹⁸O₂/Si para serem utilizadas como padrões de ¹⁸O. Esse trabalho será apresentado no Apêndice A.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (do inglês, XPS) é uma técnica de análise de superfícies de materiais para determinação de sua composição química. O equipamento deve permanecer sempre em ultra-alto vácuo (UHV, entre 10⁻⁸ e 10⁻¹² mbar). A amostra introduzida no equipamento é irradiada com fótons na região dos raios X. Devido ao efeito fotoelétrico (Figura 31), elétrons de níveis internos da amostra são arrancados (por terem sido arrancados pelo efeito fotoelétrico, esses elétrons são chamados de fotoelétrons). Os fotoelétrons emitidos são, então, analisados por um analisador eletrostático hemisférico que os separa por energia, sendo contados em *channeltrons*®. A energia dos fotoelétrons emitidos está relacionada com o átomo emissor e com seu ambiente químico, enquanto que a quantidade de fotoelétrons emitidos está relacionada com a concentração do átomo emissor na amostra. Com

exceção de H e He, para os quais a seção de choque de ionização dos raios X é muito pequena, concentrações iguais ou superiores a 1 % de um elemento na amostra são suficientes para poder identificá-lo por essa técnica.

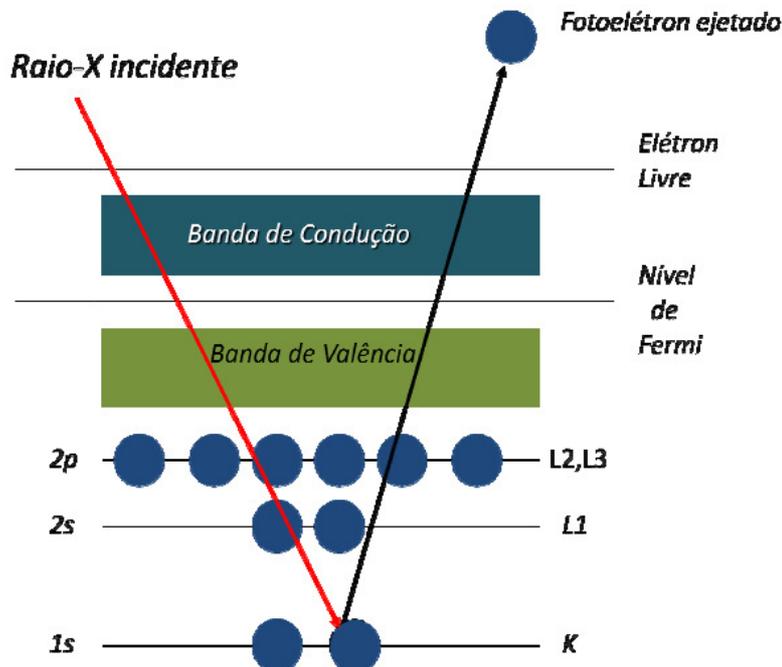


Figura 31 – Representação do efeito fotoelétrico. Adaptado de [120].

O efeito fotoelétrico é descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (14)$$

onde BE é a energia de ligação do elétron no átomo, $h\nu$ é a energia dos raios X incidentes, KE é a energia cinética do fotoelétron emitido e Φ_A é a função trabalho da amostra. Como $h\nu$ e Φ_A são conhecidos e KE é determinada experimentalmente, calcular BE é relativamente simples. Deslocamentos em energia de um mesmo elemento, chamados de deslocamentos químicos, podem ser observados em um espectro de XPS, fornecendo informações sobre o seu ambiente químico na amostra. Quanto mais eletronegativos forem os átomos vizinhos do átomo-sonda, maior será sua BE, e vice-versa. Um exemplo de deslocamento químico para o Si pode ser observado na Figura 32. Comparando as energias dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos com padrões (medidos ou encontrados na literatura), torna-se possível identificar os elementos presentes no material e seus respectivos ambientes químicos.

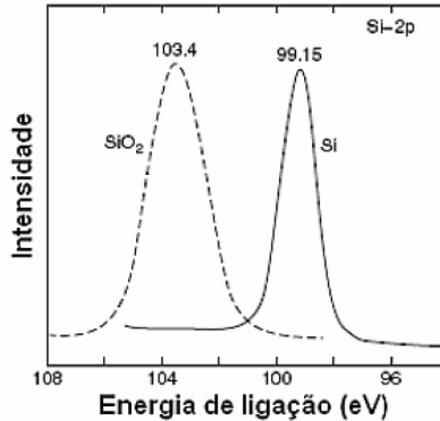


Figura 32 – Deslocamento químico de fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si de um filme de SiO₂ sobre substrato de silício. Adaptado de [119].

Os picos observados nos espectros de XPS são correspondentes aos fotoelétrons que não sofreram perdas de energia ao deixar a amostra, enquanto que os que sofreram perda contribuirão para o fundo do espectro a menores energias. A probabilidade de que ocorra espalhamento inelástico de um fotoelétron (perda de energia cinética do fotoelétron durante seu trajeto, acarretando na redução do valor calculado para a energia de ligação e contribuindo para o fundo do espectro) depende de diversos fatores. A quantidade de fotoelétrons emitidos de um material em uma profundidade x é descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KEZ) \cdot \cos \theta}\right)} \quad (15)$$

onde I_0 é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra, $I(x)$ é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia provenientes de uma profundidade x , θ é o ângulo entre a direção de emissão desses fotoelétrons e à normal da superfície da amostra, $\lambda(KEZ)$ é uma constante denominada caminho livre médio inelástico, que depende do número atômico do material analisado (Z) e da energia cinética do fotoelétron (KE).

A probabilidade de escape elástico em função da profundidade da amostra está apresentada na Figura 33. Nela, pode-se observar que 63 % dos fotoelétrons que contribuem para o espectro de XPS são provenientes de uma profundidade da amostra de 0 a 1λ , 23 % entre 1 e 2λ e 9% de 2 até 3λ . Tais valores são obtidos pela integral da probabilidade de escape elástico para cada profundidade. Assim, observa-se que 95 % dos fotoelétrons que contribuem para o pico em um espectro de XPS são provenientes de uma profundidade de 0 até 3λ . Como a contribuição de camadas mais profundas na

Ressalta-se também a dependência da análise em função do cosseno do ângulo entre a normal à superfície da amostra e o detector (Figura 35): aumentando o ângulo Θ , uma análise mais sensível à superfície será obtida, enquanto que no caso de um menor Θ , a análise será sensível ao volume da amostra. Apresenta-se um exemplo prático de como a variação do ângulo θ pode ser utilizada para obter informações da amostra na Figura 36.

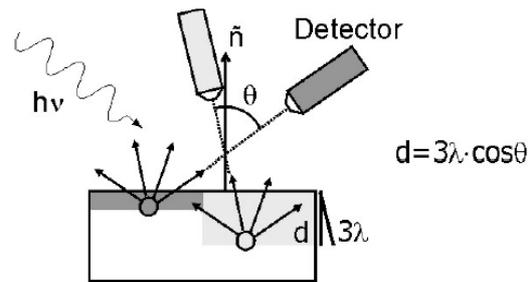


Figura 35 – Efeito do ângulo da detecção com a normal à superfície da amostra (Θ) na análise por XPS. Duas situações são mostradas: onde o ângulo Θ é maior, a análise é mais sensível à superfície da amostra. Onde Θ é menor, a análise é mais sensível ao volume.

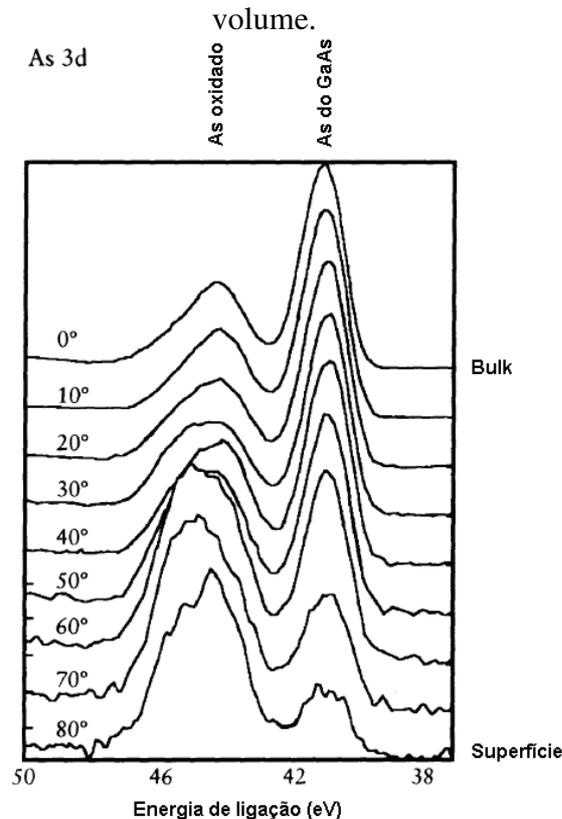


Figura 36 – Fotoelétrons provenientes da região 3d do As em diferentes ângulos de detecção com a normal à superfície de uma amostra de arseneto de gálio com a superfície oxidada. A análise mais sensível à superfície pode ser observada quando o ângulo Θ é maior. Adaptado de [122].

As análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, na UFRGS, utilizando um equipamento Omicron® de análise de superfícies. Uma representação do equipamento pode ser observada na Figura 37. Esse equipamento possui uma fonte de raios X não-monocromatizado de Al com largura de linha de 0,9 eV, centrada em 1486,6 eV. O equipamento também possui um analisador hemisférico de energia (modelo EA125 SPHERA) que é responsável por resolver as energias dos fotoelétrons (tipicamente usa-se um passo de 0,1 eV). Após passarem pelo analisador, os fotoelétrons chegam a sete contadores do tipo *Channeltron*® (Figura 38). Quando os elétrons primários colidem com a parede do *Channeltron*®, elétrons secundários são gerados e assim sucessivamente ao longo de sua curvatura. Na sua seção final, obtêm-se uma amplificação da ordem de $10^7 - 10^8$. O sinal gerado é, então, processado e salvo. O processo de aquisição do XPS consiste em modificar passo a passo a polarização das lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas. Isso serve para detectar apenas os fotoelétrons correspondentes à um pequeno intervalo de energia específico para cada passo. Assim, para cada etapa, contabilizam-se os fotoelétrons detectados em um determinado pequeno intervalo de energia, formando o espectro. A simulação dos espectros obtidos foi realizada utilizando o programa CasaXPS®. O objetivo de utilizar XPS nesse trabalho foi principalmente para determinar a vizinhança química nas amostras de SiC e Si tratadas termicamente. Algumas das análises de XPS foram realizadas na University of Technology Cottbus, Alemanha, em colaboração com a pós-doutoranda Silma Alberton Corrêa, em um equipamento Omicron® semelhante ao descrito anteriormente.

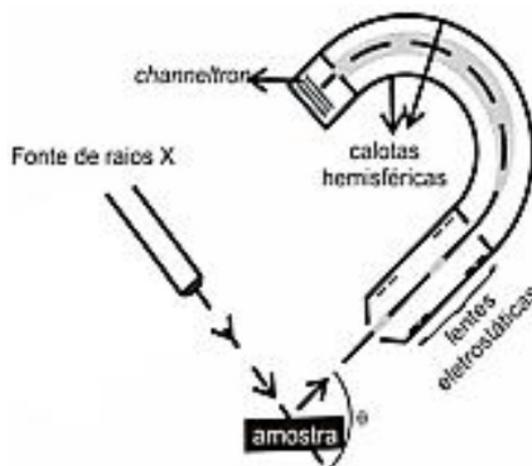


Figura 37 – Representação de um sistema de análise por XPS.

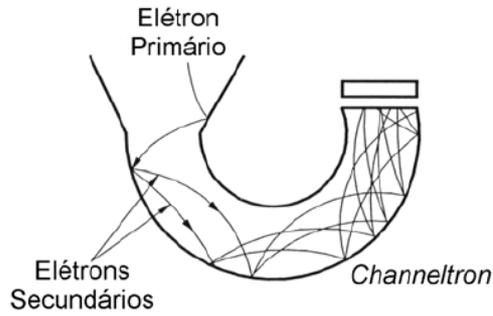


Figura 38 – Representação do funcionamento de um multiplicador de elétrons do tipo *channeltron*.

QUANTIFICAÇÃO POR XPS

XPS também pode ser utilizado para a quantificação atômica em amostras. Neste trabalho, utilizou-se XPS para quantificar nitrogênio, oxigênio e fósforo na superfície do SiC após *etching* em HF. Como as quantidades desses elementos após o *etching* são próximas ou abaixo de uma monocamada de SiC (como discutido na sessão 1.6), supõe-se que esses elementos encontram-se na primeira monocamada. Com isso, a atenuação da intensidade do sinal dos elementos presentes na interface pela presença de um filme de SiO₂ não precisa ser considerada, simplificando a quantificação. Como exemplo, a equação usada para a quantificação do nitrogênio na superfície do SiC é apresentada abaixo [123]:

$$\frac{I_N / \sigma_N}{I_{Si/SiC} / \sigma_{Si/SiC}} = \frac{N_N}{N_{Si/SiC} \lambda_{Si/SiC} \left(1 - \frac{t_N}{\lambda_{Si/SiC}}\right)} \quad (16)$$

Onde I_N e $I_{Si/SiC}$ são as intensidades do sinal 1s do N e 2p do Si, relativo ao substrato de SiC; σ_N e $\sigma_{Si/SiC}$ são as sessões de choque nos dois processos de fotoemissão; N_N e $N_{Si/SiC}$ são as quantidades de N e Si, em átomos/cm²; t_N é a espessura da camada contendo nitrogênio; $\lambda_{Si/SiC}$ é o caminho livre médio dos fotoelétrons advindos do orbital 2p do SiC. Como o nitrogênio encontra-se em uma monocamada, assume-se que t_N é 1,3 Å, o diâmetro atômico do nitrogênio. Os valores de σ_N , $\sigma_{Si/SiC}$ e $\lambda_{Si/SiC}$ encontram-se na literatura [71]. Para o cálculo dos outros elementos, a equação é análoga.

As medidas quantitativas de XPS foram realizadas em um equipamento *Thermo K-Alpha* com uma fonte de raios X Al K α monocromatizada, no *Institute of Advanced Materials, Devices and Nanotechnology* (IAMDN) na Universidade de Rutgers, New Jersey (E.U.A.) durante o doutorado sanduíche do aluno.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS I-V

Medidas de corrente-tensão (I-V) consistem basicamente em aplicar uma diferença de potencial elétrico em determinado dispositivo e medir a corrente resultante. No caso de medidas I-V em estruturas MOS (Figura 39), a tensão é aplicada entre o eletrodo e o corpo do capacitor. Com isso, podem-se obter informações sobre a corrente de fuga e estimar grandezas como, por exemplo, tensão e campo de ruptura do filme dielétrico, propriedades importantes do ponto de vista da confiabilidade do dispositivo.

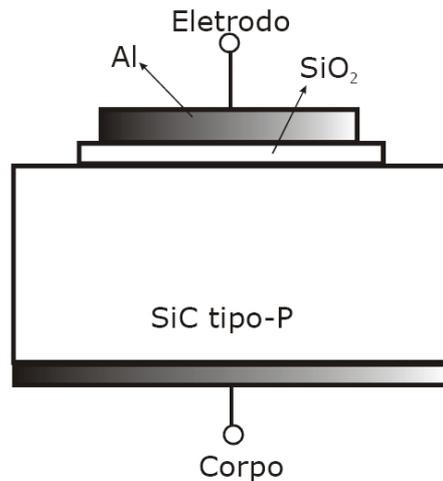


Figura 39 – Representação de um capacitor MOS.

Nessa medida, a tensão é aumentada até ocorrer o rompimento físico e irreversível do filme dielétrico. Como a tensão em que ocorrerá o rompimento do filme dielétrico depende não só das propriedades do material, mas também de sua espessura, torna-se interessante, quando se comparam filmes com espessuras diferentes, converter a tensão aplicada em campo elétrico:

$$E = \frac{V - \phi_{ms}}{t_{ox}} \quad (17)$$

onde E é o campo elétrico (dado em MV.cm^{-1}), V é a tensão aplicada na medida I-V, (dada em V), ϕ_{ms} é a diferença entre a função trabalho do metal e do semiconductor (dado em V) e t_{ox} é a espessura do filme dielétrico (dada em cm).

Neste trabalho, as curvas I-V foram obtidas para estruturas MOS de SiC com eletrodos de Al. Na medida, o eletrodo de Al é tocado por uma ponta metálica com a amostra apoiada sobre uma base metálica (corpo). Uma tensão progressiva *dc* é, então,

aplicada através do capacitor, da ponta para a base, e a corrente que passa pelo circuito é medida. Esse processo é controlado por um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A, localizado no Laboratório de Microeletrônica na UFRGS. As medidas foram realizadas pelo colaborador professor Henri I. Boudinov.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR CURVAS C-V

A caracterização de estruturas MOS através de levantamento de curvas capacitância-voltagem (C-V) é amplamente utilizada na obtenção de parâmetros elétricos tanto do filme de óxido quanto da interface entre o óxido e o semiconductor. Sendo o capacitor MOS a estrutura fundamental em um dispositivo MOSFET, ele torna-se a estrutura básica de testes sem a necessidade da fabricação completa de um transistor MOSFET para a obtenção desses dados.

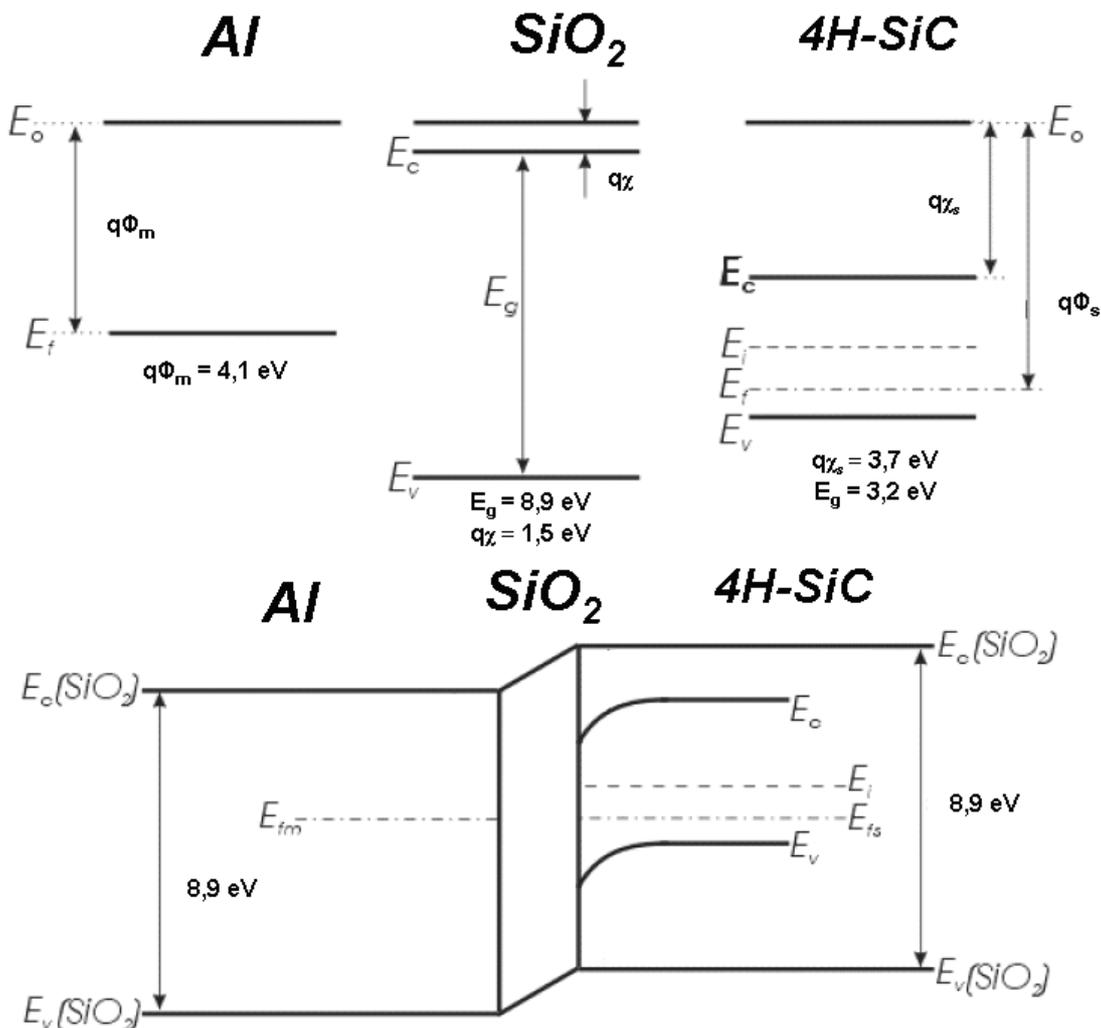


Figura 40 – Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura formada por Al, SiO₂ e 4H-SiC do tipo-p separados (**superior**) e após contato (**inferior**). Subíndices m e s referem-se ao metal e ao semiconductor, respectivamente.

Para compreender o comportamento de um capacitor MOS durante o levantamento de curvas C-V, é necessário o entendimento do diagrama de bandas da estrutura. A Figura 40 mostra os níveis de energia para uma estrutura MOS, com o semiconductor 4H-SiC do tipo-p. Os níveis de energia são colocados em função do nível de vácuo (E_0) como referência para os três materiais. O diagrama de energia do metal, onde o $q\Phi_m$ representa a função trabalho¹ (4,1 eV no caso do Al, o metal utilizado neste trabalho), não apresenta banda proibida. O SiO_2 , por ser um isolante, apresenta uma alta banda proibida, no valor de 8,9 eV. Por fim, o semiconductor apresenta a banda proibida E_g . No caso do 4H-SiC, esse valor é de 3,2 eV. $q\chi_s$ representa a afinidade eletrônica². O nível de Fermi intrínseco (E_i) é a posição do nível de Fermi no semiconductor caso não houvesse nenhuma impureza dopante. Como o substrato usado como exemplo é tipo-p, seu nível de Fermi (E_F) encontra-se abaixo do valor de E_i , mais próximo ao valor do topo da banda de valência (E_V). Quanto mais dopado estiver o substrato, mais afastado o E_F estará de E_i , o que definirá o valor de $q\Phi_s$, função trabalho do semiconductor.

O diagrama dos níveis de energia após o contato dos três materiais para formar a estrutura MOS também pode ser observado na Figura 40. Como os níveis de Fermi do metal e do semiconductor quando separados apresentam desigualdade, uma alteração dos outros níveis energéticos ocorre para que esses níveis de Fermi se igualem, por terem sido postos em contato e terem atingido o equilíbrio. A alteração dos níveis de energia para baixo (menores energias) no semiconductor tem como consequência um acúmulo de cargas negativas do lado do semiconductor e de cargas positivas do lado do metal, para compensar essas cargas negativas. No semiconductor tipo-n, o acúmulo de cargas ocorre de maneira análoga, mas com um entortamento das bandas para cima no lado do semiconductor, próximo à interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$, formando um acúmulo de cargas positivas na interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ e de cargas negativas na interface Al/SiO_2 .

Quando uma tensão *dc* é aplicada no terminal da estrutura MOS ideal (livre de defeitos), ocorrem três tipos de comportamentos no diagrama de níveis de energia, como pode ser observado na Figura 41. Quando a tensão *V* aplicada é negativa, os

¹ Diferença da energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo.

² Diferença entre o fundo da banda de condução e o nível do nível de vácuo.

níveis de energia do substrato próximo à interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ curvam-se para cima, com a banda de valência aproximando-se do nível de Fermi. Como, nesse estágio, os portadores majoritários (lacunas) acumulam-se próximo da interface entre o SiO_2 e o semicondutor, esse estado do capacitor chama-se “acumulação”.

Quando uma pequena tensão positiva é aplicada no terminal do capacitor MOS, os níveis de energia do semicondutor são inclinados para baixo, afastando os portadores majoritários da interface entre o SiO_2 e o semicondutor. Esse estágio é chamado de “depleção”.

Aplicando uma tensão positiva maior, os níveis de energia se curvarão ainda mais, de modo com que E_i cruze E_F . Nesse estágio, o número de portadores minoritários (elétrons) supera o dos majoritários (lacunas) na interface entre o SiO_2 e o semicondutor, formando uma camada tipo-n. Esse estágio é chamado de “inversão”.

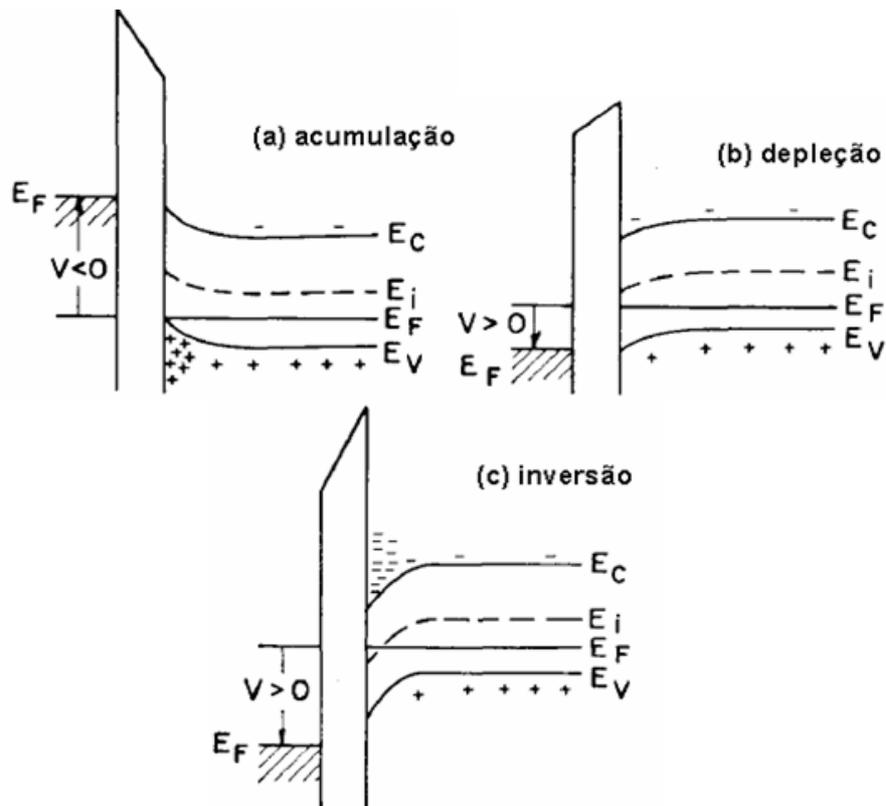


Figura 41– Diagrama dos níveis de energia de uma estrutura MOS com substrato tipo-p quando diferentes tensões são aplicadas. Adaptado de [124].

A caracterização de estruturas MOS por levantamento de curvas C-V consiste em aplicar uma tensão *dc* superposta a um sinal *ac* com amplitude entre 10 e 50 mV e frequência entre 100 Hz e 1 MHz. A tensão *dc* é variada lentamente ($\sim 0,1$ V/s) enquanto a capacitância é registrada, gerando uma curva como a apresentada na Figura

42. O sinal *ac* aplicado sobreposto ao sinal *dc* exerce uma importante função sobre os portadores de carga no semiconductor. Esses portadores respondem a uma alteração do campo elétrico com um tempo característico, chamado de relaxação dielétrica. Esse é o tempo necessário para esses portadores se redistribuírem em função da alteração do campo elétrico. Para portadores majoritários, esse tempo é da ordem de 10^{-12} s, enquanto que a frequência de operação do sinal *ac* é de 1 MHz (período de 1 μ s). Assim, não existe problema para esses portadores se redistribuírem em função do sinal *ac*. Porém, para os portadores minoritários, o tempo para formar a camada de inversão é da ordem de 10^{-3} s, não sendo possível para eles formarem a camada de inversão em resposta ao sinal *ac*. O valor da capacitância na curva C-V é dado pela variação da carga em função do sinal *ac* para cada valor do sinal *dc*, dado pela equação:

$$C = \frac{dQ_m}{dV_g} \quad (18)$$

onde C é a capacitância por unidade de área, Q_m é a densidade de carga no metal por unidade de área e V_g é a tensão aplicada que irá se distribuir entre o óxido (V_{ox}) e o semiconductor (V_s). Sendo a capacitância total uma associação em série entre a capacitância do óxido e a do semiconductor, tem-se a seguinte expressão para defini-la:

$$C = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \right\}} \quad (19)$$

onde C_{ox} e C_s são as capacitâncias por unidade de área do óxido e do semiconductor, respectivamente. O valor da capacitância total é o medido durante cada modo de operação do capacitor MOS. No regime de acumulação, temos que a concentração de portadores majoritários (no caso, lacunas) é predominante na interface SiO_2 /semiconductor. Como esses portadores majoritários respondem rapidamente à modificação do sistema gerada pelo sinal *ac*, uma grande variação na carga total no semiconductor (Q_s) ocorre e, por consequência, um alto valor de C_s . Assim, despreza-se o termo $1/C_s$ na equação (19) e a capacitância total no sistema de acumulação é a própria capacitância do óxido, dada por:

$$C_{ox} = \epsilon_{ox} / t_{ox} \quad (20)$$

onde ϵ_{ox} é a permissividade dielétrica do óxido em F/cm e t_{ox} é a espessura do filme de óxido em cm. Com isso, determinando a capacitância máxima em uma curva C-V e conhecendo ϵ_{ox} do material utilizado, é possível determinar a espessura do filme.

