

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALINE TAIS DA ROSA

**CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E
MICROANÁLISE COM RAIOS-X DE FILMES DIELÉTRICOS CRESCIDOS
TERMICAMENTE SOBRE CARBETO DE SILÍCIO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

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

Porto Alegre, novembro de 2008

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, que esteve comigo incondicionalmente nos vários altos e baixos encontrados no decorrer do curso e por estar sempre me fortalecendo com seu carinho, dedicação e segurança.

Aos meus avós, aos quais devo todo respeito e admiração por sua história de vida e pelo carinho e amor que sempre tiveram para comigo.

Aos demais familiares que me apoiaram e vibraram comigo a cada conquista.

Ao meu namorado, Cris, pelo companheirismo sem igual, por todo seu amor, respeito, paciência e carinho.

À Prof^a Fernanda Stedile, pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação e por estar ao meu lado nos melhores e piores momentos, principalmente neste último ano.

Ao professor Israel Baumvol pelo apoio e pelas conversas inspiradoras.

Aos colegas de laboratório, em especial a Silma, ao Claudião, ao Eduardo e ao Gabriel, pelo auxílio.

Ao professor Paulo F. P. Fichtner, pela confiança depositada em mim, pelo apoio e por me ensinar que é possível ser profissional e competente sempre, mesmo em ambientes desfavoráveis à isso.

À Marinês G. M. Miranda, por sua amizade, por consolidar meus conceitos de ética e caráter e por estar sempre pronta a me ouvir e ajudar.

À Mariele K. Stocker, por me abrir portas para o mundo “nano” e por acreditar em mim.

Ao Roberto Reis, por suas sugestões e auxílio.

Aos colegas do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, da Braskem S.A. e do Instituto de Química desta universidade, pelas oportunidades.

Aos colegas de universidade, sem os quais teria sido muito mais difícil chegar até aqui.

Aos meus amigos que entenderam e também aos que não entenderam minha ausência, mas sempre estiveram ao meu lado.

Ao apoio financeiro e/ou material de MCT/CNPq, Namitec, CAPES e FAPERGS.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para minha conquista.

A todos meu sincero agradecimento.

RESUMO

A busca de materiais alternativos ao silício representa uma prioridade na pesquisa para a Micro e a Nanoeletrônicas. Dentre os semicondutores possíveis, o carbeto de silício (SiC) encontra-se em destaque porque, além de apresentar propriedades adequadas, é o único sobre o qual é possível crescer termicamente um filme dielétrico de dióxido de silício (SiO₂). Desse modo, permite que parte da tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO₂ em dispositivos a base de silício possa ser adaptada para os dispositivos à base de carbeto de silício.

No presente trabalho, foram obtidas amostras a partir de frações de lâminas de SiC monocristalino, que foram tratadas termicamente em reator clássico, aquecido por efeito Joule, sob pressão estática em atmosfera de oxigênio seco, a fim de crescer um filme de SiO₂ sobre o substrato de SiC. Obtidas essas estruturas, foi necessário estabelecer um procedimento específico para o preparo das amostras de SiO₂/SiC para posterior análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, na sigla em inglês). Essa metodologia determinada foi diferente da convencional usada para substratos de silício, pois o abrasivo normalmente usado nas primeiras etapas de preparo das amostras é o próprio carbeto de silício, que tem dureza, na escala Mohs, intermediária entre o coríndon e o diamante. Depois de estabelecida a metodologia de preparo das amostras, foi realizada a visualização, por TEM e, através de imagens de alta resolução, foi observada a interface abrupta (~1 nm) entre o SiO₂ e o SiC. A caracterização elementar e a verificação da formação do filme dielétrico foi realizada por microanálise com raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro de dispersão em energia, confirmando a pureza química da estrutura SiO₂/SiC.

ÍNDICE

RESUMO.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	6
1.1 Estrutura cristalográfica do SiC	7
1.2 Propriedades físico-químicas do SiC e sua oxidação térmica.....	10
1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	11
1.3.1 Funcionamento do TEM.....	11
1.3.2 Formação da imagem.....	17
1.3.3 Microanálise com raios-X (EDX).....	19
2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	21
2.1 Oxidação Térmica	21
2.1.1 Limpeza das lâminas de SiC	21
2.1.2 Crescimento térmico do filme de dióxido de silício sobre SiC	22
2.2 Preparação das amostras para observação por TEM.....	24
3 DETALHES EXPERIMENTAIS DAS ANÁLISES POR TEM e EDX	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	34
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1 INTRODUÇÃO

O carvão de silício natural é extremamente raro, tendo sido isolado pela primeira vez em 1905 pelo químico francês Ferdinand Henri Moissan [1] de um meteorito encontrado no *Canyon Diabolo*, no estado norte-americano do Arizona, razão pela qual esse mineral é conhecido como “moissanita”. No entanto, ainda em 1892 um método industrial para a fabricação desse material havia sido desenvolvido por Acheson, que fundou a *The Carborundum Company*. Na época, o material comercializado sob o nome *carborundum* era utilizado como abrasivo, devido a sua alta dureza, que fica entre a do coríndon (Al_2O_3) e a do diamante [1, 3], 9 e 10 na escala Mohs, respectivamente.

Além da dureza, outras características despertam o interesse na utilização do SiC, tais como: excelente condutividade térmica, estabilidade térmica e inércia química [1, 4]. Essas propriedades permitem sua aplicação como material refratário, na fabricação de filtros e membranas cerâmicas, como fundente de materiais e vidros e como revestimento em reatores nucleares. Porém, é no emprego como material semicondutor que o SiC apresenta atualmente maior destaque, pois além de sua alta banda proibida, também possui alta tensão de ruptura dielétrica e alta velocidade de deriva dos elétrons [1].

A altura de banda adequada do SiC (~ 3 eV, dependendo do politipo) reduz a densidade de corrente de fuga em altas temperaturas e sua alta condutividade térmica lhe confere eficiência na transferência de calor para o ambiente. Dessa forma, ele torna-se um material compatível para o emprego em circuitos micro e nanoeletrônicos que operam em altas temperaturas (350 a 500°C), condição necessária na instrumentação para aviação, nuclear e em satélites, para citar alguns exemplos, assim como em aplicações que exijam alta frequência e/ou potência. Ele é o substituto natural, nessas aplicações, ao Si monocristalino (c-Si), material utilizado na maioria dos dispositivos em microeletrônica, mas que não suporta operação em temperaturas superiores a 250°C [5].

Embora outros materiais semicondutores apresentem algumas características semelhantes às do SiC, a opção por esse material dá-se, principalmente, por ele ser o único sobre o qual é possível crescer termicamente um filme dielétrico de dióxido de silício [5], permitindo que toda a tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO_2 em dispositivos a base de Si possa ser adaptada para os dispositivos à base de SiC.

A tecnologia empregada para o Si baseia-se principalmente na fabricação de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor, os MOSFETs. Eles são as estruturas mais empregadas em circuitos microeletrônicos [5], sejam eles analógicos ou digitais. Esses dispositivos são compostos por um substrato semicondutor, (usualmente, c-Si ou c-SiC), sobre o qual é crescido termicamente ou depositado um filme dielétrico (usualmente, SiO₂) chamado de dielétrico de porta ou óxido de porta. A principal função do óxido de porta é isolar eletricamente o substrato do eletrodo de porta, ou metal de porta, que fica sobre o óxido de porta. Porém, o sucesso do MOSFET baseado em Si, que é a baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface SiO₂/Si, ainda não é possível nos dispositivos a base de SiC. A maior densidade de defeitos na interface entre os filmes de dióxido de silício crescidos termicamente e o SiC (SiO₂/SiC) faz com que suas propriedades elétricas sejam inferiores às da interface SiO₂/Si [5, 6], sendo essa a principal razão pela qual dispositivos com interface SiO₂/SiC ainda não sejam uma realidade comercial [5, 6].

Comparado com o sistema SiO₂/Si, observa-se no sistema SiO₂/SiC fenômenos que não ocorriam no primeiro e que são atribuídos à incorporação de um terceiro elemento (carbono) à estrutura. O primeiro fenômeno é a geração de compostos denominados oxicarbeto de silício [5] na região da interface, devido à incompleta oxidação do C do substrato a CO. Um segundo empecilho à formação de um óxido de alta qualidade é a presença de aglomerados (*clusters*) de carbono nessa interface [6].

O texto a seguir começa com uma introdução ao material SiC, sendo abordados os aspectos cristalográficos, algumas de suas propriedades relevantes a este trabalho, além de uma introdução sobre as técnicas de análises empregadas. Após, as metodologias de preparo das amostras e detalhes das análises são descritos. Na seqüência, os resultados obtidos são discutidos e suas respectivas conclusões são apresentadas. Por fim, são descritas as perspectivas de trabalhos futuros.

1.1 Estrutura cristalográfica do SiC

O carbeto de silício é o único composto estável à temperatura e pressão ambientes do sistema silício-carbono. Ele apresenta uma forte tendência a cristalizar sob inúmeras formas diferentes, chamadas politipos. No entanto, a unidade básica de todos os politipos é um

tetraedro constituído por um átomo de C ligado a quatro átomos de Si, conforme pode ser observado na figura 1. Cada átomo de Si, por sua vez, está rodeado por quatro átomos de C.

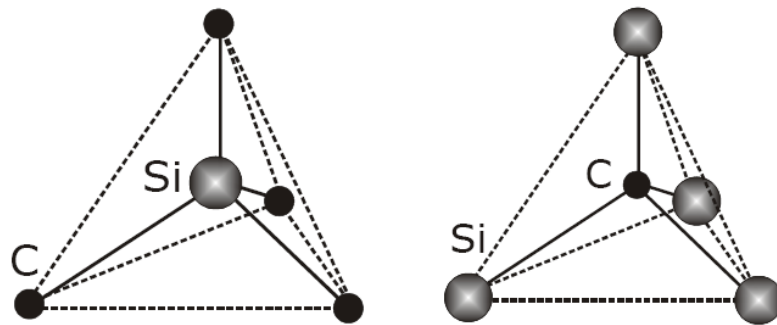


Figura 1: Arranjos dos tetraedros de Si e de C no SiC [7].

Nos monocristais, os tetraedros estão dispostos de tal forma que os átomos de cada elemento estão em planos paralelos, formando uma rede hexagonal, cúbica ou romboédrica. Os diferentes politipos são determinados pelas diferentes seqüências de empilhamento, intercalando planos de Si e de C. A sua diferenciação é feita pela posição de empilhamento dos planos considerando-se apenas os de um elemento. Dessa forma, a repetição de planos de átomos de silício (ou carbono) em um único eixo dá origem aos diferentes politipos. O politipo 6H (cristal hexagonal) pode ser observado na figura 2. Algumas das propriedades do SiC estão relacionadas com o politipo, dentre elas, a altura da banda proibida: enquanto no politipo 3C é de 2,3 eV, no 4H é de 3,3 eV e no 6H é de 3,03 eV, sendo sempre maiores que no Si (1,1 eV) [1].

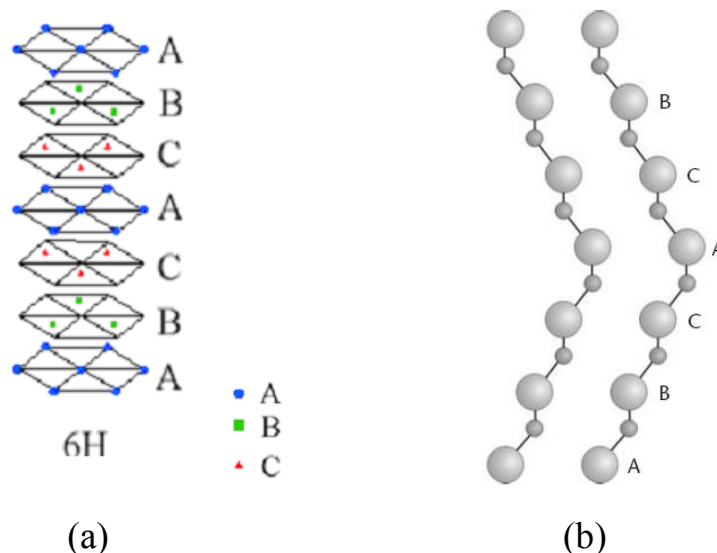


Figura 2: (a) Seqüências de empilhamento dos planos A, B e C no politipo 6H-SiC. Os pontos referem-se às posições dos átomos de um tipo (Si ou C) na rede cristalina [8]. (b) Posição dos átomos de Si no plano $(11\bar{2}0)$ no politipo 6H-SiC [9].

