

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SILMA ALBERTON CORRÊA

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ESTRUTURAS  
DIELÉTRICO/SiC E DA CAMADA INTERFACIAL FORMADA<sup>♦</sup>**

Dissertação apresentada como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Mestre  
em Química

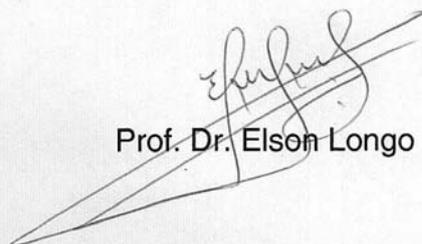
Orientadora Prof. Dra. Fernanda Chiarello  
Stedile

Porto Alegre, junho de 2009

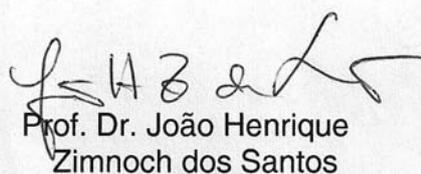
<sup>♦</sup> O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, excetuando as colaborações, as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos e ao longo do texto, no período entre agosto de 2007 e junho de 2009, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Fernanda Chiarello Stedile. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

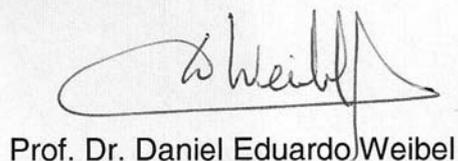
**Comissão Examinadora:**



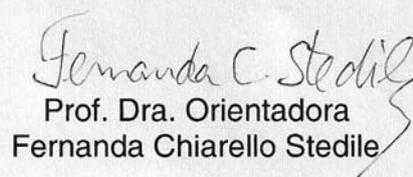
Prof. Dr. Elson Longo



Prof. Dr. João Henrique  
Zimnoch dos Santos



Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel



Prof. Dra. Orientadora  
Fernanda Chiarello Stedile

Silma Alberton Corrêa

## **AGRADECIMENTOS**

Ao concluir este projeto, gostaria de expressar minha gratidão a todos que contribuíram para que ele pudesse ser realizado.

À minha família e aos amigos, por todo o apoio e a compreensão dedicados, mesmo nos momentos em que fui ausente ou negligente.

À Fernanda, pela orientação e confiança a mim dirigidas.

Aos colegas de equipe: Cláudio, Cristiano, Gabriel e Israel, pelo suporte e incentivo. É um privilégio fazer parte deste grupo de trabalho, que além de excelentes profissionais é composto por pessoas maravilhosas.

Aos funcionários da Universidade, em particular, aos do Laboratório de Implantação Lônica, que viabilizaram a realização dos experimentos.

Ao meu Deus, sem o qual nada faria sentido.

A todos eles meu mais profundo e sincero agradecimento.

## TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS:

Resultados parciais deste trabalho foram publicados, estão no prelo ou foram submetidos à publicação nos seguintes periódicos:

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 SiO<sub>2</sub>/SiC Interface; *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.11, p.H258-H261, 2008.

Corrêa, S.A.; Radtke, C.; Soares, G.V.; Miotti, L.; Baumvol, I.J.R.; Dimitrijević, 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.

Corrêa, S.A.; Marmitt, G.G., Bom; N.M.; da Rosa, A.T.; Stedile, F.C.; Radtke, C.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; Krug, C.; Gobbi, A.L.; Enhancement of interface robustness regarding thermal oxidation in nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited on 4H-SiC; *Applied Physics Letters*, no prelo, 2009.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

NANO 2008: 9<sup>th</sup> Internacional Conference on Nanostructured Materials, Rio de Janeiro (RJ), 2008. Título do trabalho: C-containing compounds at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface (painel).

II Mostra CNANO/UFRGS, Porto Alegre (RS), 2008. Título do trabalho: Compostos contendo C na interface SiO<sub>2</sub>/SiC (oral).

31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia (SP), 2008. Título do trabalho: Estabilidade química dos oxicarbeto de silício gerados durante o crescimento térmico de filmes de óxido de silício sobre carbeto de silício (painel).

## SUMÁRIO

DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS.....	iv
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	v
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 O CARBETO DE SILÍCIO (SiC).....	5
3.1.1 ESTRUTURA CRYSTALOGRÁFICA DO SiC .....	6
3.1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SiC.....	8
3.2 CRESCIMENTO TÉRMICO E A INTERFACE SiO <sub>2</sub> /SiC FORMADA .....	9
3.3 MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DA INTERFACE SiO <sub>2</sub> /SiC.....	14
3.4 DIELÉTRICOS ALTERNATIVOS AO SiO <sub>2</sub> .....	18
4 METODOLOGIA UTILIZADA .....	23
4.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE c-SiC e c-Si .....	23
4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	24
4.3 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE FILMES DIELÉTRICOS POR EVAPORAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS.....	27
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
4.4.1 Análises por reação nuclear (NRA e NRP) .....	28
4.4.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	37
4.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....	43
4.4.4 Refletometria de Raios-X (XRR) .....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE OXICARBETOS DE SILÍCIO NA INTERFACE SiO <sub>2</sub> /SiC.....	56
5.1.1 Preparação das amostras .....	56
5.1.2 Resultados e discussão .....	57
5.2 INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NITROGÊNIO NA CAMADA INTERFACIAL ENTRE OS FILMES DIELÉTRICOS CRESCIDOS TERMICAMENTE E O SiC .....	60
5.2.1 Preparação das amostras .....	61
5.2.2 Resultados e discussão .....	62

5.3	INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES DIELÉTRICOS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS SOBRE SiC .....	70
5.3.1	Preparação das amostras .....	71
5.3.2	Resultados e discussão .....	71
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	82
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84
	ANEXO I.....	94
	ANEXO II.....	98
	ANEXO III.....	101

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Tetraedro elementar do SiC. .... 6
- Figura 2** – Posição dos átomos de Si para os diferentes politipos. Adaptado de [39].  
..... 7
- Figura 3** – Sistema hexagonal de eixos utilizado na definição dos índices de Miller do SiC..... 7
- Figura 4** – Seção transversal de um MOSFET de canal n. Detalhe: ampliação da região da interface mostrando os defeitos da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Ligações Si–Si (em amarelo), ligações C–C (em verde), ligações não completadas de Si (em vermelho).  
..... 10
- Figura 5** – Níveis de energia para aglomerados de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC (a) antes e (b) após passivação com NO. Reproduzido de [18]. .... 17
- Figura 6** – Diagrama de bandas mostrando o alinhamento de bandas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H–SiC. Valores de energia de [29]..... 20
- Figura 7** – Representação esquemática do reator de atmosfera estática..... 25
- Figura 8** – Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para dois ângulos de detecção: 90° e 135°. O ângulo de detecção é definido entre a direção de incidência do feixe e o eixo de detecção. Adaptada de [96]..... 29
- Figura 9** – Alcance de partículas em Mylar® em função de sua energia de incidência. Adaptada de [97]. .... 31
- Figura 10** – Esquema de partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . O feixe de prótons tem energia de 730 keV e as  $\alpha$  que são geradas na amostra 3,4 MeV. Um absorvedor de Mylar® de 10  $\mu\text{m}$  é colocado em frente ao detector, a fim de barrar as

partículas retroespalhadas. O ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe é de 150° ..... 32

**Figura 11** – Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas indica a energia do feixe de íons à medida que penetra na amostra. São representados os feixes de íons com três diferentes energias:  $E_R$  (energia da ressonância),  $E_1 (> E_R)$  e  $E_2 (> E_1)$ . Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada. .... 34

**Figura 12** – Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas de uma amostra de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  termicamente crescido sobre Si e reoxidado em  $^{18}\text{O}_2$ . As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis mostrados no interior de cada figura. Lado esquerdo: a concordância da curva teórica não é adequada. Lado direito: há concordância adequada da curva teórica. Adaptada de [107]. .... 36

**Figura 13** – Esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . .... 37

**Figura 14** – Análise por RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B. Adaptado de [110]. .... 38

**Figura 15** – Lado esquerdo: Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido e canalizadas ao longo do cristal. Lado direito: Espectro do espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de W alinhado na direção (100) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos cheios). O espectro de pontos sólidos teve suas contagens divididas por um fator 10. Adaptada de [109]. .... 42

**Figura 16** – Ilustração do efeito fotoelétrico. .... 43

<b>Figura 17</b> – Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de tal forma que $BE$ é referenciado a $E_F$ . Adaptada de [109].	46
<b>Figura 18</b> – O deslocamento na energia de ligação para os fotoelétrons provenientes do orbital $2p$ do Si no substrato e no filme de $SiO_2$ . Adaptada de [109].	48
<b>Figura 19</b> – Probabilidade de escape elástico para fotoelétrons em função da profundidade de análise. Os valores sob a curva referem-se à probabilidade de escape de fotoelétrons integrada no intervalo de uma unidade de $\lambda$ no qual o valor se encontra. Valores indicados pelas setas representam a quantidade de fotoelétrons ( $I$ ) que não sofreram espalhamento inelástico para cada profundidade. Esse valor é obtido pela integração da probabilidade de escape elástico para cada uma das profundidades indicadas: 1, 2 e $3\lambda$ .	49
<b>Figura 20</b> – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética dos fotoelétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [113].	50
<b>Figura 21</b> – Ilustração do efeito do ângulo de detecção na profundidade da amostra analisada por XPS. São apresentadas duas situações: na parte superior com o ângulo $\theta$ entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção igual a zero (modo sensível ao volume da amostra) e abaixo para $\theta \gg 0$ (modo sensível à superfície). A espessura sondada ( $d$ ) está representada pela camada cinza.	51
<b>Figura 22</b> – (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de análise de superfícies.	52
<b>Figura 23</b> – Esquema do detector de elétrons do tipo <i>channeltron</i> .	53
<b>Figura 24</b> – Esquema experimental da análise por refletometria de raios-X.	53
<b>Figura 25</b> – Curva de refletividade típica e informações que podem ser dela obtidas. Adaptada de [116].	55

**Figura 26** – Esquema de preparação das amostras e as respectivas técnicas de análise utilizadas. .... 57

**Figura 27** – **(a)** Curvas de excitação experimentais (símbolos) da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância a 151 keV e as correspondentes simulações (linhas) para as seguintes amostras após etapas de crescimento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ : 4H–SiC–face Si, após uma etapa de crescimento térmico (triângulos cheios e linha contínua) e após uma etapa de crescimento térmico, ataque em HF e uma segunda etapa em  $^{18}\text{O}_2$  (triângulos vazados e linha pontilhada); 4H–SiC–face C, após uma etapa de crescimento térmico (quadrado cheio e linha tracejada) e após uma etapa de crescimento térmico, ataque em HF e uma segunda etapa em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrado vazado e linha tracejada e pontilhada). **(b)** perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  utilizados na simulação das curvas de excitação apresentadas em (a) usando os mesmos tipos de linha. As concentrações de  $^{18}\text{O}$  foram normalizadas para  $^{18}\text{O}$  em  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico. .... 59

**Figura 28** – Esquema de preparação das amostras nas diferentes atmosferas de tratamento empregadas. .... 62

**Figura 29** – **(a)**: curva experimental (quadrados vazados) e simulada com uma camada de 10 nm de  $\text{SiO}_2$  (linha tracejada). Detalhe: representação esquemática do modelo da camada única. **(b)**: curva experimental (quadrados vazados) e simulada com uma camada de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  de 2,9 nm sob uma camada de 9 nm de  $\text{SiO}_2$  (linha contínua). Detalhe: representação esquemática do modelo da camada dupla utilizado. .... 64

**Figura 30** – Curvas de XRR das amostras de 6H–SiC preparadas em: **(a)** “NO”: dados experimentais (círculos cheios) e simulação com uma camada de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  de 1,2 nm (linha contínua); e **(b)** “ $\text{O}_2/\text{NO}$ ”: experimental (quadrados cheios) e simulado com uma camada de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  de 1,7 nm (linha contínua). **Detalhe**: representações esquemáticas dos modelos de dupla camada utilizados. .... 65

**Figura 31** – Medidas C-V para amostras produzidas via tratamentos térmicos em:  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados vazados),  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (quadrados cheios), NO (círculos cheios),  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$  (círculos vazados), e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (triângulos cheios). A tensão de banda  
xi

plana ideal é  $V_{fbi} = - 0,16$  V. As curvas são mostradas na forma de capacitância normalizada pela capacitância do filme dielétrico ( $C_{ox}$ ) para melhor visualização.... 67

**Figura 32** – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível  $2p$  do Si (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulos com relação à normal da superfície de: **(a)**  $0^\circ$  (sensível ao volume) e **(b)**  $73^\circ$  (sensível à superfície) para amostras de 6H–SiC preparadas em: “ $O_2$ ” (quadrados vazados), “NO” (círculos cheios) e “ $O_2$ /NO” (quadrados vazados). As posições em energia para as componentes do Si  $2p_{3/2}$  relativas às ligações do Si nas configurações  $SiO_2$  (linha pontilhada),  $SiO_xN_y$  (linha contínua),  $SiO_xC_y$  (linha tracejada) e SiC (linha tracejada e pontilhada) estão indicadas. .... 68

**Figura 33** – Região dos fotoelétrons provenientes do nível  $1s$  do N (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulos com relação à normal da superfície de: **(a)**  $0^\circ$  (sensível ao volume) e **(b)**  $73^\circ$  (sensível à superfície) para as amostras de 6H–SiC preparadas em: “NO” (círculos cheios) e “ $O_2$ /NO” (quadrados cheios). As posições em energia e as componentes utilizadas na simulação estão indicadas. .... 69

**Figura 34** – Espectro de RBS obtido com feixe de  $He^+$  de 2 MeV com ângulo de detecção de  $165^\circ$  para amostra com óxido de alumínio ( $\sim 20$  nm) depositado por EBPVD sobre substrato de grafite. Os sinais correspondentes aos átomos de C, O e Al na superfície da amostra estão indicados. u.a. indica unidades arbitrárias..... 72