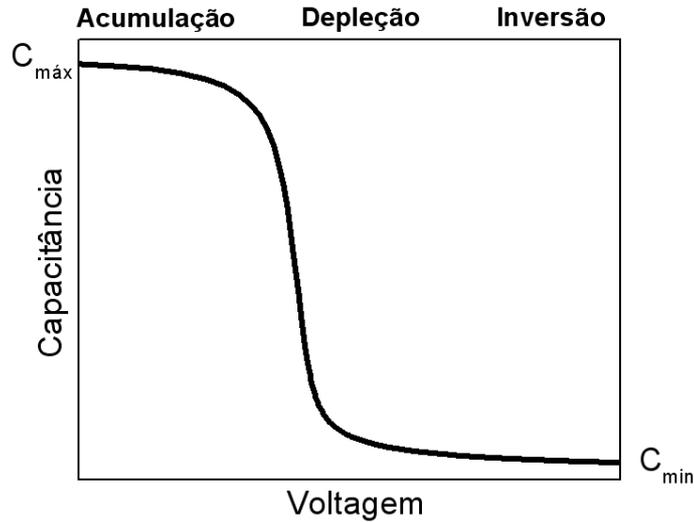


Figura 42 – Curva C-V típica de uma estrutura MOS com semicondutor tipo-p.

Conforme a tensão dc no sistema é aumentada, começa-se a entrar no estágio de depleção. Ela será formada por átomos aceitadores fixos na rede carregados negativamente. A carga da camada de depleção e sua espessura são dadas pelas equações:

$$Q_d = -qN_a W \quad (21)$$

$$W = \left(\frac{2V_s \epsilon}{qN_a} \right)^{1/2} \quad (22)$$

onde W é a espessura da camada de depleção, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, q é a carga elementar e N_a é a concentração de dopantes aceitadores. Combinando as duas equações, tem-se a carga do semicondutor, Q_s :

$$Q_s = Q_d = - (2\epsilon q V_s N_a)^{1/2} \quad (23)$$

Sendo que a capacitância da camada de depleção é dada por:

$$C_s = - \frac{dQ_s}{dV_s} \quad (24)$$

Derivando (24) em função de V_s , obtém-se:

$$C_s = \frac{\varepsilon}{W} \quad (25)$$

Assim, substituindo (25) em (19), obtém-se como capacitância total do sistema:

$$\frac{1}{C} = \frac{W}{\varepsilon} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (26)$$

Conforme aumenta-se a tensão dc , obtém-se uma camada de depleção mais espessa e uma menor capacitância da camada de depleção, gerando uma menor capacitância total, como pode ser observado na Figura 42. Conforme aumenta-se mais a tensão dc e entra-se no estágio de inversão, a espessura da camada de depleção chega a um nível máximo (W_m) e a capacitância total, no seu valor mínimo. Portadores minoritários (elétrons) acumulam-se na interface $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$, porém, como dito anteriormente, esses portadores não respondem suficientemente rápido à variação do sinal ac . Dessa forma, sua concentração só dependerá do valor da tensão dc .

As características apresentadas para a curva C-V acima são para uma estrutura MOS ideal, sem a presença de cargas ou de defeitos na região interfacial $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$. Quando defeitos estão presentes na estrutura MOS, observam-se desvios na curva C-V com relação à curva ideal. Pode-se citar, entre esses, as cargas que podem estar presentes na estrutura MOS (Figura 43): íons móveis, cargas fixas no óxido, cargas armadilhadas no óxido e cargas armadilhadas na interface.

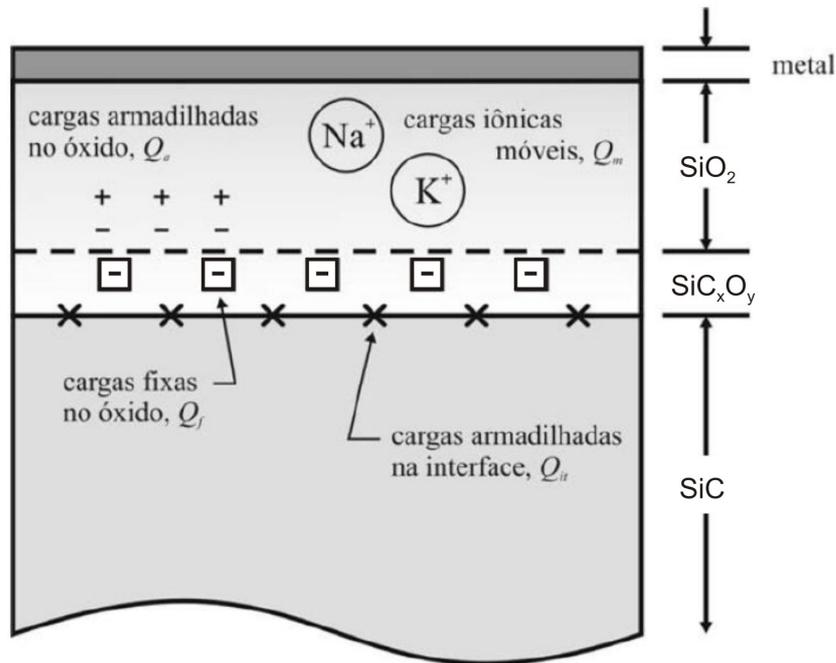


Figura 43 – Tipos de cargas presentes em uma estrutura MOS real. Adaptado de [125].

Íons móveis (Q_m) são íons alcalinos, como Na^+ e K^+ , que podem difundir por um filme de SiO_2 em temperaturas abaixo de $250\text{ }^\circ C$. Esses íons têm como efeito deslocar a curva C-V na direção oposta da que a da tensão aplicada no metal, causando assim uma histerese. Esses íons podem estar presentes em reagentes químicos, mãos de manipuladores ou até em tubos de quartzo. Minimiza-se a presença desses contaminantes através de um ambiente de processamento limpo e controlado.

A presença de cargas fixas (Q_f) é dependente do processo de formação do filme dielétrico sobre o semicondutor. Sua origem, em geral, é atribuída à presença de silício não completamente oxidado. Por serem positivas, no caso de Si como semicondutor, elas tendem a deslocar a curva C-V no sentido negativo do eixo de tensão (Figura 44). No caso do sistema SiO_2/SiC , cargas fixas negativas são geralmente observadas, deslocando a curva C-V para o sentido positivo. Existem também as cargas armadilhadas no óxido (Q_o). São cargas positivas geradas durante o processo de litografia. Apesar de não distorcerem fortemente a curva C-V, podem causar problemas quando presentes em excesso na estrutura.

Chama-se de carga efetiva (Q_{eff}) a soma dessas cargas presentes no óxido (Q_m , Q_f e Q_o). Pela neutralidade de carga, toda a carga presente no metal deve ser compensada pela mesma quantidade de carga de sinal oposto no SiO_2 e no

semicondutor. Para o caso ideal, onde Q_{eff} é zero, essa compensação de carga no metal dá-se pela presença de doadores ionizados presentes no semicondutor. Em um sistema MOS real, com a presença de Q_{eff} , parte da compensação de carga no metal dar-se-á, não só pelos doadores ionizados, mas também pela carga efetiva. A variação do deslocamento causado pela presença de Q_{eff} é dada por:

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad (27)$$

Onde ΔV_{fb} é a variação da tensão de banda plana³ em relação ao valor ideal.

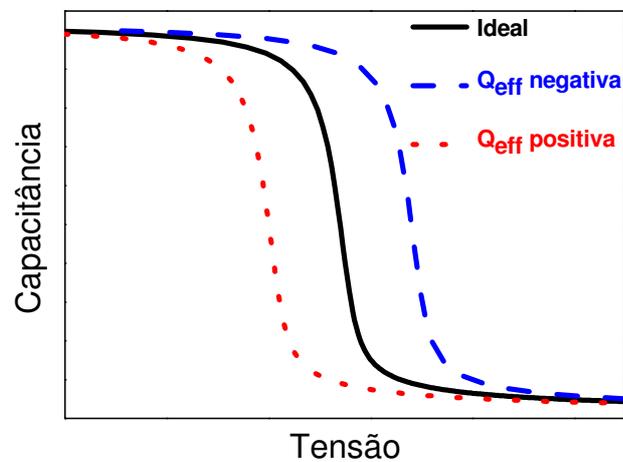


Figura 44 – Deslocamento da curva ideal (sem cargas) em curvas C-V devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-p.

Cargas armadilhadas na interface ou estados de interface (Q_{it}) são atribuídas a ligações pendentes de silício na região interfacial, no caso do silício. No caso do SiC, a origem dessas cargas é mais complexa, como discutida em 1.4. Essas cargas têm como consequência distorcer a curva C-V, como pode ser observado na Figura 45. Isso ocorre pois os estados de interface respondem à variação do sinal dc , contribuindo para a capacitância medida.

³tensão em que não há encurvamento das bandas de energia.

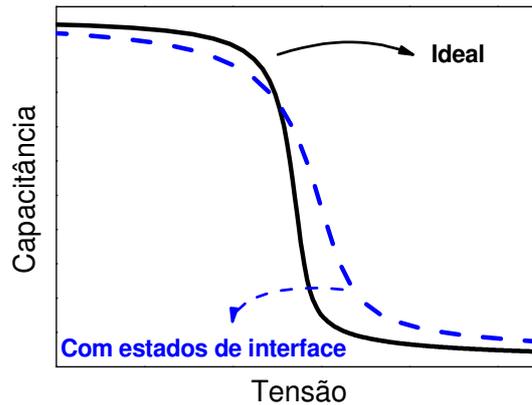


Figura 45 – Deformação da curva C-V devido a presença de Q_{it} na região interfacial $SiO_2/4H-SiC$ do tipo-p.

Neste trabalho, as curvas C-V foram obtidas através de um medidor de precisão HP4284A localizado no Laboratório de Microeletrônica na UFRGS. Essa técnica foi utilizada para observar as propriedades elétricas das diferentes estruturas MOS de SiC formadas. Essas medidas foram realizadas pelo colaborador professor Henri I. Boudinov.

4.6 REFLETOMETRIA DE RAIOS X (XRR)

Análises por refletometria de raios X (*X-ray reflectometry*, XRR) consistem em incidir um feixe de raios X em ângulos rasantes sobre a superfície de uma amostra, registrando uma curva de refletividade (ou refletograma) devido à reflexão especular da radiação incidente. A partir dela, é possível obter informações da amostra como densidade, rugosidade e espessura de um filme. Um arranjo experimental simplificado de uma análise por XRR pode ser observado na Figura 46, onde observa-se o ângulo de incidência (θ) com relação à superfície da amostra e o ângulo de reflexão (2θ).

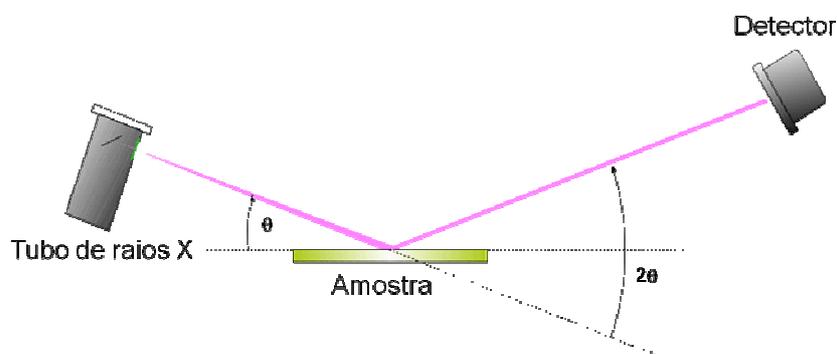


Figura 46 – Arranjo experimental simplificado de XRR [126].

A curva de refletividade obtida na análise consiste em um gráfico que relaciona intensidade da radiação detectada em função do Θ ou 2Θ . Inicia-se com um ângulo de incidência próximo à zero e aumenta-se até alguns graus. Para ângulos de zero até o ângulo crítico (Θ_c), ocorre a reflexão externa total dos raios X incidentes. Acima do Θ_c , começa a refração os raios X incidentes (penetram no material). Uma representação da reflexão especular e da refração que ocorre com os raios X na superfície da amostra pode ser observada na Figura 47.

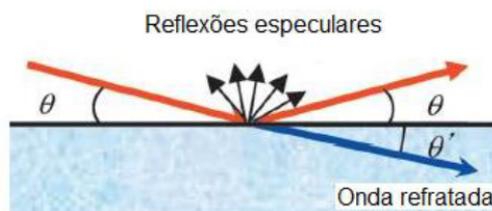


Figura 47 – Reflexão e refração de raios X na superfície de uma amostra. Adaptado de [127].

Um exemplo de curva de refletividade pode ser observado na Figura 48, assim como quais características da amostra/arranjo experimental afetam cada parte da curva. A intensidade da curva antes de Θ_c , é influenciada por fatores experimentais, como o atenuador usado entre os raios X e a amostra, e o tamanho da amostra, onde uma amostra menor, resultará em uma menor intensidade. O valor de Θ_c depende da densidade eletrônica do material, sendo que quanto maior a densidade do material, maior será o ângulo crítico. À medida que o Θ aumenta e torna-se maior que Θ_c , as ondas penetram na amostra e o sinal detectado é significativamente reduzido. A rugosidade superficial da amostra também afetará a declividade na refletividade após o Θ_c , onde quanto maior a rugosidade, mais abrupta será esta queda. A espessura do filme interfere na distância entre as oscilações: quanto mais espesso o filme, menor a distância entre essas oscilações. Além disso, se sobre um substrato existir um filme de um material com densidade eletrônica diferente da sua, os raios-X refletidos pela interface entre o substrato e o filme e os refletidos pela superfície desse filme sofrerão interferência.

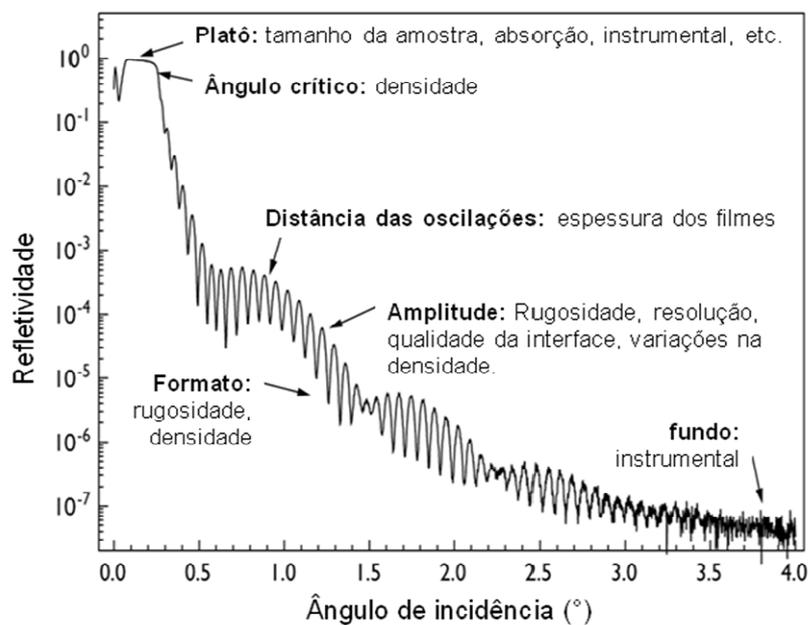


Figura 48 – Típica curva de refletividade e informações que podem ser obtidas delas. Adaptado de [126].

As medidas de XRR foram realizadas em um equipamento X'Pert PRO da PANanalytical usando uma fonte de raios X de Cu, usando a linha $K\alpha_1$, com 8,047 keV. A varredura foi realizada utilizando um passo de $0,0030^\circ$ desde um ângulo inicial de $\sim 0,2^\circ$ até o sinal ficar próximo do ruído. Através de simulações dos dados obtidos nas análises utilizando o *software X'Pert Reflectivity*, foram determinadas as espessuras e densidades de filmes de SiO_2 crescidos termicamente e depositados em substratos de SiC e da sua camada interfacial submetidos ou não a tratamento térmico em D_2^{18}O . Esses resultados serão apresentados na seção 5.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, os resultados obtidos durante este doutorado serão apresentados e discutidos.

5.1 INTERAÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA ENRIQUECIDO ISOTOPICAMENTE ($D_2^{18}O$) COM $SiO_2/4H-SiC$

Como discutido na seção 1.5, a utilização de oxidação e/ou reoxidação úmida em substratos de SiC podem causar aprimoramentos elétricos comparados com os obtidos por oxidação seca. Além disso, mostrou-se que o vapor d'água interage de maneira diferente com filmes de SiO_2 crescidos termicamente em Si e em SiC. Para explorar mais profundamente a natureza dessas interações e compreender suas consequências, investigaram-se os efeitos da interação de vapor d'água em filmes de SiO_2/SiC formados a partir de diferentes rotas. Sabendo que, dependendo da rota utilizada para obter filmes de SiO_2 , diferentes propriedades elétricas são obtidas (seção 1.5), a correlação da qualidade elétrica da estrutura com a incorporação de vapor d'água pode ser investigada. Do trabalho realizado, foi publicado um artigo em revista internacional indexada (ANEXO III) [128], além de três apresentações em congressos internacionais. Parte dele também fez parte da tese de doutorado de Silma Alberton Corrêa [129], onde o aluno foi co-autor de um artigo em revista internacional indexada [130]. Em todos os tratamentos térmicos em $D_2^{18}O$ deste trabalho, usou-se 10 mbar de pressão por corresponder à pressão parcial de água no ar com umidade relativa de 30% em temperatura de 25°C, semelhante a uma condição em sala limpa de fabricação de dispositivos.

Na Figura 49, observam-se as quantidades totais de D incorporado em filmes de SiO_2/SiC obtidos por diferentes rotas, submetidos a 10 mbar de $D_2^{18}O$ por 1h em diferentes temperaturas. Observa-se maior incorporação de D em função da temperatura para todas as rotas de obtenção de filmes de SiO_2 sobre SiC. Também observam-se maiores quantidades de D nas amostras onde os filmes de SiO_2 foram obtidos por

deposição por *sputtering*, com exceção da temperatura de 200°C, onde observam-se aproximadamente as mesmas quantidades de D incorporadas em todas as rotas. Além disso, observa-se um pequeno aumento no D incorporado em temperaturas acima de 600°C na amostra onde o filme de SiO₂ foi apenas crescido termicamente comparado com a amostra formada por um fino filme de SiO₂ crescido termicamente seguido por deposição do restante do filme. É interessante observar que a amostra com as piores propriedades elétricas antes do tratamento térmico em D₂¹⁸O (maior deslocamento da curva C-V ideal, como pode ser observado na Figura 11) foi a que incorporou maiores quantidades de D. Tal comportamento está de acordo com resultados anteriores do grupo, que mostraram maior incorporação de D em estruturas com filmes crescidos termicamente SiO₂/SiC comparados com SiO₂/Si, atribuída a maior presença de defeitos no caso de estruturas sobre SiC, como ligações pendentes na região interfacial SiO₂/SiC [61,62].

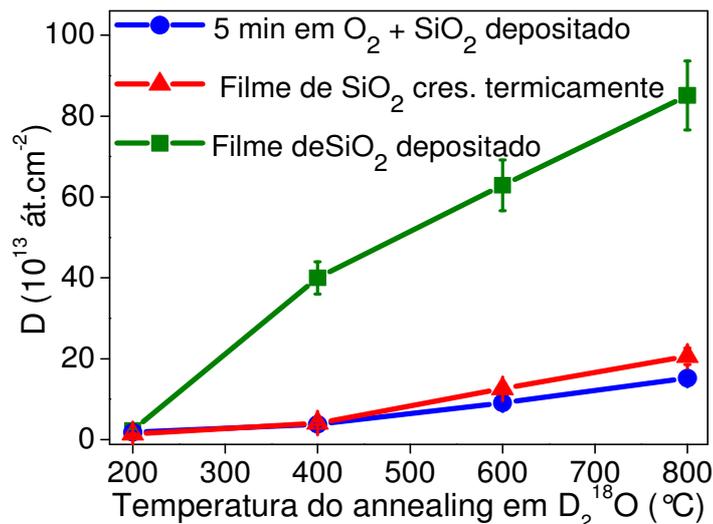


Figura 49 – Quantidade total de D obtido por NRA em amostras de SiC com filmes de SiO₂ obtidas pelas rotas indicadas e posteriormente submetidas a tratamentos em D₂¹⁸O em diferentes temperaturas. Barras de incerteza correspondem a 10% de incerteza experimental.

Para compreender como o oxigênio proveniente d'água interagiu com essas estruturas, determinaram-se perfis de concentração de ¹⁸O de amostras de filmes de SiO₂ depositados por *sputtering* sobre SiC submetidos a tratamento térmico em D₂¹⁸O em diferentes temperaturas (600 e 800°C). Uma amostra de SiO₂ crescida termicamente sobre SiC submetida ao tratamento térmico em D₂¹⁸O a 600°C também foi analisada para comparação. As curvas de excitação e os perfis de concentração de ¹⁸O simulados são apresentados na Figura 50. Observa-se que, no caso do filme de SiO₂ depositado e

submetido a tratamento em $D_2^{18}O$ a $600^\circ C$, ocorreu uma troca isotópica de aproximadamente 35% entre o oxigênio do filme depositado e do $D_2^{18}O$, homogênea ao longo de toda a espessura do filme. Esse é um comportamento diferente do observado no caso do filme crescido termicamente submetido ao mesmo tratamento térmico, onde além de se observar uma troca isotópica menor ao longo do filme (aproximadamente 15%), também observa-se um perfil em forma de função erro complementar na região superficial da amostra. Essa mudança pode ser explicada pela presença de defeitos do tipo pontes peróxido na região superficial do filme de SiO_2 crescidos termicamente [131] que podem não estar presentes nos filmes depositados. Por outro lado, na amostra depositada e submetida a tratamento em $D_2^{18}O$ a $800^\circ C$, observa-se uma troca isotópica total entre o oxigênio no filme de SiO_2 com o $D_2^{18}O$, de uma maneira semelhante ao que ocorre em filmes de SiO_2 crescidos termicamente sobre SiC e Si submetidos ao tratamento em $D_2^{18}O$ em altas temperaturas ($1000^\circ C$) [61, 62].

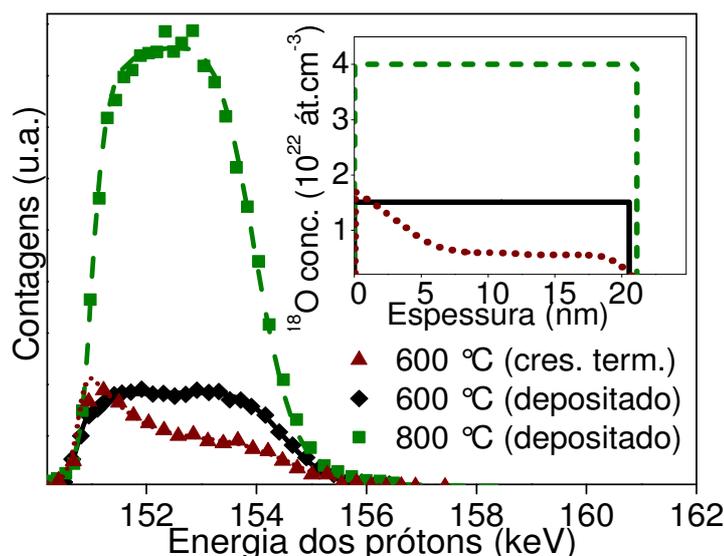


Figura 50 – Curvas de excitação induzidas pela reação nuclear $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ próximo da energia de ressonância de 151 keV. Símbolos representam os pontos experimentais e linhas correspondem às curvas de excitação simuladas para amostras de SiC com filmes de SiO_2 depositados ou crescidos termicamente submetidos à tratamentos em 10 mbar de $D_2^{18}O$ por 1 h nas temperaturas indicadas. **Detalhe:** Perfis de concentração de ^{18}O utilizados nas respectivas simulações. $4 \times 10^{22} \text{ }^{18}O/\text{cm}^3$ corresponde a um filme de $Si^{18}O_2$ estequiométrico.

Para investigar as consequências nas propriedades elétricas do tratamento térmico em $D_2^{18}O$, obtiveram-se curvas C-V antes e após o tratamento térmico em $D_2^{18}O$ de amostras de SiO_2/SiC obtidas por diferentes rotas. Antes de realizar os tratamentos térmicos em $D_2^{18}O$, removeram-se os contatos de Al usando uma solução de H_2PO_3

seguido por limpezas da amostra em acetona e isopropanol. Após o tratamento térmico em $D_2^{18}O$, depositaram-se novamente os contatos de Al. As curvas C-V antes e depois do tratamento térmico em $D_2^{18}O$ são apresentadas na Figura 51. Observa-se antes do tratamento térmico em $D_2^{18}O$, um deslocamento da curva para tensões positivas em comparação com a curva C-V ideal para todos os tipos de capacitores, indicando presença de carga efetiva negativa. Após o tratamento térmico em $D_2^{18}O$, observa-se uma redução significativa neste deslocamento, indicando uma redução nessa carga efetiva negativa, também para todos os tipos de capacitores. Como discutido anteriormente na seção 1.4, uma das possíveis causas da origem de carga negativa na região interfacial SiO_2/SiC é a presença de oxigênio com elétrons desemparelhados [47]. Esta redução da carga negativa observada após o tratamento térmico em $D_2^{18}O$ poderia estar relacionada com a incorporação de D, observada na Figura 49, no sentido de que este D incorporado poderia ligar-se ao oxigênio, passivando esse defeito eletricamente ativo.

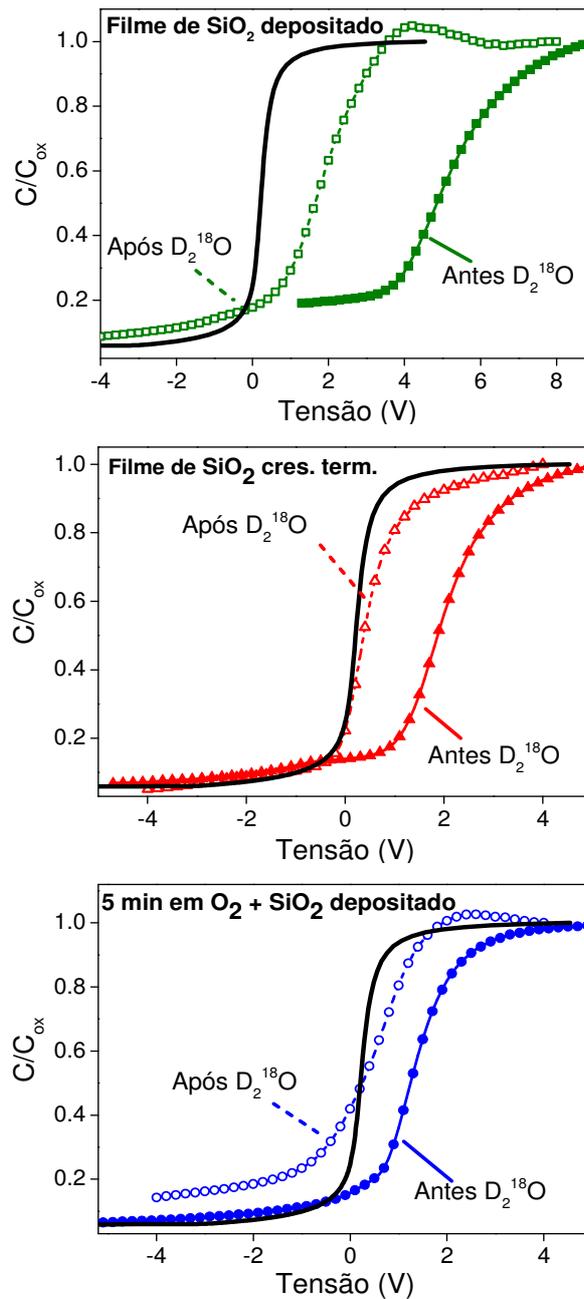


Figura 51 – Capacitâncias em função da tensão aplicada a estruturas Al/SiO₂/4H-SiC (face Si) formadas pelas rotas indicadas, normalizadas pela capacitância máxima comparadas com curva ideal teórica (linha contínua preta), antes e após submissão a tratamento em 10 mbar de D₂¹⁸O por 1h a 800°C.