A definição dos índices de Miller para as estruturas H-SiC é dada no sistema de eixos hexagonal, com os três primeiros índices referentes aos eixos A , B e D do plano, que formam um ângulo de 120° entre eles, e o último dado pelo eixo C perpendicular a esses (ver figura 3). Nessa representação, as faces compostas exclusivamente por átomos de Si ou C são denominadas (0001) e $(000\bar{1})$, respectivamente.

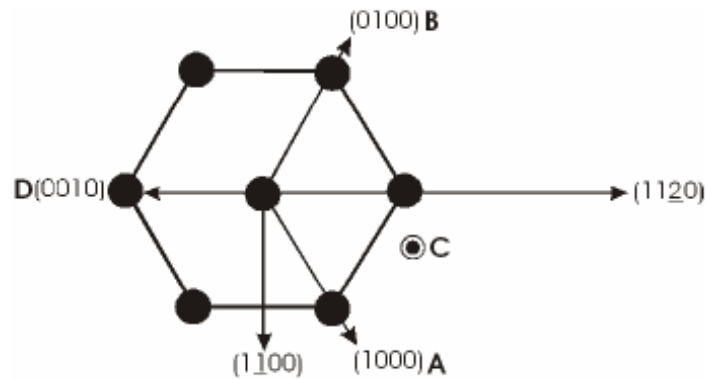


Figura 3: A representação dos três vetores unitários A , B e D no plano hexagonal do cristal de SiC: $[1000]$, $[0100]$ e $[0010]$. As direções $[1\bar{1}00]$ e $[11\bar{2}0]$ também estão mostradas. Os vetores unitários $[0001]$ e $[000\bar{1}]$ são perpendiculares ao plano da página, onde o primeiro está saindo do plano e o segundo entrando [7].

Neste trabalho foram utilizadas lâminas de 6H-SiC polidas na face Si (0001) , cuja estrutura é mostrada na figura 4. A referida figura mostra também as distâncias entre os planos de Si e C sucessivos.

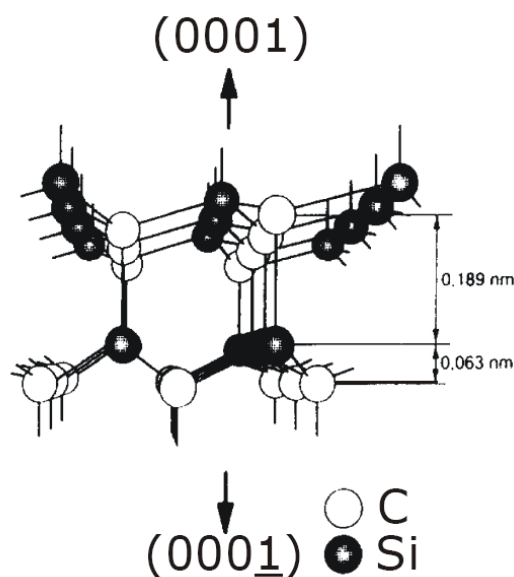
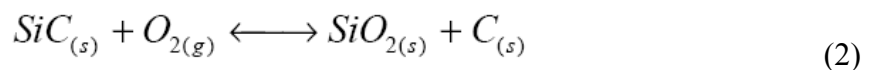
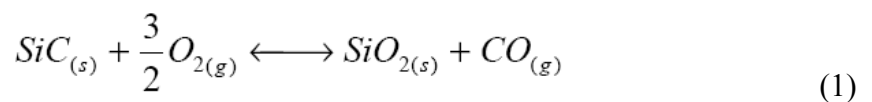


Figura 4: Estrutura do 6H-SiC ilustrando as faces Si (0001) e C $(000\bar{1})$ e as distâncias entre os planos de Si e C sucessivos [7].

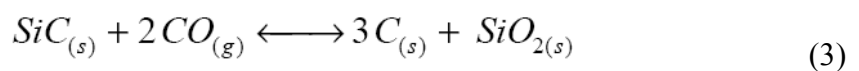
1.2 Propriedades físico-químicas do SiC e sua oxidação térmica

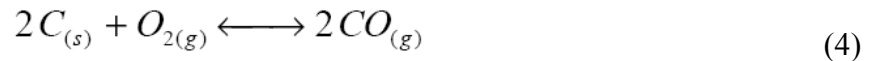
Além das características de semicondutor, o SiC apresenta alta estabilidade térmica, sendo infusível à pressão atmosférica [1]. Quando aquecido a altas temperaturas (acima de 1800°C), inicia-se o processo de decomposição em C e num vapor rico em silício, que pode estar na forma de Si, Si₂C e SiC₂ [1, 5]. Sua inércia química também é elevada, sendo reativo a um número restrito de agentes químicos e apenas sob condições drásticas de temperatura. Não reage ao ataque ácido, tendo como melhores agentes para a decomposição compostos alcalinos fundidos, como os hidróxidos que, na presença de oxigênio do ar, formam peróxidos alcalinos que atuam como oxidantes [10]. Além dos meios fortemente alcalinos, o SiC também apresenta reatividade mediante a ação de halogênios.

A baixa reatividade do SiC também é observada durante o seu processo de oxidação térmica. Para crescer um filme de SiO₂ sobre SiC com espessura adequada às aplicações em micro e nanoeletrônica, uma condição de temperatura de 1100°C ou superior é requerida. Entretanto, mesmo nessas condições, a taxa de crescimento do óxido é bem inferior à observada no caso do Si [11]. Há ainda outros parâmetros que influenciam no processo de oxidação do SiC, tais como: o politipo, a concentração de dopantes no semicondutor, a face terminal do cristal e a pressão parcial de oxigênio utilizados [6, 11, 12]. O crescimento térmico é a metodologia mais empregada pela indústria microeletrônica na obtenção do filme dielétrico de SiO₂, pois metodologias como a deposição química ou física a partir de vapor geram uma maior densidade de defeitos eletricamente ativos na interface, além de terem custos mais elevados [13]. Filmes de SiO₂ podem ser obtidos expondo o substrato a uma atmosfera de O₂ (oxidação seca) ou H₂O (oxidação úmida). Neste trabalho, só serão realizadas oxidações em ambiente seco, nas quais as principais reações químicas que ocorrem na interface são [6]:



A presença de C na composição do substrato de SiC gera como subprodutos de sua oxidação carbono e monóxido de carbono, os quais desencadeiam as reações secundárias (3) e (4), que determinarão um equilíbrio na quantidade de C na interface [6].





Como existe uma correlação entre os produtos e reagentes das reações (1) a (4), aliada à falta de informações na literatura a respeito das energias de ativação de cada uma das reações, torna-se extremamente difícil determinar uma condição ideal de temperatura, pressão e tempo para o crescimento térmico do filme de SiO₂ sobre SiC com uma região interfacial livre de carbono.

O carbono gerado na região interfacial é capaz de formar uma ligação estável com outros átomos de C, originando um complexo estável na forma de aglomerado (*cluster*) [6]. As moléculas de CO, por sua vez, difundem através da rede e podem formar diferentes compostos contendo carbono [14]. Estudos teóricos demonstraram que a formação de uma camada interfacial não-estequiométrica composta de Si, C e O, denominada oxycarbeto de silício é termodinamicamente favorável [15] e geometricamente inevitável na transição entre o SiC e o SiO₂ [16]. Além disso, investigações por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio-x (XPS) identificaram a presença dessas espécies [17].

1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

1.3.1 Funcionamento do TEM

O TEM é constituído basicamente por uma fonte de elétrons que são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade, colimação, etc. do feixe eletrônico antes e após atravessar a amostra, até atingir o filme fotográfico, câmera CCD ou tela de observação. Conforme a configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração) (ver figura 5).

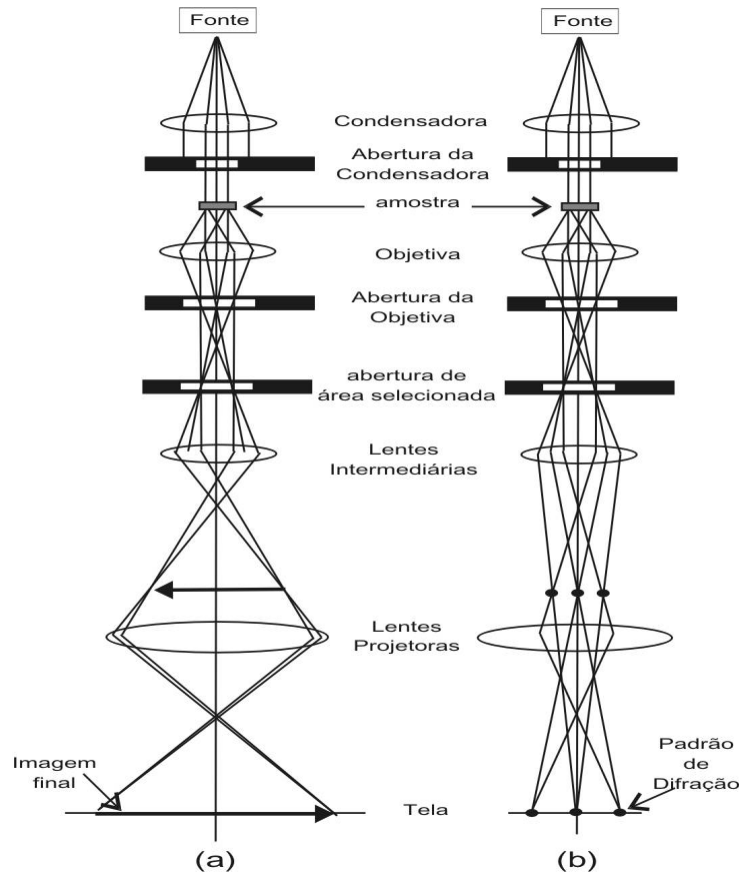


Figura 5: Diagrama do TEM no modos de operação (a) imagem e (b) difração [18].

Os filamentos mais utilizados em microscópios eletrônicos de transmissão são geralmente de tungstênio ou de um cristal de hexaboreto de lantânio (LaB_6), que são usados como cátodos em uma fonte de elétrons. Existe também uma grade cilíndrica chamada *Wehnelt* e uma série de ânodos. O cátodo é ligado ao cabo de alta tensão, sendo que no caso do LaB_6 , o cabo é ligado ao fio metálico que por sua vez está ligado ao cristal de LaB_6 (ver figura 6, para o caso do LaB_6) [19].

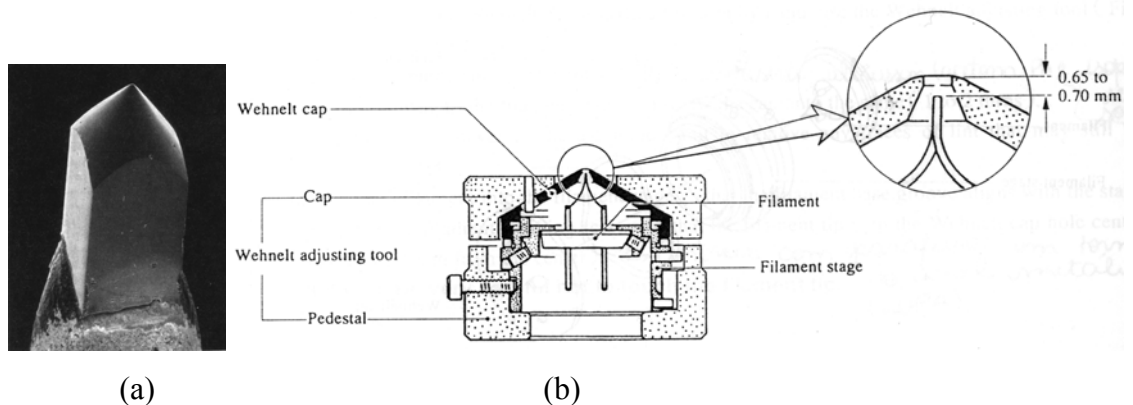


Figura 6: (a) Filamento de LaB_6 [19]; (b) Fonte de elétrons [18].