**Figura 35** – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível  $2p$  do Si (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulo de detecção de  $53^\circ$  com relação à normal da superfície para amostras com filmes de 5 nm de  $Al_2O_3$  como depositados sobre: **(a)** 4H–SiC face C (quadrados cheios); **(b)** 4H–SiC face Si (quadrados vazios); e **(c)** Si (círculos cheios). As posições em energia para as componentes do Si  $2p_{3/2}$  relativas às ligações do Si nas configurações:  $SiO_2$  (linha tracejada e pontilhada),  $Si_xAlO_y$  (linha tracejada), SiC e Si (linhas pontilhadas), estão indicadas, assim como as somas das componentes  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , a função envelope e o fundo utilizados nas simulações..... 73

**Figura 36** – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível  $2p$  do Si (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulo de detecção de  $53^\circ$  com relação à normal da

superfície para amostras com filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 nm tratados termicamente em  $\text{O}_2$  (100 mbar, 1h) a 600 °C (à esquerda) e 1000 °C (à direita): **(a)** 4H–SiC face C (quadrados cheios); **(b)** 4H–SiC face Si (quadrados vazios); e **(c)** Si (círculos cheios). As posições em energia para as componentes do Si  $2p_{3/2}$  relativas às ligações do Si nas configurações:  $\text{SiO}_2$  (linha tracejada e pontilhada),  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  (linha tracejada), SiC e Si (linhas pontilhadas), estão indicadas, assim como as somas das componentes  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , a função envelope e o fundo utilizados nas simulações. 75

**Figura 37** – Curvas de excitação experimentais para a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  das seguintes amostras: **(a)**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/4–SiC (face Si) após tratamentos térmicos em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1h a 600 °C (círculos vazados), 900 °C (quadrados vazados) e 1000 °C (triângulos vazados); **(b)**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/ 4–SiC (face C) após tratamentos térmicos em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1h a 600 °C (círculos cheios), 900 °C (quadrados cheios) e 1000 °C (triângulos cheios). ..... 77

**Figura 38** – Curvas de excitação experimentais para a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/4–SiC (face Si) após tratamentos térmicos em: 100 mbar de  $\text{N}_2$  por 1h a 900 °C e em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1 h a 900 °C (quadrados vazados); e em 100 mbar de  $\text{N}_2$  por 1h a 1000 °C e em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1 h a 900 °C (triângulos cheios). ..... 79

**Figura 39** – Demonstração do procedimento utilizado para o cálculo da altura da banda proibida para a amostra de Si com o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 nm como depositado. .... 80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I</b> – Propriedades físicas de 3C-, 4H- e 6H-SiC comparadas com o Si. Dados obtidos das referências [7,11,30,39].....	8
<b>Tabela II</b> – Notação dada para os números quânticos que descrevem o momento angular orbital.....	44
<b>Tabela III</b> – Densidades superficiais totais de $^{18}\text{O}$ para amostras de 4H-SiC (0001) e (0001), após a primeira oxidação ( $\text{O}_2$ ) e após oxidação/remoção do filme de $\text{SiO}_2$ /segunda oxidação ( $\text{O}_2/\text{HF}/\text{O}_2$ ).....	58
<b>Tabela IV</b> – Densidades superficiais de $^{18}\text{O}$ e $^{16}\text{O}$ determinadas por NRA e c-RBS e respectivas espessuras calculadas para cada uma das amostras.....	62
<b>Tabela V</b> – Intensidade relativa das componentes utilizadas na simulação dos dados de XPS para as amostras de 4H-SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ e Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ como depositadas e após tratamentos térmicos em 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ .....	76
<b>Tabela VI</b> – Alturas de banda proibida em função dos tratamentos térmicos realizados, obtidas a partir dos espectros de fotoelétrons e de perda de energia do O 1s.....	81

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ALD** – Deposição de camadas atômicas (*Atomic Layer Deposition*)

**ARXPS** – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X com resolução em ângulo (*Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

**BE** – Energia de ligação (*binding energy*)

**c-RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford com canalização (*channeling Rutherford Backscattering Spectrometry*)

**c-Si** – Silício monocristalino

**c-SiC** – Carbetto de silício monocristalino

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

**CVD** – Deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*)

**$D_{it}$**  – Densidade de estados da interface

**EBPVD** – Deposição física por evaporação induzida por feixe de elétrons (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*)

**$E_c$**  – Nível de energia da banda de condução

**EELS** – Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)

**$E_F$**  – Nível de Fermi

**$E_g$**  – Altura da banda proibida (*band gap*)

**EPR** – Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*)

**ESCA** – Espectroscopia de elétrons para análise química (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)

$E_v$  – Nível de energia da banda de valência

**HRTEM** – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta-Resolução (*High-resolution Transmission Electron Microscopy*)

$\kappa$  – Constante dielétrica

**KE** – Energia cinética (*kinetic energy*)

$\lambda$  – Caminho livre médio inelástico

**LED** – Diodo Emissor de Luz (*Light Emitting Diode*)

**LEIS** – Espalhamento de Íons de Baixa Energia (*Low Energy Ion Scattering*)

$\mu$  – Mobilidade dos portadores

**MOCVD** – Deposição química de vapor metalorgânico

**MOS** – Metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*)

**MOSFET** – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)

$n_i$  – Concentração de portadores intrínsecos

**NRA** – Análise por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)

**NRP** – Perfilometria por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)

**PVD** – Deposição física a partir da fase vapor (*Physical Vapor Deposition*)

**RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

**SLM** – Litro Padrão por Minuto (*Standard Liter per Minute*)

**u.a.** – Unidades arbitrárias

**V<sub>fb</sub>** – Tensão de banda plana

**XRR** – Refletometria de raios-X (*X-ray Reflectometry*)

**XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

## RESUMO

Nesta Dissertação, foram investigadas propriedades físico-químicas de estruturas dielétrico/SiC e das camadas interfaciais formadas. Utilizando análises por reação nuclear, verificou-se que a presença de uma camada interfacial de oxicarbeto de silício, gerados durante a oxidação térmica do SiC, e não removidos através de ataque químico por via úmida, reduz a taxa de crescimento térmico de óxido sobre esse substrato. O efeito da utilização de atmosfera contendo nitrogênio nas características do dielétrico e na espessura da camada interfacial formada foi investigado por análises com feixes de íons, Refletometria de Raios-X e Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios-X. Foi observado que a incorporação de nitrogênio nas estruturas dielétrico/SiC reduz a espessura da camada interfacial formada, o que foi relacionado com a melhoria das propriedades elétricas dessas estruturas. A investigação do transporte atômico de oxigênio e da estabilidade térmica de filmes de óxido de alumínio depositados sobre SiC foi realizada utilizando, principalmente, Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios-X e análise por reação nuclear. Observou-se que tratamentos térmicos a temperaturas elevadas induzem à formação de  $\text{SiO}_2$  e de uma camada interfacial entre os filmes de óxido de alumínio depositados e o SiC, além de promoverem a cristalização e um aumento na densidade do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ABSTRACT

In this Dissertation, physico-chemical properties of dielectric/SiC structures and of the interfacial layers formed were investigated. Using nuclear reaction analyses it was verified that the silicon oxide growth rate is reduced due to the presence of an interfacial layer of silicon oxycarbides, formed during SiC thermal oxidation, which were observed to remain in the samples submitted to wet chemical etchings. The effect of thermal treatments in nitrogen-containing atmospheres on the characteristics of the dielectric and of the interfacial layer and on the interfacial layer thickness was investigated by ion beams, X-ray reflectometry, and X-ray photoelectron spectroscopy techniques. It was observed that nitrogen incorporation in dielectric/SiC structures leads to the formation of a thinner interfacial layer, fact that was related to the improvement of electrical properties of those structures. The investigation of atomic transport of oxygen and thermal stability of aluminum oxide films deposited on SiC was performed mainly using X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear reaction analysis. It was observed that thermal treatment at high temperatures induces the formation of SiO<sub>2</sub> and of an interfacial layer between aluminum oxide films and SiC, as well as crystallization and an increase in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films mass densities.

# 1 INTRODUÇÃO

Desde o advento da indústria microeletrônica, o material semicondutor usado para a maioria das aplicações tem sido o Si monocristalino (c-Si). A capacidade de se crescer termicamente filmes dielétricos de dióxido de silício amorfo ( $\text{SiO}_2$ ) sobre Si com uma interface termicamente estável e com baixa densidade de estados eletricamente ativos representa uma peça chave nessa evolução e possibilitou a fabricação de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFETs na sigla em inglês) [1,2]. Esses dispositivos encontram muitas aplicações, principalmente em elementos processadores, memórias e sensores. Contudo, condições de operação envolvendo alta potência e/ou alta frequência requerem muitas vezes funcionamento em alta temperatura, enquanto a maioria dos dispositivos baseados em Si só possa operar, de forma segura, em temperaturas de até 150 °C [3,4]. Quando um desses dispositivos precisa ser usado, por exemplo, para monitorar/controlar um ambiente onde será submetido a temperaturas mais elevadas, ele deverá ser colocado em regiões mais frias ou instalado fisicamente afastado das regiões muito quentes, prejudicando sua funcionalidade, ou utilizando refrigeração ativa com ar ou algum líquido refrigerante [5]. A adição de partes extras no sistema na forma de conexões e fios e/ou sistemas de refrigeração são indesejáveis do ponto de vista das dimensões, peso e/ou preço final do dispositivo.

Desenvolver dispositivos baseados em semicondutores com grande banda proibida é um eficiente modo de resolver a questão do uso de dispositivos eletrônicos submetidos à alta temperatura, alta frequência e alta potência. Isso porque existe uma limitação física fundamental para a utilização de Si nessas aplicações que justifica a mudança para semicondutores de alta banda proibida. Na temperatura ambiente, a concentração de portadores intrínsecos ( $n_i$ ) do Si, que tem altura de banda proibida ( $E_g$ ) de 1,1 eV, fica em torno de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , que é desprezível comparada com a concentração usual de dopantes, entre  $10^{14}$  e  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [6,7]. Contudo, quando a temperatura fica em torno dos 300 °C, a concentração de portadores intrínsecos torna-se tão alta quanto à dos portadores introduzidos pelos dopantes. Desse modo, há transporte em concentrações comparáveis de portadores através de regiões dopadas e não-dopadas, levando à

perda no controle do chaveamento do MOSFET. No caso de semicondutores com  $E_g \sim 3$  eV, como o SiC [8,9], os diamantes semicondutores [10] e os nitretos do grupo XIII (AlN, GaN e InN) [11], o valor de  $n_i$  é muito inferior ao do Si, logo, a geração térmica de portadores intrínsecos só representa um problema para temperaturas superiores aos 700 °C [12]. Dentre eles, o carbeto de silício (SiC) apresenta vantagens como a sua alta condutividade térmica [7], além de poder ser oxidado termicamente para a formação de um filme de SiO<sub>2</sub> amorfo [13,14,15], de maneira similar ao caso do Si [1,16]. Desse modo, parte da tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO<sub>2</sub> em dispositivos a base de Si pode ser adaptada para os dispositivos à base de SiC. Porém, o maior sucesso do MOSFET baseado em Si, que é a baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/Si ainda não é uma realidade no caso dos dispositivos a base de SiC [17,18]. Essa questão tem sido o principal impedimento para a realização de dispositivos MOSFET de alta potência confiáveis baseados em SiC [19].

A incorporação de um terceiro elemento à estrutura, o carbono, cria fenômenos que não ocorriam no sistema SiO<sub>2</sub>/Si. O primeiro deles é a formação de uma camada interfacial de compostos contendo C, Si e O, denominados oxicarbeto de silício [20]. Outros defeitos identificados no caso do SiC e relacionados à presença de C são a presença de elétrons desemparelhados e a formação de aglomerados (*clusters*) na interface [17,21,22]. A fim de reduzir esses defeitos, muitos esforços têm sido empregados na busca do processo mais adequado para o crescimento do filme de SiO<sub>2</sub>. Além disso, tratamentos térmicos em diferentes ambientes gasosos, tais como: NO [23], N<sub>2</sub>O [24], NH<sub>3</sub> [25] e H<sub>2</sub> [17,26], também vêm sendo investigados.

Uma forma alternativa de se eliminar os problemas decorrentes do crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> é utilizar métodos de deposição de filmes. Dessa forma, materiais com constante dielétrica superior a do SiO<sub>2</sub> ( $\kappa \sim 3,9$ ) [27] podem ser depositados e a confiabilidade dos dispositivos de SiC [6] pode ser aprimorada. Dentre os materiais possíveis, o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um candidato promissor, pois apresenta, simultaneamente, constante dielétrica ( $\kappa \sim 10$ ) e altura de banda proibida elevadas ( $\sim 6,2$  eV) [28,29], além de grande estabilidade

térmica. Entretanto, em virtude das condições extremas intrínsecas ao processamento e operação de dispositivos de potência baseados em SiC, a utilização de dielétricos alternativos, como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainda requer muitos esforços em pesquisa e desenvolvimento.

Nesta Dissertação, a presença de uma camada interfacial entre o filme dielétrico e o SiC é o tema principal. Inicialmente, foi investigada a influência da presença de oxicarbeto de silício, não removidos por ataques químicos, em etapas sucessivas de oxidação térmica/remoção do filme de  $\text{SiO}_2$  com ácido fluorídrico, através das técnicas de Análise por Reação Nuclear não-Ressonante (NRA) e Ressonante (NRP). Posteriormente, o efeito da incorporação de nitrogênio na camada interfacial formada entre o SiC e os filmes dielétricos crescidos termicamente foi investigado. Para tanto, lâminas de SiC foram oxidadas em atmosfera de  $\text{O}_2$ , NO ou na seqüência  $\text{O}_2/\text{NO}$ . A caracterização dos filmes e das interfaces geradas a partir das diferentes atmosferas de tratamento térmico foi realizada utilizando-se as técnicas de NRA, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em canalização (c-RBS), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e refletometria de raios-X (XRR). Finalmente, foram investigadas as modificações na interface entre o SiC e filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados por evaporação por feixe de elétrons e o transporte atômico induzidos por tratamentos térmicos em  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , utilizando, principalmente, as técnicas de XPS e NRP.