Para obter informações de como o tratamento térmico em D₂¹⁸O modificou estruturalmente as amostras de SiO₂/SiC, medidas de XRR foram obtidas antes e após o tratamento térmico em D₂¹⁸O da amostra onde obtiveram-se as melhores propriedades elétricas antes do D₂¹⁸O: SiC oxidado por 5 minutos seguido por deposição de SiO₂. Resultados obtidos por XRR e suas respectivas simulações são apresentados na Figura 52, enquanto os parâmetros obtidos das simulações são apresentados na

Tabela 2. Para as simulações, considerou-se o filme depositado e o crescido termicamente como apenas um filme. Na amostra antes do tratamento térmico em $D_2^{18}O$, quando considerou-se apenas o filme de SiO_2 sobre o SiC na simulação, não obteve-se um resultado satisfatório (linha pontilhada na Figura 52). Apenas quando considerou-se uma região interfacial de densidade intermediária entre a do filme de SiO_2 e do substrato de SiC, obteve-se uma simulação satisfatória (linha contínua). Após o tratamento térmico em $D_2^{18}O$, não observaram-se mudanças significativas na densidade e na espessura do filme de SiO_2 quando comparadas aos valores anteriores ao tratamento. Porém, não foi necessário considerar a região interfacial de densidade intermediária. Como discutido anteriormente (seção 1.4), a presença de uma região interfacial já foi observada em trabalhos anteriores, e a redução da espessura dessa camada foi relacionada ao aprimoramento nas medidas elétricas da região interfacial SiO_2/SiC , naquele caso, submetidas a tratamentos térmicos em NO. Assim, acredita-se que tal modificação está relacionada com a redução no deslocamento observado nas curvas C-V.

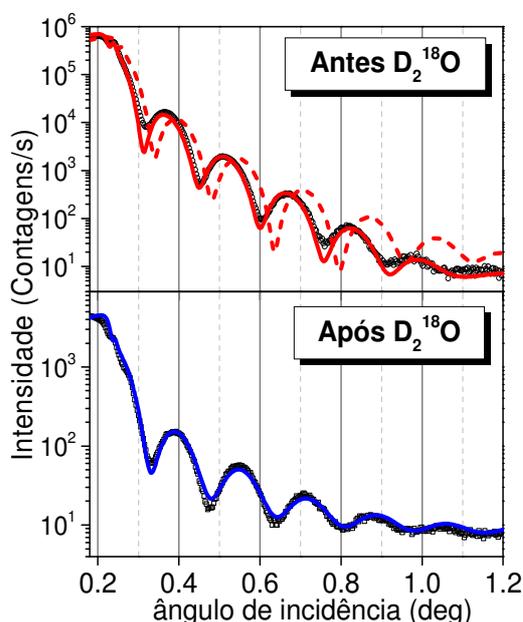


Figura 52 – Resultados obtidos por XRR (símbolos) e simulações (linhas) de estruturas SiO_2/SiC formadas por oxidação térmica por 5 min seguida de deposição de um filme de SiO_2 antes e após serem submetidas a tratamento em 10 mbar de $D_2^{18}O$ por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. A linha pontilhada corresponde à simulação da estrutura sem considerar uma camada interfacial.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos pelas simulações de XRR (linhas sólidas) apresentados na Figura 52. Supôs-se que a densidade do SiC é $3,21 \text{ g/cm}^3$ em todas as simulações.

Amostra	Espessura do filme (nm)		Densidade do filme (g/cm^3)	
	Filme de SiO ₂	Região interfacial	Filme de SiO ₂	Região interfacial
SiO ₂ /SiC	26	2	2,3	2,8
SiO ₂ /SiC + D ₂ ¹⁸ O	25	-	2,4	-

CONCLUSÕES DESTA ESTAPA DO TRABALHO

Em conclusão, a incorporação de hidrogênio e oxigênio provenientes do vapor d'água enriquecido isotopicamente interage de maneira significativamente diferente com estruturas SiO₂/SiC dependendo da rota utilizada de formação dos filmes de SiO₂ sobre SiC. A qualidade elétrica da estrutura antes do *annealing* em vapor d'água influencia fortemente a quantidade de D incorporado, onde quanto maior foi a quantidade de carga efetiva negativa observada antes do *annealing*, maior foi a quantidade de deutério detectada. A incorporação de oxigênio ocorre através de troca isotópica entre o ¹⁸O do vapor d'água e o filme de SiO₂. Essa troca é maior na região superficial do filme em filmes crescidos termicamente, pela maior presença de defeitos nessa região. Para filmes depositados por *sputtering*, uma troca mais homogênea e mais intensa é observada. Essas observações ressaltam a importância da escolha da rota na formação de filmes dielétricos sobre o SiC antes de etapas seguintes de processamento, tendo em vista que essa escolha influenciará fortemente o comportamento da estrutura frente aos passos seguintes de fabricação de dispositivos.

Como consequência do *annealing* em vapor d'água, uma redução significativa de carga efetiva negativa foi observada, indicando um efeito passivador do deutério incorporado, de acordo com o efeito benéfico nas propriedades elétricas da oxidação úmida no SiC observada anteriormente por outros grupos. Como mudança estrutural, a remoção da região interfacial foi observada após o *annealing* em água, associada a defeitos eletricamente ativos presentes nessa região, confirmando o efeito benéfico observado nas propriedades elétricas.

5.2 INTERAÇÃO DE AMÔNIA ENRIQUECIDA ISOTOPICAMENTE ($^{15}\text{NH}_3$) COM 4H-SiC

NITRETAÇÃO DO SiC

Como discutido na seção 1.7, está bem estabelecido na tecnologia do SiC que tratamentos térmicos em NO ajudam a reduzir D_{it} da região interfacial SiO_2/SiC e aumentam a mobilidade de canal de MOSFETs baseados em SiC. O efeito é atribuído à introdução de nitrogênio na região interfacial SiO_2/SiC . Visando obter apenas os efeitos benéficos da introdução de nitrogênio na região interfacial SiO_2/SiC e evitando a degradação elétrica pela presença de oxigênio no NO, propôs-se a utilização de gases que contenham nitrogênio e não contenham oxigênio. Neste trabalho, investigou-se a utilização de NH_3 devido a sua maior reatividade comparada com outros gases que contenham nitrogênio sem conter oxigênio, como N_2 , por exemplo. Além disso, a presença de hidrogênio na amônia poderia ser benéfica, devido ao já conhecido efeito sinérgico entre nitrogênio e hidrogênio na redução de D_{it} [132]. Para evitar a redução da tensão de ruptura do óxido pela incorporação de nitrogênio no filme (seção 1.7), optou-se por realizar a nitretação em amônia diretamente do SiC, seguida pela deposição de um filme de SiO_2 por *sputtering*, confinando o nitrogênio entre o filme de óxido depositado e a lâmina de SiC.

Neste trabalho, a utilização de amônia enriquecida isotopicamente em ^{15}N permitiu determinar a quantidade total e perfil de concentração desse nuclídeo por reações nucleares. XPS foi utilizada para investigar o ambiente químico nas amostras e para quantificar nitrogênio e oxigênio e curvas I-V foram utilizadas para determinar propriedades elétricas dos capacitores MOS formados. Desse trabalho, um artigo em revista internacional indexada (ANEXO IV) [133] foi publicado.

Na Tabela 3, apresentam-se as quantidades de ^{15}N determinadas por NRA para substratos de SiC e Si (usado para comparação) submetidos aos *annealings* em $^{15}\text{NH}_3$ em diferentes temperaturas. É possível observar a relação da temperatura com a quantidade incorporada de ^{15}N em ambos os substratos, onde maior a temperatura, maior a incorporação de nitrogênio. Também é possível observar a maior quantidade de nitrogênio incorporada no Si comparada ao SiC, indicando a maior resistência à nitretação do SiC comparado ao Si, de maneira semelhante ao que ocorre nas suas

oxidações térmicas. Outro ponto importante para a ser salientado é que o *annealing* em $^{15}\text{NH}_3$ nas temperaturas de 1000 e 1100°C em substratos de SiC, resultaram em maiores incorporações de nitrogênio do que as tipicamente obtidas por *annealing* em NO ($\sim 4,0 \cdot 10^{14} \text{ N/cm}^2$), o que é interessante do ponto de vista de passivação de defeitos eletricamente ativos na região interfacial entre o SiC e o filme dielétrico.

Tabela 3 - Quantidades totais de ^{15}N obtidas por NRA para amostras de Si e SiC submetidas a 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ por 1h nas temperaturas indicadas.

Temperatura do <i>annealing</i> em $^{15}\text{NH}_3$ (°C)	Quantidade de ^{15}N (10^{15} át/cm^2)	
	SiC	Si
900	0,3	3,0
1000	1,1	4,2
1100	1,8	12,4

Na Figura 53, são apresentados os espectros obtidos por XPS na região Si 2p das amostras de SiC submetidas a 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ por 1h em diferentes temperaturas. É possível observar três componentes em todos os espectros: do substrato de SiC, de silício ligado apenas a nitrogênio e de silício ligado a oxigênio. É importante salientar que é possível ter presente silício ligado a oxigênio e nitrogênio em diferentes estequiometrias (SiO_xN_y) no espectro, como componentes intermediárias, porém não se tem resolução suficiente para individualizá-las. O aumento da intensidade da componente do silício ligada ao nitrogênio com o aumento da temperatura está qualitativamente de acordo com os resultados obtidos por NRA. Tal componente também pode ser observada no espectro da região do N 1s, apresentado na Figura 54, onde é o sinal mais intenso desse espectro. Como em todas as temperaturas de *annealings* em $^{15}\text{NH}_3$ observou-se um espectro similar na região N 1s, apenas variando a intensidade do sinal com relação ao do substrato na região Si 2p, é apresentado somente o espectro onde o tratamento térmico em $^{15}\text{NH}_3$ foi realizado a 1000°C. É interessante observar nesse espectro sua semelhança com o obtido de amostras de SiC submetidas a tratamentos térmicos em NO após a remoção do filme de óxido por *etching* em HF [71], sugerindo uma similaridade no ambiente químico do nitrogênio incorporado. Além do sinal do nitrogênio ligado ao silício, também é possível observar dois componentes de menor intensidade de nitrogênio ligado a oxigênio e silício em

diferentes estequiometrias, confirmando a presença de SiO_xN_y em diferentes estequiometrias.

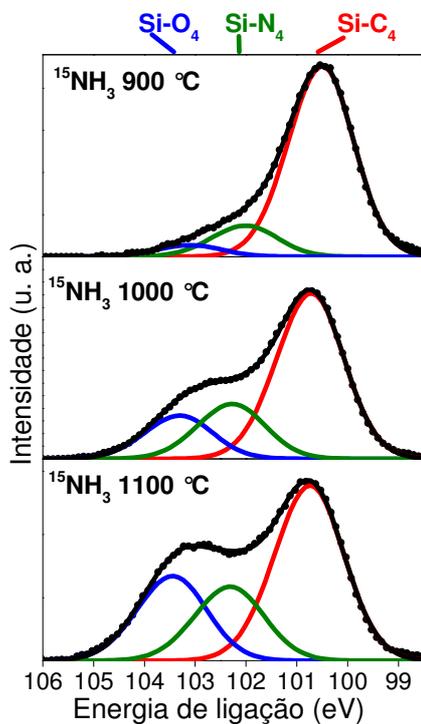


Figura 53 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si detectados no ângulo de escape de 14° (sensível à superfície) para substratos de 4H-SiC na face Si submetidos a tratamentos térmicos em 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$, por 1 h nas temperaturas indicadas.

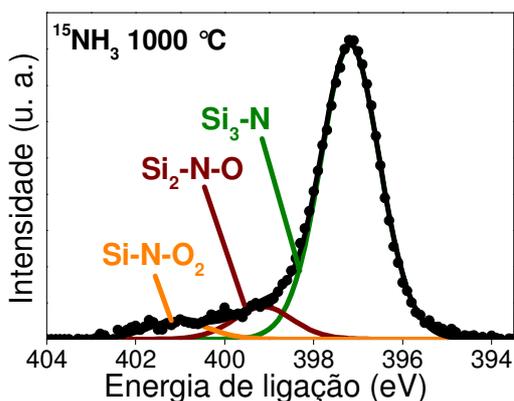


Figura 54 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes do orbital N 1s detectados no ângulo de escape de 14° (sensível à superfície) para um substrato de 4H-SiC na face Si submetido a um tratamento térmico em 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$, por 1 h na temperatura indicada.

É interessante observar a presença de oxigênio em todas as amostras, mesmo usando um gás que não contém oxigênio. Mesmo que a presença de oxigênio observado nas medidas de XPS seja indesejada, é importante ressaltar que oxigênio é tipicamente

observado após a nitretação de SiC, mesmo quando são utilizados gases que não contêm oxigênio [98,99,134,135]. A origem desta presença de oxigênio pode ser por contaminação no reator usado na nitretação térmica, ou por incorporação de oxigênio por exposição da amostra ao ambiente. A contaminação de oxigênio no reator foi minimizada pelo bombeamento do sistema antes da inserção do gás enriquecido isotopicamente. A presença de oxigênio durante o tratamento térmico, no entanto, não pode ser excluída, já que o reator é tipicamente utilizado em oxidações térmicas e difusão de oxigênio a partir das paredes do reator pode ocorrer durante a nitretação em amônia. A incorporação de oxigênio por exposição ao ar também é plausível, já que a incorporação de oxigênio na região superficial de filmes de Si₃N₄ crescidos termicamente em Si por exposição ao ar já foi observada [131]. Para investigar essa possibilidade, fez-se o seguinte experimento: após nitretação térmica de SiC em ¹⁵NH₃ (a 900 e 1100°C), uma amostra nitretada em cada temperatura foi exposta diretamente ao ar. A outra amostra, antes de ser exposta ao ar, foi exposta a 100 mbar de ¹⁸O₂ por 4h em temperatura ambiente (24°C). O esquema da preparação dessas amostras pode ser observado na Figura 55. Se oxigênio fosse incorporado pela exposição ao ar, maiores quantidades de ¹⁸O seriam observadas nas amostras que foram expostas a ¹⁸O₂. As quantidades de ¹⁸O obtidas por NRA estão na Figura 55, onde pode ser observado que as amostras que foram expostas a ¹⁸O₂ incorporaram quantidades maiores de ¹⁸O₂. Tal resultado confirma que, pelo menos parte do oxigênio observado nas amostras de SiC após nitretação, advém da exposição das amostras ao ar.

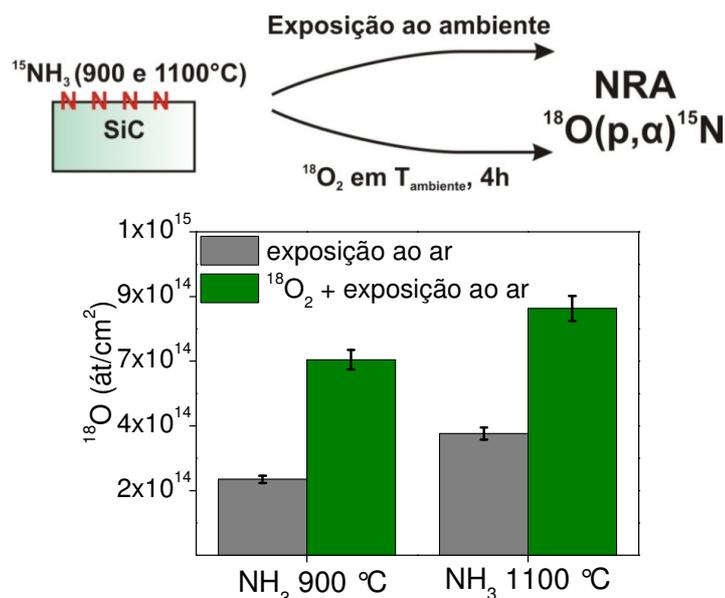


Figura 55 – (acima) esquema da preparação de amostras. (abaixo) Quantidades totais de ^{18}O obtidas por NRA para amostras de 4H-SiC na face Si submetidas a 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ por 1h nas temperaturas indicadas seguido por exposição ao ar ou a exposição a 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ por 4h em temperatura ambiente (24°C) ante de re-expor as amostras ao ar. Barras correspondem a incerteza experimental de 5%.

Para testar a qualidade dos filmes dielétricos formados, curvas I-V foram obtidas. Para formar os capacitores MOS Al/SiO₂(depositado)/SiC(nitretado), depositou-se um filme de aproximadamente 20 nm de SiO₂ sobre o SiC nitretado em $^{15}\text{NH}_3$ a 900 e 1100 °C. Além disso, também realizou-se PDA em argônio em diferentes temperaturas, visando o aprimoramento elétrico nas amostras, como já reportado para filmes de SiO₂ depositados e crescidos termicamente sobre SiC [136,137]. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 56 junto com a curva I-V obtida de uma amostra onde o filme de SiO₂ foi crescido termicamente sobre SiC, seguido por um PDA em argônio para comparação. O maior aumento da densidade de corrente em função do campo aplicado das amostras nitretadas em comparação com a crescida termicamente indica uma fraca robustez dielétrica. Comparando as amostras nitretadas que não foram submetidas ao PDA, é possível observar que a densidade de corrente aumentou mais com o campo elétrico aplicado na amostra submetida ao tratamento térmico em amônia em maior temperatura. Isso sugere que o tratamento em $^{15}\text{NH}_3$ está prejudicando a região interfacial formada entre o SiC nitretado e o filme de SiO₂ depositado. Tal resultado indica que, para incorporar nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC por tratamento térmico em amônia, uma alteração na rota deve ser feita. Modificações em tal rota visando minimizar tal problema serão discutidas e investigadas nesta seção.

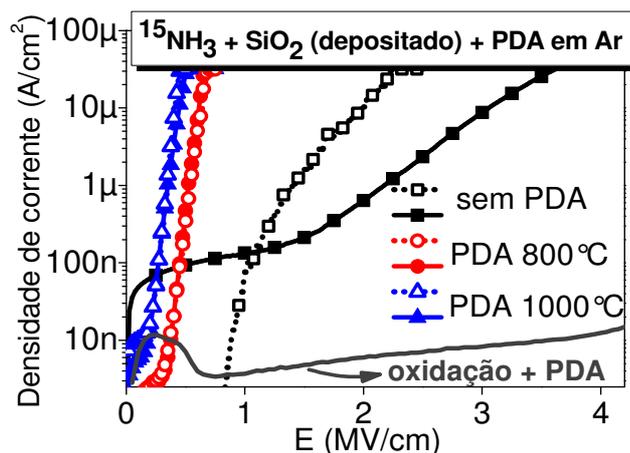


Figura 56 – Curvas I-V de estruturas Al/SiO₂/4H-SiC(nitretado) obtidas por nitretação de substratos de 4H-SiC submetidas a 30 mbar de ¹⁵NH₃ por 1h a 900°C (símbolos sólidos) e 1100°C (símbolos abertos) seguido por PDA em Ar nas temperaturas indicadas, deposição de aproximadamente 20 nm de filme de SiO₂ por *sputtering* e adição de contatos de Al. Resultados de filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre 4H-SiC seguidos por PDA a 1000°C foram incluídos para comparação.

Também pode ser observado na Figura 56 que após os PDAs, a densidade de corrente aumentou mais intensamente com o campo elétrico aplicado do que nas amostras sem PDA, onde o PDA realizado em maior temperatura resultou nas piores curvas I-V. Tipicamente, relatam-se que aprimoramentos em propriedades elétricas em estruturas SiO₂/SiC podem ser obtidos em função de tratamentos térmicos em ambiente inerte. Por outro lado, alguns trabalhos sugerem degradação elétrica por tratamentos térmicos em argônio quando realizados em alta temperatura [138,139]. Como também já foi observado que a presença de nitrogênio no *bulk* do filme óxido reduz sua rigidez dielétrica, o transporte atômico de ¹⁵N após o PDA também foi investigado. Para isso, depositou-se um filme de 3 nm de SiO₂ sobre SiC nitretado em ¹⁵NH₃ a 1100°C, realizou-se PDA em Ar em diferentes temperaturas e obtiveram-se curvas de excitação por NRP (Figura 57). Usou-se apenas 3 nm de espessura do filme de SiO₂, ao invés dos 20 nm usados nas medidas elétricas, para evitar perda de resolução em função da profundidade na obtenção do perfil, mas ainda permitindo investigar se houve deslocamento na localização do nitrogênio na estrutura SiO₂(depositado)/SiC(nitretado). Caso o nitrogênio tivesse se deslocado para dentro do óxido durante o PDA, seria observado o deslocamento da curva de excitação para energias menores, comparado ao da amostra sem PDA (no sentido da superfície referenciada na figura). No entanto, o que se observa é um pequeno deslocamento para energias maiores nos perfis das amostras submetidas a todas as temperaturas investigadas. Isso indica que o nitrogênio

se deslocou no sentido do substrato durante o tratamento térmico. Tal deslocamento poderia estar relacionado com a degradação elétrica observada. Fica claro que, tanto pelos resultados contrastantes reportados na literatura, quanto pelos resultados obtidos, para compreender de fato a influência de PDAs em argônio em estruturas SiO₂/SiC, mais investigações são necessárias. Pretende-se realizar mais estudos envolvendo esse assunto dentro do grupo de pesquisa, para obter uma melhor compreensão desse efeito.

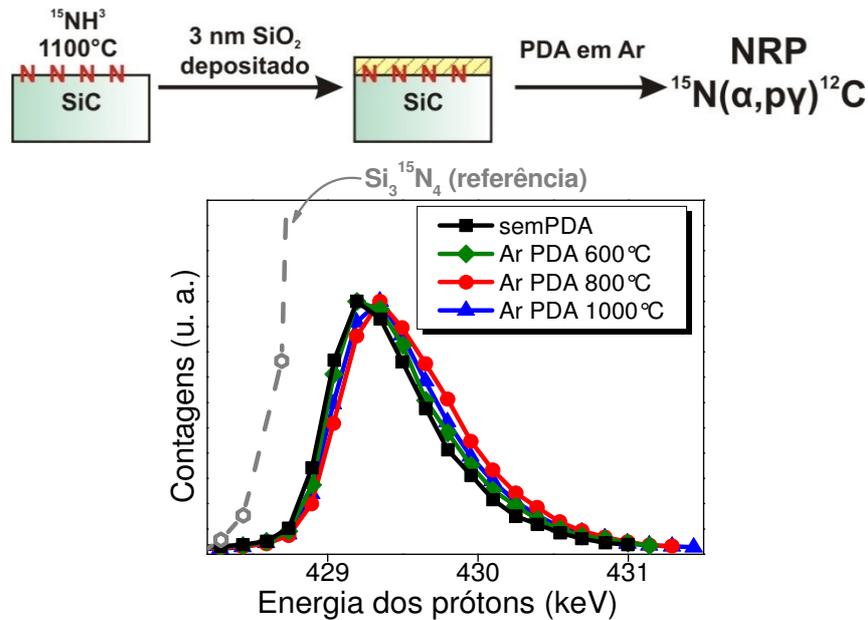


Figura 57– (acima) Esquema da preparação das amostras. **(abaixo)** Curvas de excitação experimental de reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno da ressonância a 429 keV de amostras de 4H-SiC nitretadas por 1h com 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ a 1100°C seguido de deposição de um filme de 3nm de SiO₂ por *sputtering* submetidas ou não a 400 mbar de Ar por 1h nas temperaturas indicadas. Um filme de Si₃¹⁵N₄ também foi analisado para obter a referência indicada na figura relativa à energia correspondente à superfície. A curva de excitação de uma amostra Si₃¹⁵N₄/Si também é apresentada como referência.

Nessa etapa do trabalho, observou-se que a nitretação direta de SiC em amônia seguida por deposição de um filme de óxido, apesar de incorporar quantidades significativas de nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC (maiores dos que as tipicamente observadas após POA em NO), não resulta em propriedades elétricas satisfatórias. Visando alterar essa rota de modo que ainda se introduza nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC, mas minimizando o dano causado pelo tratamento térmico em amônia, propôs-se realizar o tratamento térmico em amônia em um fino filme de SiO₂ crescido termicamente sobre SiC ao invés de diretamente sobre SiC, seguido por deposição de um filme de SiO₂ até a espessura desejada. Esperaria-se obter melhores

propriedades elétricas entre o filme depositado e o filme nitretado de SiO₂ crescido termicamente quando comparado à rota acima testada.

NITRETAÇÃO DE SiO₂/SiC

Para a investigação da nitretação de filmes de SiO₂ sobre SiC, escolheu-se utilizar filmes finos de SiO₂ crescidos termicamente sobre SiC usando um tempo curto de oxidação (1100°C em 100 mbar de ¹⁸O₂ por 5 minutos do momento em que o forno atingiu a temperatura desejada). Usando essa condição, obtém-se um filme fino (2-3 nm) e estequiométrico de SiO₂, como já observado em caracterizações anteriores [54,55]. Além disso, uma redução da corrente de fuga é observada em curvas I-V quando filmes são depositados por *sputtering* sobre filmes crescidos termicamente com essa condição de oxidação em comparação com filmes depositados diretamente sobre o SiC (Figura 11). Caso seja possível nitretar essa estrutura SiO₂/SiC de maneira que o nitrogênio seja incorporado na região interfacial SiO₂/SiC, mas mantendo uma boa qualidade do filme dielétrico, uma boa passivação interfacial poderia ser alcançada.

Para alcançar esse objetivo, primeiramente foi investigada a incorporação de nitrogênio em estruturas SiO₂/SiC. Para tanto, os filmes de SiO₂ foram crescidos termicamente em ¹⁸O₂ nas condições descritas no parágrafo anterior. As nitretações das amostras de Si¹⁸O₂/SiC foram realizadas em 30 mbar de ¹⁵NH₃ por 1h em duas condições de temperatura (800 e 1000°C) e os perfis de ¹⁸O e ¹⁵N foram obtidos por NRP. Um esquema da preparação das amostras, as curvas de excitação e os perfis de concentração obtidos são apresentados na Figura 58. O perfil de concentração de ¹⁸O após a nitretação a 800°C confirma que o filme tem espessura de ~2 nm, além de uma região interfacial não abrupta, como tipicamente observado para o caso do SiC [33,34,35], sugerindo que não ocorreram alterações significativas na concentração do ¹⁸O após a nitretação em ¹⁵NH₃ a 800°C. Para o perfil de ¹⁵N, observa-se uma incorporação muito baixa de nitrogênio (iniciando em 0,1% em comparação com um filme de Si₃¹⁵N₄ estequiométrico) na região superficial do filme de Si¹⁸O₂. Dessa forma, fica claro que o nitrogênio não foi incorporado na região interfacial SiO₂/SiC nessa condição de nitretação. Após a nitretação a 1000°C, uma significativa alteração no perfil de ¹⁸O é observada em comparação ao perfil da amostra nitretada a 800°C, onde uma redução da concentração de ¹⁸O é observada. Tal resultado pode indicar uma troca

entre o oxigênio e o nitrogênio durante a nitretação ou uma troca isotópica entre ^{18}O e ^{16}O proveniente de contaminação. O perfil de ^{15}N dessa amostra indica uma incorporação significativamente maior de nitrogênio do que a 800°C . A maior parte desse nitrogênio está incorporada na região superficial do filme de SiO_2 , com uma pequena parte presente na região interfacial SiO_2/SiC . A tentativa insatisfatória de simular a curva de excitação obtida pela reação $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ da amostra nitretada a 1000°C sem considerar nitrogênio na região interfacial (linhas pretas pontilhadas na Figura 58) confirma a presença de nitrogênio nessa região. As quantidades significativamente menores de N incorporadas, comparadas à perda de ^{18}O observada, indicam que também houve troca isotópica de oxigênio.