A passagem de uma corrente elétrica pelo filamento (denominada *corrente do filamento*) aquece o cristal que aumenta com o acréscimo de tensão até que ocorra a emissão de elétrons, medida como *corrente de emissão* (ou *beam current*) no cátodo. Os elétrons saem do cátodo (filamento) e são direcionados a um ponto chamado *ponto de convergência* (ou *cross-over*), entre o *Wehnelt* e o ânodo, como mostra a figura 7. Essa conversão ocorre devido a um potencial (*bias*) aplicado no *Wehnelt*. O diâmetro do feixe é dado pelo tamanho do ponto de convergência (d_0) e o feixe é tão melhor em termos de coerência quanto menor o d_0 [19].

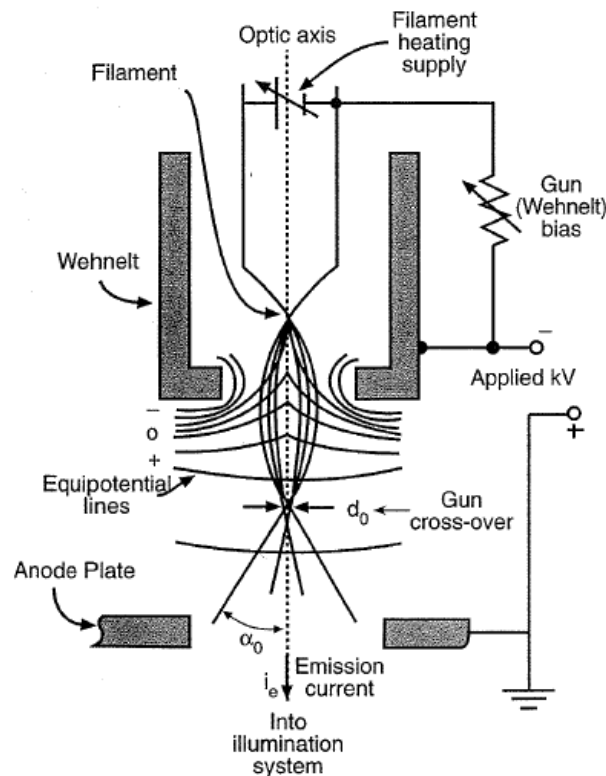


Figura 7: Representação esquemática de um sistema de emissão termiônica de elétrons. Uma alta tensão é aplicada entre o filamento e o ânodo, sendo modificada pelo potencial aplicado no *Wehnelt*, que foca o feixe de elétrons em um ponto de convergência com diâmetro d_0 e ângulo de convergência/divergência α_0 [19].

É possível controlar o aquecimento do filamento e o potencial aplicado no *Wehnelt* independentemente, mas o circuito eletrônico do canhão (sistema formado pelo cátodo, o *Wehnelt* e o ânodo) é programado de modo que a corrente de emissão aumente com o aumento do potencial no *Wehnelt* e esse arranjo é chamado *autopolarização* (*self-biasing*). Essa relação é mostrada na figura 8, sob a forma de uma curva de corrente de emissão em relação à corrente medida no filamento. Essa curva indica o chamado *ponto de saturação* do filamento, ou seja, o ponto em que a emissão é máxima sem que ocorra sobreaquecimento e posterior ruptura do filamento. Esse é um cuidado fundamental para o uso do microscópio nas

melhores condições possíveis [19]. A temperatura de operação do filamento fica em torno dos 1700 K, sendo a densidade de corrente na saturação na faixa de 10^6 A.m^{-2} . Obedecidos os cuidados em termos de pressão e de saturação, o tempo de vida médio de um filamento de LaB_6 é de 500 h.

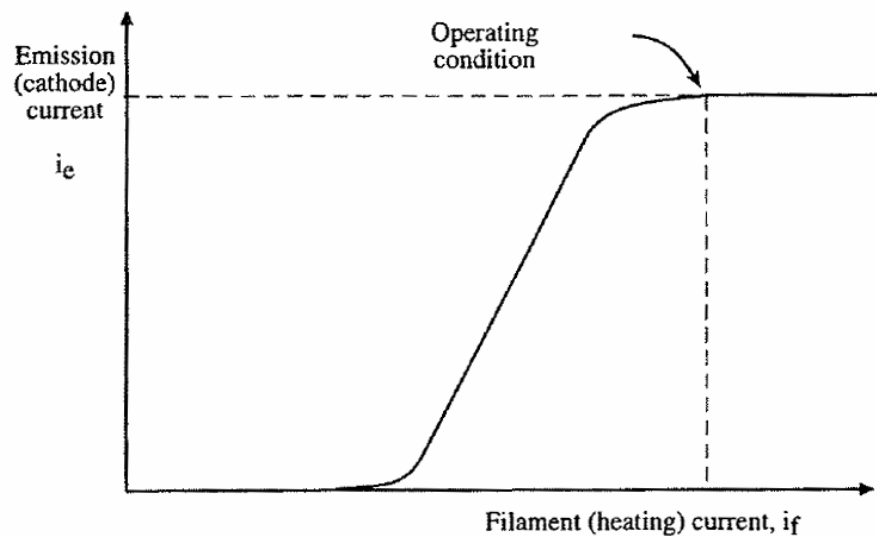


Figura 8: Curva da corrente de emissão em função da corrente no filamento [19].

O potencial aplicado no *Wehnelt* é de grande importância para a otimização do feixe de elétrons obtido. A figura 9 mostra o efeito desse potencial sobre a convergência do feixe. Se o potencial for muito baixo, é obtido um d_0 muito grande e a corrente é muito alta (máxima), enquanto que se o potencial for muito elevado, a corrente de emissão no cátodo pode ser suprimida. Existe um potencial intermediário ideal, escolhido através da visualização desse feixe na tela de observação do microscópio, sendo que essa condição muda com o passar do tempo de uso do filamento.

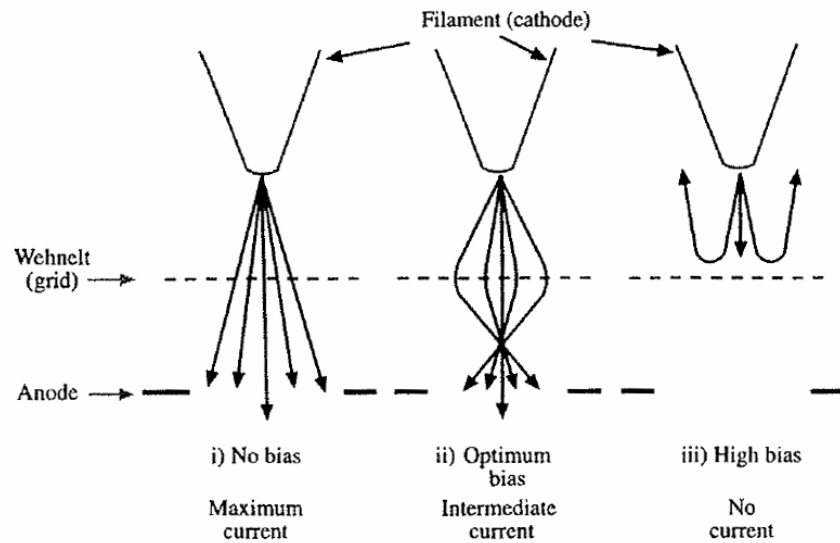


Figura 9: Efeito do potencial aplicado no *Wehnelt* sobre a convergência do feixe. Se o potencial for muito baixo (i), é obtido um d_0 muito grande e a corrente é máxima, enquanto que o potencial for muito elevado (iii), a corrente de emissão no cátodo pode ser suprimida. O potencial intermediário ideal (ii), escolhido através da visualização desse feixe na tela de observação do microscópio, é o potencial mais adequado para não causar danos ao filamento, além de proporcionar um feixe mais coerente [19].

No caso do TEM utilizado neste trabalho, o feixe de elétrons é acelerado entre a saída do filamento e uma série de ânodos, totalizando uma tensão de 200 kV, sendo direcionado ao longo da coluna, adquirindo as características dadas na tabela 1 para diversas tensões.

Tabela 1: Propriedades do feixe de elétrons em função da tensão aplicada, onde m_0 é a massa do elétron. Em destaque a tensão do TEM usado neste trabalho [20].

Accelerating voltage (kV)	Nonrelativistic wavelength (nm)	Relativistic wavelength (nm)	Mass ($\times m_0$)	Velocity ($\times 10^8$ m/s)
100	0.00386	0.00370	1.196	1.644
120	0.00352	0.00335	1.235	1.759
200	0.00273	0.00251	1.391	2.086
300	0.00223	0.00197	1.587	2.330
400	0.00193	0.00164	1.783	2.484
1000	0.00122	0.00087	2.957	2.823

As lentes eletromagnéticas são bobinas que geram um campo magnético que pode defletir o feixe eletrônico conforme a intensidade da corrente aplicada sobre elas. São divididas em: a) sistema condensador: para colimar a “iluminação” na amostra; b) lentes objetivas: formam a primeira imagem focada da amostra; c) lentes intermediárias: sua configuração definirá que imagem será levada às lentes projetoras, se a imagem do espaço

direto ou o padrão de difração; d) lentes projetoras: amplificam a imagem até seu tamanho final na tela (ou CCD ou filme fotográfico). Todo o sistema de lentes do microscópio é refrigerado com água destilada e deionizada. A figura 10 ilustra o funcionamento de uma lente eletromagnética usada no TEM [21].

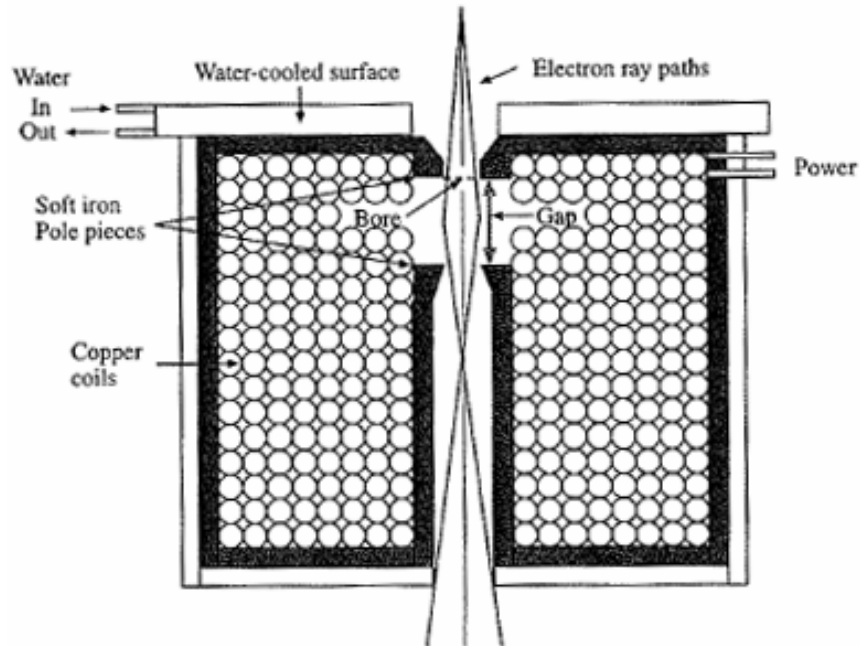


Figura 10: Diagrama de uma lente eletromagnética usada no TEM. [21]

Entre as lentes há algumas aberturas com objetivos diferentes. A abertura da condensadora tem a função de controlar o número de elétrons que incidirá sobre a amostra, ou seja, a intensidade da iluminação. Após o feixe atravessar a amostra, para que se obtenha contraste entre regiões de espessuras, estruturas e/ou composições diferentes, é preciso separar os elétrons espalhados dos não espalhados. Para isso, usa-se uma abertura que bloqueie a passagem de um destes tipos de feixes de elétrons, chamada abertura da objetiva. A abertura de área selecionada (SAD, *selected area diffraction*), ou abertura de difração, tem a função principal de definir uma região específica da imagem para ser analisada no modo difração [21].

O equipamento é mantido em alto vácuo (10^{-5} Pa), sendo essa pressão obtida com três bombas em série: uma bomba mecânica, uma bomba difusora e uma bomba iônica. Além disso, é utilizada uma armadilha criogênica para que possíveis contaminantes que venham dessorver das amostras condensem na armadilha contendo nitrogênio líquido e sejam

evaporados ao final do dia de trabalho [22]. De outra forma, poderiam aderir em diferentes partes coluna do microscópio, formando regiões isolantes, podendo assim causar sérios danos ao equipamento, como a deformação do campo gerado pelas lentes e conseqüentemente o desvio do feixe de elétrons.