O texto a seguir começa apresentando os objetivos desta Dissertação e uma revisão bibliográfica. Nessa revisão, são apresentadas as características do SiC relevantes a este trabalho, as propriedades da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e os métodos usados na tentativa de passivar os defeitos nela presentes, bem como as possibilidades de utilização de dielétricos alternativos ao  $\text{SiO}_2$ . A seguir, no capítulo da metodologia são descritas a preparação das amostras e são apresentadas descrições das técnicas de análise utilizadas. Então, os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Por fim, são apresentadas as conclusões desta Dissertação e as perspectivas de continuação deste trabalho.

## 2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são: investigar a formação de oxicarbeto de silício na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , verificar o efeito da presença desses compostos em sucessivas etapas de oxidação e ataques químicos ao  $\text{SiO}_2$  formado; averiguar o efeito da utilização de atmosfera oxidante contendo nitrogênio nas características do dielétrico e na quantidade de oxicarbeto de silício formados, bem como caracterizar as propriedades físico-químicas das interfaces geradas nas amostras por cada atmosfera reativa empregada; investigar a estabilidade térmica de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre  $\text{SiC}$ , assim como caracterizar as interfaces geradas antes e após tratamentos térmicos dessas estruturas em atmosfera oxidante.

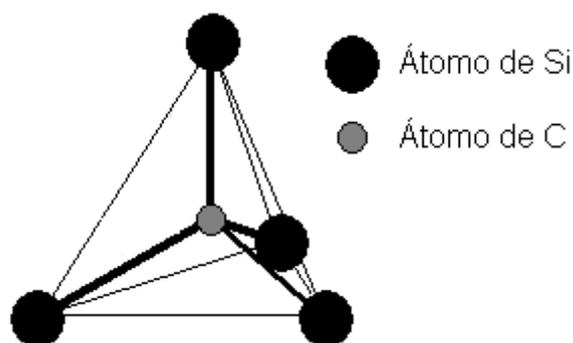
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O CARBETO DE SILÍCIO (SiC)

O material carbeta de silício (SiC) foi identificado pela primeira vez por Moissan em 1905 em um meteorito descoberto no estado de Arizona nos EUA [30]. No entanto, embora seja um composto estável e seus elementos fundamentais abundantes, nunca foram encontrados grandes depósitos desse material na natureza. Com a invenção de fornos a arco voltaico (calor gerado a partir da descarga de um arco elétrico), tornou-se possível produzir SiC sintético e estudar suas propriedades. Sendo um material muito duro e inerte quimicamente, o SiC logo foi usado como abrasivo para corte ou polimento de materiais [30]. Porém, foi a partir da construção do primeiro LED (do inglês Diodo Emissor de Luz) de SiC em 1907 [31] que outras propriedades desse material passaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos. Contudo, para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de estado sólido, materiais semicondutores monocristalinos de alta qualidade devem estar disponíveis. Em 1955, Lely [32] desenvolveu um método para o crescimento de monocristais de SiC a partir de uma “semente” de um monocristal de SiC. Porém, observou-se que esses substratos de SiC apresentavam um tipo principal de defeitos chamados de microtubos (do inglês *micropipes*). Esses microtubos formam-se no cristal durante seu crescimento, sendo constituídos de cilindros ocos de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro que percorrem quase toda a extensão em profundidade da lâmina de SiC, cuja densidade no final dos anos 50 era da ordem de  $500\text{ cm}^{-2}$ . Aprimoramentos nessa técnica começaram a ser feitos no fim dos anos 70 [33] e, finalmente, com o desenvolvimento do “método de Lely modificado” [34,35], os monocristais de SiC passaram a ser disponíveis comercialmente no começo dos anos 90 com densidades de microtubos da ordem de  $20\text{ cm}^{-2}$  [36]. Mais recentemente, Nakamura *et al.* [37] obtiveram um novo avanço no crescimento dos monocristais de SiC, utilizando um método de crescimento perpendicular ao eixo-c do cristal. Com isso, foi possível reduzir a densidade de microtubos para valores tão baixos quanto  $0,02\text{ cm}^{-2}$ .

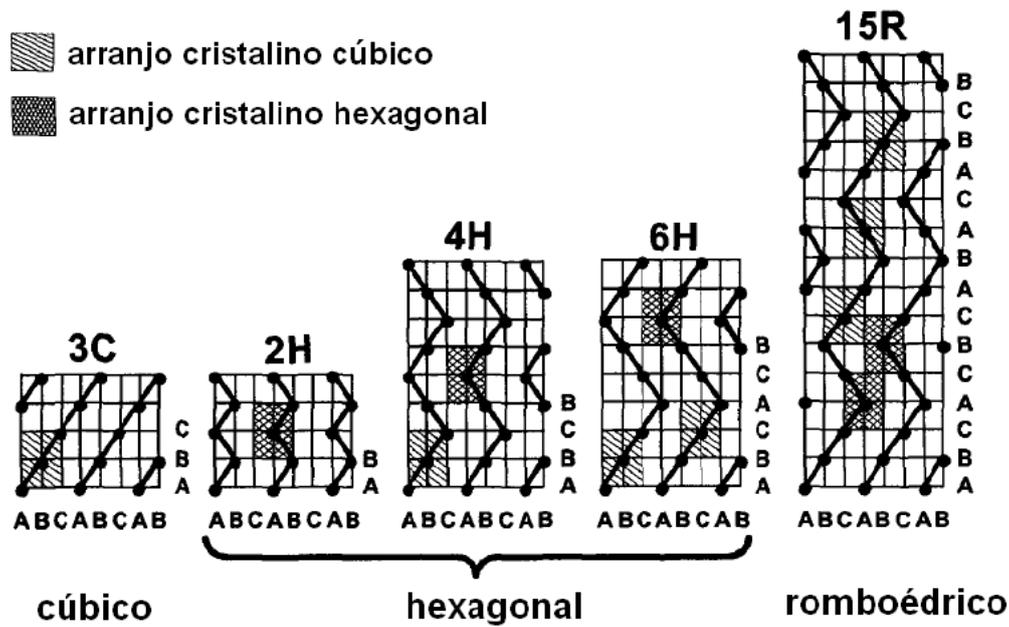
### 3.1.1 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO SiC

O carbeto de silício é o único composto estável do sistema silício-carbono. Ele apresenta uma forte tendência a cristalizar sob inúmeras formas diferentes, chamadas politipos [30]. A unidade básica dos 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.



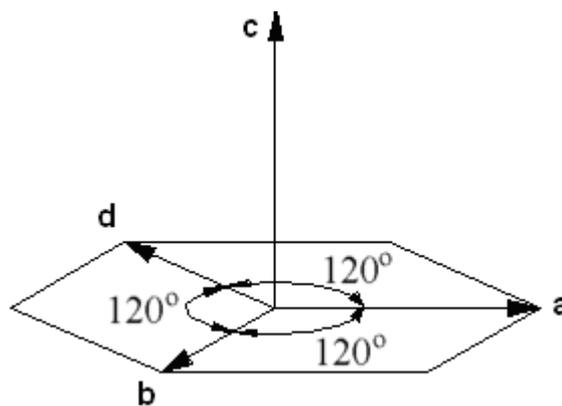
**Figura 1** – Tetraedro elementar do SiC.

Nos monocristais, os tetraedros estão dispostos de tal forma que os átomos de cada elemento estão em planos paralelos, formando uma rede hexagonal. 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 Si (ou de C) em um único eixo dá origem aos diferentes politipos, que podem ser: cúbico, cujas notações são 3C- ou  $\beta$ -SiC; hexagonais, com notações 2H-, 4H-, 6H-SiC, etc; e romboédricos, 15R-, 21R-, 27R-SiC. A Figura 2 ilustra as posições dos átomos de Si para alguns dos politipos mencionados. Atualmente, lâminas de 4H- e 6H-SiC de até 100 mm de diâmetro estão disponíveis comercialmente [36,38].



**Figura 2** – Posição dos átomos de Si para os diferentes politipos. Adaptado de [39].

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 ângulos de  $120^\circ$  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 dadas pelos vetores  $(0001)$  ou  $(000\bar{1})$ , respectivamente.



**Figura 3** – Sistema hexagonal de eixos utilizado na definição dos índices de Miller do SiC.

### 3.1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SiC

Muitas das propriedades físicas do SiC são extremamente atrativas para a aplicação em dispositivos eletrônicos submetidos a alta temperatura, alta frequência e/ou alta potência. Algumas dessas propriedades estão fortemente relacionadas com o polítipo e podem variar com a concentração de dopantes introduzida. A Tabela I apresenta uma comparação entre as propriedades do Si e de diferentes polítipos de SiC.

**Tabela I** – Propriedades físicas de 3C-, 4H- e 6H-SiC comparadas com o Si. Dados obtidos das referências [7,11,30,39].

Propriedade	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Altura da banda proibida (eV)	1,1	2,35	3,28	3,02
Condutividade térmica ( $W.cm^{-1}.K^{-1}$ ) <sup>a</sup>	1,5	3,2	3,7	4,9
Mobilidade dos elétrons ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	1400	800	1000	400
Mobilidade das lacunas ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	471	40	115	101
Velocidade de saturação dos portadores ( $cm.s^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$1 \times 10^7$	$2,7 \times 10^7$	$2 \times 10^7$	$2 \times 10^7$
Campo elétrico de ruptura ( $MV.cm^{-1}$ ) <sup>c</sup>	0,6	4	3	1

<sup>a</sup> Válido para uma dopagem de  $10^{17} cm^{-3}$  e temperatura de 300 K.

<sup>b</sup> Paralela ao eixo c e para níveis de dopagem de até  $4,8 \times 10^{16} cm^{-3}$ .

<sup>c</sup> Válido para uma dopagem de  $10^{17} cm^{-3}$ .

A grande altura de banda proibida e o elevado campo elétrico de ruptura, aliados à alta condutividade térmica (maior do que qualquer metal à temperatura ambiente) tornam a aplicação de SiC em temperaturas e potências elevadas muito promissora. Em virtude da grande altura de banda e, portanto, a baixa densidade de portadores intrínsecos, baixas densidades de correntes de fuga em altas temperaturas podem ser obtidas. Sua alta condutividade térmica permite ainda uma eficiente transferência de calor, gerado por efeito Joule, do dispositivo para o ambiente. A alta velocidade de saturação dos portadores permite operações em

altas frequências. Além disso, a difusividade da maioria dos elementos em SiC é extremamente baixa, possibilitando, por exemplo, a utilização de SiC em reatores nucleares. Além dessas propriedades, o SiC também apresenta: alta estabilidade térmica, sendo infusível à pressão atmosférica; dureza elevada (valor 8 na escala Mohs, intermediário entre o diamante e o topázio) [30]; resistência a ambientes químicos hostis (devido a sua inércia química) [7,11,30], alta resistência a danos por radiação e transparência a comprimentos de onda na faixa da luz visível [7,11].

### 3.2 CRESCIMENTO TÉRMICO E A INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiC FORMADA

A formação de uma camada de óxido é a etapa inicial na fabricação de estruturas MOS (metal-óxido-semicondutor). A Figura 4 apresenta uma seção transversal de um MOSFET, composto pelo substrato de SiC, sobre o qual é crescido ou depositado um filme dielétrico, neste caso SiO<sub>2</sub>. Esse filme é chamado de dielétrico de porta ou óxido de porta, que tem como principal função isolar eletricamente o substrato semicondutor do eletrodo de porta, ou metal de porta, que fica sobre o óxido de porta [40,41].

A seguir, encontra-se uma breve descrição do princípio de funcionamento do MOSFET de canal tipo-*n* ou NMOSFET demonstrado na Figura 4, destacando-se a importância da interface dielétrico/substrato. A explicação para o PMOSFET é análoga, invertendo-se apenas o sinal das tensões aplicadas.

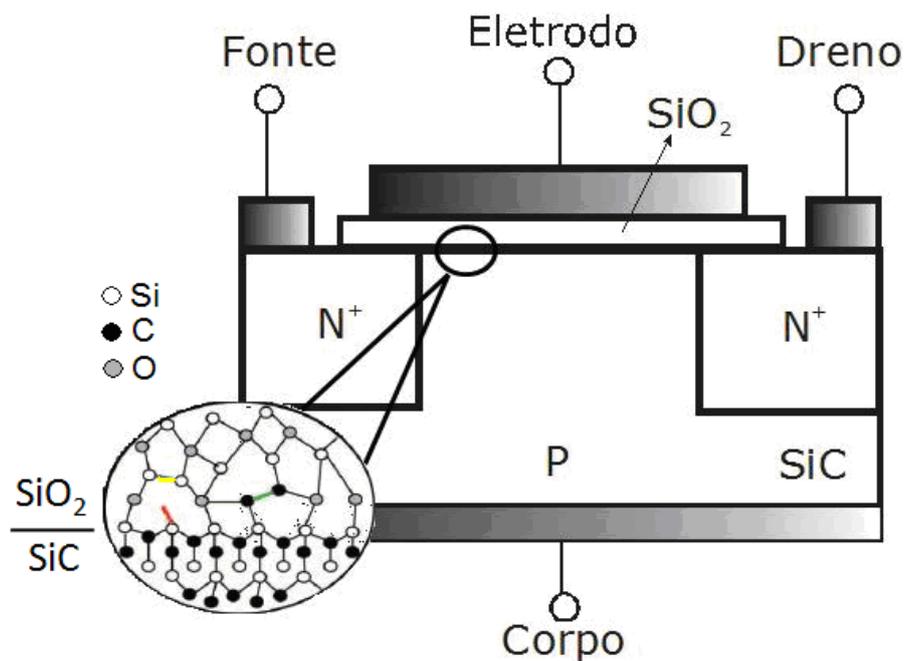
Quando uma tensão positiva é aplicada no eletrodo de porta em relação ao corpo do MOSFET, o campo elétrico gerado penetra através do óxido e atrai os elétrons da região *p* do semicondutor para a interface dielétrico/semicondutor. Se a voltagem aplicada for maior que a tensão de limiar, temos a inversão<sup>(1)</sup> de portadores majoritários em uma camada fina (da ordem do nm) do semicondutor tipo-*p*, formando-se nessa interface uma região chamada de canal, que se comporta como uma pequena região tipo-*n* dentro do substrato tipo-*p*. Adjacente à extremidade do canal, temos as regiões de fonte e dreno que são fortemente dopadas tipo-*n*<sup>(2)</sup>, de modo que agora há um caminho condutor de elétrons entre a

---

<sup>(1)</sup> *Inversão* significa transformar uma região tipo-*p* em tipo-*n* e vice-versa.