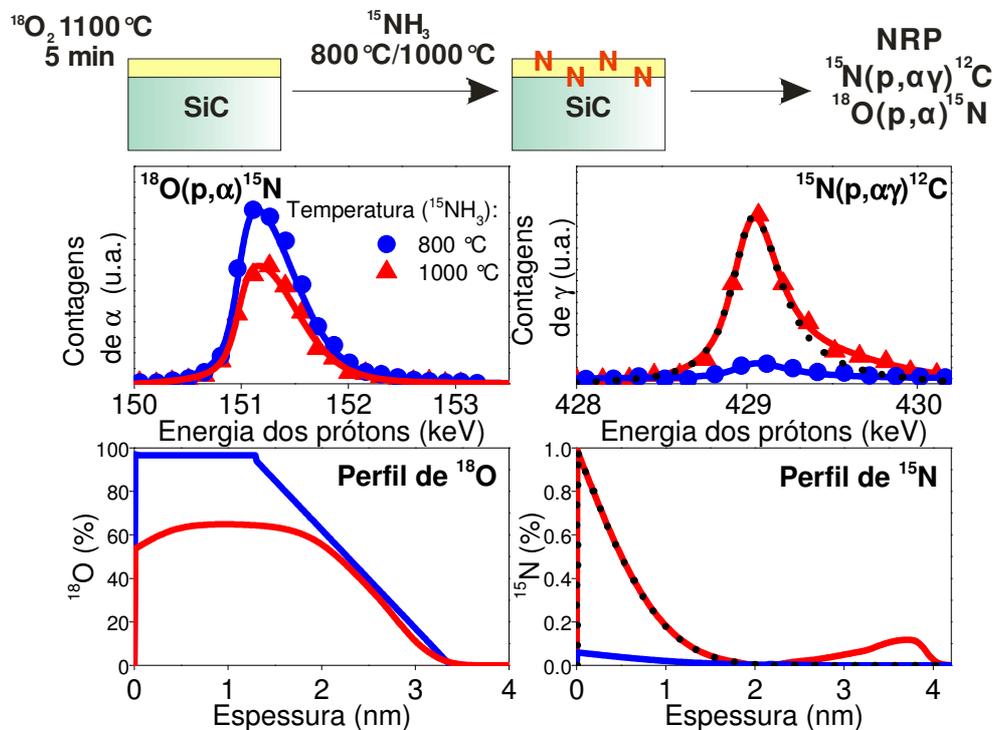


Figura 58 – (acima) Esquema da preparação das amostras. (abaixo) Curvas de excitação experimentais das reações nucleares $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno das ressonâncias 151 e 429 keV, respectivamente, de amostras de $\text{Si}^{18}\text{O}_2/4\text{H-SiC}$ nitretadas por 1h com 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ a 800 ou 1100°C e seus respectivos perfis de concentração na parte inferior da figura. 100% de $^{18}\text{O}\%$ e de $^{15}\text{N}\%$ dos perfis são com relação a filmes de Si^{18}O_2 e $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ estequiométricos, respectivamente.

Utilizando NRA, foi possível obter as quantidades totais de ^{15}N e ^{18}O antes e após *etching* de amostras de $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$ submetidas a nitretações térmicas em 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ por 1 h em diferentes temperaturas. Esses valores são apresentados na Figura 59 junto com o sinal de fundo do NRA do ^{15}N (medido sem amostra). A

quantidade de ^{18}O remanescente após o *etching* na amostra sem nitretação térmica ($\sim 1,1 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$) está de acordo com resultados obtidos anteriormente [39] e dos obtidos por outros grupos [69], que correspondem aproximadamente a uma monocamada de oxigênio ligado ao substrato de SiC que não é removido. Essa quantidade de ^{18}O é reduzida quando o *annealing* em $^{15}\text{NH}_3$ é realizado ($\sim 1,0 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ a 800 e 1000°C) e ainda mais reduzida a 1100°C ($0,7 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$). Tais resultados estão de acordo com o que foi observado anteriormente, onde uma troca está ocorrendo com o oxigênio em função do *annealing* em amônia realizado. Com relação as quantidades de ^{15}N antes do *etching*, observa-se um aumento com o aumento da temperatura do *annealing*, chegando a $\sim 0,4 \times 10^{15} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$ em 1100°C. Essas quantidades são significativamente reduzidas após o *etching*, indicando que uma parte do nitrogênio foi incorporado no filme de SiO_2 , de acordo com o que foi observado por NRP, e foi dissolvido pela solução de HF. Cabe ressaltar que todas as quantidades de nitrogênio determinadas após *etching* estão abaixo de $1 \times 10^{14} \text{ }^{15}\text{N}/\text{cm}^2$, sendo muito pequenas comparadas às obtidas por outros métodos passivadores envolvendo nitrogênio da região interfacial SiO_2/SiC (tipicamente de $2-7 \times 10^{14} \text{ N}/\text{cm}^2$, dependendo do método e das condições utilizadas), indicando que a presença do filme fino de SiO_2 prejudica significativamente a incorporação de nitrogênio nessa interface. Um maior aprofundamento com relação ao nitrogênio incorporado após o *etching* será dado no próximo sub item desta seção.

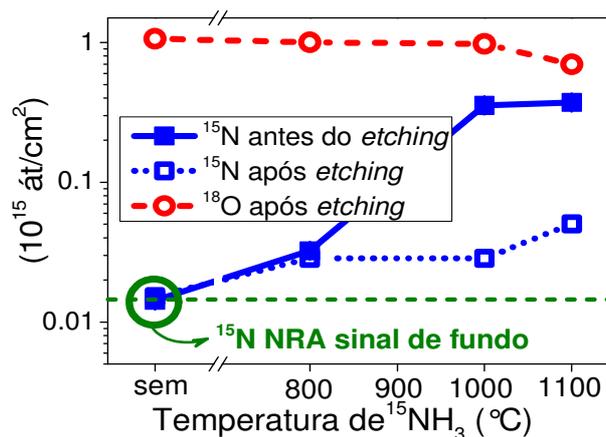


Figura 59 – Quantidades totais de ^{15}N e ^{18}O obtidas por NRA em amostras de $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$ submetidas ou não a 30 mbar de $^{15}\text{NH}_3$ por 1 h nas temperaturas indicadas antes e após *etching*. Barras correspondem a incerteza experimental de 5%.

Para a caracterização elétrica, depositou-se ~20 nm de filmes de SiO₂ por *sputtering* sobre amostras de SiO₂/SiC nitretadas em NH₃ em diferentes condições. O esquema de preparação de amostras e as curvas I-V obtidas são apresentadas na Figura 60. Nessas curvas, a densidade de corrente é semelhante entre a amostra que não foi nitretada e as nitretadas a 800 e a 1000°C, evidenciando que a nitretação nessas condições não resultou em prejuízos no filme dielétrico, porém a 1100°C um significativo aumento na densidade de corrente foi observado, indicando uma degradação no filme dielétrico pelo tratamento térmico, de maneira semelhante ao que foi observado quando substratos de SiC foram submetidos diretamente a nitretação em NH₃ (Figura 58).

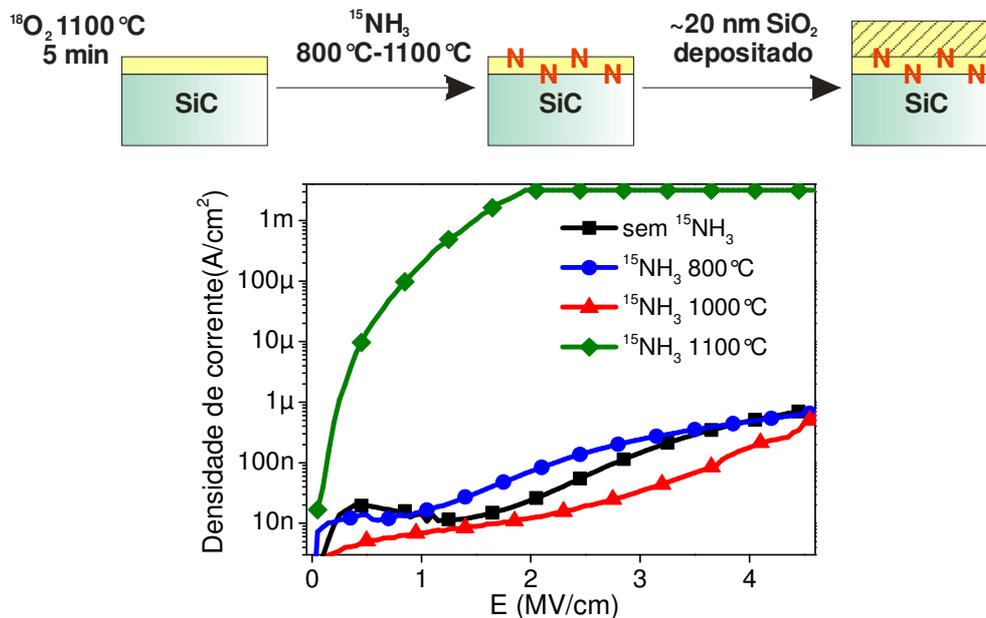


Figura 60 – (acima) esquema da preparação das amostras. (abaixo) Curvas I-V de estruturas Al/SiO₂(depositado)/SiO₂(nitretado)/4H-SiC nas condições apresentadas no esquema.

SUPERFÍCIES NITRETADAS DO Si, SiC e SiO₂/SiC ANTES E APÓS ETCHING

Para melhor compreender a natureza do nitrogênio incorporado nas amostras, investigações quantitativas e do ambiente químico das amostras nitretadas foram obtidas por XPS antes e após *etching*. Essas investigações foram realizadas para amostras de Si, SiC e SiO₂/SiC nitretadas a 1000, 1050 e 1100°C, porém, como os

resultados foram muito semelhantes para cada tipo de amostra entre as temperaturas testadas, apenas os resultados para as amostras tratadas a 1050°C serão apresentados. Cabe ressaltar que, como o principal objetivo da etapa deste trabalho foi a quantificação atômica, a discussão sobre os ambientes químicos será apenas qualitativa.

Os espectros obtidos antes e após o *etching* para as diferentes amostras são apresentados na Figura 61. Para a amostra de Si, é possível observar qualitativamente a formação de um filme de Si₃N₄ nas regiões do Si 2p (102,5 eV) e N 1s (398,0 eV) que é completamente removido após o *etching*, como esperado [140,141]. Os mesmos sinais para o nitreto de silício nas regiões Si 2p e N 1s são observados para a amostra nitretada de SiC. Após o *etching*, diferente do caso do Si, é evidente que uma parte significativa do N permanece, caracterizada pelo sinal observado na região do N 1s. Tal sinal não é observado na região do Si 2p, mascarado pelo intenso sinal do substrato do SiC. Para a amostra nitretada de SiO₂/SiC, é possível observar na região Si 2p um sinal em 103,2 eV, energia maior do que a observada na amostra onde a nitretação foi realizada diretamente sobre o substrato de Si e SiC, indicando que o Si está ligado predominantemente ao oxigênio, fato esperado devido à presença do filme de SiO₂. Si ligado ao N também está provavelmente presente, aparecendo numa região de energia intermediária entre a do SiO₂ e do SiC, sem, no entanto, poder ser resolvida nas condições medidas. A presença do sinal em 398,0 eV na região do N 1s confirma a incorporação de nitrogênio, como observado por NRP e NRA. Após o *etching*, observa-se na região do N 1s que praticamente todo o nitrogênio incorporado foi removido, indicando que o nitrogênio foi incorporado principalmente no filme de SiO₂ e não na interface SiO₂/SiC, de acordo com os resultados anteriores obtidos por reações nucleares.

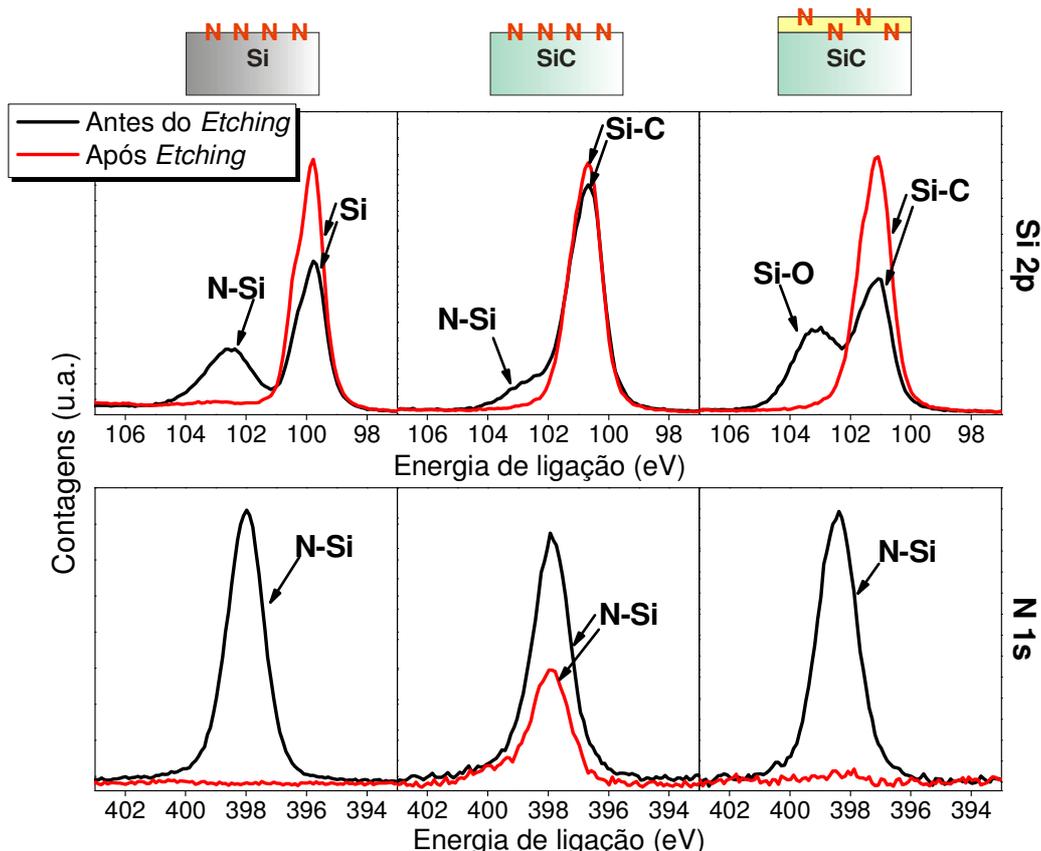


Figura 61 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais Si 2p e N 1s para amostras de Si (coluna da esquerda), 4H-SiC (coluna central) e SiO₂/4H-SiC (coluna da direita) submetidas a um tratamento térmico em 30 mbar de ¹⁵NH₃, por 1 h a 1050°C antes e após *etching*.

Tendo em vista que a nitretação direta de substratos de SiC em NH₃ resultou em uma grande incorporação de nitrogênio na superfície do SiC, e que uma parte significativa permaneceu na superfície do SiC após *etching* (indicando a incorporação no substrato de SiC), é interessante quantificar esse nitrogênio remanescente e compará-lo com os obtidos por outros métodos. Para isso, utilizou-se a amostra de SiC nitretada em NH₃ a 1050°C, uma amostra de SiC apenas oxidada em O₂ (pressão atmosférica por 10 h a 1100°C), uma amostra nitretada em NO a 1175°C (método padrão de passivação da região interfacial SiO₂/SiC) realizada na *Rutgers University* [71], e amostras de SiO₂/SiC e SiC nitretadas em plasma de nitrogênio cedidas pela *Auburn University* [97].

Os espectros obtidos por XPS para as regiões O 1s e N 1s dessas amostras após *etching* são apresentados na Figura 62 e as quantidades totais obtidas por esses espectros, são apresentados na Tabela 4. Para a amostra apenas oxidada em O₂, observa-se o sinal mais intenso na região O 1s em comparação com as outras amostras e não observa-se sinal na região do N 1s, como esperado. A quantidade total de oxigênio para

essa amostra é maior do que $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (uma monocamada de SiC) e também é maior do que as detectadas por NRA (Figura 59). Isso indica que, além do oxigênio ligado ao substrato do SiC, parte desse oxigênio pode ser proveniente da exposição ao ar das amostras. Para as amostras que foram submetidas a diferentes nitretações, diferentes quantidades de nitrogênio e oxigênio foram detectadas, mas uma tendência entre as amostras foi observada: conforme maiores quantidades de nitrogênio foram incorporadas, menores quantidades de oxigênio foram observadas. Isso está de acordo com resultados anteriores que indicam que a última camada atômica ligada ao SiC não é removida pelo *etching*: conforme mais nitrogênio é incorporado na interface, menos sítios de incorporação restam para oxigênio, o que resulta em uma redução da quantidade de oxigênio. Para a amostra submetida ao *annealing* em NO, aproximadamente 1/3 de uma monocamada de nitrogênio é observado, de acordo com resultados anteriores [71,76]. As amostras submetidas ao *annealing* em plasma de nitrogênio resultaram em maiores quantidades de nitrogênio do que o *annealing* em NO. Quando o *annealing* em plasma foi realizado diretamente sobre o substrato de SiC, maiores quantidades de nitrogênio foram observadas em comparação com a amostra contendo um filme de SiO₂ sobre o SiC. Isso pode ser atribuído pela presença do filme de SiO₂, que estaria obstruindo a chegada do nitrogênio na interface, de maneira semelhante ao que foi observado para as amostras de SiO₂/SiC nitretadas em NH₃, como discutido anteriormente. Para a amostra de SiC submetida ao *annealing* em NH₃, as maiores quantidades de nitrogênio e menores quantidades de oxigênio são observadas. Tal resultado evidencia que a rota proposta é um promissor método para a incorporação de nitrogênio em grandes quantidades, além de ser uma rota relativamente mais simples de ser realizada do que por plasma de nitrogênio, que exige um sistema mais complexo [96,97]. Cabe ressaltar que, em todas as amostras, grandes quantidades de oxigênio foram observadas, mostrando a dificuldade de se obter uma superfície livre de oxigênio para o caso do SiC.

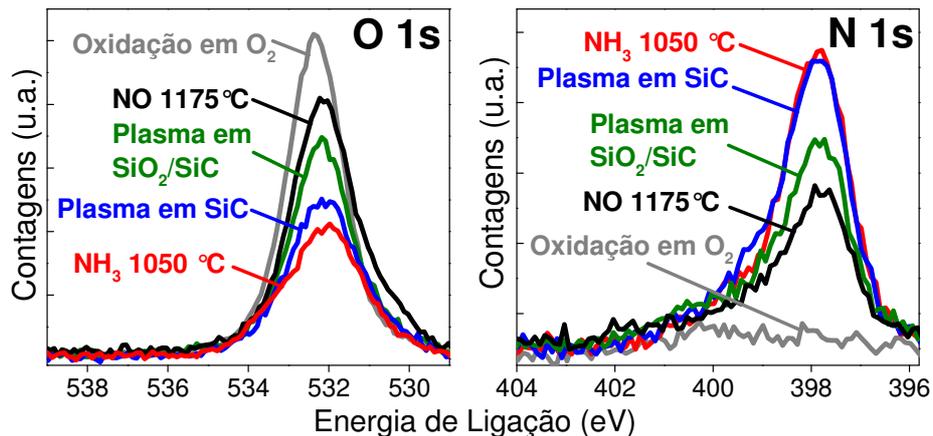


Figura 62 – Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais O 1s e N 1s para amostras de Si, 4H-SiC na face-Si submetidas aos tratamentos térmicos indicados seguida por *etching* em HF aquoso.

Tabela 4 - Quantidades totais de O e N obtidas por XPS para amostras de SiC submetidas aos tratamentos indicados na tabela.

Amostra	O (10^{14} cm^{-2})	N (10^{14} cm^{-2})
Oxidação em O ₂	15.6	-
NO por 2h, 1175°C	15.2	4.7
Plasma de N ₂ em SiO ₂ /SiC	13.0	6.8
Plasma de N ₂ em SiC	10.8	8.7
NH ₃ por 1h, 1050°C	10.1	9.0

Com relação ao ambiente químico, as energias de ligação determinadas para as amostras na região do O 1s são consistentes com oxigênio ligado ao Si do substrato do SiC [69]. Para a região N 1s, todas as amostras apresentaram espectros semelhantes, indicando uma semelhança no ambiente químico, independente da rota de incorporação de nitrogênio: predominantemente nitrogênio ligado ao silício, com uma assimetria para energia de ligações maiores, indicando a presença de oxinitreto de silício, como discutido anteriormente (Figura 53 e Figura 54).

Cabe mencionar que, além dos resultados apresentados nesta etapa do trabalho, investigações visando a modificação da molhabilidade da superfície do SiC em função da razão atômica entre nitrogênio e oxigênio também foram realizadas. Tal estudo é particularmente importante para a aplicação do SiC em dispositivos em exijam biocompatibilidade, como discutido na seção 1.6. Esses resultados não são apresentados

nesta tese por fugirem do foco principal do trabalho. Desses resultados, um artigo foi publicado em revista indexada internacional (ANEXO VII) [142].

CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

A investigação de nitretações térmicas do SiC usando NH_3 enriquecido isotopicamente evidenciou que é possível incorporar o nitrogênio em quantidades significativas na superfície do SiC (mais do que tipicamente observado por outras rotas). Esse nitrogênio incorporado na região interfacial mostrou-se fortemente estável frente a tratamentos térmicos seguintes. O ambiente químico dessa incorporação é semelhante ao observado por outros métodos de nitretação: o nitrogênio é ligado predominantemente ao silício de maneira semelhante ao observado no nitreto de silício. A presença de oxigênio na forma de oxinitreto de silício também foi observada, apesar de não ser desejada, tendo sido atribuída parcialmente à exposição ao ar das amostras.

As medidas elétricas obtidas utilizando filmes depositados por *sputtering* evidenciaram alta corrente de fuga. Essa corrente pode ser reduzida significativamente quando um filme fino crescido termicamente sobre o SiC foi nitretado. Porém, como consequência, uma significativa redução na incorporação de nitrogênio na interface SiO_2/SiC ocorreu, o que é indesejado para a passivação elétrica nessa região.

De modo geral, a nitretação direta do SiC em um ambiente com presença reduzida de oxigênio é uma rota promissora para incorporar altas quantidades de nitrogênio, reduzindo a incorporação de oxigênio. Além disso, esse nitrogênio incorporado mostra-se fortemente estável frente a tratamentos térmicos seguintes. Para a formação de estruturas MOS, a utilização de filmes depositados ainda é um fator crítico, tendo em vista que eles tipicamente apresentam propriedades elétricas inferiores aos crescidos termicamente. Para que essa rota (nitretação do SiC seguida por deposição do filme de óxido) seja aprimorada, uma boa qualidade entre a superfície nitretada e o filme depositado ainda deve ser alcançada.

5.3 INCORPORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFORO NA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/4H-SiC

O estudo da incorporação de fósforo na região interfacial SiO₂/SiC foi dividido em duas partes: na primeira parte investigaram-se apenas rotas de deposição por *sputtering* de fósforo e sua quantificação por reação nuclear usando substratos de grafite. Dessa etapa, um trabalho foi apresentado em congresso internacional e um artigo foi publicado em revista internacional indexada (ANEXO V) [143]. Os detalhes do desenvolvimento de uma metodologia de quantificação de fósforo por reação nuclear, por fugirem do tema principal deste doutorado, são apresentados e discutidos no Apêndice B. Na etapa seguinte, investigou-se a utilização das rotas de deposição de fósforo aplicadas ao SiC e sua caracterização físico-química e elétrica.

DESENVOLVIMENTO DE ROTAS DE INCORPORAÇÃO DE FÓSFORO POR *SPUTTERING*

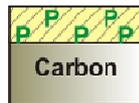
Para as amostras obtidas por deposição de filmes neste trabalho, utilizaram-se um alvo de SiO₂ e pedaços de fósforo vermelho colocados diretamente sobre uma base de C (base de alvos do próprio equipamento de *sputtering*). Essa base apresenta baixa taxa de *sputtering*, privilegiando apenas a deposição de fósforo. Além disso, preferiu-se utilizar essa base de C no lugar de um alvo de Si, para ser possível distinguir e quantificar o Si proveniente apenas do alvo de SiO₂. Duas rotas diferentes foram utilizadas nas deposições: deposição simultânea utilizando os dois alvos, chamada neste trabalho de co-deposição (co), utilizada para obter filmes de SiO₂ contendo fósforo e deposição sequencial (se), depositando primeiramente fósforo e, na sequência, SiO₂, obtendo-se um filme de fósforo recoberto por um filme de SiO₂, evitando a exposição ao ar do filme de fósforo. Um esquema simplificado dos alvos e das rotas utilizadas é apresentado na Figura 63.

Alvos de sputtering:



Rotas de deposição por sputtering:

Co-deposição (co):



Filme de SiO_2
contendo fósforo

Deposição sequencial (se):



Filme de P recoberto por
um filme de SiO_2

Figura 63 – Representação dos alvos utilizados para as deposições por *sputtering*, rotas utilizadas e amostras obtidas.

Quatro amostras com diferentes espessuras de filmes foram obtidas através de deposições sobre substratos de carbono utilizando as rotas propostas. Espectros obtidos por RBS são apresentados Figura 64 e detalhes sobre essas amostras e as quantidades de Si, O e P obtidas por RBS são apresentados na Tabela 5.

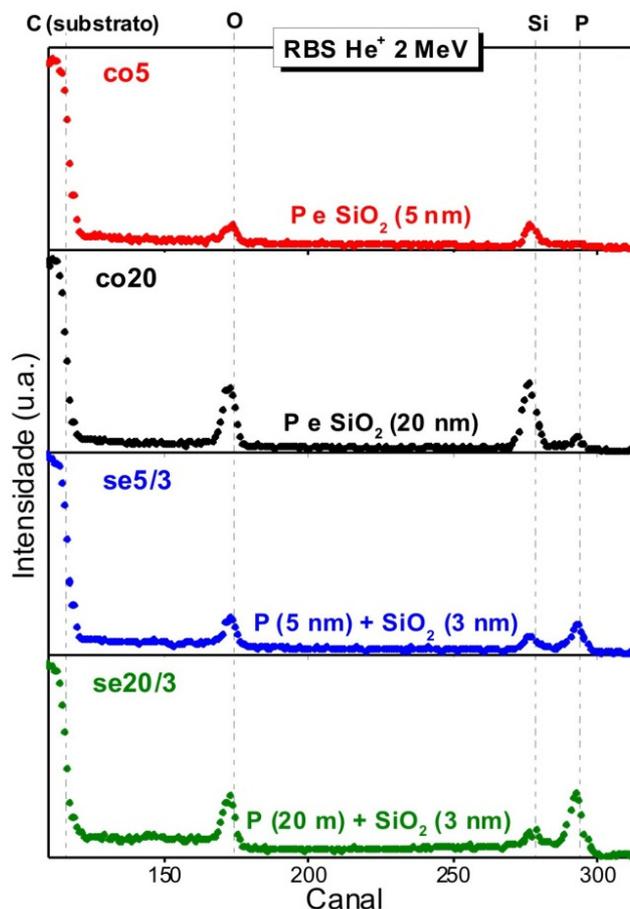


Figura 64 – Espectros de RBS obtidos de filmes de óxido contendo fósforo depositados por *sputtering* (detalhes na Tabela 5).

Tabela 5 – Quantidades totais de silício, oxigênio e fósforo, obtidos por RBS, em filmes depositados por *sputtering*, seguindo diferentes rotas, sobre substratos de C e suas proporções atômicas O:Si e Si:P.

Amostra	Rota	Si ($10^{15}/\text{cm}^2$)	O ($10^{15}/\text{cm}^2$)	P ($10^{15}/\text{cm}^2$)	O:Si	Si:P
co5	P + SiO ₂ (~5 nm)	7,4	21,1	0,4	2,8 : 1	1 : 0,05
co20	P + SiO ₂ (~20 nm)	26,9	69,5	2,6	2,6 : 1	1 : 0,10
se5/3	P (5nm) + SiO ₂ (3nm)	7,1	28,8	10,6	4,1 : 1	-
se20/3	P (20nm) + SiO ₂ (3nm)	9,1	53,2	22,2	5,8 : 1	-

Dos resultados observados na Tabela 5, observa-se que, da proporção entre o silício e o fósforo para os filmes co-depositados, há em torno de uma ordem de grandeza menos fósforo. Tal proporção está abaixo do valor obtido por Sharma *et al.* [103] em suas amostras: aproximadamente 1 átomo de silício para 0,4 átomos de fósforo. Tal redução da proporção de fósforo no filme pode ser interessante, tendo em vista que os filmes obtidos por Sharma *et al.* apresentaram instabilidades elétricas.