1.3.2 Formação da imagem

A formação da imagem por TEM depende basicamente do tipo de interação (espalhamento) que o feixe eletrônico sofre ao atravessar um material sólido e de sua espessura. Considerando uma linha imaginária perpendicular à frente de onda que define o caminho que a onda deve seguir e supondo que uma onda de elétron incidente é coerente, ou seja, que está em fase com outra onda de elétron, em um comprimento de onda fixo governado pela tensão aplicada e que ambas sofrem espalhamento ao interagir com um átomo, o espalhamento desses elétrons pode ser classificado em: *espalhamento coerente* (as ondas que formam o feixe mantêm-se em fase) ou *espalhamento incoerente* (as ondas que formam o feixe deixam de ter relação de fase uma das outra). Ao passar pela amostra, o feixe pode ainda ser espalhado *inelástica* ou *elasticamente*, em termos de perda ou não de energia cinética. Em resumo, as opções mais significativas de espalhamento são: a) o elétron é transmitido sem interagir com qualquer átomo; b) o elétron é espalhado elasticamente ou c) o elétron é espalhado inelasticamente, transferindo energia para elétrons secundários, gerando raios-X, etc. A intensidade com que cada espalhamento ocorrerá dependerá do tipo de amostra: composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina [23, 24]. O espalhamento elástico é geralmente coerente quando a amostra é fina e cristalina e ocorre em ângulos relativamente baixos (1 a 10°), ou seja, na direção do feixe transmitido. Os espalhamentos inelásticos quase sempre são incoerentes a ângulos próximos de 1°. [23].

A imagem no TEM é obtida devido às mudanças de amplitude e fase que o feixe de elétrons sofre ao atravessar o material. Assim sendo, há basicamente dois tipos de contrastes para formação de imagens: contraste de amplitude e contraste de fase. Na maioria das situações ambos contribuem para a imagem, embora um seja predominante.

O contraste por amplitude é obtido selecionando, com a abertura da objetiva, apenas um dos feixes que atravessa a amostra: o feixe direto (campo claro) ou um dos feixes

difratados (campo escuro). Esse contraste ainda pode ser de dois tipos: contraste de massa/espessura ou contraste de difração, relacionados ao tipo de informação contida na imagem gerada por um único feixe. O contraste de massa/espessura vem do espalhamento que os elétrons sofrem ao se aproximarem dos núcleos atômicos. Esse espalhamento é fortemente dependente do número atômico Z , e, por conseqüência, da massa, e também da densidade e espessura da amostra. Regiões com Z de valor mais alto, espalham mais do que regiões com Z menor de mesma espessura, como mostra a Figura 11. Da mesma forma, regiões mais espessas irão espalhar mais elétrons do que regiões mais finas de mesmo Z [25]. Na prática, os elétrons espalhados são bloqueados (ou selecionados) pela abertura da objetiva e a imagem resultante será mais clara (ou escura) de acordo com a intensidade espalhada de cada região da amostra. A figura 11 exemplifica, em termos de percentuais de elétrons, as diferentes formas de interação do feixe eletrônico com a amostra.

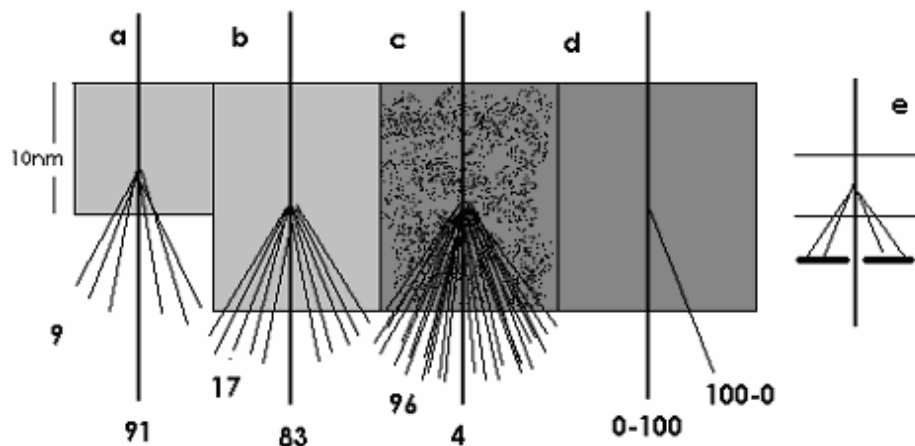


Figura 11: Contraste de massa/espessura devido à interação do feixe eletrônico, destacando os percentuais de elétrons, com: (a) 10 nm de carbono amorfo, (b) 20 nm de carbono amorfo, (c) 20 nm de chumbo amorfo e (d) 20 nm de chumbo cristalino. A situação (e) mostra contraste de difração, com a exclusão de feixes espalhados a um ângulo maior que o diâmetro da abertura da objetiva. [26].

O contraste de difração, em semelhança ao contraste de massa/espessura, também é formado devido à exclusão de feixes espalhados pela abertura da objetiva. Mas, nesse caso, o espalhamento em questão é devido à difração de Bragg (equação 5, onde λ é comprimento de onda do elétron e d é o espaçamento dos átomos na rede cristalina), ou seja, o espalhamento dependerá da estrutura cristalina e orientação da amostra em relação ao feixe incidente, como está esquematizado na figura 12. Assim, diferenças de contraste claro/escuro estarão relacionadas a regiões de diferentes orientações e/ou estruturas cristalinas [25].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

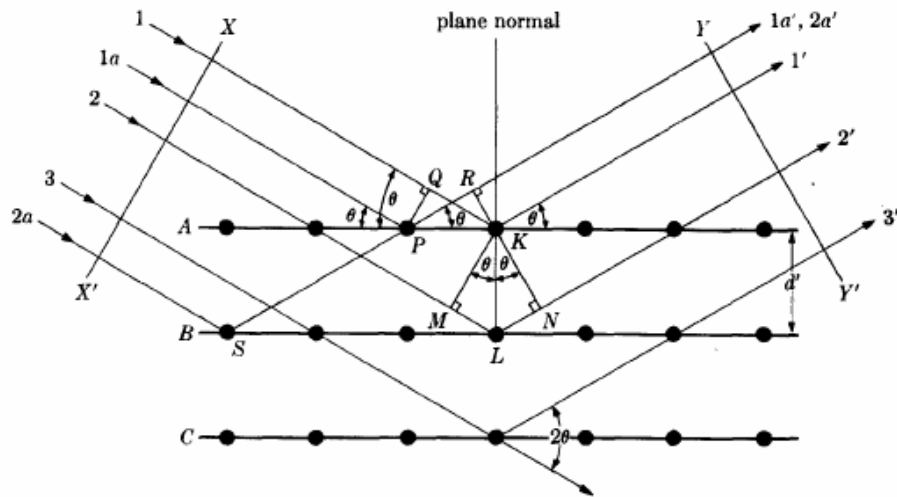


Figura 12: Esquema da interferência construtiva, de acordo com a Lei de Bragg [27].

O contraste de fase é originado devido a diferenças nas fases das ondas eletrônicas espalhadas (espalhamento incoerente), sendo obtido quando são selecionados mais de um feixe pela abertura da objetiva. Com isso, a imagem carrega informação sobre a interação desses vários feixes, podendo mostrar a própria estrutura atômica (imagem de alta resolução) [25].

1.3.3 Microanálise com raios-X (EDX)

A microanálise com raios-X (EDX) é realizada utilizando um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio. O feixe de elétrons tipicamente usado tem diâmetro de 4 a 15 nm, podendo variar de 1,5 a 35 nm. Quando um elétron ioniza um átomo, esse emite raio-X com energia característica, que é usado para identificar o elemento ionizado. O EDS gera um espectro da energia dos raios-X detectados. Quando os elétrons são acelerados pela interação com os núcleos, é produzido um contínuo de raios-X, denominado “*Bremsstrahlung*”, que aparece no espectro de EDS como fundo. A figura 13 mostra a chamada “pera de ionização”, que esquematiza as possibilidades de interação do elétron com

a amostra em relação à profundidade, além de identificar o tipo de resposta obtida para cada tipo de interação [28]. No caso do TEM, como a espessura da amostra é muito pequena, o alargamento do feixe ao interagir com a amostra é irrelevante.

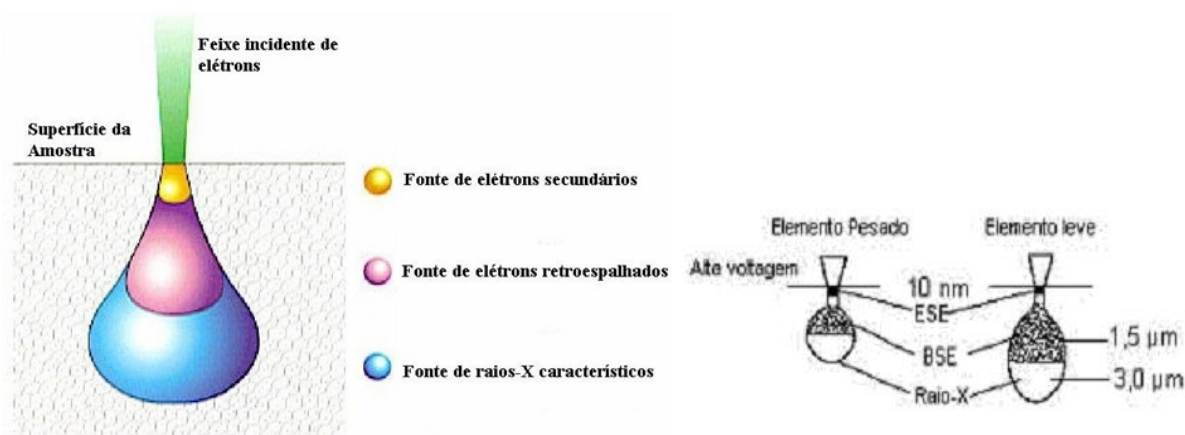


Figura 13: Pera de ionização formada pela interação dos elétrons com a amostra e profundidades características de cada região [29, 30].

O equipamento é constituído por três partes principais, controladas por computador: o detector, o processador eletrônico e um analisador multicanal computadorizado. Quando em uso, o detector é inserido na coluna do microscópio, próximo à amostra [28].

O detector semiconductor consiste basicamente em um cristal de silício dopado com lítio. Quando um raio-X interage com o semiconductor, proporciona energia suficiente para transferir elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando pares elétron-lacuna. Raios-X característicos possuem energias maiores que 1 keV, tipicamente, podendo gerar várias centenas de pares de elétron-lacuna no Si. O número de pares gerados é diretamente proporcional à energia do raio-X. Os pares, então, são separados por tensão aplicada a eletrodos de ouro localizados em superfícies opostas ao detector. O pulso de carga é recebido por um FET (transistor de efeito de campo), é feita a pré-amplificação e conversão do sinal de carga em tensão. O computador controla o detector, desligando-o quando o sinal de raio-X é detectado, de forma que só seja processado um sinal de cada vez. Esse sinal é processado por um analisador multicanal que acumula o número de pulsos de mesma intensidade em canais correspondentes, cada canal correspondendo a uma determinada energia, ou, mais precisamente, a um pequeno intervalo de energia, gerando o respectivo pico [28].

É importante observar que o espectro EDS fornece apenas uma análise qualitativa de composição. Para uma análise quantitativa seria necessário garantir que o detector recebesse apenas os raios-X característicos emitidos pela região da amostra que está sendo analisada. No entanto, o detector é bombardeado também por raios-X espúrios que podem ser gerados por elétrons retroespalhados que atingem outras partes da amostra ou peças da coluna do microscópio. Com alguns cuidados, como manter a amostra não inclinada, não utilizar a abertura da objetiva e conhecimento básico da constituição da amostra, é possível minimizar esses efeitos [31].