<sup>(2)</sup> O sinal + nas regiões tipo-*n* da Figura 4 indica que as regiões são fortemente dopadas.

fonte e o dreno. Aplicando-se uma tensão positiva no dreno em relação à fonte, um fluxo de elétrons flui através do canal para o dreno, o que caracteriza o estado ligado do transistor. Sendo o campo elétrico o responsável por formar o canal entre fonte e dreno, o transistor ficou chamado de transistor de efeito de campo. Assim, o MOSFET pode funcionar como uma chave em estado ligado ou desligado, ou como um resistor controlado pela tensão na porta. Nota-se, portanto, a importância da interface dielétrico/semicondutor no funcionamento desse dispositivo, pois é nessa região em que será formado o canal do transistor. No detalhe da Figura 4 estão representados alguns dos defeitos presentes na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , responsáveis pelas suas características elétricas inferiores às da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e que serão explicados mais profundamente ao longo deste texto.



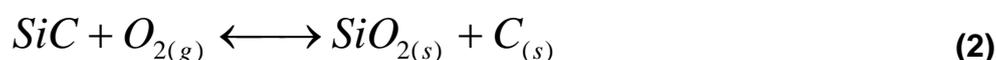
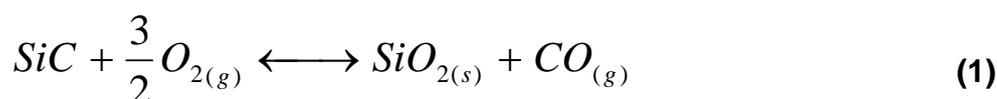
**Figura 4** – Seção transversal de um MOSFET de canal n. **Detalhe:** ampliação da região da interface mostrando os defeitos da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Ligações Si-Si (em amarelo), ligações C-C (em verde), ligações não completadas de Si (em vermelho).

Observa-se, portanto, que a etapa de formação do filme dielétrico sobre o substrato semicondutor é uma etapa crítica na construção de um dispositivo do tipo MOSFET. A metodologia mais empregada pela indústria microeletrônica na obtenção desses filmes é o crescimento térmico, embora métodos como as

deposições química ou física a partir de vapor também possam ser empregadas [1]. No caso dos filmes de  $\text{SiO}_2$ , eles podem ser obtidos expondo o substrato de SiC a uma atmosfera oxidante, de maneira análoga ao que ocorre no caso do Si. Entretanto, sob as mesmas condições de oxidação, o crescimento térmico sobre o SiC é muito mais lento [42], devido à inércia química elevada desse material. Desse modo, para crescer um filme de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC com espessura adequada às aplicações em microeletrônica, uma condição de temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  ou superior é requerida. Além disso, parâmetros como o politipo, a concentração de dopantes no semicondutor, a face terminal do cristal e a pressão parcial de oxigênio utilizados [15,42,43] também influenciam o seu processo de oxidação térmica. Por essa razão, muitos trabalhos referentes aos fenômenos envolvidos na oxidação térmica do SiC podem ser encontrados na literatura [13,14,15,42,43,44,45,46,47].

A presença de C na estrutura do SiC torna sua oxidação térmica um processo muito mais complexo do que no caso do Si. Durante essa oxidação, ligações Si-C são quebradas na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , gerando CO e C, além de  $\text{SiO}_2$ . No caso da oxidação em  $\text{O}_2$  (denominada oxidação seca), que foi o procedimento utilizado nesta Dissertação, cinco etapas são sugeridas [47]: (i) transporte de oxigênio molecular do meio gasoso para a superfície do óxido; (ii) difusão de oxigênio da interface gás/óxido para dentro do filme de óxido; (iii) reação com o SiC na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ; (iv) difusão dos produtos gasosos (CO, por exemplo) para fora do filme de óxido; e (v) remoção dos produtos gasosos da superfície do óxido. Na oxidação do Si, as duas últimas etapas não estão envolvidas e sua cinética tem sido compreendida com base no modelo proposto por Deal e Grove [16], em 1965. No caso do SiC, entretanto, como o C liberado durante a oxidação deixa a região de reação e se dispersa na fase gasosa, os mecanismos de crescimento térmico são significativamente mais complexos do que a simples difusão de reagentes e produtos através da camada de  $\text{SiO}_2$  formada. Desse modo, um modelo cinético que descreva completamente o crescimento térmico de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC ainda não está estabelecido com consenso na literatura, embora muitos esforços tenham sido dirigidos para esse propósito, incluindo um modelo de Deal e Grove modificado [47], por exemplo. Uma importante contribuição foi dada pela nossa equipe e colaboradores [46], que, utilizando as técnicas de traçagem isotópica e perfilometria

por análise por reação nuclear ressonante, demonstraram que, para filmes de mesma espessura (> 50 nm), a etapa limitante do crescimento térmico de óxido sobre SiC são as reações na região da interface, enquanto no caso do Si, a etapa limitante é a difusão da espécie oxidante através da camada de óxido formada. Portanto, compreender os processos que ocorrem nessa região é essencial para o entendimento do crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC. As principais reações químicas que ocorrem nessa interface [15,44] são descritas por (1) e (2).



Os produtos das reações (1) e (2), por sua vez, podem reagir com o substrato de SiC, com as moléculas de oxigênio ou com a camada de óxido já formada, dando origem às reações secundárias (3), (4) e (5) [15,48].



A maior parte do C, reage com o oxigênio e forma CO que difunde para fora do óxido, enquanto uma pequena parte acumula-se na região interfacial. Se, no entanto, ao difundir, o CO reagir com a camada de óxido já formada, outras reações podem ocorrer, como exemplificado em (5). Nessa reação, x e y refletem a estequiometria variável desses compostos contendo Si, O e C, denominados oxicarbeto de silício [20,48,52].



Inúmeras observações experimentais diretas e indiretas relataram a presença de excesso de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC [15,22,49]. Elétrons desemparelhados ou ligações pendentes de carbono (do inglês *dangling bonds*) também foram

observados, utilizando ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [50,51]. Com relação à existência de oxicarbeto de silício, há diversos trabalhos na literatura utilizando diferentes técnicas de análise [20,52,53,54]. Hornetz *et al.* [53] investigaram a oxidação de 6H-SiC (faces Si e C) em fluxo de O<sub>2</sub>. Utilizando a técnica de XPS com resolução em ângulo (ARXPS, na sigla em inglês), identificaram três componentes para a região dos fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si, atribuídas a ligações do Si nas configurações SiO<sub>2</sub>, SiC e Si<sub>4</sub>C<sub>4-x</sub>O<sub>2</sub> (x ≤ 2). Essa última, correspondendo a uma camada interfacial com espessuras de aproximadamente 1 nm, mais espessa do que os ~ 0,3 nm observados no caso da interface SiO<sub>2</sub>/Si, o que foi sugerido como responsável pela maior densidade de estados de interface observados para SiO<sub>2</sub>/SiC. Também com análise de XPS, Önnby e Pantano [20] observaram a formação de oxicarbeto de silício com diferentes estequiometrias (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) sobre amostras de SiC exposto ao ar em temperatura ambiente e a formação de SiO<sub>2</sub> após longos tempos de exposição (60 dias). Membros de nossa equipe [52], utilizando XPS e espalhamento de íons de baixa energia (LEIS, na sigla em inglês) concluíram que os oxicarbeto de silício são os primeiros produtos da oxidação do SiC. O mesmo trabalho também demonstrou que para maiores tempos de oxidação, uma mistura de SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> e SiO<sub>2</sub> forma-se na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta-Resolução (HRTEM, na sigla em inglês) e Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons (EELS, na sigla em inglês) também revelaram [55] a existência de uma camada interfacial (~ 4 nm) entre o SiO<sub>2</sub> crescido termicamente e o SiC, atribuída à formação da fase ternária SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Além disso, cálculos teóricos demonstraram que a formação de uma camada interfacial é termodinamicamente favorável [56,57] e geometricamente inevitável na transição entre o SiC e o SiO<sub>2</sub> [58].

Além da formação de oxicarbeto de silício, o carbono gerado no processo de oxidação térmica também é capaz de formar uma ligação estável com outros átomos de C, originando um complexo estável na forma de aglomerado [15,17]. Afanas'ev *et al.* [17] relacionaram a formação desses compostos carbonáceos com a maior densidade de defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, comparada com a interface SiO<sub>2</sub>/Si. O modelo proposto para explicar esses estados de interface eletricamente ativos ficou conhecido como “modelo dos aglomerados de carbono”

(do inglês *carbon cluster model*), sendo até hoje o modelo mais aceito para explicar o elevado número de estados eletricamente ativos ( $D_{it} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Embora esse modelo explique de maneira satisfatória a densidade de estados de interface observada na literatura, sua caracterização físico-química permanece um desafio. O principal motivo para tal é a densidade de defeitos em torno de  $10^{13}/\text{cm}^2$  (aproximadamente 1/100 de uma monocamada), que está abaixo do limite de detecção de muitas técnicas utilizadas na determinação das quantidades de carbono, porém extremamente relevante do ponto de vista elétrico dos dispositivos. Vale a pena lembrar que a densidade de estados da interface SiO<sub>2</sub>/Si após passivação com H<sub>2</sub> situa-se na faixa de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ , considerado um valor aceitável para fabricação de dispositivos MOSFET em grande escala. A relativamente alta densidade de estados observada na interface SiO<sub>2</sub>/SiC [6,17] pode ser devida aos parâmetros não-otimizados no processo de crescimento do SiO<sub>2</sub>, dando origem aos defeitos relacionados ao carbono mencionados acima, ou aos defeitos inerentes da interface SiO<sub>2</sub>/semicondutor e às armadilhas<sup>(3)</sup> no óxido, que só são observados devido à maior banda proibida do SiC comparada com a do Si. De qualquer forma, obter baixos valores de densidade de estados de interface,  $D_{it}$ , é primordial para a comercialização de MOSFETs de potência baseados em SiC.

### 3.3 MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DA INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiC

Devido à observação dos altos valores de  $D_{it}$  ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ), assim como os baixos valores de mobilidade ( $\mu$ ) de portadores (aproximadamente 1/100 da mobilidade de portadores no volume do SiC) no sistema SiO<sub>2</sub>/SiC [59], muitos esforços têm sido direcionados à redução dos valores de  $D_{it}$  e ao aumento dos valores de  $\mu$ . Em contrapartida, no caso do Si, com um simples tratamento térmico em H<sub>2</sub>, os valores de  $D_{it}$  são reduzidos para  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  [1,17]. Enquanto a mobilidade dos elétrons no canal do MOSFET é de aproximadamente 40-50% da mobilidade dos portadores no volume do Si [59]. O ideal seria obter-se uma solução similar à do Si para a interface SiO<sub>2</sub>/SiC, executando um único tratamento térmico num dado ambiente e condição que reduzisse de maneira eficaz os defeitos eletricamente ativos dessa interface.

---

<sup>(3)</sup> Tipo de defeito eletricamente ativo capaz de capturar uma carga.

Diferentes tratamentos térmicos têm sido propostos e investigados a fim de melhorar a qualidade da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Primeiramente, focou-se numa mudança nos parâmetros (temperatura, tempo e pressão parcial do gás oxidante) e ambientes de oxidação (seca, úmida, ou pirogênica<sup>(4)</sup>) [59]. Porém, os resultados obtidos não foram significativamente melhores. Também foi investigado o efeito de tratamentos térmicos posteriores à oxidação em atmosferas oxidantes a temperaturas abaixo da temperatura da primeira oxidação do SiC, chamada de etapa de reoxidação. Uma redução nos valores de  $D_{it}$  (para valores próximos de  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) foi observada após essa etapa de reoxidação [60,61,62], melhora essa que foi atribuída a uma redução na quantidade de carbono presente na interface. Em alguns casos, também foi observado um aumento da mobilidade no canal [60,63]. Contudo, os valores de  $D_{it}$  obtidos ainda não são aceitáveis do ponto de vista de fabricação de dispositivos.