Também nota-se na Tabela 5 que, comparando as quantidades de silício e de oxigênio, uma maior proporção de oxigênio é observada do que seria esperado em um filme estequiométrico de SiO₂. Sabe-se de resultados anteriores que se obtém filmes estequiométricos de SiO₂ quando apenas o alvo de *sputtering* SiO₂ é utilizado [54]. Dessa forma, é provável que esse excesso de oxigênio seja proveniente de contaminação do alvo contendo fósforo. A quantificação desse excesso de oxigênio, que não advém do alvo de SiO₂, e sua proporção com relação ao fósforo é apresentada na Tabela 6 para as amostras submetidas a deposições sequenciais. A proporção entre O:P para essas amostras corresponde aproximadamente à do trióxido de fósforo (P₄O₆). Já foi sugerido que tal composto desorve da região superficial de substratos de fósforo vermelho, durante o crescimento de filmes contendo fósforo através de epitaxia por feixe molecular por fonte sólida (SS-MBE) [144,145]. Nesses estudos, foi identificado que a presença de oxigênio se devia à oxidação da região superficial do fósforo vermelho, como pode ser observado no perfil de concentração de oxigênio obtido por SIMS apresentado na Figura 65. Visando minimizar essa contaminação com oxigênio, realizou-se *pré-sputtering* do alvo contendo P por tempos mais longos antes de realizar as deposições contendo fósforo nas próximas etapas deste trabalho.

Tabela 6 – Quantidade total de oxigênio fora da estequiometria do SiO₂ e sua estequiometria com a quantidade total de fósforo.

Amostra	Rota	Excesso de O (10 ¹⁵ /cm ²)*	Excesso de O:P
Se5/3	P (5nm) + SiO ₂ (3nm)	14,7	1,4 : 1
Se20/3	P (20nm) + SiO ₂ (3nm)	35,1	1,6 : 1

*calculado subtraindo 2×Si da quantidade total de O daTabela 5.

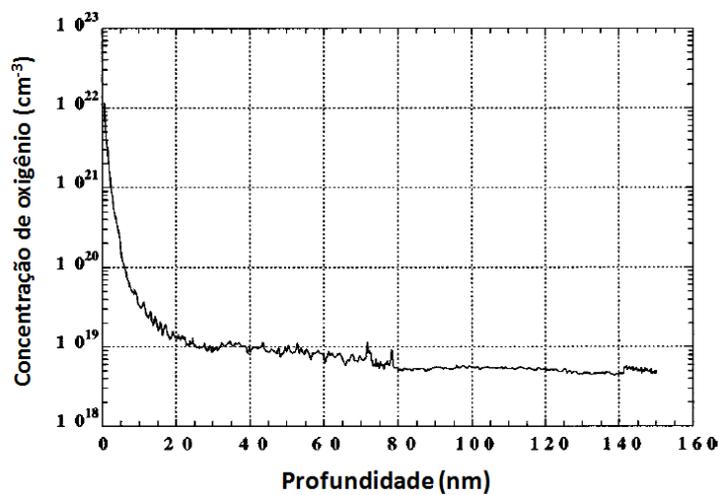


Figura 65 – Perfil de concentração de oxigênio em um substrato de fósforo vermelho, determinado por SIMS. Adaptado de [145].

DEPOSIÇÃO POR *SPUTTERING* DE FILMES CONTENDO FÓSFORO SOBRE SiC

Para as amostras de SiC, utilizaram-se co-deposições, por ser a rota mais adequada para aplicações elétricas. Os espectros obtidos por XPS antes e após o *etching* de filmes de SiO₂ contendo fósforo depositados por *sputtering* sobre Si e sobre SiC são apresentados na Figura 66. A confirmação da remoção total dos filmes dá-se pela ausência dos sinais correspondentes ao SiO₂ na região do Si 2p, assim como o aumento de intensidade do sinal dos substratos na região Si 2p para a amostra de SiC e Si e a redução da intensidade do sinal na região do O 1s para ambos os substratos. Na região do P 2p, a presença de fósforo é observada antes do *etching* em ambas as amostras, confirmando o que foi observado anteriormente por RBS e NRA. A energia de ligação

observada para o sinal do fósforo antes do *etching* (133,6 eV), é próxima aos valores observados para o fósforo incorporado usando fonte sólida de PSG em amostras tanto de Si quanto de SiC [72], atribuído à fósforo ligado ao oxigênio com silício como vizinho [72,146]. A ausência de picos em energias mais baixas (~129 eV), confirma a ausência de fósforo sólido [146,147], indicando que todo o fósforo proveniente do fósforo vermelho reagiu no processo de deposição. Após o *etching*, não observa-se mais o sinal do fósforo para a amostra de Si, porém um sinal significativo ainda é observado para o caso do SiC. Este resultado indica que o fósforo presente na região interfacial SiO₂/SiC, de maneira análoga ao nitrogênio e o oxigênio, é resistente ao *etching* e permanece na superfície do SiC após o ataque químico. A resistência do fósforo ao *etching* sobre o SiC também foi observada recentemente para o caso de *annealing* em PDS com fluxo de N₂ a 1000°C [103], porém cabe salientar que as deposições por *sputtering* foram realizadas em temperatura ambiente, indicando a efetividade em incorporar fósforo na região interfacial de maneira satisfatória pela rota proposta.

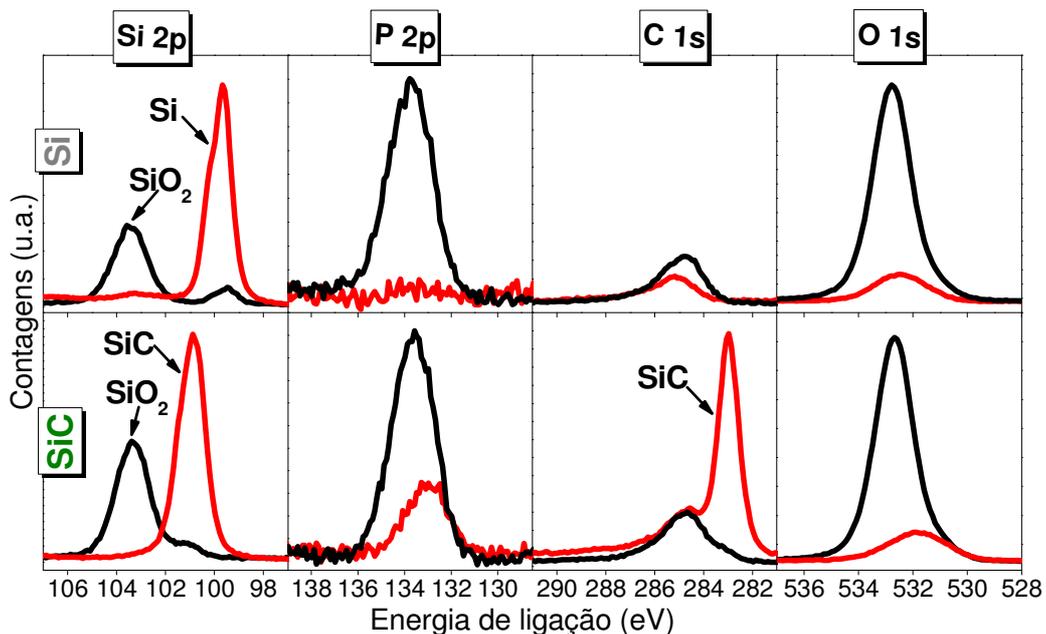


Figura 66 – Regiões de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais indicados para filmes de SiO₂ com fósforo (co-depositados por *sputtering*) sobre substratos de Si (na linha superior) e 4H-SiC na face Si (na linha inferior), **antes (preto) e após (vermelho)** a remoção do filme por *etching*.

Observa-se um deslocamento em energia de ligação na região do P 2p para a amostra de SiC após o *etching* na Figura 66 (de 133,6 eV para 132,9 eV), indicando uma mudança de ambiente químico do fósforo presente no filme comparado ao presente na região interfacial. É interessante notar que isso não ocorre para o nitrogênio no caso

da nitretação térmica do SiC em NH₃ (Figura 61) e NO [71], onde o mesmo ambiente químico é observado no filme e na região interfacial. Como a mudança da energia de ligação é relativamente sutil (0,7 eV), é sensato prever que o fósforo permanece ligado predominantemente ao oxigênio, porém, estando ligado também com algum silício ou carbono (átomos menos eletronegativos que o O) do substrato.

As quantificações de fósforo e oxigênio presentes na superfície do SiC após o *etching* foram realizadas baseadas nos espectros obtidos por XPS apresentados na Figura 66 e são apresentadas na Tabela 7, comparadas com as quantidades obtidas de uma amostra oxidada apenas em O₂ e com uma amostra de SiC (face-Si) submetida a um *annealing* em PDS com fluxo de N₂. Nota-se uma maior quantidade de oxigênio na amostra depositada com fósforo por *sputtering* em comparação com a amostra apenas oxidada em O₂. Tendo em vista que a quantidade de fósforo detectada é baixa, ainda restam muitos sítios em que o oxigênio permanece ligado na superfície do SiC. Mesmo assim, caso o fósforo estivesse ligado diretamente apenas ao substrato, uma quantidade menor do que $15,6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ de oxigênio seria esperada. Porém, como discutido anteriormente, esse fósforo está predominantemente ligado a outros oxigênios. Assim, é plausível que a maior quantidade de oxigênio observada na amostra contendo fósforo seja pelos oxigênios ligados ao fósforo. Comparando as quantidades de fósforo entre as amostras, observa-se que a rota por *sputtering* apresenta uma quantidade significativamente maior de P comparado ao *annealing* em PDS com fluxo de N₂. Tendo em vista que o fósforo presente na região interfacial serve como um eficiente agente passivador de defeitos eletricamente ativos, esse significativo aumento na quantidade de P incorporada indica um potencial uso da rota proposta neste trabalho para ser usado na passivação desses defeitos.

Tabela 7 – Quantidades totais de O e P obtidas por XPS para amostras de SiC submetidas aos tratamentos indicados na tabela após *etching*.

Amostra	Quantidade de P ($10^{14}/\text{cm}^2$)	Quantidade de O ($10^{14}/\text{cm}^2$)
Oxidação em O ₂	-	15,6
Co-deposição sobre SiC	2,3	20,1
<i>Annealing</i> em PDS [72]	1,1	Não medido

Tendo em vista que as rotas de incorporação de fósforo para a fabricação de dispositivos MOS envolvem deposição de filmes dielétricos, é interessante investigar a estabilidade do fósforo incorporado na superfície do SiC frente a futuras deposições de diferentes óxidos. Para investigar tal estabilidade, depositou-se um filme de óxido de alumínio (Al_2O_3) por ALD a 150°C (realizado em colaboração com a *Princeton University*, em *New Jersey* - E.U.A.) sobre a amostra co-depositada com fósforo após *etching*. O objetivo foi investigar se a quantidade total de fósforo incorporado na superfície do SiC seria alterada após a deposição do óxido. Um esquema da preparação das amostras e os espectros obtidos por XPS são apresentados na Figura 67. Foi escolhido ALD para este experimento por ser uma técnica de deposição que forma filmes dielétricos de excelente qualidade (frequentemente utilizados na fabricação de dispositivos por serem tipicamente melhores do que os obtidos por *sputtering*) em temperaturas moderadas [148]. A presença de Al_2O_3 é confirmada pelo sinal observado na região do Al 2p, e sua remoção total após o *etching* em HF é confirmada pela ausência desse mesmo sinal. Na região do P 2p, após a deposição por ALD seguida por *etching* observa-se uma significativa redução na quantidade de fósforo (de 2,5 para $0,9 \times 10^{14}/\text{cm}^2$), evidenciando uma grande instabilidade do fósforo incorporado frente à deposição e remoção do filme. Também observa-se uma maior quantidade de oxigênio na região O 1s antes da deposição por ALD em comparação com após a deposição por ALD seguida por *etching*. Esse resultado está de acordo com a ideia de que parte do oxigênio observado na superfície do SiC está ligado ao fósforo, tendo em vista que uma redução na quantidade de fósforo também está associada a uma redução na quantidade de oxigênio.

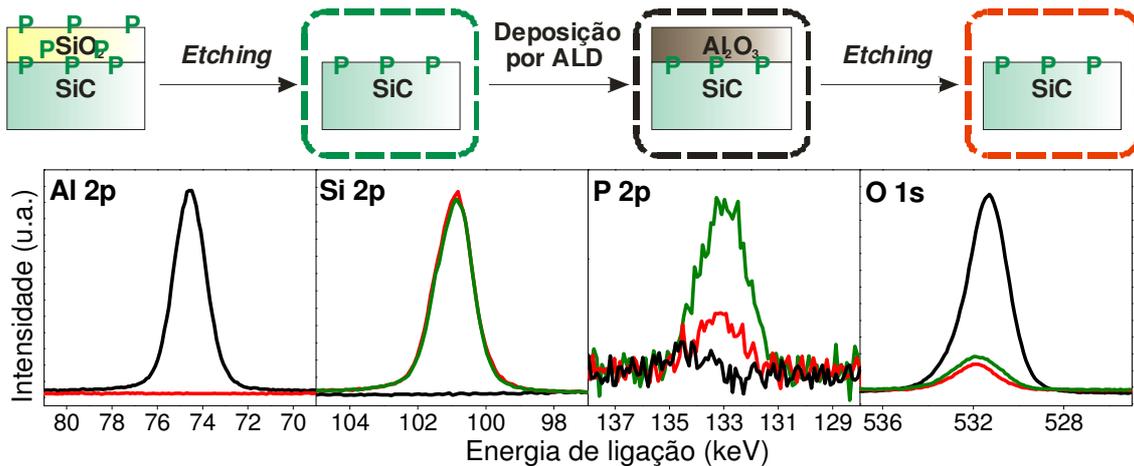


Figura 67 – (acima) Esquema da preparação das amostras. (abaixo) Região de energia dos fotoelétrons provenientes dos orbitais indicados para filmes de SiO₂ com fósforo (co-deposição) depositados por *sputtering* sobre substratos de 4H-SiC na face Si **após etching (verde)**, seguido por **deposição de um filme de Al₂O₃ por ALD (preto)**, seguido por **etching em HF (vermelho)**.

Para a caracterização elétrica, utilizou-se co-deposição simultânea de P e SiO₂ para formar um filme de 5 nm de SiO₂ contendo fósforo, seguido pela deposição por *sputtering* de 20 nm de SiO₂. Propôs-se essa rota visando a incorporação de fósforo na região interfacial e a minimização da espessura do filme de óxido com excesso de oxigênio. O resultado obtido por curva I-V é apresentado na Figura 68, em comparação com uma amostra de SiC com filme de SiO₂ crescido termicamente seguido por *annealing* em um ambiente inerte de Ar. O excesso de corrente de fuga em comparação com o filme crescido termicamente indica que a utilização de filmes depositados por *sputtering* ainda precisa ser aprimorada para que medidas elétricas satisfatórias possam ser obtidas.

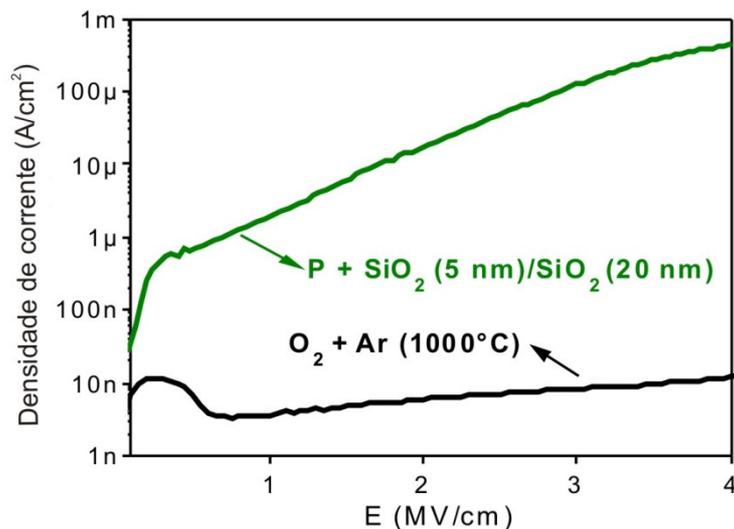


Figura 68 – Curvas I-V da estrutura Al/SiO₂/SiC onde os filmes de SiO₂ contendo fósforo (co-deposição) foram depositado por *sputtering*. Uma amostra onde o filme de SiO₂ foi crescido termicamente seguido por POA em Ar é apresentado para comparação.

CONCLUSÕES DESTA ESTAPA DO TRABALHO

Deposições por *sputtering* utilizando alvos de SiO₂ e fósforo vermelho mostraram-se uma rota interessante para formar estruturas SiO₂/SiC contendo fósforo. Apesar das quantidades significativas de fósforo incorporadas, o filme apresentou um excesso de oxigênio proveniente de contaminação da fonte de fósforo utilizada indicando que o processo ainda precisa ser aprimorado.

A presença de fósforo na superfície do SiC após *etching* confirmou sua incorporação na região interfacial SiO₂/SiC em quantidades superiores às encontradas na literatura, o que é desejado do ponto de vista de passivação elétrica. Essa incorporação em temperatura ambiente mostra uma facilidade do SiC em incorporar fósforo, porém investigações de sua estabilidade frente a deposições seguintes por ALD em temperaturas moderadas e sua remoção evidenciam também uma instabilidade frente a outras etapas de processamento, já que parte do fósforo foi removido no processo.

Esses resultados indicam que não é necessário tratamentos severos para a incorporação de fósforo para o caso do SiC. Em contrapartida, um cuidado deve ser tomado na escolha da rota de incorporação de fósforo, tendo em vista sua possível instabilidade frente a futuras etapas de processamento.

5.4 INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) COM SiO₂/Si e SiO₂/SiC

Como discutido na seção 1.4, uma das possíveis origens da formação da carga negativa presente na região interfacial SiO₂/SiC é pela interação dessa estrutura com os subprodutos da oxidação térmica do SiC, como CO e C (reações 1-4 na seção 1.4). Visando testar tal suposição, investigou-se o efeito da interação de CO com estruturas SiO₂/Si e SiO₂/SiC nas suas propriedades elétricas e estruturais. Estudos de diferentes grupos de pesquisa relatam que a interação de CO com SiO₂/Si gera a formação de nano-cristais de SiC no substrato de Si próximo à região interfacial SiO₂/Si [149,150,151]. Utilizou-se Si neste trabalho para fins de comparação com os trabalhos realizados por outros grupos e com as amostras de SiO₂/SiC. Dos resultados obtidos deste trabalho, um artigo foi publicado em revista internacional indexada (ANEXO VI) [152].

Iniciaram-se as investigações nas amostras de SiO₂/Si. A Figura 69 apresenta curvas I-V e C-V de amostras SiO₂/Si (tipo-p) submetidas a tratamentos térmicos em 100 mbar de CO nos tempos e temperaturas indicados. Os resultados relativos a amostras submetidas a tratamentos térmicos na temperatura de 1000°C revelam que não ocorreram alterações significativas nas curvas I-V após os tratamentos térmicos em CO. Porém, nas curvas C-V, claramente observa-se um deslocamento com relação à curva ideal para tensões mais negativas em função do tempo do tratamento térmico, indicando maior geração de carga efetiva positiva. Um efeito do tratamento térmico a 1100°C pode ser observado nas curvas I-V: quanto maior o tempo em CO, maior a corrente observada, indicando uma degradação elétrica causada pelo tratamento térmico. Também observa-se que, além do deslocamento para tensões mais negativas, ocorreu mudança na curvatura das curvas C-V, sendo que a alteração mais significativa é observada no caso do tratamento térmico em CO realizado por 4 h. Tal fato é atribuído a uma degradação na região interfacial SiO₂/Si pela incorporação de C.

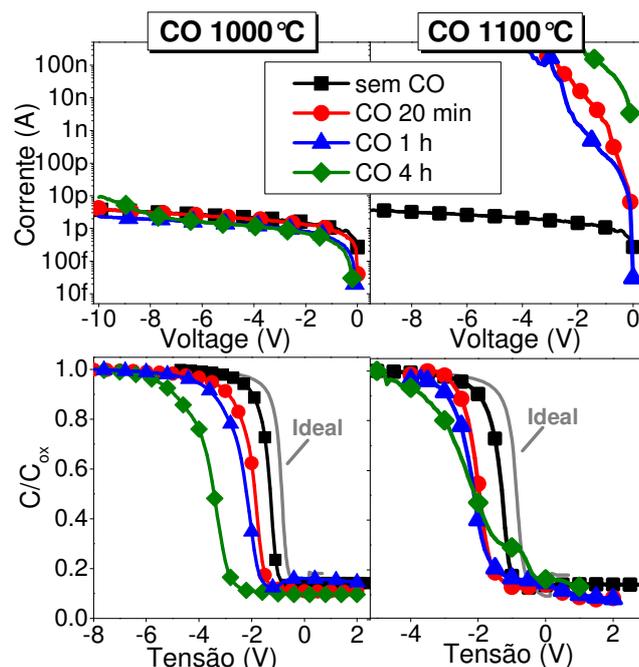


Figura 69 – (acima) Corrente gerada em função da tensão aplicada e (abaixo) capacitância em função da tensão aplicada de estruturas Al/SiO₂/Si (tipo-p), normalizadas pela capacitância máxima, comparadas com curva ideal teórica (linha contínua cinza), sem e com submissão a tratamento em 100 mbar de CO nas temperaturas e tempos indicados.

A caracterização das amostras de SiO₂/Si (tipo-p) submetidas ao tratamento térmico em CO a 1100°C foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 70) e por XPS, após a remoção do filme por solução aquosa de HF (Figura 71). A preparação das amostras e a obtenção de imagens por TEM foram realizadas pelo colaborador pós-doutorando Roberto Moreno Souza dos Reis, do *Lawrence Berkeley National Laboratory*, EUA. Observa-se na Figura 70 a incorporação de carbono no substrato de Si após os tratamentos térmicos em CO, como esperado [149]. Após tratamento em 1 h de CO, observa-se uma degradação na interface, que pode ser associada à mudança de inclinação da curva C-V. Para a amostra submetida a tratamento térmico em CO por 4 h, observa-se que, além do carbono incorporado no substrato de Si, também ocorre a reação desse carbono com o silício do substrato e sua cristalização. O padrão de difração indica a formação de SiC cúbico, como previsto na literatura [149, 150, 151].

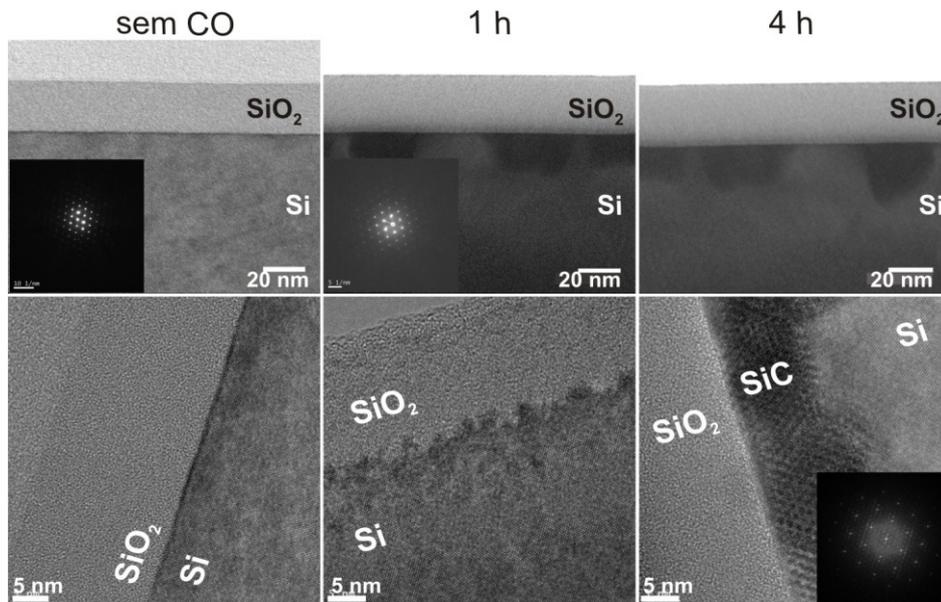


Figura 70 – Imagens obtidas por TEM de amostras de SiO_2/Si (tipo-p) submetidas ou não a tratamentos em 100 mbar de CO a 1100°C nos tempos indicados. Detalhe: padrões de difração.

Nos espectros obtidos por XPS na região do C 1s apresentados na Figura 71, observa-se o aumento do sinal correspondente ao SiC com relação ao sinal do carbono proveniente de contaminação (CH) em função do tempo do tratamento térmico em CO, confirmando a influência da incorporação de carbono nas propriedades elétricas observadas na Figura 69. Na região do Si 2p, observou-se uma mudança significativa no espectro apenas quando o tratamento térmico em CO durou 4h, que gerou o surgimento de um componente atribuído à formação de SiC. A confirmação da formação de SiC pode ser realizada medindo a diferença de energia entre o componente do SiC do C 1s e do Si 2p e comparando com a de uma amostra de SiC [151]. Para uma amostra de SiC limpa, esse ΔE é de 182,2 eV. Para a amostra de SiO_2/Si submetida a CO por 4 h, o ΔE é de 182,6 eV. A pequena diferença pode ser atribuída a excesso de Si na estrutura formada.

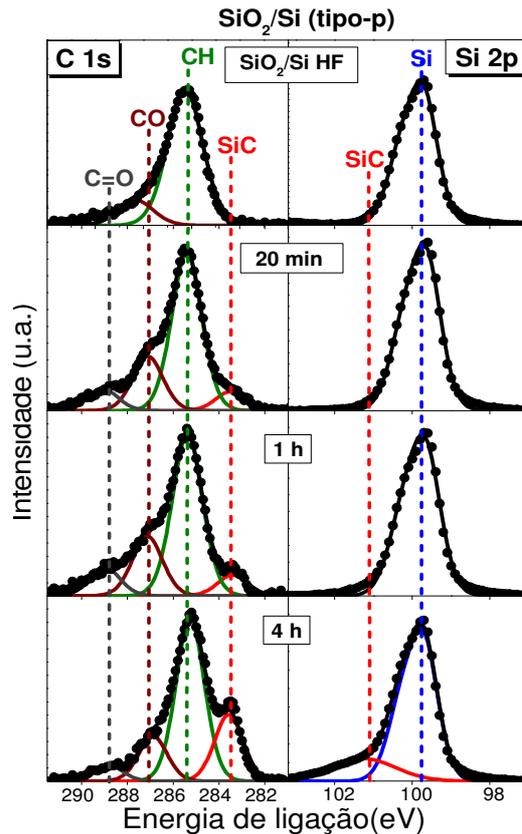


Figura 71 – Espectros na região do C 1s e do Si 2p obtidos por XPS de amostras de SiO₂/Si (tipo-p) submetidas a tratamento térmico em CO por 1100°C nos tempos indicados, seguido pela remoção do filme de SiO₂ por *etching* em HF aquoso.

Para investigar os efeitos da interação do CO com SiO₂/SiC (tipo-n), realizaram-se os tratamentos térmicos em CO também em SiO₂/Si (tipo-n), para comparação. As curvas I-V e C-V de capacitores Al/SiO₂/Si e Al/SiO₂/SiC submetidos ao tratamento térmico em CO antes da deposição de Al são apresentadas na Figura 72. Observa-se que, em estruturas envolvendo ambos os substratos, os tratamentos em CO ocasionaram um aumento na corrente de fuga, independente do tempo do tratamento. No caso das curvas C-V, observa-se que, antes dos tratamentos térmicos, a curva C-V está deslocada para tensões negativas da curva ideal para o caso do Si e positivas para o caso do SiC, indicando cargas efetivas positiva e negativa, respectivamente, de acordo com o que observa-se tipicamente nessas estruturas. Após o tratamento térmico em CO, para ambos os tipos de substratos, observa-se um maior deslocamento para tensões negativas, apenas com exceção do caso do capacitor sobre Si após 20 min em CO, onde não se observaram mudanças significativas. Esse deslocamento observado é devido à formação de carga efetiva positiva causada pelo tratamento térmico. O resultado foi

inesperado, já que supunha-se que a interação com o CO formaria carga negativa, como previsto anteriormente [39,48,50].