2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

2.1 Oxidação Térmica

Após limpeza da lâmina de SiC (ver abaixo), frações desse substrato foram expostas a uma atmosfera oxidante em altas temperaturas, com o intuito de crescer termicamente filmes de dióxido de silício. As oxidações foram realizadas em atmosfera de oxigênio seco enriquecido a 98,5% no isótopo 18 ($^{18}\text{O}_2$). Foram utilizadas lâminas de 6H-SiC polidas na face-Si (0001) adquiridas da *Cree Inc.* O gás enriquecido isotopicamente foi adquirido da *Isotec Inc.* e os demais reagentes, todos P.A., da Merck.

2.1.1 Limpeza das lâminas de SiC

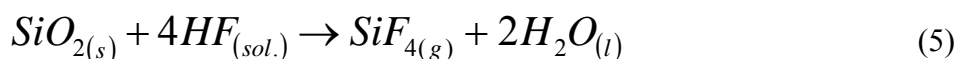
O processo de limpeza prévia das amostras é de extrema importância, pois a manipulação das lâminas durante suas etapas de polimento e armazenamento é uma fonte de contaminação. Além disso, a exposição ao ar promove a oxidação natural da superfície do semicondutor. O procedimento utilizado foi a limpeza RCA (*Radio Corporation of America*) [32], padrão na indústria de microeletrônica, que consiste numa seqüência de três etapas, nas quais o substrato foi mergulhado e aquecido a 85°C em diferentes soluções, durante 10 minutos, para remover diferentes contaminações, a saber:

- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1): essa solução remove principalmente as gorduras depositadas na superfície das lâminas;

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

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

Após cada etapa de limpeza, a amostra foi enxaguada em água deionizada. Na sequência, a amostra foi submetida a um ataque com uma solução aquosa 5% de ácido fluorídrico durante 1 minuto, à temperatura ambiente, a fim de remover o óxido nativo, de acordo com a reação (12).



Finalmente, a amostra foi enxaguada com água deionizada e seca sob fluxo de nitrogênio gasoso.

Após essas etapas, a amostra foi imediatamente introduzida no reator e esse foi imediatamente evacuado, a fim de evitar novas contaminações e oxidações.

2.1.2 Crescimento térmico do filme de dióxido de silício sobre SiC

Para crescer termicamente um filme de óxido sobre o substrato de SiC, foi utilizado um reator de atmosfera estática (figura 14), aquecido por efeito Joule, do Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esse reator consiste basicamente num forno tubular, no interior do qual é introduzido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades que, por sua vez, tem a outra extremidade conectada a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de 10^{-5} Pa. O procedimento geral para os tratamentos térmicos consistiu em introduzir a amostra no interior do tubo de quartzo com a ajuda de uma haste e, após o fechamento do tubo, iniciar o processo de bombeamento, esperando até que a pressão de base desejada fosse atingida. Como as oxidações devem ser realizadas em atmosfera seca de $^{18}\text{O}_2$, uma armadilha criogênica foi instalada, utilizando nitrogênio líquido para condensar as moléculas de vapor d'água que, por ventura, estivessem no interior do tubo. Quando a pressão de base desejada foi atingida, uma válvula gaveta que conecta o tubo de quartzo ao sistema de bombeamento foi fechada. Então, o gás $^{18}\text{O}_2$ foi introduzido até que o sensor indicasse a pressão de 10^4 Pa e o reator, que já estava na temperatura de tratamento, foi deslocado sobre trilhos até que amostra se encontrasse na região do patamar de temperatura.

Ao término do tratamento, o gás pode ser recuperado. O procedimento adotado é imergir em nitrogênio líquido o reservatório com zeólita previamente ativada conectado ao cilindro. Desse modo, o gás isotopicamente enriquecido, de custo elevado, é adsorvido na zeólita, voltando para o interior de seu recipiente, cuja válvula é, então, fechada. A utilização desse isótopo ^{18}O (0,2% de abundância natural) para o crescimento térmico dos filmes de dióxido de silício permitiu o emprego da técnica de Análise por Reação Nuclear (NRA, na sigla em inglês) no trabalho que antecedeu a este [8, 33], garantindo que as densidades superficiais determinadas não apresentassem influência da possível incorporação do oxigênio proveniente da exposição ao ar, no qual o isótopo mais abundante é o ^{16}O .

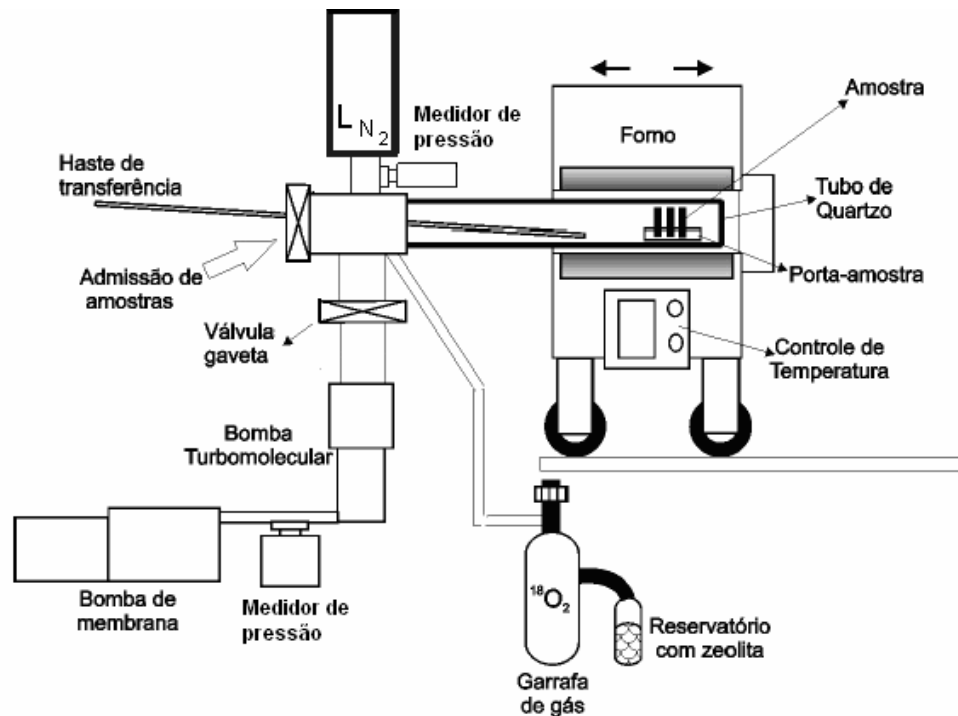


Figura 14: Representação esquemática do reator de atmosfera estática [7].

Foi preparado um conjunto de amostras em que frações de lâminas de 6H-SiC (0001) foram oxidadas por uma hora a 1100°C sob pressão de 10^4 Pa de $^{18}\text{O}_2$ seco, de acordo com os procedimentos descritos acima.

2.2 Preparação das amostras para observação por TEM

Obtidas essas estruturas, foi necessário estabelecer um procedimento específico para o preparo das amostras de SiO₂/SiC para posterior análise por TEM. Essa metodologia teve que ser diferente da convencional, usada para substratos de silício, pois o abrasivo normalmente usado nas primeiras etapas de preparo das amostras é o próprio carbetto de silício, que tem dureza, na escala Mohs, intermediária entre o coríndon (Al₂O₃) e o diamante [2, 3]. Depois de estabelecida a metodologia de preparo das amostras, foi realizada a visualização, por TEM, assim como a caracterização elementar por microanálise com raios-X, das estruturas SiO₂/SiC (ver seção 3).

Amostras para TEM devem possuir regiões finas o suficiente para que sejam transparentes aos elétrons. Mas transparência não significa apenas que os elétrons sejam capazes de atravessar o material: para que a informação possa ser interpretada, esses elétrons devem interagir com a amostra. Assim, amostras finas o suficiente devem ter regiões com espessura típica em torno de 100 nm. Há diversas técnicas diferentes de preparação de amostras para TEM dependentes do tipo de material e da região que se quer observar [34].

A parte de preparação de amostras para microscopia deste trabalho foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Para a visualização de filmes depositados em substratos, é necessário fazer uso de amostras transversais (*cross-section*) [34]. Sendo assim, inicialmente foram preparados os chamados sanduíches (composições de lâminas de amostra com filme suportadas sobre Si). As lâminas de SiC tratadas termicamente foram cortadas com o auxílio de uma serra circular (*low speed diamond wheel saw*, modelo 650 da *South Bay Technology Inc.*), a fim de obter pequenos pedaços de amostra (de aproximadamente $2,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$), em duas direções perpendiculares. O mesmo foi feito com pedaços de Si puro, usado como suporte. Obtidas essas pequenas amostras, foi preparada a cola (G1 da *Gatan Inc.*), constituída por uma resina e um acelerador. A colagem do “sanduíche” foi realizada com o auxílio de pinças e de um pequeno fio metálico, usando filmes finos da cola em ambos os lados das lâminas, colando-as da seguinte forma: no centro, foram coladas duas lâminas de SiC com o filme de SiO₂, sendo que os filmes ficaram face a face um com o outro. Na parte posterior de cada uma dessas lâminas centrais foram coladas lâminas de Si, uma de cada lado. O sanduíche foi aquecido a 80°C por 40 min para curar a cola. Normalmente, esse sanduíche é posteriormente cortado em um cortador de ultra-som, com auxílio de uma ferramenta de corte de aço, que já deixa o chamado “disco” com três

milímetros de diâmetro, tamanho exato para encaixar no porta-amostra do microscópio. Porém, por se tratar de uma amostra de SiC, o sanduíche já foi preparado em tamanho adequado para não necessitar o corte no cortador de ultra-som. Para o polimento da amostra foi utilizada uma técnica de polimento mecânico manual com auxílio de um *grinder* com finalização feita por desbaste iônico (*ion milling*, modelo 691 da *Gatan Inc.*). O *grinder* consiste basicamente de uma base cilíndrica autossustentada e um cilindro removível (*stub*) de alumínio ou vidro pirex que é colocado no centro do *grinder* e cuja altura é controlada por um parafuso de micrômetro. A amostra foi colada em um *stub* de alumínio com cera de baixo ponto de fusão (MWH135 da *South Bay Technology Inc.*) de maneira a não formar bolhas de ar entre a cera e a amostra, ou a cera e a base. Então, foi feito o polimento do primeiro lado da amostra, utilizando lixas de diamante de granulometria de 30 μm , 6 μm , e 0,1 μm fixadas a uma base de vidro absolutamente plana. Após o polimento com a lixa de 0,1 μm , a amostra foi descolada da base (mergulhando-a em acetona) e colada novamente com o lado não polido para fora, desta vez em um *stub* de vidro pyrex. Nessa segunda etapa, foi repetido o procedimento da primeira, porém tomando cuidado para que a amostra ficasse o mais fina possível, ou seja, o polimento com as lixas de maior granulometria foi feito por mais tempo. A amostra foi considerada fina o suficiente quando sua espessura, medida pelo micrômetro do *grinder*, foi de aproximadamente 80 μm . A amostra foi levada ao *dimpler* (Modelo 656 da *Gatan Inc.*) onde foi feito o abaulamento mecânico da região central do “sanduíche”. Esse polimento usa um disco de bronze fosforoso de 15 μm de espessura, que é colocado em um braço giratório. Toda a mecânica desse equipamento é da ordem do μm . O *stub* contendo a amostra foi colocado no centro da mesa giratória do equipamento. Sobre a amostra foi colocada pasta de diamante (de granulometrias 3 a 6 μm da marca *Christensen Hoder*) e uma gota de água destilada. O funcionamento do *dimpler* é o seguinte: o braço é colocado de modo a ficar perpendicular à mesa. Ambos giram com velocidade ajustada conforme a necessidade desbastando a amostra em forma côncava, fazendo com que a região central (região de interesse) fique mais fina e a parte externa fique mais espessa para dar sustentação à amostra. O polimento usando o disco de bronze fosforoso e diamante foi feito até a espessura de 25 μm , medida no próprio micrometro do *dimpler*. Após o abaulamento, foi feito o polimento dessa região mais fina usando também um disco de feltro específico para polimentos finos (da *Gatan Inc.*), com as pastas de diamante de granulometrias 3-6 μm , 1 μm , e 0,5 μm anteriormente usadas. Ainda no *dimpler*, foi feito o polimento mecânico final com alumina

coloidal (da *South Bay Technology Inc.*) Foi usado um feltro para cada granulometria de pasta e um para a suspensão de alumina, para evitar ranhuras na superfície da amostra.