Dentre os tratamentos térmicos posteriores ao crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC, o tratamento em H<sub>2</sub> tem recebido grande atenção, por analogia com a sua eficiência na passivação da interface SiO<sub>2</sub>/Si. Os estados de interface no sistema SiO<sub>2</sub>/Si podem ser facilmente passivados com um tratamento térmico em H<sub>2</sub> a temperaturas em torno de 450 °C [1], diminuindo os valores de  $D_{it}$  de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  para razoáveis  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Esse efeito é atribuído à passivação de ligações pendentes (elétrons desemparelhados) da superfície do cristal de Si devido à criação de ligações Si<sub>3</sub>≡Si-H. Essas ligações pendentes são consideradas a principal causa dos defeitos eletricamente ativos da interface SiO<sub>2</sub>/Si. Na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, ligações pendentes de C e Si foram observadas em alguns trabalhos [51,64]. Dessa forma, era esperado que uma passivação das ligações pendentes da interface SiO<sub>2</sub>/SiC fosse obtida com tratamentos térmicos em H<sub>2</sub>. No entanto, tratamentos térmicos em H<sub>2</sub> em temperaturas típicas do processamento do Si (~ 450 °C) mostraram-se ineficientes no caso do SiC [17,26]. Reduções significativas em  $D_{it}$  só foram observadas para temperaturas de tratamento em H<sub>2</sub> superiores a 700 °C [17,26,65], provavelmente uma consequência da inércia química do SiC. Além disso, mesmo com tratamentos em H<sub>2</sub> a temperaturas mais elevadas, a redução não é tão significativa como no caso do Si, obtendo-se no SiC uma redução

---

<sup>(4)</sup> oxidação pirogênica refere-se a uma mistura de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, formando vapor de H<sub>2</sub>O ultrapuro. Esse processo é ativado pela alta temperatura do tratamento térmico.

de três vezes nos valores de  $D_{it}$  comparada a 100 vezes, no caso do Si. A razão pela qual a melhoria no caso do SiC não é tão significativa quanto no Si permanece em aberto, podendo ser atribuída aos parâmetros ainda não otimizados utilizados no processo de hidrogenação ou devido às características intrínsecas (defeitos relativos à presença de C) da interface SiO<sub>2</sub>/SiC que impedem uma maior redução de  $D_{it}$  utilizando-se H<sub>2</sub>.

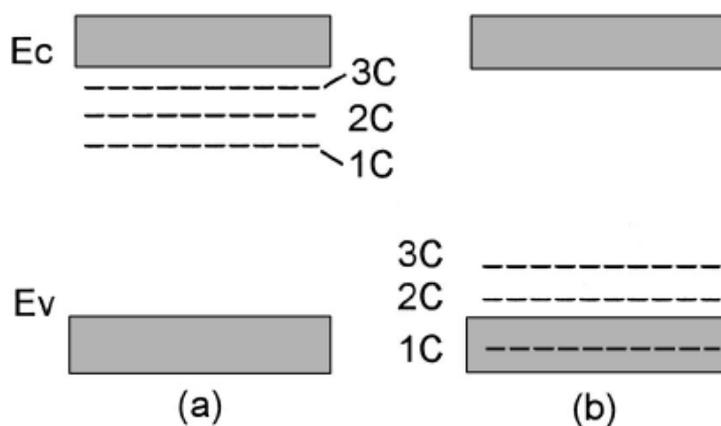
A incorporação de N na interface SiO<sub>2</sub>/Si é conhecida como uma forma efetiva de melhorar as propriedades de filmes ultrafinos (< 5 nm) de SiO<sub>2</sub>. Os materiais dessas camadas dielétricas são chamados de oxinitretos de silício (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>), embora as quantidades de N incorporadas normalmente sejam de apenas  $\sim 10^{15}$  át./cm<sup>2</sup> [66,67] e a incorporação não seja homogênea em profundidade. Por analogia, o benefício da incorporação de N em estruturas dielétrico/SiC também vem sendo investigado. Pós-tratamentos de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC em atmosferas nitretantes como NO e N<sub>2</sub>O, assim como a oxinitretação direta nesses gases apresentaram bons resultados na passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC [18,23,59,68,69,70,71,72,73]. Ambas são capazes de reduzir os valores de  $D_{it}$ , ao mesmo tempo em que aumentam a confiabilidade do dielétrico formado [69]. A utilização de N<sub>2</sub>O constitui uma rota preferida pela indústria microeletrônica devido à menor toxicidade do gás. Contudo, o efeito da passivação elétrica observada com tratamentos térmicos em N<sub>2</sub>O, na verdade, é fruto da sua decomposição formando NO<sup>(5)</sup> [74]. Além dele, é formado O<sub>2</sub> [74], fazendo com que os tratamentos térmicos em N<sub>2</sub>O sejam menos eficientes na passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, quando comparados com os resultados em NO, por incorporar menores quantidades de N e, em paralelo, oxidar mais o substrato. Enquanto nos tratamentos em NO, a quantidade de N incorporada é de  $\sim 10^{14}$  át./cm<sup>2</sup>, no caso dos tratamentos em N<sub>2</sub>O, apenas  $\sim 10^{13}$  át./cm<sup>2</sup> são incorporados [75,76]. A passivação via pós-tratamentos em amônia (NH<sub>3</sub>), por sua vez, é tão efetiva quanto em NO em reduzir a densidade de estados de interface próximos à banda de condução [18,25,77]. Entretanto, tratamentos em NH<sub>3</sub> levam à incorporação uniforme de N na camada de óxido formada, assim como na interface, ao contrário dos tratamentos em NO, nos quais a incorporação de N dá-se preferencialmente na região próxima da interface dielétrico/SiC [75,76]. Como

---

<sup>(5)</sup> N<sub>2</sub>O dissocia-se em temperaturas iguais ou maiores que 950°C em N<sub>2</sub> (60 %), O<sub>2</sub> (35 %) e NO (5%).

conseqüência, a tensão de ruptura do dielétrico é reduzida significativamente quando o tratamento é realizado em  $\text{NH}_3$ , quando comparada aos tratamentos em NO. Nesta Dissertação, apenas tratamentos em NO serão investigados, por serem eles os mais eficientes para a passivação de defeitos via incorporação de N.

O nitrogênio incorporado na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  durante os tratamentos térmicos em NO e  $\text{N}_2\text{O}$  reduz os valores de  $D_{it}$  próximo à banda de condução [18,23,68] de  $> 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  para  $< 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ . Como os estados de interface próximos à banda de condução são atribuídos aos aglomerados de carbono e à presença de átomos de silício não completamente oxidados formados durante a oxidação térmica do SiC, esse efeito benéfico do nitrogênio pode estar associado à remoção/passivação desses defeitos. Nesses casos, sugere-se que as ligações pendentes do Si reagem com o N, formando ligações do tipo  $\text{Si}\equiv\text{N}$  ou  $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ , enquanto que os aglomerados de C são convertidos à forma C-N [71,72,73]. Além disso, cálculos de primeiros princípios [18,57] mostraram ser possível a eliminação de certos defeitos relativos ao carbono próximos à banda de condução, uma vez que, após reação com N, os mesmos são deslocados energeticamente para a parte inferior da banda proibida, conforme mostrado na Figura 5.



**Figura 5** – Níveis de energia para aglomerados de carbono na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (a) antes e (b) após passivação com NO. Reproduzido de [18].

McDonald *et al.* [78] investigaram quantitativamente a relação entre a quantidade de N incorporada e a densidade de estados na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$

próximos à banda de condução. No modelo formulado por esses autores, cada defeito na interface é gerado por um aglomerado de átomos de C que introduz níveis energéticos próximos à banda de condução. Quando um átomo de um aglomerado é passivado com N, ele é removido do aglomerado, ficando na forma de uma ligação C–N. Essa passivação introduz um estado na ou próximo da banda de valência e a energia do aglomerado inicial é deslocada para um nível de menor energia na banda proibida, como ilustrado na Figura 5. Por exemplo, quando um aglomerado constituído por três átomos de C é passivado por um átomo de N, ele se torna um aglomerado de dois átomos de menor energia ( $C_3 + N \rightarrow C_2 + CN$ ) e assim sucessivamente.

Bons valores experimentais ( $\sim 20\%$  da mobilidade de elétrons no volume de 4H–SiC) de mobilidade também foram obtidos após tratamentos térmicos em NO [70,79]. Atualmente está estabelecido entre a maioria dos pesquisadores que tratamentos térmicos em atmosfera de NO são benéficos para a interface  $SiO_2/SiC$ , produzindo melhorias nas propriedades elétricas. Até o momento, os melhores resultados na passivação dos defeitos da interface  $SiO_2/SiC$  foram obtidos para amostras submetidas a pós-tratamento em NO seguido de deposição de eletrodo de platina (para a formação de estruturas MOS) e tratamento térmico em  $H_2$  [80]. Esse tratamento resultou em valores de  $D_{it} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  próximo da banda de valência, o que embora esteja longe do ideal ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) para a fabricação em larga escala de MOSFETs de potência, ilustra a constante evolução da tecnologia em direção a uma interface adequada para a completa utilização do SiC como material semiconductor.

### 3.4 DIELÉTRICOS ALTERNATIVOS AO $SiO_2$

Dado o desempenho limitado de dispositivos MOS de SiC baseados no óxido crescido termicamente sobre SiC, em virtude da ainda baixa qualidade elétrica dessa interface, dielétricos alternativos ao  $SiO_2$ , depositados sobre SiC, também vêm sendo investigados. Sob condições de aplicação envolvendo alta temperatura e intenso campo elétrico [81,82], a degradação do  $SiO_2$  é acelerada. Por isso, o uso de materiais dielétricos alternativos ao  $SiO_2$  em estruturas MOS de SiC representa

uma opção para o aprimoramento de alguns aspectos relativos à confiabilidade desses dispositivos [6,61].

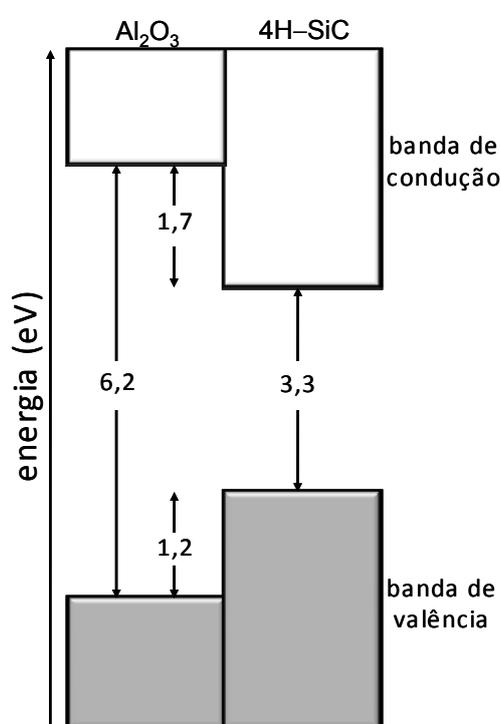
A aplicação de um intenso campo elétrico no filme dielétrico resulta na injeção de portadores do semicondutor para o dielétrico, ou do metal de porta para o dielétrico, resultando em uma ruptura do dielétrico que pode variar com o tempo de operação. Essa ruptura ocorre a partir de um tempo finito de operação, sendo dependente do campo elétrico aplicado, da temperatura e do alinhamento entre os níveis eletrônicos das bandas de condução e de valência (do inglês *band offset*) na interface dielétrico/semicondutor. A ruptura manifesta-se como um aumento na corrente de fuga entre o metal de porta e o semicondutor. No caso do SiC, que tem banda proibida ~ 3 eV, para que o material isolante atue como uma barreira efetiva ao tunelamento de elétrons através do dielétrico de porta (visando diminuir a corrente de fuga), alturas de barreira, com relação às bandas de valência e de condução, de ~ 2 eV são desejáveis, o que corresponde a uma banda proibida de aproximadamente 7 eV [61] para o material isolante. Além disso, o campo elétrico no dielétrico é inversamente proporcional a sua constante dielétrica e a corrente de tunelamento é exponencialmente dependente do campo elétrico no dielétrico e do inverso da espessura do dielétrico de porta utilizado. Portanto, a confiabilidade das estruturas MOS no estado ligado também pode ser aumentada utilizando um filme dielétrico mais espesso, pois isso reduz o campo elétrico no estado ligado. Porém, para que um dielétrico mais espesso seja utilizado e a capacitância da porta seja mantida constante é necessário que ele tenha maiores valores de constante dielétrica (*high-κ*)<sup>(6)</sup>.

A escolha do dielétrico, portanto, deve ser baseada num conjunto de características apresentado pelo material, a fim de que o desempenho do MOSFET de potência resultante justifique a substituição do SiO<sub>2</sub>. O dielétrico deve apresentar baixa densidade de estados na interface com o substrato, constante dielétrica e rigidez dielétrica elevadas e grande altura de banda proibida [6]. Entretanto, em

---

<sup>(6)</sup> A capacitância na porta, considerando um capacitor de placas paralelas é dada por:  $C = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{t}$ , onde  $\kappa$  é a constante dielétrica do material,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-3}$  fF/ $\mu\text{m}$ ),  $A$  é a área do capacitor e  $t$  é a espessura do dielétrico.

geral, a banda proibida do dielétrico é inversamente proporcional a sua constante dielétrica [83]. Um material que tem atraído atenção como dielétrico alternativo é o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pois é um dos poucos óxidos metálicos que apresenta, simultaneamente, constante dielétrica ( $\kappa \sim 10$ ) e altura de banda proibida ( $E_g \sim 6,2$  eV) relativamente elevadas [28,29]. Além disso, comparado com outros materiais *high- $\kappa$* , como o  $\text{ZrO}_2$  e o  $\text{HfO}_2$ , o alinhamento de bandas de condução ( $\Delta E_c = 1,7$  eV) e de valência ( $\Delta E_v = 1,2$  eV) entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o 4H-SiC é mais elevado [29].



**Figura 6** – Diagrama de bandas mostrando o alinhamento de bandas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\text{H-SiC}$ . Valores de energia de [29].