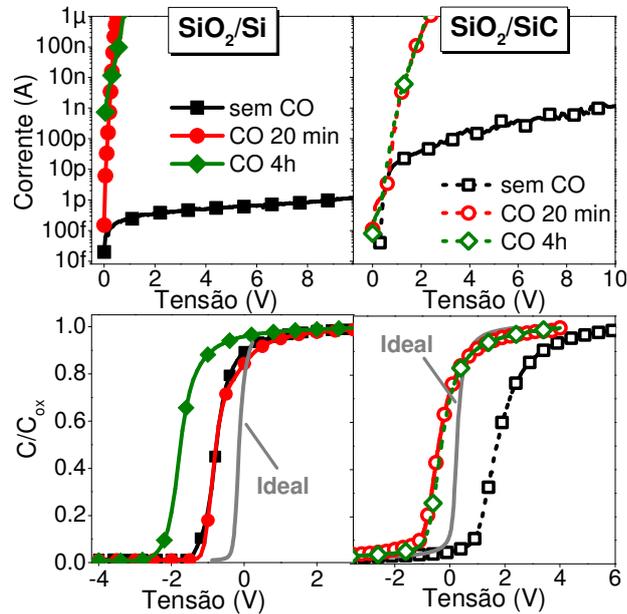


Figura 72 – Corrente gerada em função da tensão aplicada (**acima**) e capacitâncias em função da tensão aplicada (**abaixo**) de estruturas Al/SiO₂/Si e SiC (tipo-n), normalizadas pela capacitância máxima, comparadas com curva ideal teórica (linha contínua cinza), sem e com submissão a tratamento em 100 mbar de CO a 1000°C nos tempos indicados.

Para confirmar que a geração de carga efetiva positiva é devida à interação com o CO e não apenas à alta temperatura utilizada no tratamento térmico, repetiram-se as condições usadas no tratamento térmico em CO, mas usando argônio como gás. As curvas I-V e C-V dos capacitores formados podem ser observadas na Figura 73. Elas aparecem comparadas com as curvas de uma amostra sem tratamento térmico e de uma amostra submetida a tratamento térmico em CO, além de uma amostra de SiO₂/SiC submetida a tratamento térmico em Ar, seguido por outro em CO. Pode ser observado nas curvas I-V que, quando realiza-se o tratamento térmico em atmosfera de Ar, ocorre uma significativa redução na corrente de fuga, enquanto que no caso do CO, mesmo quando a amostra foi submetida ao POA em Ar anteriormente, observa-se forte um aumento na corrente de fuga. Este resultado confirma que o efeito negativo na qualidade dielétrica dos filmes de SiO₂ crescidos termicamente provém da interação com CO, e não da alta temperatura utilizada do tratamento térmico. Nas curvas C-V, após os POA em Ar, observa-se uma aproximação da curva ideal em comparação com a amostra sem tratamento térmico após a oxidação. Ainda assim, observa-se um deslocamento para

tensões positivas com relação a curva ideal devido à presença de carga efetiva negativa. No caso em que as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em CO, mesmo onde ocorreu o POA em Ar anterior a ele, novamente observa-se o deslocamento para tensões negativas, devido à presença de carga positiva. Tais resultados comprovam que tanto a carga positiva quanto a degradação do filme dielétrico observados anteriormente são devidos à presença de CO e não ao efeito da temperatura em si.

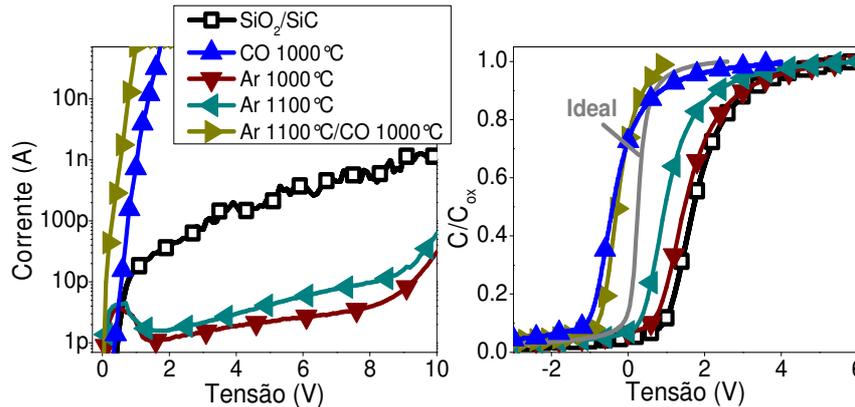


Figura 73 – (esquerda) Corrente gerada em função da tensão aplicada e **(direita)** capacitâncias em função da tensão aplicada de estruturas Al/SiO₂/SiC (tipo-n), normalizadas pela capacitância máxima, comparadas com curva ideal teórica (linha contínua cinza), sem e com submissão a tratamento em 100 mbar de CO ou Ar por 1h nas temperaturas indicadas.

Para melhor compreender os efeitos da interação do CO com a estrutura SiO₂/SiC, obtiveram-se imagens de TEM da amostra após o óxido ser removido. Uma dessas imagens pode ser observada na Figura 74. Nela, observa-se uma formação de defeitos na região superficial do SiC que não foram observados em amostras de SiO₂/SiC (não submetidas a *annealings*) em imagens de TEM em trabalhos anteriores do grupo [153], sendo, portanto, atribuídos à interação da estrutura com o CO.

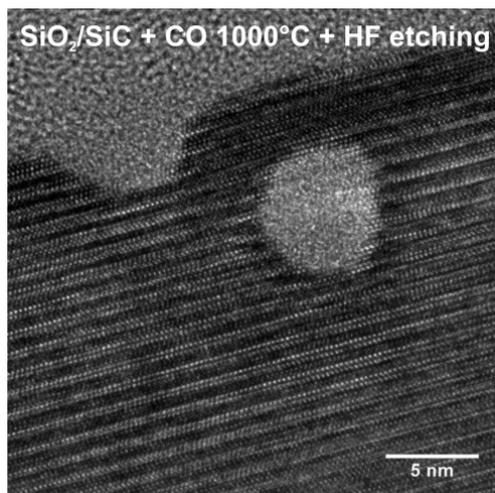


Figura 74 – Imagem obtida por TEM de uma amostra de SiO₂/SiC (tipo-n) submetida a 100 mbar de CO a 1000°C por 4h seguido da remoção do filme de SiO₂ por *etching* em HF aquoso.

Espectros na região do C 1s obtidos por XPS são apresentados na Figura 75 para amostras de SiO₂/SiC com e sem tratamento térmico em CO após a remoção do filme de SiO₂ por *etching* em HF aquoso. Não são apresentados os espectros da região do Si 2p pois não foram observadas mudanças significativas entre os espectros. Na Figura 75, pode ser observado o aumento de um componente em torno de 286 eV na amostra submetida ao tratamento térmico em CO. Tal componente pode ser atribuído tanto a ligações C-C quanto à presença de hidrocarbonetos provenientes de contaminação [43]. Para melhor compreender esses resultados, pretende-se ainda realizar perfil por EELS em imagens de TEM.

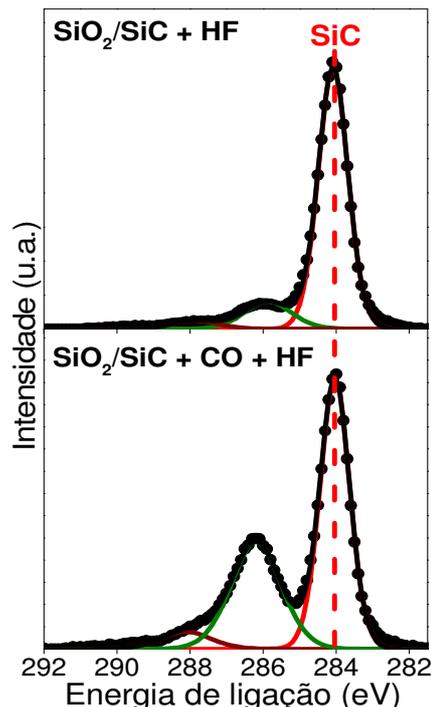


Figura 75 – Espectros na região do C 1s obtidos por XPS de amostras de SiO₂/SiC (tipo-n) submetido ou não a tratamento térmico em CO por 1100°C por 4 h seguido da remoção do filme de SiO₂ por *etching* em HF aquoso.

Resumindo os resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que a interação de CO tanto com SiO₂/Si quanto com SiO₂/SiC resulta em geração de carga efetiva positiva. O resultado era inesperado, principalmente no caso do SiC, pois supunha-se que a interação com o CO seria uma das responsáveis pela presença de carga negativa. Com isto, conclui-se que é pouco provável que a origem da carga negativa observada na região interfacial SiO₂/SiC seja devida à interação do subproduto CO formado durante a oxidação do SiC.

CONCLUSÕES DESTA ETAPA DO TRABALHO

Dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho, foi possível observar o efeito do monóxido de carbono com estruturas SiO₂/Si e SiO₂/SiC. O *annealing* em CO gerou a deterioração da interface SiO₂/Si e, em tempos mais longos, ocorreu a formação de cristais de SiC, de acordo com resultados anteriores encontrados na literatura. Para o caso do SiC, uma deterioração ainda maior foi observada em sua superfície pela interação com o CO.

Como consequência nas medidas elétricas, a interação com CO gerou um aumento na corrente de fuga e a geração de carga efetiva positiva nas estruturas sobre ambos substratos. Investigações utilizando ambiente inerte em condições semelhantes ao *annealing* em CO confirmaram o efeito prejudicial do CO, não sendo apenas devido ao tratamento térmico.

Como CO é um dos subprodutos da oxidação do SiC, esses resultados permitem uma melhor compreensão da origem dos defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC. Uma das possibilidades da origem das cargas negativas presentes na região interfacial SiO₂/SiC (defeito elétrico presente nessa região e parcialmente responsável pelas baixas mobilidades de canal de MOSFETs de SiC), era a interação com o CO formado durante a oxidação do SiC na região próxima da interface SiO₂/SiC. A formação de carga positiva observada pela interação com o CO, indica que essa não é a origem da formação dessas cargas negativas e ressalta a complexidade dos defeitos presentes nessa região.

6. CONCLUSÕES

As investigações realizadas neste doutorado permitiram uma melhor compreensão da natureza e da origem dos defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC, assim como de seus métodos passivadores.

O estudo envolvendo vapor d'água enriquecido isotopicamente (D₂¹⁸O) ressaltou a importância na escolha da rota de formação de filmes sobre SiC, pois observou-se que o deutério e o oxigênio interagem de maneiras diferentes com a estrutura dependendo da rota escolhida: existe uma tendência de incorporação e troca isotópica maior na região da estrutura onde existem mais defeitos. Além disso, a incorporação de D reduziu a presença de carga efetiva negativa e removeu a região interfacial, indicando a passivação de defeitos presentes na interface.

As investigações envolvendo nitretação em ¹⁵NH₃ e deposições de fósforo por *sputtering* indicaram que é possível incorporar maiores quantidades desses elementos na superfície do SiC do que tipicamente observado por outras rotas, o que é desejado do ponto de vista de passivação elétrica. Enquanto que o nitrogênio incorporado mostrou-se estável termicamente, o fósforo incorporado mostrou-se instável frente a deposições realizadas em temperaturas moderadas após remoção desse filme. Tais aspectos são relevantes no momento de determinar uma rota de fabricação de dispositivos MOS em SiC.

Buscando uma melhor compreensão da origem da carga negativa na região interfacial SiO₂/SiC, foi possível concluir que a interação do CO liberado durante a oxidação térmica do SiC não é o responsável pela geração desse tipo de defeito. Esse resultado evidencia como é complexa a geração de defeitos na região interfacial SiO₂/SiC e como ainda não compreende-se completamente os defeitos presentes nela.

De modo geral, foi possível concluir que ainda restam diversos desafios para serem superados visando um maior aprimoramento da tecnologia do SiC. A interface entre o substrato de SiC com o filme dielétrico de SiO₂ é extremamente complexa e os

defeitos presentes nessa região ainda não são completamente compreendidos. Para que se possa obter um melhor aprimoramento elétrico desta região, um melhor entendimento desses defeitos ainda deve ser alcançado.

Sobre os métodos passivadores dos defeitos presentes na região interfacial SiO₂/SiC, incorporações de elementos passivadores, como nitrogênio e fósforo, diretamente sobre o SiC seguido por deposições de filmes dielétricos são rotas alternativas interessantes em relação aos métodos mais tradicionais (como *annealing* do SiO₂/SiC em NO) pois maiores quantidades desses elementos podem ser inseridos na região interfacial. Como desvantagem, a utilização de filmes de óxido depositados tipicamente apresenta qualidades inferiores aos crescidos termicamente, o que pode exigir tratamentos térmicos pós-deposição. Porém, foi observado que a quantidade desses elementos na superfície do SiC devido a etapas de processamento posteriores (como deposições e *annealings*) pode ser reduzida, comprometendo a qualidade elétrica da interface. Nesse sentido, o nitrogênio incorporado mostrou-se significativamente mais estável do que o fósforo.

APÊNDICE A

SÍNTESE DE PADRÕES DE ^{18}O PARA SEREM UTILIZADOS POR NRA

Como discutido na seção 4.1, para realização de NRA visando obter a quantidade total de um determinado nuclídeo, é necessário a utilização de um padrão contendo uma quantidade conhecida do mesmo nuclídeo. No caso do ^{18}O , tipicamente usam-se como padrões substratos de tântalo, alumínio ou silício oxidados termicamente ou eletroquimicamente usando água enriquecida isotopicamente ou gases enriquecidos em ^{18}O [154, 155]. Porém, devido ao manuseio e armazenamento, esses padrões estão sujeitos a trocas isotópicas com o ambiente, resultando em perda de ^{18}O e acarretando a perda da confiabilidade no padrão. Para evitar tal efeito, um método de síntese de padrões de ^{18}O onde o filme contendo ^{18}O é passivado por um filme com abundância isotópica natural de oxigênio foi proposto e é apresentado a seguir. Usando essa estratégia, o filme contendo ^{18}O não fica sujeito a tais perdas, pois qualquer eventual troca isotópica que ocorrer pelo contato com a atmosfera, não afetará significativamente a quantidade total de ^{18}O presente no padrão, tornando-o mais confiável ao longo do tempo. Tal trabalho iniciou-se durante a graduação do aluno, resultou em um depósito de patente durante seu mestrado, publicada em 2014 (ANEXO I) [156] e, com as análises adicionais realizadas durante este doutorado, resultou em uma apresentação em congresso internacional e na publicação de um artigo em revista internacional indexada (ANEXO II) [157].

O processo consiste em oxidar um substrato de Si em oxigênio contendo abundância isotópica natural seguido por uma oxidação em $^{18}\text{O}_2$ (97% de enriquecimento). Como o oxigênio é a única espécie móvel durante a oxidação [158], após a oxidação em $^{18}\text{O}_2$, um filme de Si^{18}O_2 será formado entre o filme previamente formado de SiO_2 e o substrato. Além disso, ^{18}O também será incorporado na região superficial do filme previamente formado devido à troca isotópica entre o ^{18}O e o filme de SiO_2 . Tal incorporação ocorre devido à presença de defeitos chamados de pontes peróxido nessa região superficial do filme formado termicamente [158]. Como não é

desejável a presença de ^{18}O na superfície dos padrões, pelos motivos expostos acima, eles são removidos através de um *etching* controlado em HF aquoso, resultando em uma estrutura $\text{SiO}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$. Uma representação do processo da síntese dos padrões é apresentado na Figura 76.

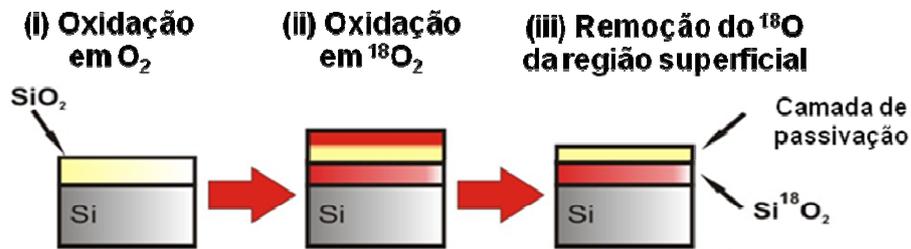


Figura 76 – Representação do processo de síntese de padrão de ^{18}O passivado por um filme de SiO_2 .

Curvas de excitação e respectivos perfis de concentração de ^{18}O simulados obtidos por NRP antes e após o *etching* controlado são apresentados na Figura 77. Nos perfis de concentração, é possível observar que o filme de Si^{18}O_2 é bem representado por um formato de retângulo, apresentando interfaces $\text{SiO}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2$ e $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$ abruptas, enquanto o perfil de concentração de ^{18}O na superfície é bem descrito por uma função erro complementar. Após o *etching*, a ausência de ^{18}O acima da abundância natural na região superficial do padrão confirma sua remoção.

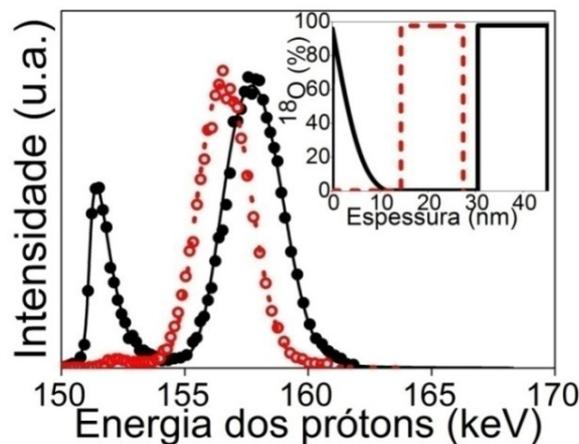


Figura 77 – Curvas de excitação obtidas pela reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ próximo da energia de ressonância de 151 keV. Símbolos representam os pontos experimentais e linhas correspondem às curvas de excitação simuladas para uma amostra de Si oxidada em O_2 seguida por oxidação em $^{18}\text{O}_2$ (linha preta contínua e círculos preenchidos) e seguida de *etching* controlado (linha vermelha pontilhada e círculos vazados). **Detalhe:** Perfis de concentração de ^{18}O obtidos a partir das respectivas simulações utilizando o mesmo padrão de linhas.

Para quantificar o ^{18}O presente no padrão sintetizado, RBS-c foi realizado usando He^+ na energia de 2 MeV e 110° de ângulo de detecção. É possível observar na

Figura 78 a presença dos isótopos ^{16}O e ^{18}O com boa resolução, o que permitiu a quantificação de ^{18}O . Na Tabela 8, é possível observar a quantidade total de ^{18}O em padrões sintetizados por duas rotas distintas: silício oxidado apenas em $^{18}\text{O}_2$ ($\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$) e usando a rota proposta ($\text{SiO}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$). Além da quantificação de ^{18}O no período de suas sínteses, também realizou-se a quantificação após aproximadamente 4 anos das mesmas. É possível observar que, enquanto no caso do padrão $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$, uma significativa perda de ^{18}O ocorreu ao longo do tempo, esse não foi o caso para o padrão $\text{SiO}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$, onde observou-se a mesma quantidade de ^{18}O dentro da incerteza experimental.

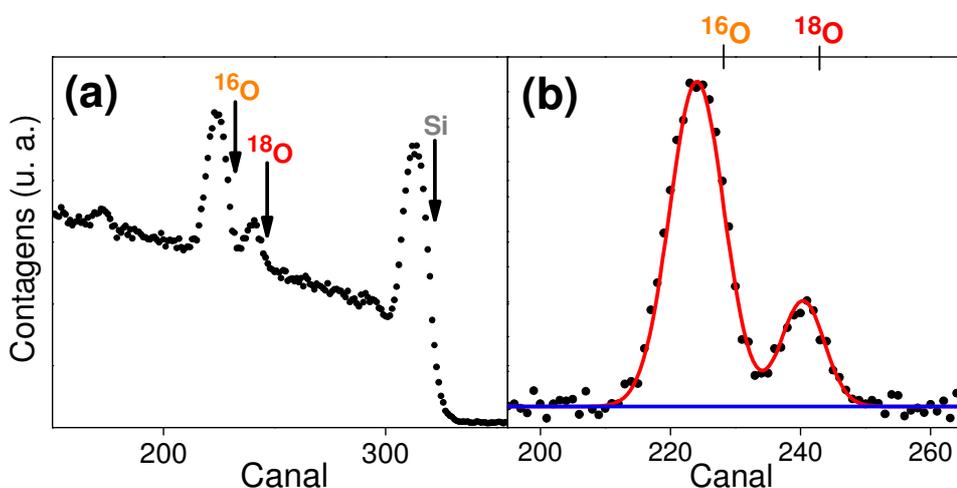


Figura 78 – (a) Espectro obtido por RBS canalizado de amostra de Si oxidada em O_2 seguida por oxidação em $^{18}\text{O}_2$ e por *etching* controlado em HF. (b) Região contendo os isótopos ^{16}O e ^{18}O do espectro apresentado em (a) após a subtração da linha de base.

Tabela 8 – Quantidades totais de ^{18}O obtidas por RBS de padrões obtidos por rotas sintéticas distintas medidos logo após sua síntese e após 4 anos. A incerteza experimental é de 10%.

Padrão	Quantidade original de ^{18}O	Quantidade de ^{18}O após 4 anos
	($\times 10^{15}$ át/cm 2)	($\times 10^{15}$ át/cm 2)
$\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$	106	83
$\text{SiO}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$	31	33

Para analisar a homogeneidade lateral dos padrões sintetizados pela rota proposta, medidas de NRA foram realizadas em diferentes pontos de cada padrão. Cada padrão continha uma dimensão aproximada de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ e as medidas foram realizadas com uma distância de 5 mm entre elas, usando um feixe de $\sim 2 \text{ mm}$ de diâmetro. O resultado dessas medidas é apresentado na Figura 79. Dela, pode-se observar que em nenhum dos

padrões sintetizados ocorreram variações maiores do que 5% na quantidade de ^{18}O , provando sua homogeneidade lateral.

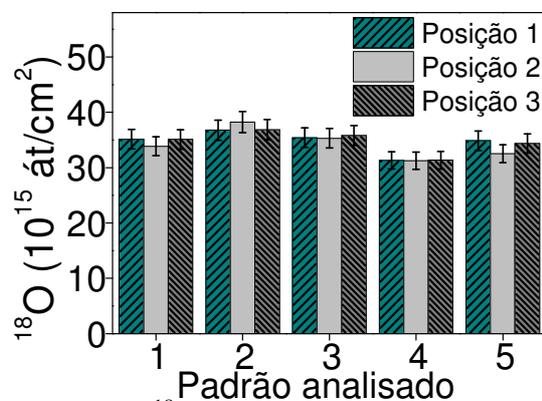


Figura 79 – Quantidade total de ^{18}O obtido por NRA em diferentes pontos dos padrões sintetizados numerados de 1 à 5. Barras correspondem a 5% de incerteza experimental.

Dos resultados apresentados, observou-se que os padrões de ^{18}O para serem usados em NRA sintetizados pela rota proposta apresentam maior estabilidade ao longo do tempo comparada com os dados obtidos pela rota anterior. Os novos padrões estão sendo utilizados rotineiramente pelos usuários do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, sendo que já foram publicados diversos trabalhos utilizando-os.

APÊNDICE B

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE FÓSFORO POR REAÇÃO NUCLEAR

^{31}P , o único isótopo de P estável na natureza, já foi investigado por reações nucleares anteriormente por outros grupos, que usaram as reações $^{31}\text{P}(p,\alpha)^{28}\text{Si}$ [159, 160] e $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ [161,162]. As vantagens de utilizar uma reação do tipo (α,p) são o espectro praticamente livre de ruído e o valor negativo de Q para a maior parte dos elementos normalmente presentes na análise de materiais, como silício e oxigênio. No caso do fósforo, já se obtiveram curvas de excitação utilizando a reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ usando a ressonância na curva da seção de choque na energia de 3,640 MeV (Figura 80). Além das vantagens apresentadas para utilizar a reação nuclear (α,p) , o fato da reação $^{31}\text{P}(p,\alpha)^{28}\text{Si}$ ser anisotrópica é um problema, pois impede a utilização de um detector de grande área, o que prejudica a obtenção rápida dos espectros. Apesar de ser possível analisar fósforo através de outras técnicas por feixe de íons, como RBS e MEIS, é difícil resolver o sinal de fósforo do sinal do silício no caso do RBS. Comparado com MEIS, a reação nuclear é uma técnica mais seletiva, simples e rápida. Neste trabalho, escolheu-se utilizar essa ressonância para analisar fósforo nas amostras. A ideia foi criar uma metodologia para identificar e quantificar fósforo através dessa reação nuclear. Além dessa ressonância, também investigou-se a viabilidade das ressonâncias em 2,800 e 3,050 MeV, porém as intensidades dos sinais resultantes foram muito baixas para as quantidades de fósforo usadas neste trabalho e por isso esses resultados não são apresentados.

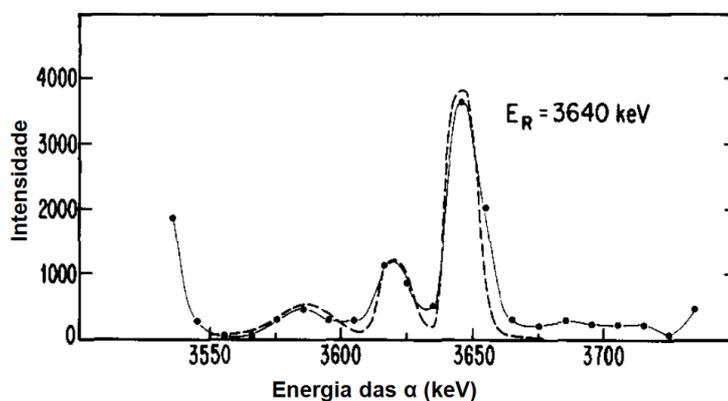


Figura 80 – Curva de excitação de um filme de 54 nm de Zn_3P_2 obtida usando a reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$. Linhas servem para guiar os olhos. Adaptado de [161].

Iniciaram-se as investigações utilizando substratos de carbono implantados com fósforo na energia de 30 keV usando diferentes doses. Na Figura 81, observam-se, de um substrato de C implantado com 10^{16} P/cm², os espectros obtidos com diferentes energias de incidência; a curva de excitação resultante; o espectro de RBS e a simulação da distribuição de fósforo no substrato de carbono obtida pelo código SRIM [114]. Espectros com pouco fundo foram obtidos por reação nuclear. Também observa-se que o sinal mais intenso obtido por reação nuclear não é o relativo à energia da ressonância, mas sim ao da energia 3,644 MeV pois, como pode ser observado na simulação, o fósforo encontra-se enterrado no substrato (alcance médio projetado em 79 nm de profundidade) e não próximo da região superficial da amostra.

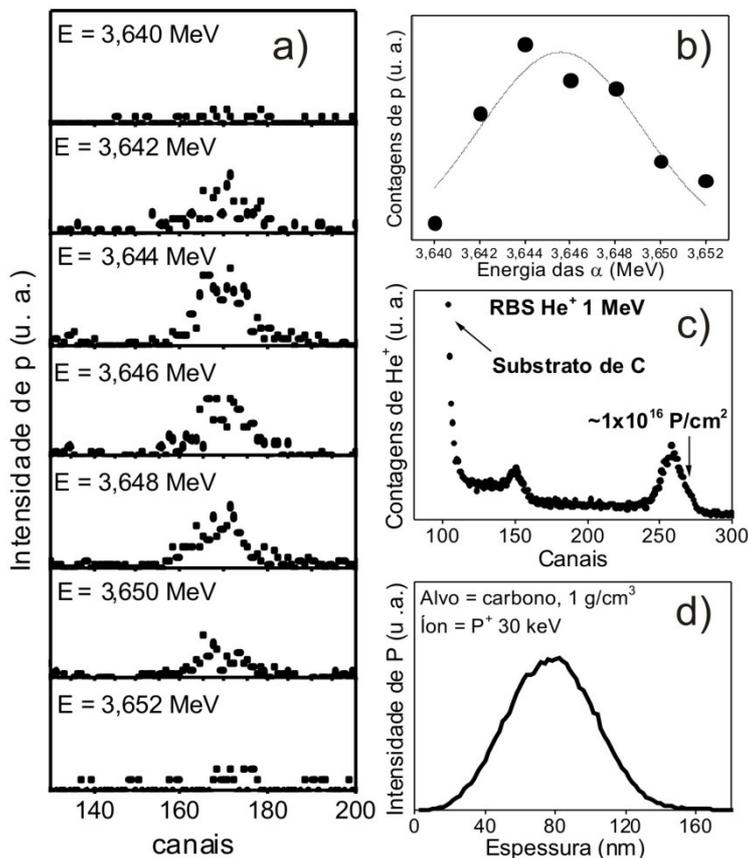


Figura 81 –a) espectros de prótons obtidos pela reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha, p)^{34}\text{S}$ nas energias de incidência indicadas. **b)** Curva de excitação obtida dos resultados apresentados em a). **c)** Espectro de RBS de um substrato de C implantado com 1×10^{16} P/cm². Feixe de He⁺ com 1 MeV e ângulo de detecção de 165°. **d)** Perfil de concentração de fósforo implantado em substrato de C simulado usando o código SRIM [114].