Após, o polimento final foi feito por desbaste iônico no sistema PIPSTM, modelo 691 fabricado pela *Gatan Inc.* A técnica de *ion milling* consiste em bombardear a amostra, já bastante fina (~100 nm), com íons energéticos de forma a remover parte do material superficial, afinando ainda mais a amostra que pode ser bombardeada pelos dois lados sendo que o ângulo de incidência dos feixes de íons é variável. Para manter maior homogeneidade lateral, o porta-amostra fica girando em torno de seu eixo com a velocidade desejada.

As variáveis que podem ser ajustadas nesse procedimento são o tipo de íon, sua energia, o tempo, o ângulo de incidência e velocidade de rotação da amostra. Neste trabalho foram utilizados íons de argônio bombardeando a amostra por cima e por baixo, com ângulo de incidência inicial de 9° com relação à superfície da amostra e energia de 3 keV. Depois de perfurada a região central da amostra, o ângulo foi diminuído para 4°, 3° e 1°, mantendo a mesma energia, por alguns minutos em cada ângulo, para aumentar a região fina e diminuir a amorfização do SiC nas bordas. Quanto maior o ângulo, maior a transferência de energia para um número maior de átomos da amostra. Ângulos altos - sendo o máximo 90° - significam implantar os íons dentro da amostra, interagindo com mais átomos e gerando mais defeitos, a ponto de amorfizar a amostra naquela região [34]. O tempo dispendido nesse equipamento depende da condição que foi conseguida com o polimento mecânico, mas foi tipicamente de 2 a 3 h. O tempo total para o preparo de uma amostra, depois de acertadas as condições de trabalho foi, em média, de 10 h.

3 DETALHES EXPERIMENTAIS DAS ANÁLISES POR TEM e EDX

As análises por TEM deste trabalho também foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, utilizando o microscópio de transmissão JEOL 2010 (figura 15), operando a 200 kV e equipado com um sistema de microanálise de raios-X.

Inicialmente foi necessário fazer uma série de etapas de alinhamento do feixe de elétrons com o objetivo otimizar as condições do equipamento. As etapas vão de alinhamentos mecânicos básicos, como centralização de aberturas até alinhamentos que necessitam maior atenção e experiência como astigmatismos das lentes. Após essas etapas de alinhamento, pode-se começar a obtenção das imagens e espectros de EDX.

As imagens obtidas neste trabalho foram feitas em *campo claro*, utilizando contraste de fase para a obtenção de imagens em alta resolução e contraste de difração para diferenciação do substrato e da camada de óxido. Os espectros de EDX foram obtidos com um espectrômetro Noran *Pioneer* acoplado ao microscópio, com um feixe de 4 nm de diâmetro, com tempo de aquisição de 100 s.



Figura 15: TEM JEOL 2010 no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As imagens das figuras 16 e 17 foram obtidas com magnificações diferentes e mostram uma região escura (A), que corresponde ao substrato (SiC), uma faixa (B) correspondente ao filme dielétrico (SiO₂) e a outra região (C) refere-se à cola. Em ambas imagens, as medidas da espessura do filme, realizadas no programa Photoshop 5.5, mostraram valores entre 6,6 e 6,9 nm, corroborando os valores previamente obtidos por análises de NRA [33].

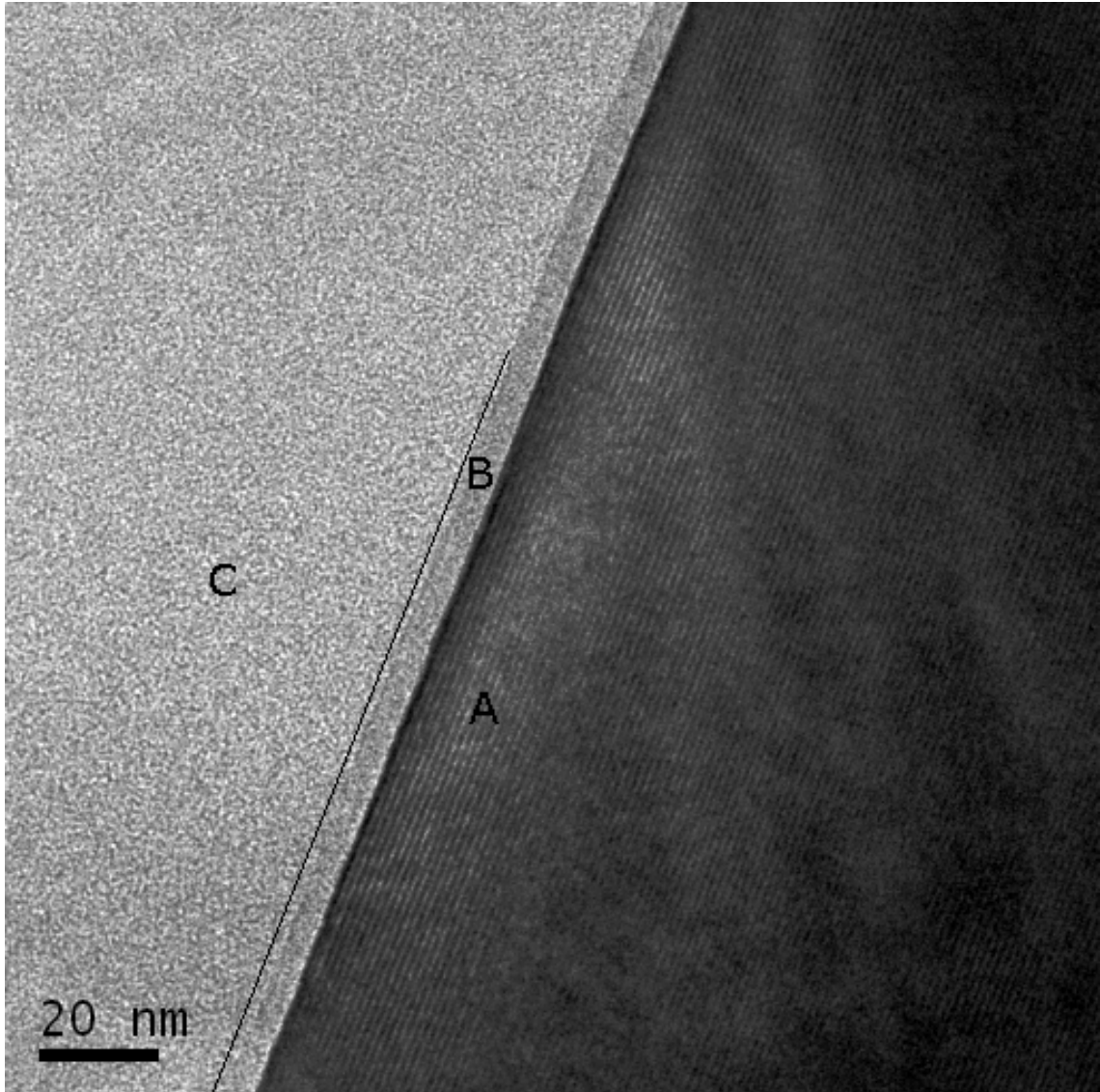


Figura 16: Imagem mostrando as diferentes regiões (substrato, filme dielétrico e cola) observadas no TEM.

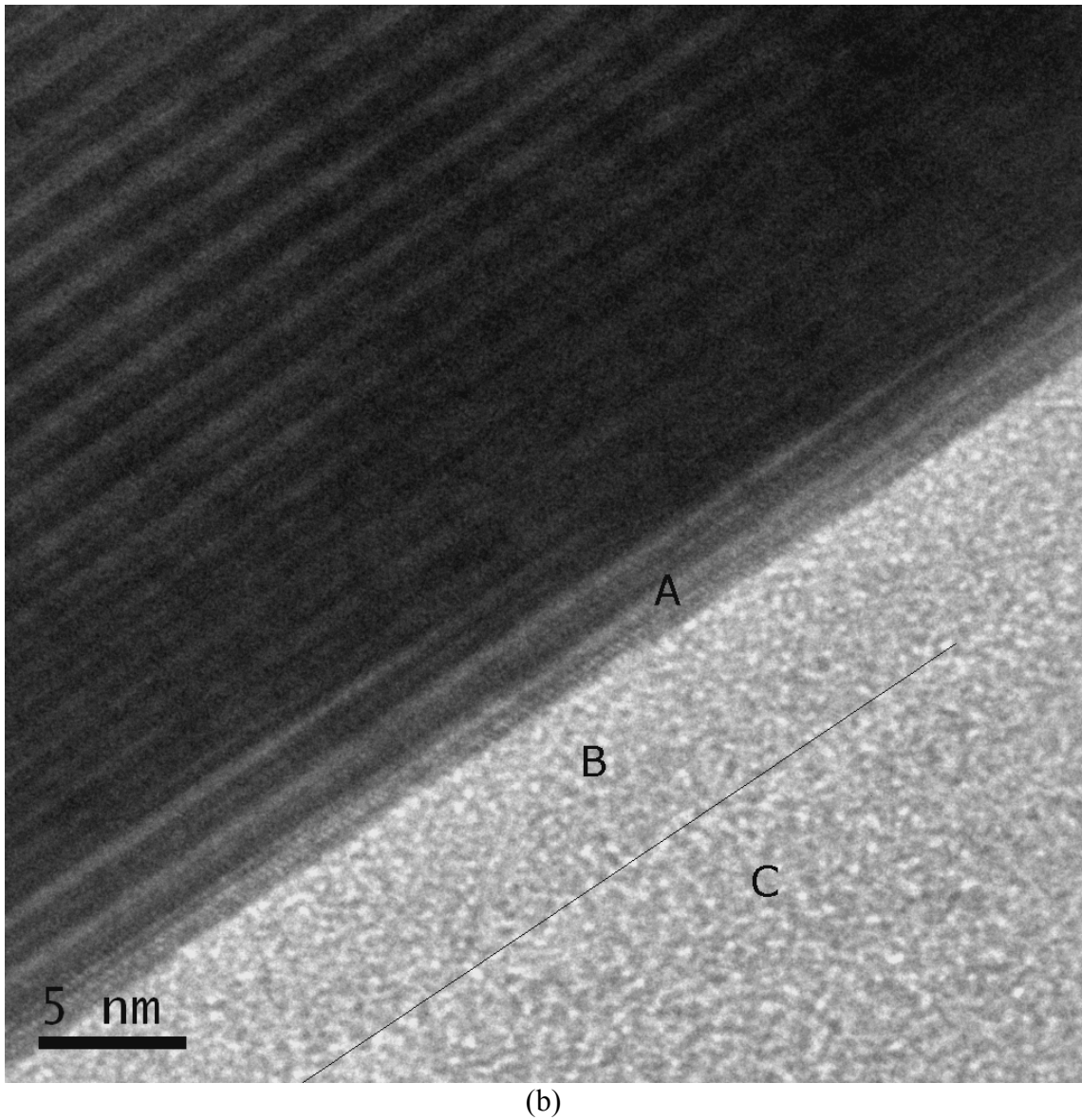


Figura 17: Imagem mostrando as diferentes regiões (substrato, filme dielétrico e cola) observadas no TEM.

Na figura 18, tem-se uma imagem obtida após a aquisição de espectros de EDX, onde há 5 regiões marcadas pelo feixe da microanálise. A região tipo A refere-se ao substrato (SiC), enquanto que as regiões tipo B referem-se ao filme dielétrico (SiO₂) e as do tipo C tratam-se da cola.