Outra propriedade importante que o material precisa apresentar para que possa ser utilizado como dielétrico é resistir às etapas de tratamento térmico a que será submetido durante o processamento de um dispositivo. A concentração de espécies oxidantes nas atmosferas de deposição e de pós-tratamentos, por exemplo, pode gerar o crescimento de uma camada interfacial de  $\text{SiO}_2$  ou mesmo de um silicato metálico, o que foi observado sobre Si [84,85]. Tais camadas apresentam baixas constantes dielétricas e diminuem de forma indesejada a

capacitância final do capacitor MOS devido à associação em série de dois dielétricos<sup>(7)</sup>. Estudos feitos com óxidos alternativos (HfO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>) depositados sobre Si demonstraram que tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes podem reduzir a densidade de estados eletrônicos de interface e a corrente de fuga até limites aceitáveis, sem diminuir significativamente a constante dielétrica devido à criação de uma camada intermediária com constante dielétrica menor que a do dielétrico alternativo [86,87]. Entretanto, num trabalho realizado por membros de nossa equipe e colaboradores [88] para filmes de 35 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados sobre Si por deposição de camadas atômicas (ALD, na sigla em inglês), foi verificado que tratamentos térmicos pós-deposição em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> levam à incorporação de <sup>18</sup>O tanto na região próxima à superfície quanto no volume dos filmes. Também foi observado que, para esses filmes, a quantidade total e o alcance de <sup>18</sup>O incorporado aumentam com o tempo, a temperatura e a pressão de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> utilizadas nos tratamentos térmicos. Com relação à estabilidade térmica de filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Chang *et al.* [89] demonstraram que filmes de 12 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por ALD sobre Si começam a cristalizar a 800 °C (30 min), com cristalização completa a 1000 °C (15 min). Entretanto, certa estabilidade térmica e corrente de fuga reduzida foram relatadas para dispositivos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como dielétrico mesmo após a cristalização a 1000 °C [90]. Além disso, foi observado um aumento na constante dielétrica após tratamentos térmicos na temperatura de cristalização ou acima dela para filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por ALD sobre Si [91].

Análises por XPS de amostras de 4H-SiC (0001) com filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por ALD [92] a 300 °C apresentaram uma camada interfacial de ~ 1,2 nm, atribuída a um subóxido de Si (SiO<sub>x</sub>, com  $x < 2$ ). Foi observado um aumento na espessura dessa camada (~ 3 nm) após tratamento em atmosfera de argônio a 1000 °C, também sendo observada a difusão de Si para dentro do filme dielétrico, através de espectrometria de massas de íons secundários (SIMS, na sigla em inglês). Resultados mais recentes de Hatayama *et al.* [93] mostraram que a mobilidade no canal de MOSFETs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC é fortemente dependente da espessura da camada interfacial de SiO<sub>2</sub> formada. A maior mobilidade observada,

---

<sup>(7)</sup> A capacitância total para dois capacitores em série é dada por:  $\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$ , onde  $C_1$  e  $C_2$  são as capacitâncias das duas camadas dielétricas.

$225 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , foi para filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras  $< 1,3 \text{ nm}$ , enquanto para espessuras maiores do que  $2 \text{ nm}$ , a mobilidade é drasticamente reduzida ( $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Esses dados evidenciam que a formação de  $\text{SiO}_2$  na interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  e, sobretudo, a espessura dessa camada interfacial são parâmetros importantes que influenciam as propriedades elétricas de estruturas formadas a partir da deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre  $\text{SiC}$ . Tratamentos térmicos também induziram modificações estruturais [91] nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo observado um aumento da constante dielétrica acompanhado de cristalização e densificação do filme dielétrico depositado. Portanto, é essencial compreender de que maneira a cristalização e os tratamentos térmicos afetam as propriedades físico-químicas e elétricas dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre  $\text{SiC}$  e da interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ .

## 4 METODOLOGIA UTILIZADA

A metodologia utilizada consiste basicamente na limpeza dos substratos de SiC e Si seguida de crescimento térmico ou deposição dos filmes dielétricos, que são, então, submetidos a tratamentos térmicos e, por fim, a análise das amostras obtidas. A seguir, estão explicitados esses processos e as técnicas de análise utilizadas.

### 4.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE c-SiC e c-Si

Como substratos aos filmes dielétricos, foram utilizados substratos de Si (001), adquiridos da Virginia Semiconductor®, 6H-SiC polido na face Si (0001) e 4H-SiC polido em ambas as faces (Si e C), adquiridos da Cree® e polidos pela empresa Novasic®, como fruto de uma colaboração com a nossa equipe.

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 dos semicondutores. Portanto, uma etapa de limpeza dos substratos faz-se necessária, tendo como objetivo remover as partículas e as impurezas da superfície sem causar danos ao substrato [94]. O primeiro processo sistemático de limpeza de substratos de Si foi desenvolvido nos laboratórios da empresa RCA® (*Radio Corporation of America*) e publicado em 1970 [95]. Esse processo consiste em submeter os substratos a soluções diluídas de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) ou ácido clorídrico (HCl). Os princípios químicos envolvidos são [94,95]: o poder oxidante do  $H_2O_2$ ;  $NH_4OH$  é um agente complexante para muitos metais; HCl em  $H_2O_2$  forma sais solúveis por dissolução e/ou complexação; e as soluções formuladas não reagem com o Si nem com o  $SiO_2$ . Devido às semelhanças químicas entre Si e SiC, os mesmos procedimentos de limpeza podem ser utilizados para ambos.

Nesta Dissertação, quatro soluções foram empregadas na limpeza dos substratos [94]. Nas três primeiras, o substrato é mergulhado e aquecido a temperaturas entre 70–80 °C em diferentes soluções, durante 10 min cada, para remover diferentes contaminações. Na última etapa as lâminas foram mergulhadas

em solução de ácido fluorídrico (HF) a temperatura ambiente por 1 min. Cada etapa e as respectivas proporções dos reagentes encontram-se a seguir, sendo os reagentes utilizados adquiridos da Merck® com grau de pureza P.A. e as concentrações expressas em massa, exceto para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é dada em volume.

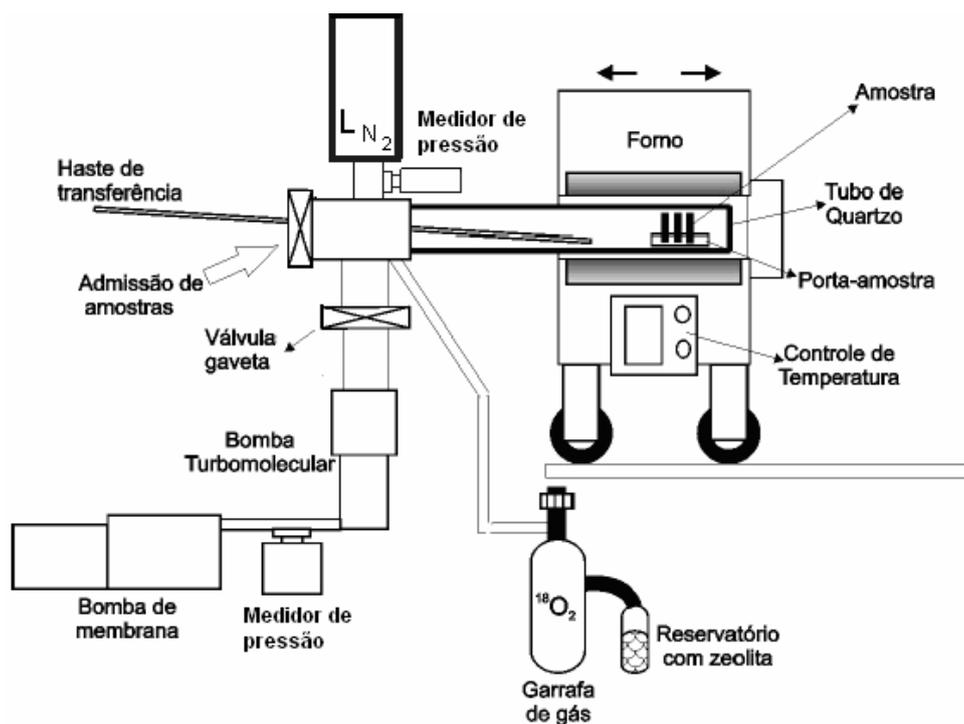
- (4:1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) – essa etapa, também é chamada de “piranha”, devido a sua habilidade de atacar contaminantes de natureza orgânica (hidrocarbonetos, fotorresiste, etc);
- (1:1:4) NH<sub>4</sub>OH (25%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) : H<sub>2</sub>O – essa solução remove principalmente resíduos de hidrocarbonetos e muitos contaminantes metálicos são dissolvidos, complexados e removidos da superfície, como Au, Cu, Ag, Ni, Co, Cr, Zn e Cd;
- (1:1:4) HCl (37%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) : H<sub>2</sub>O – essa solução dissolve íons alcalinos e hidróxidos insolúveis, como Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> e traços de metais como Cu e Au, que não tenham sido completamente removidos pela solução anterior.
- (1:10) HF (40%) : H<sub>2</sub>O – remove o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) proveniente da exposição ao ar.

Após cada etapa de limpeza, as amostras foram enxaguadas em água deionizada. Após a última etapa de limpeza, as amostras foram novamente enxaguadas com água deionizada e secas sob fluxo de N<sub>2</sub>. A seguir, foram introduzidas no reator e ele foi imediatamente evacuado, a fim de evitar novas contaminações e oxidações.

## 4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos em atmosfera de O<sub>2</sub> enriquecido a 97% no isótopo de massa 18 da Isotec® foram realizados no reator de atmosfera estática do Laboratório de Traçadores Isotópicos, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IQ-UFRGS). Esse reator (ver Figura 7) 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  $10^{-7}$  mbar. Para ter precisão na temperatura dos tratamentos, uma calibração prévia foi necessária, pois o sensor de temperatura do reator encontra-se próximo aos resistores elétricos do mesmo e não em contato com a amostra. Assim, um termopar foi colocado sobre um substrato padrão e os valores de temperatura obtidos foram comparados com aqueles indicados pelo sensor do reator, sendo construída uma reta de calibração. A incerteza nas temperaturas é de  $\pm 1$  °C. De posse desses dados, ao realizar os tratamentos térmicos, os materiais metálicos do termopar não precisaram ser novamente introduzidos no tubo, evitando novas contaminações das amostras. Para garantir a homogeneidade lateral no aquecimento das amostras, o perfil de temperatura ao longo do tubo de quartzo também foi determinado, sendo localizada uma região onde há um patamar de temperatura de  $2,0 \pm 0,2$  cm, bem maior que o tamanho das amostras, que apresentam dimensões típicas de  $5 \times 10$  mm<sup>2</sup>.



**Figura 7** – Representação esquemática do reator de atmosfera estática.

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 quer-se que as oxidações e reoxidações sejam realizadas em atmosfera seca de  $^{18}\text{O}_2$ , uma armadilha criogênica foi instalada, utilizando nitrogênio líquido para condensar as moléculas do 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 100 mbar e o reator, que já estava na temperatura de tratamento, foi deslocado sobre trilhos até que a amostra se encontrasse na região do patamar de temperatura. As condições padrão de tratamento utilizadas foram: pressão de 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$ , temperatura de 1100 °C e tempo de tratamento de 1 h (essa etapa será denominada "O<sub>2</sub>").

Ao término do tratamento, o reator de pressão estática permite que o gás seja recuperado. O procedimento adotado é imergir em nitrogênio líquido o reservatório com zeólita previamente ativada conectado à garrafa de  $^{18}\text{O}_2$ . 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.

Pós-tratamentos de amostras com filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram realizados a uma pressão de 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  e tempo de tratamento de 1 h, em temperaturas de 600, 900 ou 1000 °C. Algumas amostras também foram submetidas às seqüências  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , referentes a tratamentos em 100 mbar de  $\text{N}_2$  durante 1 h, em temperaturas de 900 ou 1000 °C seguidas de tratamento em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  durante 1 h, a 900 °C.

Os tratamentos térmicos em NO (essa etapa será denominada "NO") foram realizados pela equipe do professor Sima Dimitrijevic da *Griffith University*, na Austrália. Nesses tratamentos, um reator operando em fluxo contínuo foi utilizado. O reator consiste num forno tubular aquecido por efeito Joule e um tubo de quartzo aberto em uma extremidade e com sistemas de exaustão de gás e controladores de vazão. Esses tratamentos foram realizados em fluxo constante de NO com uma vazão de 1 litro padrão (temperatura 21 °C, pressão externa 1 atm) por minuto (1 SLM, na sigla em inglês), à temperatura de 1175 °C por 2 horas.

A combinação dos dois tipos de tratamento térmico “O<sub>2</sub>” e “NO”, denominado “O<sub>2</sub>/NO”, consiste em submeter a amostra ao tratamento em NO após o crescimento do filme de SiO<sub>2</sub> em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.

### 4.3 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE FILMES DIELÉTRICOS POR EVAPORAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Diferentemente do SiO<sub>2</sub> e do SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, que foram crescidos termicamente sobre as nossas amostras, os dielétricos *high-κ* precisam ser depositados sobre o SiC. Diversos métodos são utilizados e podem ser divididos em dois grupos: deposição por processos químicos (CVD, na sigla em inglês) ou físicos (PVD, na sigla em inglês). Dentre os processos químicos, tem-se, por exemplo, a deposição química de vapor metalorgânico (MOCVD, na sigla em inglês) e a deposição de camadas atômicas, o ALD. Nos processos de deposição física, incluem-se as técnicas de deposição por *sputtering*<sup>(8)</sup> e por evaporação. Os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empregados nesta Dissertação foram depositados por evaporação física utilizando feixe de elétrons (EBPVD, na sigla em inglês), realizada pelo pesquisador Ângelo Luiz Gobbi, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

A técnica de EBPVD é uma técnica que reduz os danos ao substrato, por seus átomos e moléculas terem energias cinéticas relativamente baixas quando comparados aos gerados por *sputtering*, e evita a contaminação das amostras com carbono e hidrogênio, intrínsecas aos processos de deposição química. O procedimento utilizado consiste em inserir os substratos de 4H-SiC e de Si em uma câmara que é evacuada através de um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de 10<sup>-7</sup> mbar. Quando a pressão de base é atingida, um feixe de elétrons é gerado passando corrente elétrica (60 mA) por um filamento de tungstênio. Uma diferença de potencial é aplicada entre o filamento e a fonte de alumina, acelerando o feixe de elétrons. Ao incidir sobre a superfície da fonte de alumina, parte da sua energia cinética é transferida para os átomos da fonte, gerando o aumento da temperatura, que leva à evaporação da alumina. O vapor

---

<sup>(8)</sup> Traduções possíveis seriam “pulverização” ou “desbaste”, entretanto, o termo foi mantido em inglês, pois a tradução não guarda o sentido original da expressão além de ele ser comumente utilizado no meio científico.

formado precipita sobre as superfícies em torno, inclusive a da amostra, cobrindo-a com um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para garantir a homogeneidade do filme depositado, utiliza-se a varredura do feixe e/ou a movimentação do porta-amostra. As condições empregadas nesta Dissertação proporcionam a deposição de filmes estequiométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (conforme será discutido na seção 5.3.2) com uma taxa de deposição de  $\sim 1\text{\AA}/\text{s}$ .

#### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

##### 4.4.1 Análises por reação nuclear (NRA e NRP)

Uma reação nuclear ocorre quando um alvo é irradiado com energia suficientemente alta que penetre a barreira coulombiana do núcleo atômico. A escolha do feixe de íons incidente, no caso de reações induzidas por partículas, é feita de forma a gerar reação no núcleo de interesse, enquanto que a detecção de um dos produtos da reação possibilita a quantificação desse núcleo. A representação de uma reação nuclear desse tipo é dada por (6):



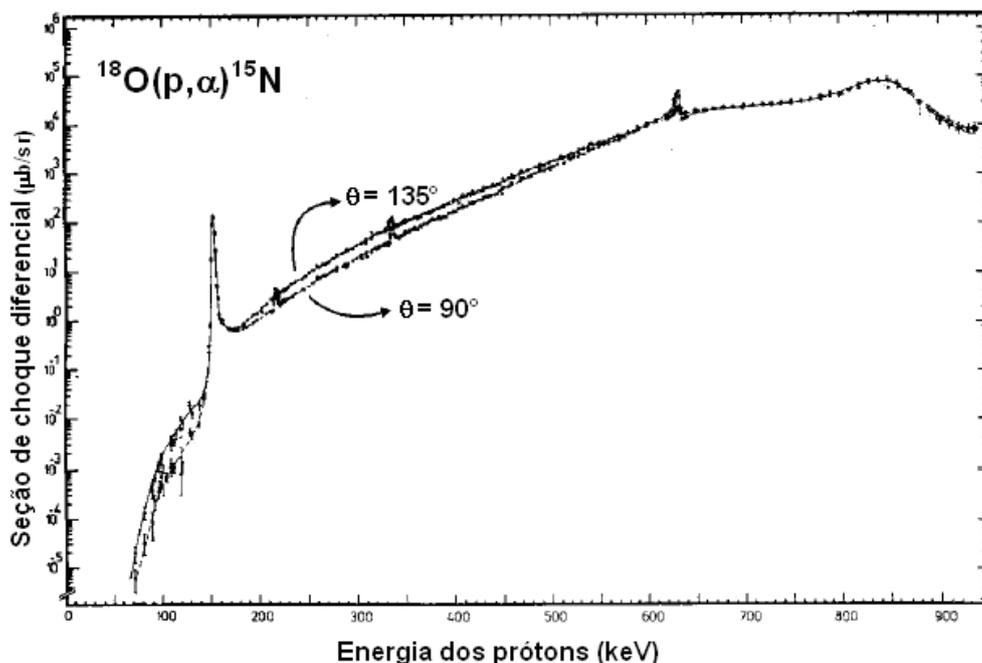
onde  $A_1$  são os íons que compõe o feixe incidente,  $A_2$  são os alvos, resultando nos produtos  $A_3$ , que são detectados, e  $A_4$ , que normalmente permanecem na amostra. No caso do isótopo  $^{18}\text{O}$ , que apresenta a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  essa representação indica:



significando que uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  foi bombardeada com próton, resultando em partículas  $\alpha$  e em núcleos de  $^{15}\text{N}$ .

Quando um próton com energia suficiente colidir com um núcleo de  $^{18}\text{O}$ , o mesmo absorverá esse próton e formará um núcleo composto de  $^{19}\text{F}$ . Esse estado nuclear excitado decai através de um canal (ou modo de decaimento) para o nível mais baixo de energia (estado fundamental) emitindo uma partícula  $\alpha$  (com energia de 3,4 MeV) e resultando num núcleo de  $^{15}\text{N}$ .

Para cada conjunto íon-alvo-produtos há uma curva de seção de choque e uma energia de reação, liberada ou consumida, que é dada pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes. Porém, é importante observar que esses parâmetros também podem depender do ângulo de espalhamento. As curvas de seção de choque diferencial para a reação de  $^{18}\text{O}$  [96], com dois ângulos de detecção, podem ser observadas na Figura 8.



**Figura 8** – Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para dois ângulos de detecção:  $90^\circ$  e  $135^\circ$ . O ângulo de detecção é definido entre a direção de incidência do feixe e o eixo de detecção. Adaptada de [96].

Nota-se que as curvas são praticamente sobreponíveis em vários intervalos de energia, evidenciando a distribuição angular isotrópica da reação nessas regiões. Genericamente, conforme a energia das partículas incidentes (nesse caso, prótons) aumenta, a seção de choque, que pode ser pensada como a probabilidade de ocorrência da reação nuclear, aumenta, pois a probabilidade de tunelamento dos prótons para dentro do núcleo de  $^{18}\text{O}$  também aumenta. Já as ressonâncias (picos com seção de choque maior que a vizinhança) estão relacionadas com níveis nucleares excitados do núcleo composto formado. O conhecimento dessas curvas

de seção de choque é extremamente importante para determinar o tipo de análise que será realizada. No caso de análise por reações nucleares não-ressonantes, são utilizadas regiões de platô na curva de seção de choque, e para análise por reações nucleares ressonantes, utilizam-se ressonâncias estreitas nessa curva.

#### 4.4.1.1 Análise por reação nuclear não-ressonante (NRA)

A análise por reação nuclear (NRA) no modo não-ressonante foi utilizada neste trabalho para quantificação de  $^{18}\text{O}$ . Essa técnica permite determinar a quantidade de elementos presentes nas amostras a partir da quantidade de partículas detectadas, desde que comparadas com um padrão de quantidade conhecida.

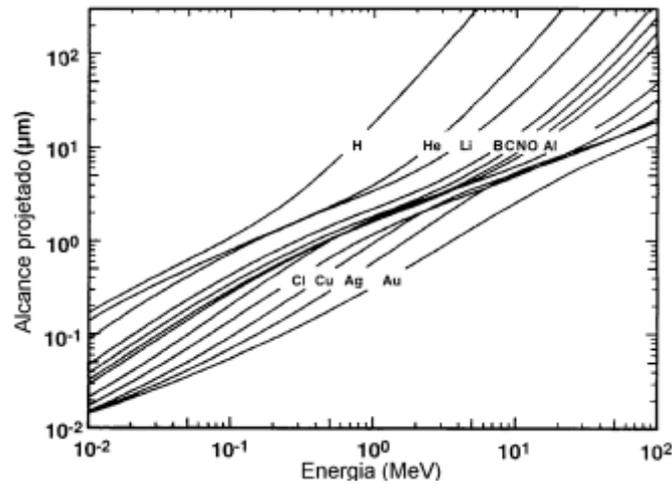
Conforme pode ser observado na curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  (Figura 8), em energias imediatamente menores que 730 keV há uma região na qual a seção de choque é praticamente constante, independente da energia dos prótons. Essa região foi escolhida para a realização das análises, pois dessa forma assegura-se que, apesar de os prótons perderem energia<sup>(9)</sup> ao penetrarem no material, a seção de choque seja constante para qualquer profundidade da amostra analisada. Portanto, desde que a espessura máxima do filme seja menor que a largura em energia da região de platô, toda a sua espessura pode ser analisada com igual probabilidade.

O feixe de prótons de 730 keV foi gerado no acelerador Tandetron de 3MV – High Voltage Engineering Europa® (HVEE) – do Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS), com densidade de corrente entre 50 e 200 nA/cm<sup>2</sup>. Um detector de estado sólido tipo diodo de 1200 mm<sup>2</sup> – ORTEC® – centrado a 150° com relação à direção de incidência do feixe foi utilizado. Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de Mylar® aluminizado de 10 μm que impede a detecção de prótons retroespalhados,

---

<sup>(9)</sup> A grandeza que caracteriza o processo de perda de energia dos íons é conhecida como poder de freamento, definida como a variação de energia  $\Delta E$  que os íons sofrem ao atravessar uma camada de espessura  $\Delta x$  do material:  $\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}$

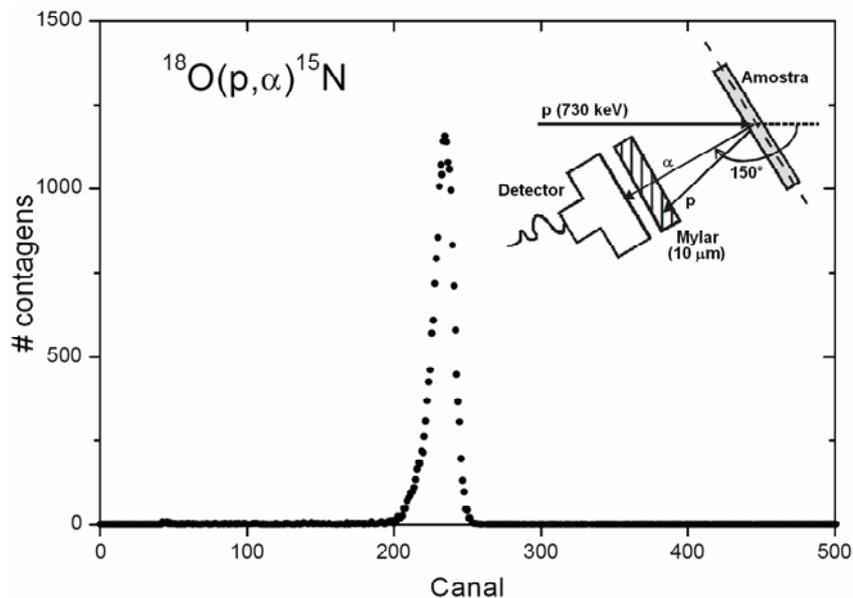
mas permite que as partículas  $\alpha$  de 3,4 MeV cheguem ao detector, já que o seu alcance é maior que a espessura do filme de Mylar® (ver Figura 9).



**Figura 9** – Alcance de partículas em Mylar® em função de sua energia de incidência. Adaptada de [97].

Assim, diminuem-se sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse [97]. As partículas detectadas geram um sinal que é amplificado, convertido para sinal digital e enviado a um analisador multicanal, dando origem a um gráfico do número de contagens em função do canal (que tem relação linear com a energia), denominado espectro. Nessas condições experimentais, a sensibilidade da técnica é de  $\sim 10^{12} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , o que corresponde à cerca de um milésimo de monocamada [98]. A incerteza relativa à estatística de contagens e à precisão do padrão é de 5%. Na Figura 10, pode ser observado um espectro típico das partículas  $\alpha$  detectadas e o arranjo experimental utilizado nas análises. Note a quase ausência de fundo e o pico de interesse isolado de qualquer outro. A quantidade de  $^{18}\text{O}$  na amostra é obtida integrando a curva do pico das partículas  $\alpha$  detectadas, para um dado número de prótons incidentes, e comparando-a com a área do pico de um filme padrão de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si com  $1,06 \times 10^{17} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Uma vez que a densidade do  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente é  $2,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , a relação entre a densidade superficial de átomos de  $^{18}\text{O}$  e a espessura de um filme de  $\text{SiO}_2$  é dada por (8) [99]:

$$10^{15} \text{ át. } ^{18}\text{O} / \text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (8)$$



**Figura 10** – Esquema de partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . O feixe de prótons tem energia de 730 keV e as  $\alpha$  que são geradas na amostra 3,4 MeV. Um absorvedor de Mylar® de 10  $\mu\text{m}$  é colocado em frente ao detector, a fim de barrar as partículas retroespalhadas. O ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe é de 150°.

#### 4.4.1.2 Análise por reação nuclear ressonante (NRP)

A Perfilometria por Reação Nuclear (NRP) ou Análise por reação nuclear ressonante é uma técnica que permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. A base dessa técnica está na existência de ressonâncias estreitas, intensas e isoladas na curva de seção de choque de algumas reações nucleares. Nesse caso, a curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  (Figura 8) apresenta uma ressonância desse tipo na energia de 151 keV, com uma largura a meia altura ( $\Gamma$ ) de 100 eV. Embora existam outras ressonâncias, essa é escolhida por ocorrer em energias em que o poder de freamento dos íons na matéria, que determina a resolução em profundidade da medida, é o maior possível. A técnica de NRP é sensível a um nuclídeo específico, apresentando uma contribuição desprezível dos outros isótopos, resultando numa maior sensibilidade de detecção. Tal sensibilidade facilita a

utilização de traçagem isotópica, bem como a análise de elementos leves sobre uma matriz, ou substrato, de elementos pesados.