Observa-se, na Figura 82, a comparação entre espectros obtidos por RBS e NRA de substratos de C implantados com fósforo em diferentes doses. As medidas foram realizadas utilizando correntes e durações semelhantes (50 nA por 45 minutos para cada

medida) para facilitar a comparação. Utilizou-se a energia de 3,644 MeV na reação nuclear por ser onde se obtém o sinal mais intenso nas amostras implantadas. Para o RBS, escolheu-se utilizar 2 MeV por ser uma condição onde obteríamos uma melhor resolução entre os sinais do silício e do fósforo, no caso de uma amostra contendo silício, comparado a um espectro obtido em uma energia mais baixa. É possível observar que praticamente não é detectado sinal do fósforo em nenhuma das técnicas na amostra em que 10^{14} P/cm² foi implantado. Para as outras doses de implantação, detectou-se fósforo por ambas as técnicas.

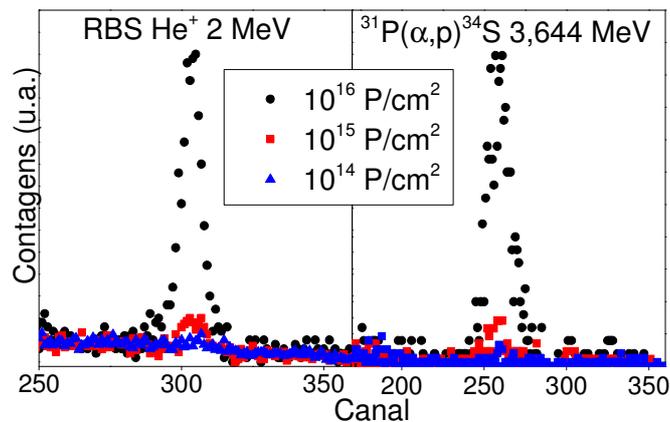


Figura 82 – Esquerda: espectros de RBS obtidos de substratos de C implantados com P nas doses indicadas. **Direita:** Espectros de prótons da reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,\text{p})^{34}\text{S}$ na energia indicada para as mesmas amostras, usando cargas e tempos de contagem semelhantes.

Como o objetivo de utilizar reações nucleares é quantificar o fósforo presente nas amostras, utilizar uma ressonância na reação nuclear pode ser um problema pois ocorrerá uma variação na seção de choque dependendo da energia de incidência das α utilizadas e da profundidade na amostra. Como a distribuição do fósforo na amostra também pode variar dependendo da amostra analisada, utilizar uma energia fixa de incidência das α poderia induzir uma alteração significativa na probabilidade de ocorrer a reação nuclear de amostra para amostra, o que impediria a comparação entre elas. Esses inconvenientes poderiam ser evitados utilizando um platô na curva da seção de choque da reação $^{31}\text{P}(\alpha,\text{p})^{34}\text{S}$, porém não se identificou uma região onde a seção de choque fosse constante. A quantificação de fósforo poderia ser obtida integrando a área da curva de excitação de cada amostra e comparando-a com a área de uma amostra com quantidade conhecida de fósforo, mas o longo tempo exigido para a obtenção de cada curva de excitação é uma desvantagem. No caso de amostras onde o fósforo encontra-se em uma espessura fina o suficiente para que a perda de energia do feixe não seja

suficiente para ocasionar uma alteração significativa na probabilidade de ocorrer a reação nuclear, medidas utilizando a energia de feixe onde o sinal obtido é o mais intenso poderiam ser utilizadas. Para tanto, deveriam obter-se espectros em diferentes energias de incidência para identificar a energia onde encontra-se o sinal mais intenso e usar esta energia para analisar as outras amostras que contém fósforo distribuído em espessuras semelhantes. Nas amostras depositadas neste trabalho, o fósforo distribuiu-se em uma profundidade máxima de ~23 nm (seção 5.3).

Desejando observar se ocorreria uma variação significativa da intensidade do sinal em função da energia de incidência para o grupo de amostras investigadas, obteve-se a curva de excitação da amostra contendo a menor (co5) e a maior quantidade de fósforo (se20/3). Essas curvas de excitação são apresentadas na Figura 83. Devido à grande diferença nas quantidades de fósforo entre as amostras, normalizaram-se as áreas das curvas para valores semelhantes, para facilitar a comparação. Observa-se que o sinal mais intenso para ambas as curvas encontra-se no valor da ressonância (3,640 MeV), mesmo apresentando diferentes quantidades e distribuições de fósforo. Essa mudança de energia significativa, comparada ao máximo da curva de excitação apresentada na Figura 81 deve-se ao fato de o fósforo estar muito mais próximo da região superficial da amostra comparado ao da amostra onde o fósforo foi implantado. Por não ter-se observado alteração significativa na energia de incidência onde obteve-se o sinal da reação nuclear mais intenso, escolheu-se utilizar a energia de 3,640 MeV para medir todas as amostras depositadas.

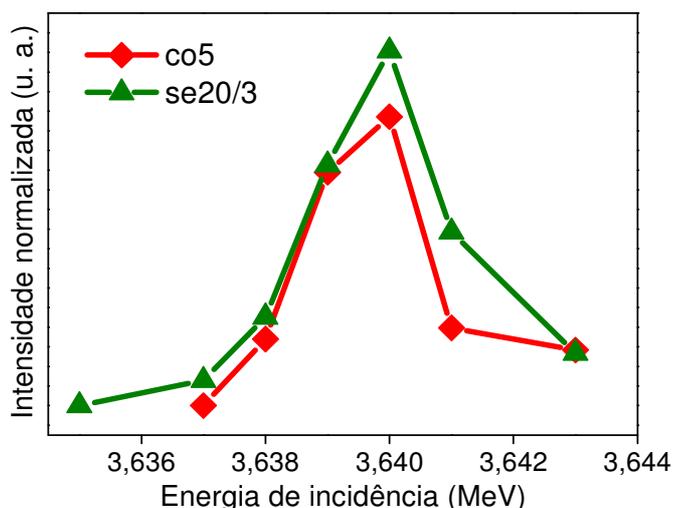


Figura 83 – Curvas de excitação obtidas pela reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ para as amostras indicadas. A área de cada curva foi normalizada para que tivessem valores semelhantes.

Os espectros obtidos por reação nuclear e as quantidades totais de fósforo obtidas por NRA e RBS são apresentadas na Figura 84. Como no caso da quantificação por reação nuclear é preciso uma amostra com quantidade conhecida de fósforo, usou-se a quantidade de fósforo obtida por RBS da amostra se20/3 como padrão. Observa-se que ocorreu uma boa concordância entre os resultados obtidos por ambas as técnicas, indicando que é possível quantificar o fósforo pela reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ se a região onde encontra-se o fósforo for fina o suficiente para não acarretar alterações significativas na probabilidade de ocorrer a reação.

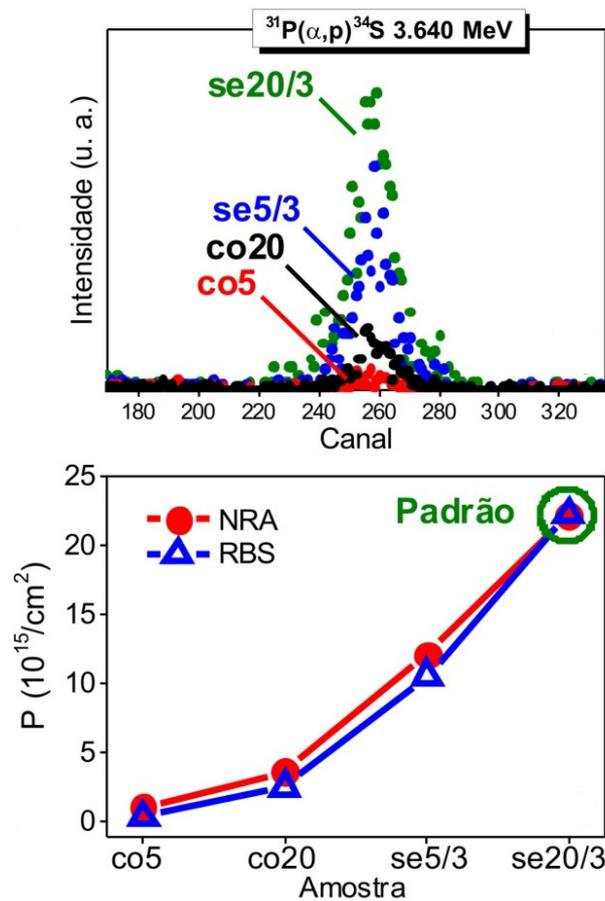


Figura 84 – (acima) Espectros de prótons da reação nuclear $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ para as amostras descritas na Tabela 5. **(abaixo)** Quantidades totais de P obtidas por RBS e NRA para essas amostras.

ANEXO I <DEPOSITO DE PATENTE>



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Espacenet
Patent search

Deutsch English Français
Contact
Change country ▾

← About Espacenet Other EPO online services ▾

Search Result list My patents list (0) Query history Settings Help

BR102012026044 (A2)

Bibliographic data
Description
Claims
Mosaics
Original document
Cited documents
Citing documents
INPADOC legal status
INPADOC patent family

Quick help —

- [What happens if I click on "In my patents list"?](#)
- [What happens if I click on the "Register" button?](#)
- [How can I maximise the page view?](#)
- [How can I download documents?](#)
- [Why is the Original document not available for certain documents?](#)

Original document: BR102012026044 (A2) — 2014-06-17

★ In my patents list → EP Register 📄 Report data error 🖨️ Print

PROCESSO DE SÍNTESE DE PADRÕES DE OXIGÊNIO-18 COM BARREIRA PASSIVADORA EM UM SUBSTRATO

Page 1/21 Bibliography Maximise Download



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento Industrial e do Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 026044-1 A2

(22) Data de Depósito: 11/10/2012
(43) Data da Publicação: 17/06/2014
(RPI 2267)



(51) Int.Cl.:
C23C 8/10
H01L 29/02

(54) Título: PROCESSO DE SÍNTESE DE PADRÕES DE OXIGÊNIO-18 COM BARREIRA PASSIVADORA EM UM SUBSTRATO

(57) Resumo: PROCESSO DE SÍNTESE DE PADRÕES DE OXIGÊNIO-18 COM BARREIRA PASSIVADORA EM UM SUBSTRATO. A presente invenção descreve um processo de síntese de padrões de isótopo de oxigênio-18 (¹⁸O) com barreira passivadora difundido na direção de um substrato, mais especificamente, as síntese de padrões de ¹⁸O utilizando silício (Si) como substrato e SiO₂ como barreira passivadora, desta forma, sintetizando padrões mais estáveis e confiáveis ao longo do tempo.

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Cláudio Radtke, Eduardo Pitthan Filho, Fernanda Chiarello Stedile, Gabriel Vieira Soares, Sílma Alberton Corrêa

ANEXO II <ARTIGO PUBLICADO>

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 332 (2014) 56–59



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

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



Synthesis and applications of ^{18}O standards for nuclear reaction analysis



E. Pitthan^{a,*}, S.A. Corrêa^a, G.V. Soares^{a,b}, C. Radtke^{a,c}, F.C. Stedile^{a,c}

^aPGMICRO, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

^bInstituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

^cInstituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 13 March 2014

Keywords:
Oxygen
Standard sample
Nuclear reaction analysis
Silicon carbide
Germanium

ABSTRACT

A new method to synthesize ^{18}O standard samples to be used in nuclear reaction analyses is proposed and investigated. This method consists of obtaining a Si^{18}O_2 film on a Si substrate using a natural abundance SiO_2 film as a passivation layer to prevent the isotopically enriched film to be exposed to the atmosphere and possibly degraded by it. For that, sequential oxidation steps are performed followed by a controlled etching in aqueous hydrofluoric acid. Details of these steps are discussed as well as the stability of the synthesized samples. Applications using these standard samples in the field of alternative semiconductors to Si (SiC and Ge), used in micro and nanoelectronics are also presented.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

ANEXO III <ARTIGO PUBLICADO>

APPLIED PHYSICS LETTERS **104**, 111904 (2014)



SiO₂/SiC structures annealed in D₂¹⁸O: Compositional and electrical effects

E. Pitthan,^{1,a)} S. A. Corrêa,¹ G. V. Soares,^{1,2} H. I. Boudinov,^{1,2} and F. C. Stedile^{1,3}

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

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

³Instituto de Química, UFRGS, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brazil

(Received 20 January 2014; accepted 8 March 2014; published online 18 March 2014)

Effects of water vapor annealing on SiO₂/4H-SiC structures formed following different routes were investigated using water isotopically enriched in ¹⁸O and ²H (D). Isotopic exchange between oxygen from the water vapor and oxygen from SiO₂ films deposited on 4H-SiC was observed in the whole depth of the films, differently from the behavior of SiO₂ films thermally grown on 4H-SiC. The highest amount of D was obtained in the sample with the highest negative fixed charge concentration, suggesting that the D incorporation occurs in defects in the structure that exist prior to the annealing. As a consequence of the water annealing, a significant reduction in the negative effective charge in metal-oxide-semiconductor capacitors and the removal of the SiO₂/SiC interfacial region was observed, attributed to the reduction of the amount of SiO_xC_y compounds in the interfacial region. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4869124>]

ANEXO IV <ARTIGO PUBLICADO>

Journal of ELECTRONIC MATERIALS
DOI: 10.1007/s11664-015-3757-x
© 2015 The Minerals, Metals & Materials Society

SiC Nitridation by NH₃ Annealing and Its Effects in MOS Capacitors with Deposited SiO₂ Films

E. PITTHAN,^{1,5} A.L. GOBBI,² H.I. BOUDINOV,^{1,3} and F.C. STEDILE^{1,4}

1.—PGMICRO, UFRGS, Porto Alegre, RS 91509-900, Brazil. 2.—Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Campinas, SP 13083-100, Brazil. 3.—Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, RS 91509-900, Brazil. 4.—Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS 91509-900, Brazil. 5.—e-mail: eduardo.pitthan@ufrgs.br

Silicon carbide (SiC) thermal nitridation followed by oxide deposition is a route to confine nitrogen at the SiO₂/SiC interfacial region. To investigate its effects, incorporation of nitrogen into SiC by annealing in isotopically enriched ammonia was performed. This incorporation led mainly to silicon nitride-like formation. The observed silicon oxynitrides originated mainly from oxygen incorporation due to air exposure of samples. Metal–oxide–semiconductor structures formed by SiO₂ deposition on nitrated SiC samples presented poor electrical quality, even when different postdeposition annealing conditions in argon were applied. Such results suggest that this route must be modified to allow nitrogen incorporation and avoid electrical degradation.

Key words: SiO₂/SiC interface, ammonia annealing, nuclear reaction analyses, isotopes, MOS capacitors, sputtered SiO₂ films

ANEXO V <ARTIGO PUBLICADO>

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 371 (2016) 220–223



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

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



Investigation of phosphorous in thin films using the $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ nuclear reaction



E. Pitthan^{a,*}, A.L. Gobbi^b, F.C. Stedile^{a,c}

^aPGMICRO, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

^bLaboratório Nacional de Nanotecnologia, 13083-100 Campinas, SP, Brazil

^cInstituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 May 2015

Received in revised form 28 August 2015

Accepted 2 September 2015

Available online 14 September 2015

Keywords:

Nuclear reaction analysis

Phosphorus quantification

Phosphorus implantation

Sputtering deposition

Rutherford Backscattering Spectrometry

ABSTRACT

Phosphorus detection and quantification were obtained, using the $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ nuclear reaction and Rutherford Backscattering Spectrometry, in deposited silicon oxide films containing phosphorus and in carbon substrates implanted with phosphorus. It was possible to determine the total amount of phosphorus using the resonance at 3.640 MeV of the $^{31}\text{P}(\alpha,p)^{34}\text{S}$ nuclear reaction in samples with phosphorus present in up to 23 nm depth. Phosphorus amounts as low as $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were detected. Results obtained by nuclear reaction were in good agreement with those from RBS measurements. Possible applications of phosphorus deposition routes used in this work are discussed.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

ANEXO VI <ARTIGO PUBLICADO>

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **119**, 025307 (2016)



Influence of CO annealing in metal-oxide-semiconductor capacitors with SiO₂ films thermally grown on Si and on SiC

E. Pitthan,^{1,a)} R. dos Reis,² S. A. Corrêa,³ D. Schmeisser,³ H. I. Boudinov,^{1,4} and F. C. Stedile^{1,5}

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

²National Center for Electron Microscopy, The Molecular Foundry, LBNL, Berkeley, California 94720, USA

³Applied Physics and Sensors, Brandenburg University of Technology Cottbus-Senftenberg, Konrad-Wachsmann-Allee 17, 03046 Cottbus, Germany

⁴Instituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

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

(Received 19 August 2015; accepted 30 December 2015; published online 13 January 2016)

Understanding the influence of SiC reaction with CO, a by-product of SiC thermal oxidation, is a key point to elucidate the origin of electrical defects in SiC metal-oxide-semiconductor (MOS) devices. In this work, the effects on electrical, structural, and chemical properties of SiO₂/Si and SiO₂/SiC structures submitted to CO annealing were investigated. It was observed that long annealing times resulted in the incorporation of carbon from CO in the Si substrate, followed by deterioration of the SiO₂/Si interface, and its crystallization as SiC. Besides, this incorporated carbon remained in the Si surface (previous SiO₂/Si region) after removal of the silicon dioxide film by HF etching. In the SiC case, an even more defective surface region was observed due to the CO interaction. All MOS capacitors formed using both semiconductor materials presented higher leakage current and generation of positive effective charge after CO annealings. Such results suggest that the negative fixed charge, typically observed in SiO₂/SiC structures, is not originated from the interaction of the CO by-product, formed during SiC oxidation, with the SiO₂/SiC interfacial region. © 2016 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4939836>]

ANEXO VII <ARTIGO PUBLICADO>

Applied Surface Science 402 (2017) 192–197



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

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



Full Length Article

4H-SiC surface energy tuning by nitrogen up-take



E. Pitthan^{a,b,*}, V.P. Amarasinghe^a, C. Xu^{a,c}, T. Gustafsson^{a,c}, F.C. Stedile^{b,d}, L.C. Feldman^{a,c}

^a Institute for Advanced Materials, Devices and Nanotechnology, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854, USA

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

^c Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854, USA

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2016

Received in revised form 6 January 2017

Accepted 9 January 2017

Available online 10 January 2017

Keywords:

SiC

Surface energy

Wettability

N₂ plasma exposure

NO annealing

NH₃ annealing

ABSTRACT

Surface energy modification and surface wettability of 4H silicon carbide (0001) as a function of nitrogen adsorption is reported. The surface wettability is shown to go from primarily hydrophilic to hydrophobic and the surface energy was significantly reduced with increasing nitrogen incorporation. These changes are investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurements. The surface energy was quantitatively determined by the Fowkes model and interpreted primarily in terms of the variation of the surface chemistry with nitrogen coverage. Variable control of SiC surface energies with a simple and controllable atomic additive such as nitrogen that is inert to etching, stable against time, and also effective in electrical passivation, can provide new opportunities for SiC biomedical applications, where surface wetting plays an important role in the interaction with the biological interfaces.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

REFERÊNCIAS

- [1] JAEGER, R. C. **Introduction to Microelectronic Fabrication**, Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2002.
- [2] NEUDECK, P. G.; OKOJIE, R. S.; CHEN, L.-Y. High Temperature Electronics—A Role for Wide Bandgap Semiconductors? **Proceedings of The IEEE**, v. 90, p. 1065-1076, 2002.
- [3] MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-Band-Gap SiC, III-V Nitride, and II-VI ZnSe-Based Semiconductor Device Technologies. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 1363-1398, 1994.
- [4] RAYNAUD, C. Silica Films on Silicon Carbide: a Review of Electrical Properties and Device Applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 280, p. 1-31, 2001.
- [5] LIU, G.; TUTTLE, B. R.; DHAR, S. Silicon carbide: A Unique Platform for Metal-Oxide-Semiconductor Physics, **Applied Physics Review**, v. 2, p. 021307, 2015.
- [6] Página da empresa Wolfspeed® <<http://www.wolfspeed.com/Power/Products>>. Acesso em ago. 2016.
- [7] Página da empresa Rohm® <<http://www.rohm.com/>>. Acesso em ago. 2016.
- [8] Página da empresa Semikron® <<https://www.semikron.com/products/product-classes/sic/full-sic.html>>. Acesso em ago. 2016.
- [9] Página da empresa STMicroelectronics® <http://www.st.com/content/st_com/en/products/power-transistors.html>. Acesso em ago. 2016.
- [10] PRESSER, V.; NICKEL, K.G. Silica on Silicon Carbide. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v.33, p. 1-99,2008.
- [11] WESH, W. Silicon Carbide: Synthesis and Processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 116, p. 305-321, 1996.
- [12] CASADY, J. B.; JOHNSON, W. Status of Silicon Carbide (SiC) as a Wide-Bandgap Semiconductor for High-Temperature Applications: a Review. **Solid-State Electronics**, v. 39, p. 1409-1422, 1996.
- [13] HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO₂ as an Insulator for SiC Devices. **Microelectronic Engineering**, v. 36, p. 167-174, 1997.
- [14] CHANG, K. C.; NUHFER, N. T.; PORTER, L. M.; WAHAB, Q. High-Carbon Concentrations at the Silicon Dioxide–Silicon Carbide Interface Identified by Electron Energy Loss Spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 2186-2188, 2000.

-
- [15] ZHELEVA T.; LELIS A.; DUSCHER G.; LIU, F.; LEVIN I.; DAS M. Transition Layers at the SiO₂/SiC Interface. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 022108, 2008.
- [16] BIGGERSTAFF T. L.; REYNOLDS JR., C. L.; ZHELEVA, T.; LELIS, A.; HABERSAT, D.; HANEY, S.; RYU, S.-H.; AGARWAL, A.; DUSCHER, G. Relationship Between 4H-SiC/SiO₂ Transition Layer Thickness and Mobility. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 032108, 2009.
- [17] 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-Semiconductor Field-Effect-Transistors. **Journal Of Applied Physics**, v. 95, p. 8252-8257, 2004.
- [18] HORNETZ, B.; MICHEL, H. -J.; HALBRITTER, J. Oxidation and 6H-SiC-SiO₂ Interfaces. **Journal of Vacuum science and technology A**, v. 13, p. 767-771, 1995.
- [19] ÖNNEBY, C.; PANTANO, C. G. Silicon Oxycarbide Formation on SiC Surfaces and at the SiC/SiO₂ Interface. **Journal of Vacuum science and technology A**, v. 15, p. 1597-1602, 1997.
- [20] 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 Spectroscopies. **Applied Physics Letters**, v. 78, P. 3601-3603, 2001.
- [21] ZHU, Q.; HUANG, L.; LI, W.; LI, S., WANG, D. Chemical Structure Study of SiO₂/4H-SiC (0001) Interface Transition Region by Angle-Dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v.99, p. 082102, 2011.
- [22] ZHU, X.; LEE, H. D.; FENG, T.; AHYI, A. C.; MASTROGIOVANNI, D.; WAN, A.; GARFUNKEL, E.; WILLIAMS, J. R.; GUSTAFSSON, T.; FELDMAN, L. C. Structure and Stoichiometry of (0001)4H-SiC/Oxide Interface. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 071908, 2010.
- [23] PIPPEL, E.; WOLTERS DORF, J.; ÓLAFSSON, H. Ö.; SVEINBJÖRNSSON, E. Ö. Interfaces Between 4H-SiC and SiO₂: Microstructure, Nanochemistry, and Near-Interface Traps. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 034302, 2005.
- [24] TAILLON, J. A.; YANG, J. H.; AHYI, C. A.; ROZEN, J.; WILLIAMS, J. R.; FELDMAN, L. C.; ZHELEVA, T. S.; LELIS, A. J.; SALAMANCA-RIBA, L. G. Systematic Structural and Chemical Characterization of The Transition Layer at the Interface of NO-annealed 4H-SiC/SiO₂ Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 044517, 2013.
- [25] LIU, P.; LI, G.; DUSCHER, G.; SHARMA, Y. K.; AHYI, A. C.; ISAACS-SMITH, T.; WILLIAMS, J. R.; DHAR, S. Roughness of the SiC/SiO₂ Vicinal Interface

and Atomic Structure of the Transition Layers. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 32, p. 060603, 2014.

[26] 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, p. 4845-4847, 2004.

[27] WANG, J.; ZHANG, L.; ZENG, Q.; VIGNOLES, G. L.; CHENG, L. GUETTE, A. The Rate-Limiting Step in the Thermal Oxidation of Silicon Carbide. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 654-657, 2010.

[28] SHEN, X.; OXLEY, M. P.; PUZYREV, Y.; TUTTLE, B. R.; DUSCHER, G.; PANTELIDES, S. T. Excess Carbon in Silicon Carbide. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 123705, 2010.

[29] DEVYNCK, F.; PASQUARELLO, A. Semiconductor Defects at the 4H-SiC(0001) SiO₂ Interface. **Physica B**, v. 401-402, p. 556-559, 2007.

[30] SHEN, X.; PANTELIDES, S. T. Identification of a Major Cause of Endemically Poor Mobilities in SiC/SiO₂ Structures. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 053507, 2011.

[31] DEVYNCK, F.; ALKAUSKAS, A.; BROQVIST, P.; PASQUARELLO, A. Defect Levels of Carbon-Related Defects At The SiC/SiO₂ Interface From Hybrid Functionals. **Physical Review B**, v. 83, p. 195319, 2011.

[32] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic Substitution of Si During Thermal Growth of Ultrathin Silicon-Oxide Films on Si(111) in O₂. **Physical Review B**, v. 60, p. 1492-1495, 1999.

[33] RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; FERRERA, B. C.; STEDILE, F. C. Oxygen Transport and Incorporation Mechanisms in the Dry Thermal Oxidation of 6H-SiC. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 3402-3404, 2004.

[34] SOARES, G. V.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Morphological and Compositional Changes in the SiO₂ /SiC Interface Region Induced by Oxide Thermal Growth. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 041901, 2006.

[35] PITTHAN, E.; CORRÊA, S. A.; PALMIERI, R.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. Effect of Reoxidations and Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide in the SiO₂/SiC Interfacial Region. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, p. H268-H271, 2011.

[36] KOH, A.; KESTLE, A.; WRIGHT, C.; WILKS, S. P.; MAWBY, P. A.; BOWEN, W. R. Comparative Surface Studies on Wet and Dry Sacrificial Thermal Oxidation on Silicon Carbide. **Applied Surface Science**, v. 174, p. 210-216, 2001.

[37] YOSHIKAWA, M.; OGAWA, S.; INOUE, K.; SEKI, H.; TANAHASHI, Y.; SAKO, H.; NANEN, Y.; KATO, M.; KIMOTO, T. Characterization of Silicon Dioxide

Films on 4H-SiC Si (0001) Face by Cathodoluminescence Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 082105, 2012.

[38] AFANAS'EV, V. V.; STESMANS, A.; HARRIS, C. I. Observation of Carbon Clusters at the 4H-SiC/SiO₂ Interface. **Materials Science Forum**, v. 264-268, p. 857-860, 1998.

[39] PITTHAN, E.; LOPES, L. D.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. Influence of Thermal Growth Parameters on the SiO₂/4H-SiC Interfacial Region. **Applied Physics Letters Materials**, v. 1, p. 022101, 2013.

[40] DEAL, B. E. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. **IEEE Transactions in Electron Devices**, v. 27, p. 606, 1980.

[41] ABERLE, A. G.; GLUNZ, S.; WARTA, W. Impact Of Illumination Level and Oxide Parameters on Shockley-Read-Hall Recombination at the Si-SiO₂ Interface. **Journal of Applied Physics**, v. 71, p. 4422, 1992.

[42] GUPTA, S. K.; AZAM, A.; AKHTAR, J. Variation of Interface Trap Level Charge Density Within the Bandgap of 4H-SiC with Varying Oxide Thickness. **PRAMANA – Journal of Physics**, v. 76, p. 165-172, 2011.

[43] WATANABE, H.; HOSOI, T.; KIRINO, T.; KAGEI, Y.; UENISHI, Y.; CHANTHAPHAN, A.; YOSHIGOE, A.; TERAOKA, Y.; SHIMURA, T. Synchrotron X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study On Thermally Grown SiO₂/4H SiC(0001) Interface and its Correlation With Electrical Properties. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 021907, 2011.

[44] KAMIENSKI, E. T.; GÖLZ, A.; KURZ, H. Effects of Ar and H₂ Annealing on the Electrical Properties of Oxides on 6H SiC. **Materials Science and Engineering B**, v. 26, p. 131-133, 1995.