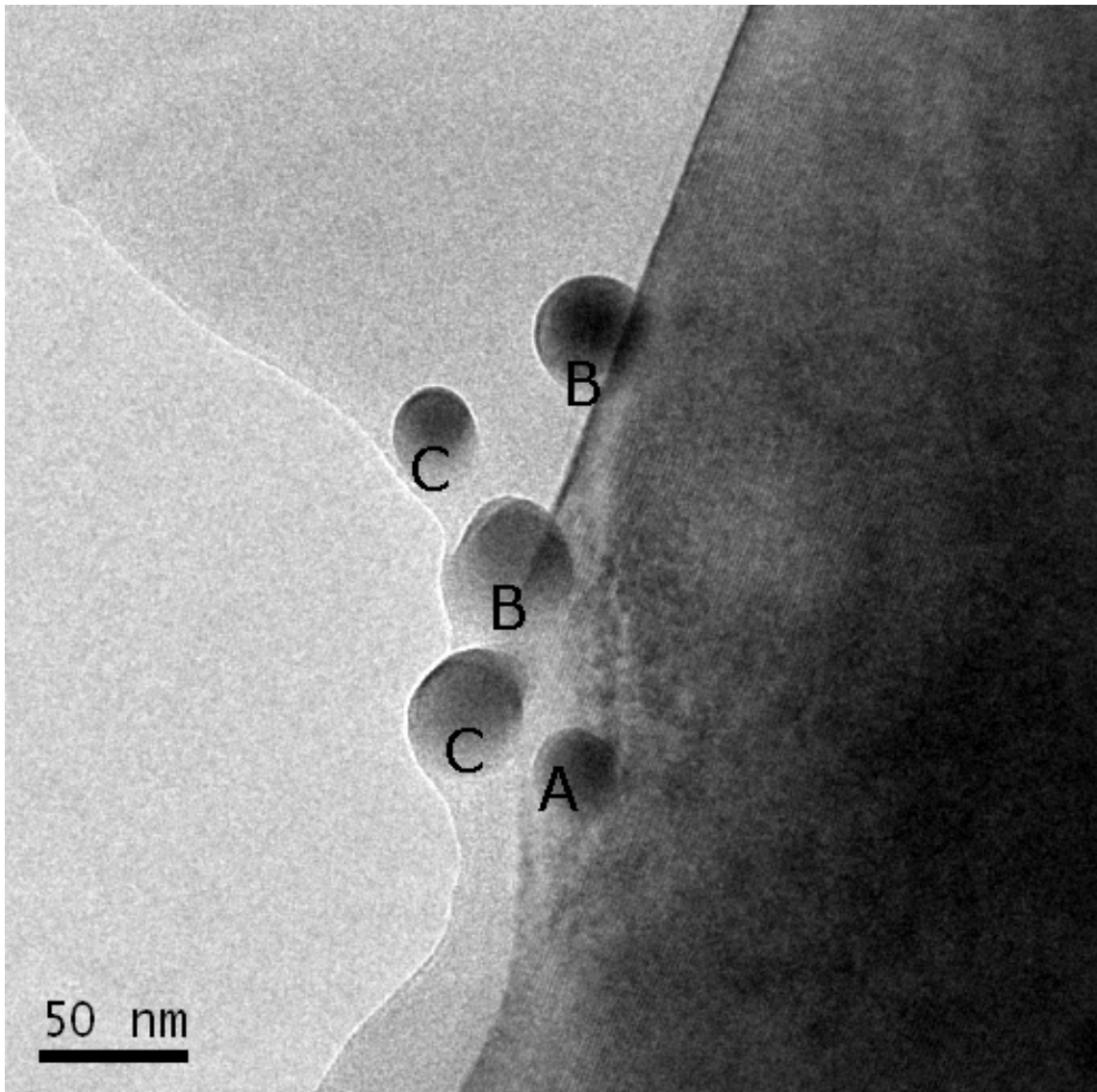
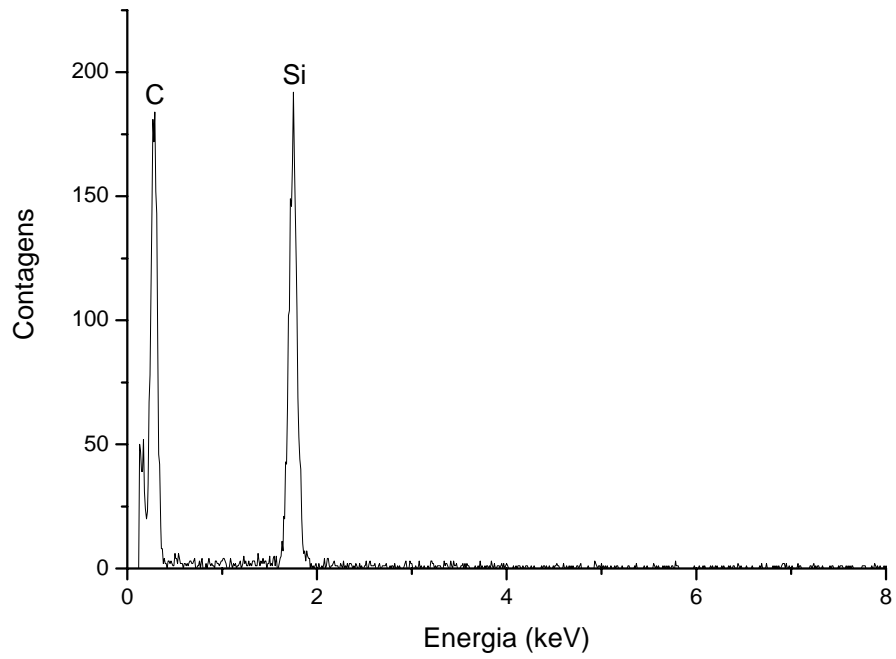


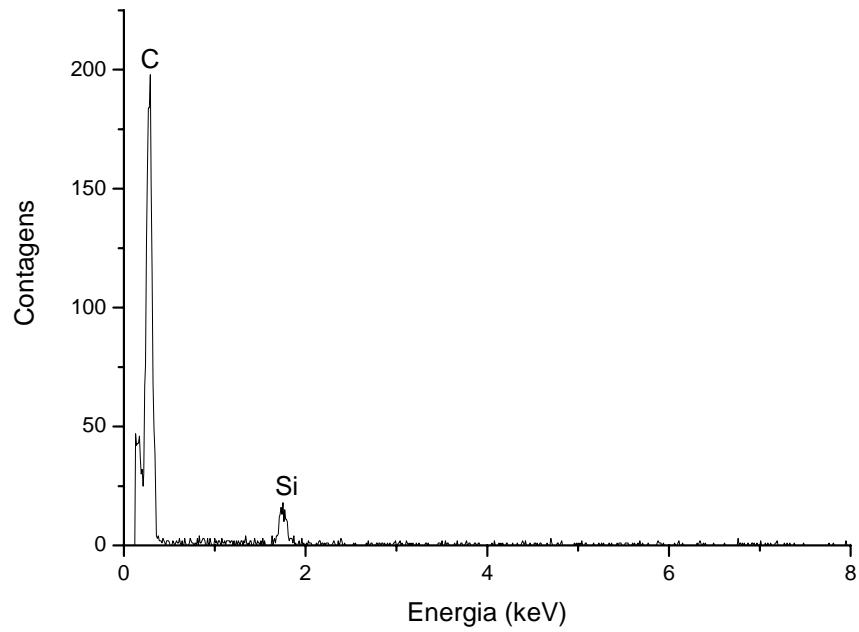
Figura 18: Imagem obtida após a microanálise, mostrando os pontos dos quais foram detectados os raio-X característicos.

Nas figuras 19 (a), (b) e (c) estão os espectros de EDX obtidos nas regiões mostradas na figura 17. O espectro da figura (a) apresenta picos de C e de Si, característicos do substrato. O espectro (c) mostra que o pico de Si diminui consideravelmente, enquanto que o de carbono tem alto valor de contagens, caracterizando a região da cola. Já o espectro (b) apresenta, além dos picos de Si e de C, o pico de O, evidenciando a presença do filme de SiO_2 , mas sendo inconclusivo em termos da composição elementar da região interfacial (existência de oxicarbeto e aglomerados de C), já que o diâmetro do feixe (4 nm) é bem maior que essa região. Em outras palavras, esse último espectro tem contribuições do substrato e do filme dielétrico, além da região interfacial. Em todos os espectros existe um

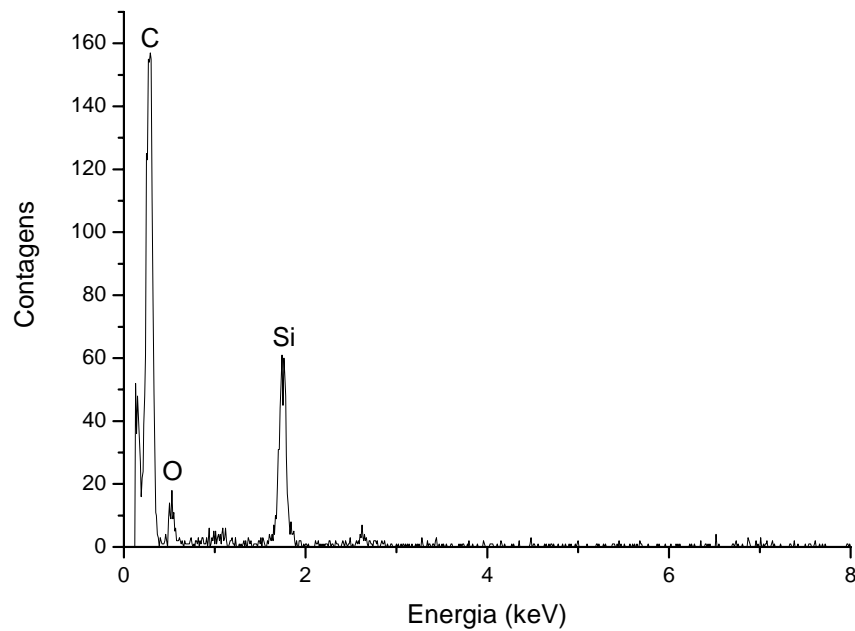
pico de menor intensidade e energia menor que a energia do carbono, correspondente a ruídos existentes no sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 19: Espectros de EDX obtidos em três diferentes tipos de estruturas (a) substrato, (b) cola e (c) filme dielétrico e seu substrato.

Foi possível obter imagens em alta resolução (HR, na sigla em inglês) do substrato evidenciando a interface, dado aparentemente inédito na literatura. Imagens de alta resolução são aquelas na quais é possível definir ou resolver os planos cristalinos (colunas de átomos), assim como os defeitos presentes na rede cristalina. Para a obtenção dessas imagens (figuras 20 e 21), foi necessário o uso de altas magnificações. Para tanto é de extrema importância um ótimo alinhamento do feixe e ambiente externo estável mecanicamente. Pela imagem 20 foi possível, utilizando o programa *Photoshop 5.5*, medir os parâmetros de célula, obtendo-se um valor de $a = 3,07 \pm 0,01 \text{ \AA}$ e $c = 15,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$, sendo que os valores dados pelo fabricante (*Cree Inc.*) são de 3,08 e 15,117 \AA , respectivamente [2]. A imagem 21 foi obtida no limite de resolução do microscópio e mesmo assim não foi possível identificar as estruturas esperadas na região interfacial. No entanto, foi possível identificar uma interface com uma mudança relativamente abrupta ($\sim 1 \text{ nm}$) entre a região do substrato (cristalino) e do óxido (amorfo). Nessa região interfacial é que se espera que estejam os aglomerados de carbono e os oxycarbeto de silício.

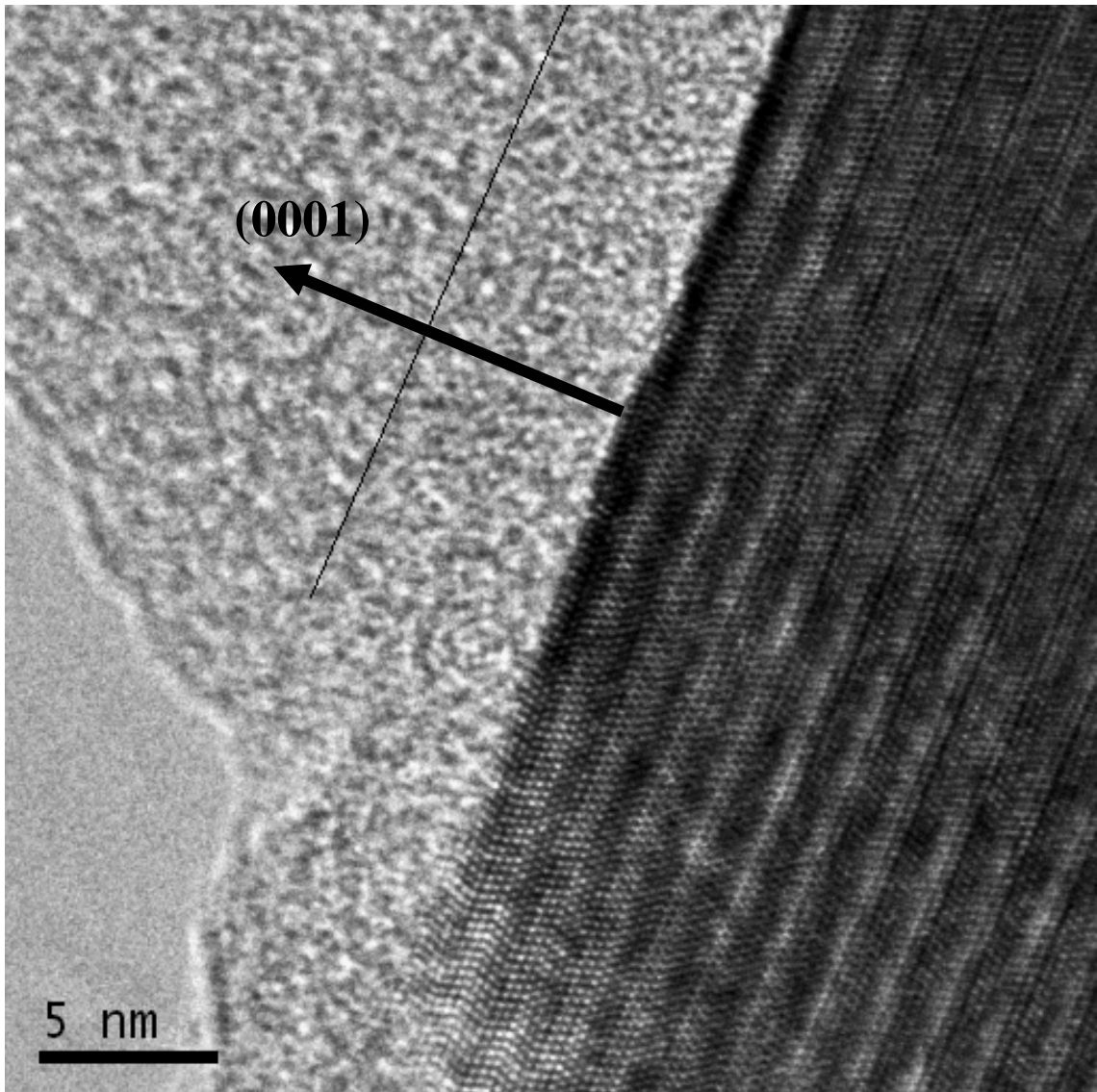


Figura 20: Imagem de alta resolução mostrando a interface formada entre o substrato e o filme dielétrico, possibilitando medir os parâmetros de célula (a, c).

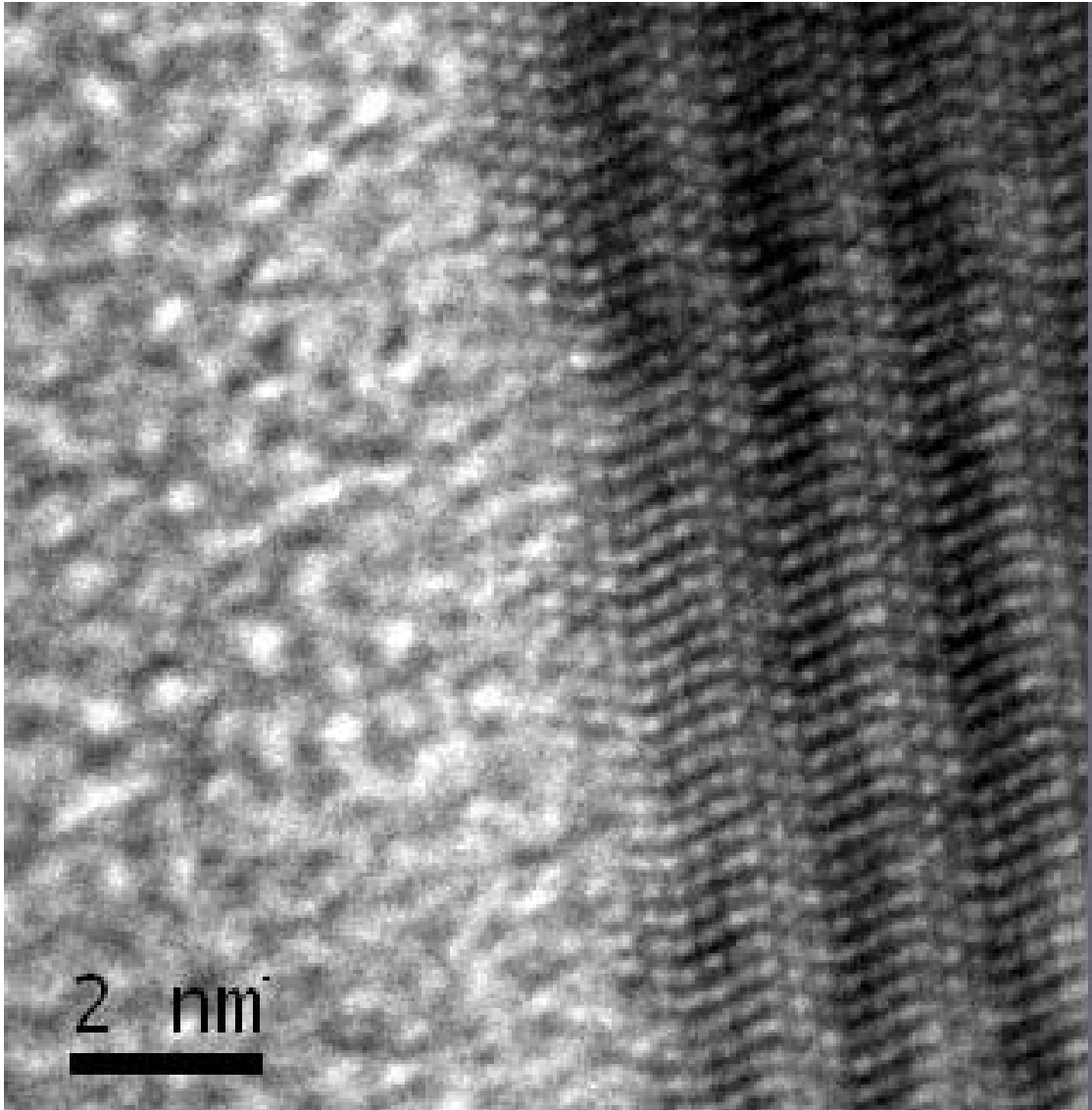


Figura 21: Imagem de alta resolução mostrando a interface formada entre o substrato e o filme dielétrico, evidenciando os degraus formados nessa interface.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Foi possível determinar uma metodologia de preparação de amostras para TEM a partir de lâminas de SiC oxidadas termicamente, utilizando uma seqüência de três diferentes métodos de polimento. As investigações realizadas neste trabalho permitiram verificar a formação do filme de SiO₂ de aproximadamente 6,8 nm de espessura (6,6 – 6,9 nm), além da existência de uma interface relativamente abrupta (~1 nm) entre o substrato (monocristalino) e o filme dielétrico (amorfo), através de imagens de alta resolução, além de identificar degraus formados na interface SiO₂/SiC, conforme previsto na literatura [16], assim como

medir os parâmetros de célula (a, c), corroborando com os dados do fornecedor das lâminas de SiC [2]. No entanto, a microanálise com raios-X (EDX), apesar de confirmar a presença dessas fases, foi inconclusiva em termos da composição elementar da região interfacial (existência de oxicarbeto e aglomerados de C), já que o diâmetro do feixe (4 nm) é bem maior que essa região, o que produz um espectro a partir de contribuições do substrato e do filme dielétrico, além da região interfacial. A continuação deste trabalho deverá envolver a utilização de uma técnica de feixe de elétrons de baixa energia (EELS) que permite obter um perfil composicional desde o substrato até o final da camada de filme dielétrico, segundo *Tsvetanka et al.* [35]. Trabalhos futuros também deverão incluir a caracterização da interface entre filmes dielétricos crescidos termicamente (óxidos, oxicarbeto e oxinitreto de silício) ou depositados (óxido de alumínio) e o carbeto de silício monocristalino (c-SiC) analisando as amostras principalmente por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), por Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX), com feixes de íons e por Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios-X (XPS), a fim de determinar a estrutura cristalina e química dos filmes, além da distribuição em profundidade dos diferentes elementos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WESCH, W. Silicon Carbide: synthesis and processing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 116, n. ¼, p. 305-321, 1996.
- [2] CREE Inc. “Silicon Carbide Substrates and Epitaxi”. *Product Specifications*, p. 2.
- [3] <http://www.southbaytech.com/consum6.shtml#a02>. Acesso em 12 de novembro de 2008.
- [4] CALAS, R.; PASCAL, P.; WYART, J. “Nouveau Traité de Chimie Minérale”. Paris: Masson,. p. 570-579, 1965.
- [5] CASADY, J.B.; JOHNSON, R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. *Solid-State Electronics*, v. 39, n. 10, p. 1409-1422, 1996.
- [6] HARRIS, C.I.; AFANAS’EV, V.V. SiO₂ as an insulator for SiC devices. *Microelectronic Engineering*, v. 36, p.167-174, 1997.
- [7] SOARES, G. V. Propriedades físico-químicas e características elétricas de dielétrico/SiC, Tese de doutorado, PGMicro UFRGS, 2008.
- [8] SILMA ALBERTON CORRÊA, Solubilidade dos oxicarbeto de silício formados na região de interface SiC/SiO₂, Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Química UFRGS, 2007.
- [9] SADDOW, S.; AGARWAL, A. “Advances in Silicon Carbide Processing and Applications” 1st ed. Boston and London: Artech House, p. 10, 2004.
- [10] EPHRAIM, F. “Inorganic Chemistry” 2nd ed. rev. New York: Interscience Publishers, 1954, p. 885.

- [11] COSTELLO, J.A.; TRESSLER, R.E. Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, n. 9, p. 674-681, 1986.
- [12] ZHENG, Z.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E. Oxidation of Single-Crystal Silicon Carbide: Part I. Experimental Studies. *Journal of Electrochemical Society*, v. 137, n. 3, p. 854-858, 1990.
- [13] GREEN, M.L.; GUSEV, E.P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E.L. Ultrathin (< 4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, 2001.
- [14] RADTKE, C. ; STEDILE, F. C. ; SOARES, G. V. ; KRUG, C. ; DA ROSA, E. B. O. ; DRIEMEIER, C. ; BAUMVOL I. J. R. ; PEZZI, R. P. . Interaction of SiC thermal oxidation by-products with SiO₂. *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 252909, 2008.
- [15] DA SILVA, C.R.S.; JUSTO, J.F.; PEREYRA, I. Crystalline silicon oxycarbide: Is there a native oxide for silicon carbide? *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 24, p. 4845-4847, 2004.
- [16] BUCZKO, R.; PENNYCOOK, S.J.; PANTELIDES, S.T. Bonding Arrangements at the Si-SiO₂ and SiC-SiO₂ interfaces and a possible origin of their contrasting properties. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 5, p. 943-946, 2000.
- [17] 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, n. 23, p. 3601-3603, 2001.
- [18] JEM 2010 ELECTRON MICROSCOPY Instructions, cap. 1.
- [19] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 5, 1996.
- [20] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 1, 1996.
- [21] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 6, 1996.
- [22] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 8, 1996.
- [23] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 3, 1996.
- [24] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 4, 1996.
- [25] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 22, 1996.
- [26] CHESCOE, D.; GOODHEW, P. J. "The Operation of the Transmission Electron Microscopy", Oxford University Press, cap. 1, 1984.
- [27] CULLITY, B. D. "Elements of X-ray diffraction", USA: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 2^a ed., 1978.
- [28] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 32, 1996.
- [29] KEVEX INSTRUMENTS Energy-dispersive X-ray microanalysis – An introduction, San Carlos, California, 1989.

- [30] GOLDSTEIN, J.I; ROMIS, A.D; NEWBURE, D.E; “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”; 2^a ed., cap. 2,1994.
- [31] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. “Transmission Electron Microscopy”, Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 33,1996.
- [32] KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, p.187, 1970.
- [33] 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.
- [34] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. “Transmission Electron Microscopy”, Plenum Press, New York and London, 1^a ed., cap. 10, 1996.
- [35] TSVETANKA, Z.; AIVARS, L.; GERD, D.; FUDE, L.; IGOR, L.; MRINAL, D. Transition layers at the SiO₂/SiC interface. *Applied Physics Letters*, 93, p. 022108-1 – 022108-3, 2008.