[45] HOSOI, T.; KIRINO, T.; MITANI, S.; NAKANO, Y.; NAKAMURA, T.; SHIMURA, T.; WATANABE, H. Relationship Between Interface Property and Energy Band Alignment of Thermally Grown SiO₂ on 4H-SiC(0001). **Current Applied Physics**, v. 86, p. 295-327, 2011.

[46] NOBORIO, M.; SUDA, J.; BELJAKOWA, S.; KRIEGER, M.; KIMOTO, T. 4H-SiC MISFETs with Nitrogen-Containing Insulators. **Physica Status Solidi A**, v. 206, p. 2390, 2009.

[47] EBIHARA, Y.; CHOKAWA, K.; KATO, S.; KAMIYA, K.; SHIRAISHI, K. Intrinsic Origin of Negative Fixed Charge in Wet Oxidation for Silicon Carbide. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 212110, 2012.

-
- [48] ETTISSERRY, D. P.; GOLDSMAN, N.; AKTURK, A.; LELIS, J. Structure, Bonding, and Passivation of Single Carbon-Related Oxide Hole Traps Near 4H-SiC/SiO₂ Interfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 174502, 2014.
- [49] KURIMOTO, H.; SHIBATA, K.; KIMURA, C.; AOKI, H.; SUGINO, T. Thermal Oxidation Temperature Dependence of 4H-SiC MOS Interface. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2416-2420, 2006.
- [50] KIKUSHI, R. H.; KITA, K. Fabrication of SiO₂/4H-SiC (0001) Interface With Nearly Ideal Capacitance-Voltage Characteristics by Thermal Oxidation. **Applied Physics Letters**, v. 105, p. 032106, 2014.
- [51] SONG, Y.; SMITH, F. W. Phase Diagram for The Interaction of Oxygen with SiC. **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 3061-3063, 2002.
- [52] SCHÜRMAN, M.; DREINER, S.; BERGES, U.; WESTPHAL, C. Investigation of carbon contaminations in SiO₂ films on 4H-SiC(0001). **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 113510, 2006.
- [53] RAY, E. A.; ROZEN, J.; DHAR, S.; FELDMAN, F. C.; WILLIAMS, J. R. Pressure Dependence of SiO₂ Growth Kinetics and Electrical Properties on SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 023522, 2008.
- [54] PITTHAN FILHO, E. **Filmes de SiO₂ Depositados e Crescidos Termicamente Sobre SiC: Caracterização Físico-Química e Elétrica**. 2013, 122 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica (PGMicro), UFRGS, Porto Alegre.
- [55] PITTHAN, E.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. The Role Played in the Improvement of the SiO₂/SiC Interface by a Thin SiO₂ Film Thermally Grown Prior to Oxide Film Deposition. **ECS Solid State Letters**, v. 2, p. P8, 2013.
- [56] PALMIERI, R.; BOUDINOV, H.; RADTKE, C.; DA SILVA JR., E. F. Effect of the Oxidation Process on SiO₂/4H-SiC Interface Electrical Characteristics. **Applied Surface Science**, 255, 706 (2008). v. 255, p. 706, 2008.
- [57] LIPKIN, L. A.; PALMOUR, J. W. Insulator Investigation on SiC for Improved Reliability. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, p. 525, 1999.
- [58] LIPKIN, L. A.; PALMOUR, J. W. Improved Oxidation Procedures for Reduced SiO₂ /SiC Defects. **Journal of Electronic Materials**, v. 25, p. 909, 1996.
- [59] OKAMOTO, M.; TANAKA, M.; YATSUO, T.; FUKUDA, K. Effect of the Oxidation Process on the Electrical Characteristics of 4H-SiC p-Channel Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 023502, 2006.

-
- [60] BLAT, C. E.; NICOLLIAN, E. H.; POINDEXTER, E. H. Mechanism of Negative-Bias-Temperature Instability. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 1712, 1991.
- [61] SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; STEDILE, F. C. Water Vapor Interaction With Silicon Oxide Films Thermally Grown on 6H-SiC and on Si. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 191912, 2009.
- [62] SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; STEDILE, F. C. H Quantification and Profiling in SiO₂/SiC Submitted to Annealing in Water Vapor. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, p. G95, 2010.
- [63] OLIVEROS, A.; GUISEPPI-ELIE, A. Silicon Carbide: a Versatile Material for Biosensor Applications, **Biomed Microdevices**, v. 15, p. 353, 2013.
- [64] REYES, M. C.; FREWIN, L.; WARD, P. J.; SADDOW, S. E. 3C-SiC on Si Hetero-epitaxial Growth for Electronic and Biomedical Applications, **ECS Transactions**, v. 58, p. 119-126, 2013.
- [65] SADDOW, S. E.; FREWIN, C. L.; REYES, M.; REGISTER, J.; NEZAFATI M.; THOMASS. 3C-SiC on Si: A Biocompatible Material for Advanced Bioelectronic Devices, **ECS Transactions**, v. 61, p. 101-111, 2014.
- [66] COLETTI, C.; JAROSZESKI, M.J.; PALLAORO, A.; HOFF, A.M.; IANNOTTA S.; SADDOW S.E. Biocompatibility and Wettability of Crystalline SiC and Si Surfaces, **Proceedings of the 29th Annual International Conference of the IEEE EMBS**, v. 3, p. 5849, 2007.
- [67] MONK, D. J.; SOANE, S.; HOWE, R. T. A review of the Chemical Reaction Mechanism and Kinetics for Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide for Surface Micromachining Applications. **Thin Solid Films**, v. 232, p. 1-12, 1993.
- [68] CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C. Presence and Resistance to Wet Etching of Silicon Oxycarbides at the SiO₂/SiC Interface. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. H258-H261, 2008.
- [69] DHAR, S.; SEITZ, O.; HALLS, M. D.; CHOI, S.; CHABAL, Y. J.; FELDMAN, L. C. Chemical Properties of Oxidized Silicon Carbide Surfaces upon Etching in Hydrofluoric Acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 16808-16813, 2009.
- [70] KOSUGI, R.; UMEDA, T.; SAKUMA, Y. Fixed Nitrogen Atoms in the SiO₂/SiC Interface Region and Their Direct Relationship To Interface Trap Density. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 182111, 2011.
- [71] XU, Y.; ZHU, X.; LEE, H. D.; SHUBEITA, S. M.; AHYI, A. C.; SHARMA, Y.; WILLIAMS, J. R.; CEESAY, S.; TUTTLE, B. R.; WAN, A.; PANTELIDES, S. T.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.L. FELDMAN, L. C. Atomic State and

Characterization of Nitrogen at the SiC/SiO₂ Interface, **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 023522, 2008.

[72] XU, Y.; XU, C.; LIU, G.; LEE, H. D.; SHUBEITA, S. M.; JIAO, C.; MODIC, A.; AHYI, A. C.; SHARMA, Y.; WAN, A.; WILLIAMS, J. R.; GUSTAFSSON, T.; DHAR, S.; GARFUNKEL, E. L.; FELDMAN, L. C. Concentration, Chemical Bonding, and Etching Behavior of P and N at the SiO₂/SiC(0001) Interface, **Journal of Applied Physics**, v. 118, p. 235303, 2015.

[73] STESMANS, A. Revision of H₂Passivation of P_b Interface Defects in Standard (111)Si/SiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 2723-2725, 1996.

[74] FUKUDA, K.; CHO, W. J.; ARAI, K.; SUZUKI, S.; SENZAKI, J.; TANAKA, T. Effect of Oxidation Method And Post-Oxidation Annealing on Interface Properties of Metal–Oxide–Semiconductor Structures Formed on n-Type 4H-SiC C(0001) Face. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 866-868, 2000.

[75] AFANAS'EV, V. V.; BASSLER, M.; PENSL, G.; STESMANS, A. Oxidation of Silicon Carbide: Problems and Solutions. **Materials Science Forum**, v. 389-393, p. 961-966, 2002.

[76] DHAR, S.; WANG, S.; WILLIAMS, J. R.; PANTELIDES, S. T.; FELDMAN L. C. Interface Passivation for Silicon Dioxide Layers on Silicon Carbide. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 288-292, 2005.

[77] ZETTERLING, C.-M.; ÖSTLING, M. Electrical Properties of Thin Oxides for MOSFETs in the Poly-Si/SiO₂/6H Silicon Carbide System. **Proceedings of ESSDERC'93**, p. 497-500, 1993.

[78] PÉREZ-TOMÁZ, A.; GODIGNON, G.; MESTRES, N.; PÉREZ, R. MILLÁN, J. A study of the Influence of the Annealing Processes And Interfaces With Deposited SiO₂ From Tetra-Ethoxy-Silane for Reducing the Thermal Budget in The Gate Definition of 4H-SiC Devices. **Thin Solid Films**, v. 513, p. 248-252, 2006.

[79] KIM, C.; MOON, J. H.; YIM, J.H.; LEE, D. H.; LEE, J. H. Comparison of Thermal and Atomic-Layer-Deposited Oxides on 4H-SiC After Post-Oxidation-Annealing in Nitric Oxide. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 082112, 2012.

[80] HANEY, S. K.; MISRA, V.; LICHTENWALNER, D. J.; AGARWAL, A. Investigation of Nitrided Atomic-Layer-Deposited Oxides in 4H-SiC Capacitors and MOSFETs. **Proceedings of European Conference on Silicon Carbide and Related Materials**, Saint-Petersburg, Russia, Set/2012 (resumo).

[81] JENNINGS, M. R.; PÉREZ-TOMÁS, A.; GUY, O. J.; HAMMOND, R.; BURROWS, S. E.; GAMMON, P. M.; LODZINSKI, M.; COVINGTON, J. A.; MAWBY, P. A. Si/SiC Heterojunctions Fabricated by Direct Wafer Bonding. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. H306-H308, 2008.

[82] AMY, F.; SOUKIASSIAN, P.; HWU, Y. K.; BRYLINSKI, C. Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3×3 surface oxidation and initial SiO₂/SiC interface formation from 25 to 650 °C. **Physical Review B**, v. 65, p. 165323, 2002.

[83] SOUKIASSIAN, P.; AMY, F. Silicon carbide surface oxidation and SiO₂/SiC interface formation investigated by soft X-ray synchrotron radiation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** v. 144, p. 783, 2005.

[84] PÉREZ-TOMÁS, A.; LODZINSKI, M.; GUY, O. J.; JENNINGS, M. R.; PLACIDI, M.; LLOBET, J.; GAMMON, P. M.; DAVIS, M. C.; COVINGTON, J. A.; BURROWS, S. E.; MAWBY, P. A. Si/SiC Bonded Wafer: A Route to Carbon Free SiO₂ on SiC. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 103510, 2009.

[85] CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R.; DIMITRIJEV, S.; HAN, J.; HOLD, L.; KONG, F.; STEDILE, F. C. Effects of Nitrogen Incorporation on the Interfacial Layer Between Thermally Grown Dielectric Films and SiC. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 251909, 2009.

[86] CHUNG, G.; TIN, C. C.; WILLIAMS, J. R.; McDONALD, K.; VENTRA, M. D.; CHANANA, R. K.; PANTELIDES, S. T.; FELDMAN, L. C.; WELLER, R. A. Effects of Anneals in Ammonia on The Interface Trap Density Near the Band Edges in 4H–Silicon Carbide Metal-Oxide Semiconductor Capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 3061-3603, 2000.

[87] CHUNG, G. Y.; WILLIAMS, J. R.; McDONALD, K.; FELDMAN, L. C. 4H-SiC Oxynitridation for Generation of Insulating Layers. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. S1857–S1871, 2004.

[88] SOEJIMA, N.; KIMURA, T.; ISHIKAWA, T.; SUGIYAMA, T. Effect of NH₃ Post Oxidation Annealing on Flatness of SiO₂/SiC Interface. **Materials Science Forum**, v. 740-742, p. 723-726, 2013.

[89] DHAR, S. Channel Transport in 4H-SiC MOSFETs: a Brief Review, **ECS Transactions**, v. 58, p. 51-60, 2013.

[90] ROZEN, J.; AHYI, A. C.; ZHU, X.; WILLIAMS, J. R.; FELDMAN, L. C. Scaling Between Channel Mobility and Interface State Density in SiC MOSFETs. **IEEE Transactions in Electron Devices**, v. 58, p. 3808, 2011.

[91] CHEN, Z.; XU, Y.; GARFUNKEL, E.; FELDMAN, L. C.; BUYUKLIMANLI, T.; OU, W.; SERFASS, J.; WAN, A.; DHAR, S. Kinetics of Nitrogen Incorporation at the SiO₂/4H-SiC Interface During an NO passivation. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 593-597, 2014.

[92] RIGNANESE, G. -M.; PASQUARELLO, A.; CHARLIER, J. -C.; GONZE, X.; CAR, R.; Nitrogen Incorporation at Si(001)-SiO₂ Interfaces: Relation Between N 1s Core-Level Shift and Microscopic Structure. **Physical Review Letters**, v. 79, p. 5174-5177, 1997.

-
- [93] CHANG, J. P.; GREEN, M. L.; DONNELLY, V. M.; OPILA, R. L.; ENG JR., J.; SAPJETA, J.; SILVERMAN, P. J.; WEIR, B. Profiling Nitrogen in Ultrathin Silicon Oxynitrides with Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 4449-4455, 2000.
- [94] FRASER, J. M.; DANIELS, F. The Heterogeneous Decomposition of Nitric Oxide With Oxide Catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p. 215, 1958.
- [95] WU, R. J.; YEH, C. T. Activation Energy for Thermal Decomposition of Nitric Oxide. **Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, p. 89, 2013.
- [96] ZHU, X.; AHYI, A. C.; LI, M.; CHEN, Z.; ROZEN, J.; FELDMAN, L. C.; WILLIAMS, J. R. The Effect of Nitrogen Plasma Anneals On Interface Trap Density and Channel Mobility for 4H-SiC MOS Devices. **Solid-State Electronics**, v. 57, p. 76-79, 2011.
- [97] MODIC, A.; SHARMA, Y.K.; XU, Y.; LIU, G.; AHYI, A.C.; WILLIAMS, J.R.; FELDMAN, L.C.; DHAR, S. Nitrogen Plasma Processing of SiO₂/4H-SiC Interfaces, **Journal of Electronic Materials**, v. 43, p. 857, 2014.
- [98] ROZEN, J.; NAGAMO, M.; TSUCHIDA, H. Enhancing Interface Quality by Gate Dielectric Deposition on a Nitrogen-Conditioned 4H-SiC Surface. **Journal of Materials Research**, v. 28, p. 28-32, 2012.
- [99] YAMAKAMI, T.; SUZUKI, S.; HENMI, M.; MURATA, Y.; HAYASHIBE, R.; KAMIMURA, K. Effects of Interface Nitride Layer on Electrical Characteristics of SiO₂/Nitride/SiC Metal-Insulator-Semiconductor Diode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 01BG02, 2011.
- [100] YANG, H.; WANG, D.; NAKASHIMA, H. Significant Improvement of SiO₂/4H-SiC Interface Properties by Electron Cyclotron Resonance Nitrogen Plasma Irradiation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, p. H1-H4, 2012.
- [101] CREE INC. Methods of forming MOSFETs with Inversion Layer Mobility. **US Patent** [US 8,536,066 B2]
- [102] OKAMOTO, D.; YANO, H.; HIRATA, K.; HATAYAMA, T.; FUYUKI, T. Improved Inversion Channel Mobility in 4H-SiC MOSFETs on Si Face Utilizing Phosphorus-Doped Gate Oxide. **IEEE Electron Devices Letters**, v. 31, p. 710-712, 2010.
- [103] SHARMA, Y. K.; AHYI, A. C.; ISAACS-SMITH, T.; SHEN, X.; PANTELIDES, S. T.; ZHU, X.; FELDMAN, L. C.; ROZEN, J.; WILLIAMS, J. R. Phosphorous Passivation of the SiO₂/4H-SiC Interface. **Solid-State Electronics**, v. 68, p. 103-107, 2012.

[104] JIAO, C. **Phospho-silicate glass as gate dielectric in 4H-SiC metal-oxide-semiconductor devices**, 2016, 161 f. Tese de Doutorado – Auburn University, Auburn, Alabama.

[105] SHARMA, Y. K.; AHYI, A. C.; ISAACS-SMITH, T.; MODIC, A.; PARK, M.; XU, Y.; GARFUNKEL, E. L.; DHAR, S.; FELDMAN, L. C.; WILLIAMS, J. R. High-Mobility Stable 4H-SiC MOSFETs Using a Thin PSG Interfacial Passivation Layer. **IEEE Electron Device Letters**, v. 34, p. 175-177, 2013.

[106] JIAO, C.; A. AHYI, C.; XU, C.; MORISETTE, D.; FELDMAN, L. C.; DHAR S. Phospho-silicate glass gated 4H-SiC metal-oxide-semiconductor devices: Phosphorus concentration dependence, **Journal of Applied Physics**, v. 119, p. 155705, 2016.

[107] KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning Solutions Based On Hydrogen Peroxide For Use In Silicon Semiconductor Technology. **RCA Review**, v. 31, p. 187, 1970.

[108] KERN, W. **Handbook Of Semiconductor Wafer Cleaning Technology**. Westwood: Noyes Publications, 1993.

[109] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Solid Films Technology: Sputtering of Compound Materials**. Norwich: Willian Andrew Publishing, 2004.

[110] SESHAN, K. **Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques: Principles, Methods, Equipment And Applications**. Norwich: Willian Andrew Publishing, 2002.

[111] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H. P.; WIECHER, M.; WIECHER M.; ROLFS, C. The $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies. **Nuclear Physics A**, v. 313, p. 346-362, 1979.

[112] BOSSEBOEUF, A. BOUCHIER, D. Mechanisms of Reactive Ion-Beam Sputtering of Silicon Nitride in Presence of or D-Labeled Ammonia, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, p. 810, 1986.

[113] MYERS, S. M. Interaction of Deuterium Gas with Dry SiO₂ on Si: an Ion-Beam Study, **Journal of Applied Physics**, v. 61, p. 5428, 1987.

[114] ZIEGLER, J. F. Stopping and Range of Ions in Matter, Available at <<http://www.srim.org>> Acesso em: out. 2014.

[115] MOLLER, W.; BESENBACHER F.A Note on the $^3\text{He}+\text{D}$ Nuclear-Reaction Cross Section, **Nuclear Instruments and Methods**, v. 168, p. 111–114, 1980.

[116] Página Ion Scattering <<http://www.ionscattering.org/site/>>. Acesso em: out. 2015.

[117] LUOMAJÄRVI, M.; KEINONEN, J.; BISTER, M.; ANTTILA, A. Ranges of $^{15}\text{N}^+$ ions in ten metals measured by $(p,\alpha\gamma)$ resonance broadening, **Physical Review B**, v. 18, p. 4657–4662, 1978.

-
- [118] GRANT, W. A. Rutherford back-scattering spectrometry. In: WALL, J. M. **Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [119] ALFORD, T.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**. New York: Springer, 2007.
- [120] SOARES, G. V. **Propriedades Físico-Químicas e Características Elétricas de Estruturas Dielétrico/SiC**, 2008, 228 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica (PGMicro), UFRGS, Porto Alegre.
- [121] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths In Solids. **Surface and Interface Analysis**, v. 1, p. 2-11, 1979.
- [122] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [123] XU, Y. **Structure and Chemistry of Defect Passivation at the Interface Between Silicon Dioxide and Silicon Carbide**, 2014, 157 f. Tese de Doutorado – Chemistry and Chemical Biology, Rutgers-The State University of New Jersey, New Brunswick.
- [124] SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1969.
- [125] DEAL, B. E. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 27, p. 606–608, 1980.
- [126] Manual programa X’Pert Reflectivity®, versão 1,1, de 2004, produzido por PANalytical B. V. Almelo, The Netherlands.
- [127] YASAKA, M. X-Ray Thin-Film Measurement Techniques, V: X-ray Reflectivity Measurement. **The Rigaku Journal**, v. 26, p. 1–9, 2010.
- [128] PITTHAN, E.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. SiO₂/SiC Structures Annealed in D₂¹⁸O: Compositional and Electrical Effects. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 111904, 2014.
- [129] CORRÊA, S. A. **Efeitos da Interação de Vapor d’água, de Nitrogênio e Hidrogênio com Estruturas Dielétrico/SiC**, 2013, 154 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica (PGMicro), UFRGS, Porto Alegre.
- [130] CORRÊA, S. A.; PITTHAN, E.; SOARES, G. V.; STEDILE, F. C. Tracing the Incorporation of Water in SiO₂/SiC Structures Formed by Oxide Deposition and

Thermal Oxidation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 332, p. 19–21, 2014.

[131] BAUMVOL, I. J. R. Atomic Transport During Growth of Ultrathin Dielectrics on silicon. **Surface Science Reports**, v. 36, p. 1–166, 1999.

[132] WANG, S.; DHAR, S.; WANG, S-R.; AHYI, A. C.; FRANCESCHETTI, A.; WILLIAMS, J. R.; FELDMAN, L. C.; PANTELIDES, S. Bonding at the SiC-SiO₂ Interface and the Effects of Nitrogen and Hydrogen. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 026101, 2007.

[133] PITTHAN, E.; GOBBI, A. L.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. SiC Nitridation by NH₃ Annealing and Its Effects in MOS Capacitors with Deposited SiO₂ Films. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, p. 2823-2828, 2015.

[134] CHAI, J. W.; PAN, J. S.; ZHANG, Z.; WANG, S. J.; CHEN, Q.; HUAN, H. A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Nitridation on 4H-SiC (0001) Surface by Direct Nitrogen Atomic Source. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 092119, 2008.

[135] TOCHIHARA, H.; SHIRASAWA, T. The Epitaxial Crystalline Silicon-Oxynitride Layer on SiC(0001): Formation of an Ideal SiC–Insulator Interface. **Progress in Surface Science**, v. 86, p. 295-327, 2011.

[136] KOSUGI, R.; CHO, W-J.; FUKUDA, K.; ARAI, K. High-Temperature Post-Oxidation Annealing on the Low-Temperature Oxide/4H-SiC(0001). **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 1314-1317, 2002.

[137] GUPTA, S. K.; AZAM, A.; AKHTAR, J. Effect of post Oxidation Annealing on Electrical Characteristics of Ni/SiO₂/4H-SiC Capacitor With Varying Oxide Thickness. **Semiconductors**, v. 46, p. 562-568, 2012.

[138] LI, H-F.; DIMITRIJEV, S.; SWEATMAN, D.; HARRISON, H. B.; TANNER, P.; FEIL, B. Investigation of nitric oxide and Ar annealed SiO₂/SiC interfaces by x-ray photoelectron spectroscopy, **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 4316, 1999.

[139] ZHONG, Z. Q.; SUN, Z. J.; WANG, S. Y.; DAI, L. P.; ZHANG, G. J. Effect of Ar Annealing Temperature on SiO₂/SiC:SiO₂ Densification Change Causing Leakage Current Reduction. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 62, p. 20301, 2013.

[140] DECKERT, C. A. Etching of CVD Si₃N₄ in Acidic Fluoride Media, **Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 125, p. 320, 1978.

[141] KNOTTER D. M.; DENTENEER, T. J. J. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions, **Journal of Electrochemical Society**, v. 148, p. F43-F46, 2001.

-
- [142] PITTHAN, E.; AMARASINGH, V. P.; XU, C.; GUSTAFSSON, T.; STEDILE, F. C.; FELDMAN, L. C. 4H-SiC Surface Energy Tuning by Nitrogen Up-Take, **Applied Surface Science**, v. 402, p. 192, 2017.
- [143] PITTHAN, E.; GOBBI, A. L.; STEDILE, F. C. Investigation of Phosphorous in Thin Films Using the $^{31}\text{P}(\alpha, p)^{34}\text{S}$ Nuclear Reaction. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 371, p. 220–223, 2016.
- [144] HOKE, W. E.; LEMONIAS, P. J.; TORABI, A. Reduction of Oxygen Contamination in InGaP and AlGaInP Films Grown by Solid Source Molecular Beam Epitaxy. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 16, p. 3041, 1998.
- [145] HOKE, W. E.; LEMONIAS, P. J. Practical Aspects of Solid Source Molecular Beam Epitaxial Growth of Phosphorus Containing Films. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 17, p. 2009, 1999.
- [146] TANAKA, S.; TAGAMI, T.; YAMAOKA, T.; OYOSHI K.; ARIMA Y. Ion Implantation for Large-area Optoelectronics on Glass Substrates, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 74, p. 317–321, 1993.
- [147] YING, W.B.; MIZOKAWA, Y.; YU, Y.B.; KAMIURA, Y.; IIDA, M.; KAWAMOTO, K. Annealing behavior of phosphorus in native oxide films on heavily phosphorus doped silicon, **Applied Surface Science**, v. 100, p. 556-560, 1996.
- [148] JOHNSON, R. W.; HULTQVIST, A.; BENT, S. F. A Brief Review of Atomic Layer Deposition: From Fundamentals to Applications, **Materials Today**, v. 17, p. 236-246, 2014.
- [149] MAKKI, Z.; PÉCZ, B.; BÁRSONY, I.; VIDA, G.; JOSEPOVITS, K. V.; DEÁK, P. Isolated SiC Nanocrystals in SiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 253109, 2005.
- [150] PONGRACZ, A.; HOSHINO, Y.; D'ANGELO, M.; DEVILLE CAVELLIN, C.; GANEM, J. –J.; TRIMAILLE, I.; BATTISTIG, G.; JOSEPOVITS, K. V.; VICKRIDGE, I. Isotopic Tracing Study of the Growth of Silicon Carbide Nanocrystals at the SiO₂/Si Interface by CO Annealing. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 024302, 2009.
- [151] D'ANGELO, M.; DEOKAR, G.; STEYDLI, S.; PONGRÁCZ, A.; PÉCZ, B.; SILLY, M. G.; SIROTTI, F.; DEVILLE CAVELLIN, C. In-situ Formation of SiC Nanocrystals by High Temperature Annealing of SiO₂/Si under CO: A Photoemission Study. **Surface Science**, v. 606, p. 697-701, 2012.
- [152] PITTHAN, E.; REIS, R. dos; CORRÊA, S.A.; SCHMEISSER, D.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F.C. Influence of CO annealing in Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors with SiO₂ Films Thermally Grown on Si and on SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 119, p. 025307, 2016.
- [153] DA ROSA, A. T. **Investigação da Interface entre Filmes Dielétricos Crescidos Termicamente e o Carbetto De Silício Monocristalino com Potencial uso em**

Microeletrônica. 2012, 88 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica (PGMicro), UFRGS, Porto Alegre.

[154] AMSEL, G.; SAMUEL, D. Microanalysis of the Stable Isotopes of oxygen by Means of Nuclear Reactions. **Analytical Chemistry**, v. 39, p. 1689–1698, 1967.

[155] AMSEL, G.; NADAI, J.P.; ORTEGA, C.; RIGO, S.; SIEJKA, J. Precision Absolute Thin Film Standard Reference Targets for Nuclear Reaction Microanalysis of Oxygen Isotopes Part II: ^{18}O and ^{17}O standards. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 149, p. 713–720, 1978.

[156] PITTHAN, E.; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; STEDILE, F.C. BR Patent 0260441, 2012.

[157] PITTHAN, E.; CORRÊA, S.A.; SOARES, G. V.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. Synthesis and Applications of ^{18}O Standards for Nuclear Reaction Analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 332, p. 56–59, 2014.

[158] TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Use of ^{18}O Isotopic Labelling To Study Thermal Dry Oxidation of Silicon as a Function of Temperature and Pressure. **Applied Surface Science**, v. 65, p. 65–98, 1989.

[159] CLARKE, R. L.; ALMQVIST, E.; PAUL, E. B. Properties of Levels Excited in (p, α) Reactions on O^{18} , P^{31} , Cl^{35} , Cl^{37} , K^{39} and K^{41} . **Nuclear Physics**, v. 14, p. 472, 1959.

[160] MEA, G. D. Improvement in Depth Resolution of Medium-Mass Element Analysis: Application to Biocompatible Glasses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 15, p. 495–501, 1986.

[161] McINTYRE, L. C.; LEAVITT, J. A.; DEZFOULY-ARJOMANDY, B.; ODER, J. Depth Profiling of Phosphorus Using Resonances in the $^{31}\text{P}(\alpha, p)^{34}\text{S}$ Reaction, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 35, p. 446–450, 1988.

[162] WALSH, D. S.; DOYLE, B. L. Simultaneous Nuclear Reaction Analyses of Boron and Phosphorus in Thin Borophosphosilicate Glass Films Using (α, p) Reactions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 161, p. 629–634, 2000.