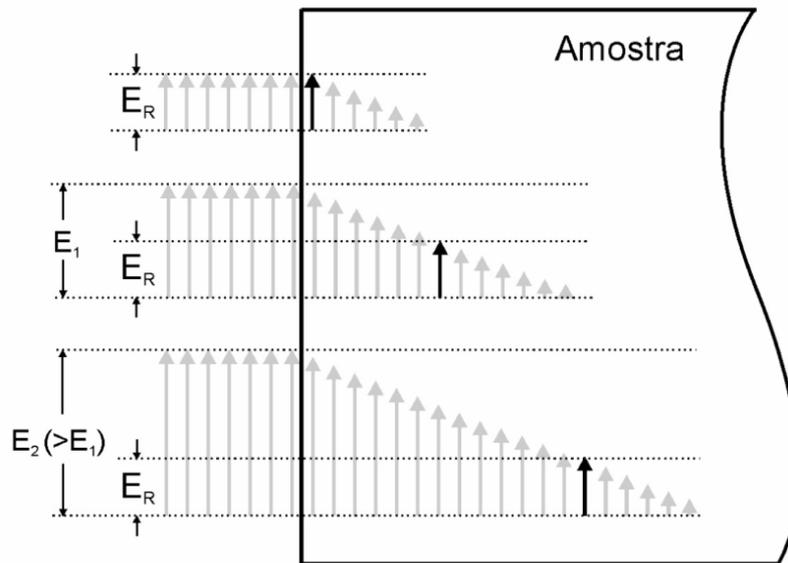
Será considerada uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  em toda sua extensão, porém com uma distribuição em profundidade variável. Ao incidir um feixe de prótons a 151 keV na superfície dessa amostra, esse feixe produzirá reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  presentes em uma fina camada nessa superfície e praticamente nenhum evento de reação nuclear ocorrerá em camadas mais internas da amostra. Isso se deve a grande diferença ( $\sim 10^3$ ) no valor de seção de choque da ressonância em 151 keV em relação ao valor de seção de choque para valores adjacentes de energia (ver Figura 8). Entretanto, conforme o feixe penetra na amostra, ele perde energia principalmente pelo poder de freamento eletrônico<sup>(10)</sup> e sua energia fica menor do que a energia de ressonância. Essa situação está ilustrada no topo da Figura 11. Quando aumentamos a energia do feixe acima da ressonância, ele não induz reações nucleares na superfície, pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezível comparada com seu valor na ressonância. Contudo, o feixe perde energia ao penetrar na amostra e sua distribuição em energia será alargada pelo efeito de *straggling*<sup>(11)</sup>. Assim, o feixe atingirá a energia de 151 keV em uma camada mais profunda da amostra. Nessa camada, ocorrem reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  ali presentes, seus produtos são contados e esse valor é armazenado. O processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos de reação para cada energia de feixe continua até que as contagens dos produtos se tornem desprezíveis, i.e., até que a concentração do nuclídeo no filme tenda a zero. Faz-se, então, um gráfico do rendimento da reação (número de produtos detectados) em função da energia do feixe, que é chamado de curva de excitação. Essa curva de excitação contém informação detalhada [98,100,101] sobre o perfil de concentração  $C(x)$  do elemento de interesse, no caso  $^{18}\text{O}$ . A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo sensibilidade em profundidade subnanométrica ( $\sim 0,7$  nm) próximo à

---

<sup>(10)</sup> Poder de freamento eletrônico ( $dE/dx$ )<sub>e</sub>: perda de energia dos íons devido à interação com elétrons dos átomos do alvo, resultado das interações inelásticas dos íons com o alvo.

<sup>(11)</sup> Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução da palavra *straggling*, ela será utilizada como tal no texto, pois traduções para o português como “flutuações na perda de energia” ou “dispersão na perda de energia” podem não guardar a conotação original da expressão.

superfície da amostra para ângulos de inclinação da amostra ( $\psi$ ) em torno de  $60^\circ$ , com limite de detecção da ordem de  $10^{13} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



**Figura 11** – Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas indica a energia do feixe de íons à medida que penetra na amostra. São representados os feixes de íons com três diferentes energias:  $E_R$  (energia da ressonância),  $E_1 (> E_R)$  e  $E_2 (> E_1)$ . Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada.

A partir da curva de excitação experimental pode-se extrair o perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de interesse. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja resultado da convolução<sup>(12)</sup> de vários componentes. Quando as espessuras são pequenas (abaixo de 100 nm), o que é o caso das amostras analisadas neste trabalho, as perdas de energia do feixe de íons após atravessarem toda a espessura da amostra podem ser consideradas pequenas frente à energia do feixe incidente, isto é,  $\Delta E \ll E_0$ . A curva de excitação teórica  $N(E)$  é dada pela seguinte dupla convolução [100, 102]:

<sup>(12)</sup> A convolução é definida como:  $y(x) * z(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} y(x)z(x - \xi)d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} y(x - \xi)z(x)d\xi$

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_\theta(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(E, x) dx \quad (9)$$

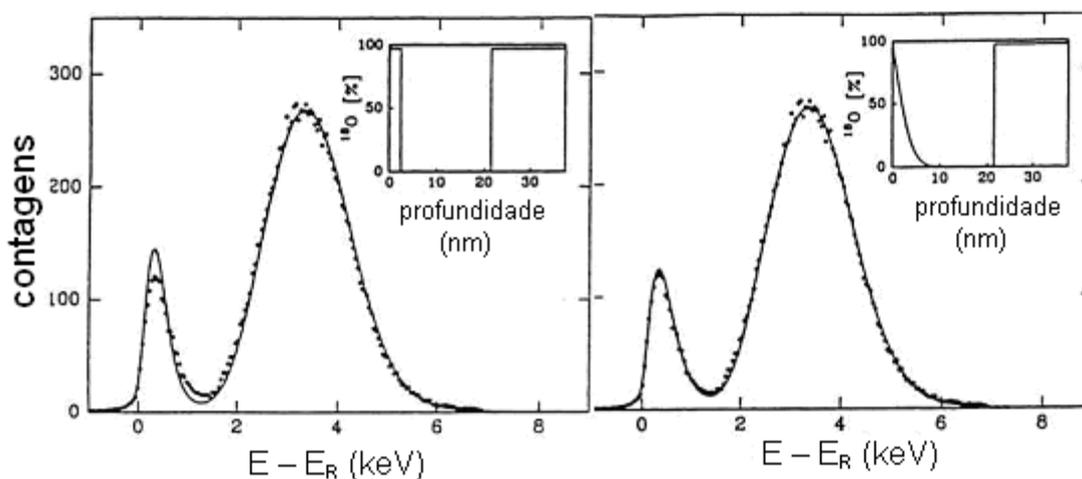
onde  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\xi$  é a eficiência do detector,  $\sigma_\theta(E)$  é a seção de choque diferencial da reação nuclear,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção dos produtos da reação nuclear,  $h(E)$  é a dispersão em energia intrínseca do feixe de íons,  $C(x)$  é a concentração em profundidade do nuclídeo na amostra e  $g(E, x)$  é a probabilidade de que um íon tenha perdido a energia  $E$  a uma profundidade  $x$  da amostra. A dispersão  $h$  é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe. O efeito Doppler, devido à agitação térmica dos átomos do alvo, também deve ser considerado, pois leva a uma 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 100 eV nesse caso. As constantes multiplicativas  $n_0$ ,  $\Omega$  e  $\xi$  são determinadas a partir da medida de um padrão.

A região de ressonâncias isoladas e estreitas numa curva de seção de choque tem uma forma de linha próxima à lei de Breit-Wigner [103]:

$$\sigma_\theta(E) = \sigma_\theta^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2} \quad (10)$$

onde  $\sigma_\theta^m$  é a seção de choque da ressonância,  $\Gamma$  é a largura a meia altura da ressonância e  $E_R$  é a energia da ressonância. Pode-se notar que a seção de choque diferencial da reação nuclear tem a forma de uma Lorentziana centrada em  $E_R$  superposta a um fundo levemente variável. Como  $N(E)$  é a grandeza experimental medida (curva de excitação), o único parâmetro desconhecido para determinar  $C(x)$  é  $g(E, x)$ . Esse termo pode ser calculado numericamente com boa precisão para amostras homogêneas utilizando a teoria estocástica de perda de energia [98,104]. Essa teoria está implementada no programa FLATUS [102,105], tanto para o cálculo

da  $g(E,x)$ , como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Nesse programa, gera-se uma curva de excitação teórica a partir de um perfil de concentração definido pelo usuário. Essa curva é, então, comparada com a curva de excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter maior concordância possível com a curva de excitação experimental. Esse processo de definir um perfil de concentração tentativa e comparar a curva de excitação teórica gerada a partir dele com a curva de excitação experimental continua até obter-se a melhor concordância possível [106]. Esse processo é ilustrado na Figura 12.

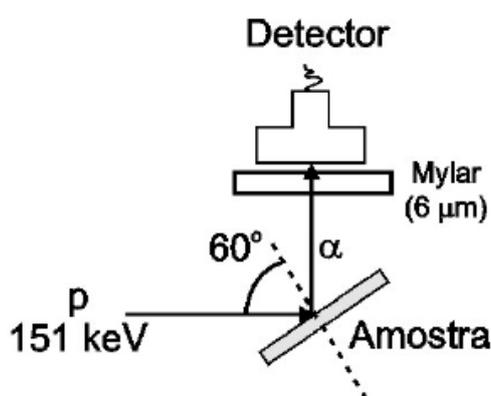


**Figura 12** – Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas de uma amostra de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  termicamente crescido sobre Si e reoxidado em  $^{18}\text{O}_2$ . As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis mostrados no interior de cada figura. **Lado esquerdo:** a concordância da curva teórica não é adequada. **Lado direito:** há concordância adequada da curva teórica.

Adaptada de [107].

Nessa figura, uma curva de excitação experimental foi simulada supondo dois perfis de concentração. Na primeira tentativa, um perfil retangular próximo à superfície foi tentado, enquanto na segunda, um perfil tipo função erro complementar. É notório como a curva teórica descreve o comportamento dos dados experimentais de forma mais fiel no segundo caso. Esse fato demonstra a grande sensibilidade da técnica à forma do perfil de concentração do nuclídeo investigado. A Figura 13 apresenta o esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de

excitação nesse trabalho. O feixe de prótons de 151 keV foi gerado no acelerador *single-ended* de 500 kV – HVEE® – e um absorvedor de Mylar® aluminizado de 6  $\mu\text{m}$  foi colocado em frente ao detector para impedir que prótons retroespalhados ( $E < 151$  keV) o alcançassem. Foi utilizado o detector de estado sólido tipo diodo de 1200  $\text{mm}^2$  – ORTEC®. A inclinação da amostra em  $60^\circ$  faz com que a resolução em profundidade da análise seja de 0,7 nm na região superficial. Essas condições experimentais foram utilizadas para analisar amostras de  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\text{H-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , conforme será discutido nas seções 5.1.2 e 5.3.2.



**Figura 13** – Esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

#### 4.4.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

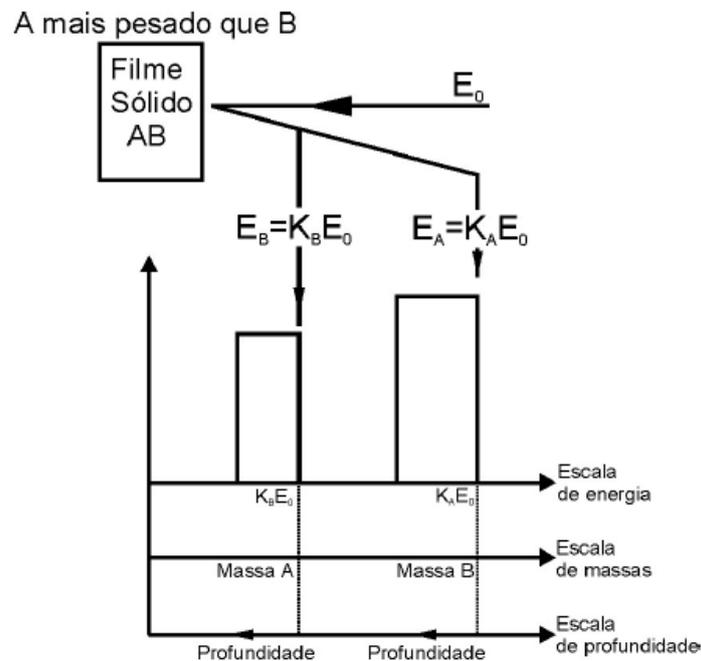
A técnica de análise por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) baseia-se no bombardeamento da amostra com íons de alta energia (na faixa de keV para  $\text{H}^+$  e MeV para  $\text{He}^+$ ), onde esses íons são elasticamente espalhados no campo nuclear dos átomos da amostra de modo que possam ser contados e sua energia determinada com o auxílio de um detector. A interação columbiana entre os íons e o alvo pode ser tratada classicamente como a colisão entre dois corpos rígidos. Essa hipótese vale quando a energia dos íons incidentes é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo e não é suficiente para gerar reações nucleares. A perda de energia de um íon numa colisão pode ser calculada através da conservação de energia e do momentum íon-átomo alvo. Na razão entre a energia do íon detectado e a do íon incidente, conhecida por fator cinemático ( $K$ ),

observa-se sua dependência com as massas do íon e do átomo-alvo envolvidos e o ângulo de espalhamento [108,109]:

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \text{sen}^2(\theta)} + m_1 \cdot \text{cos}(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (11)$$

A expressão é válida para  $m_2 > m_1$ , onde  $m_1$  é a massa do íon incidente,  $m_2$  é a massa do elemento alvo,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $E_f$  é a energia do íon detectado e  $E_0$  é a energia do íon incidente. Desse modo, uma medida de  $E_f$  num dado ângulo  $\theta$  permite a determinação da massa  $m_2$  do elemento alvo, sendo esse um dos principais objetivos da utilização da técnica de RBS neste trabalho.

A Figura 14 apresenta um espectro de RBS esquemático de um filme autossustentável composto de dois elementos A e B, onde A é mais pesado que B. Observe que quanto maior a massa do alvo, maior o fator cinemático, e maior o valor da energia do íon espalhado.



**Figura 14** – Análise por RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B.

Adaptado de [110].

O fator cinemático  $K$  também depende de  $\theta$ . Para  $\theta = 180^\circ$ , chamada de condição de retroespalhamento, a resolução em massa é máxima. Contudo, se desejamos uma maior resolução em profundidade, o ângulo  $\theta$  deve ser tão rasante à superfície da amostra quanto possível. Isso se deve ao fato que íons espalhados em ângulos rasantes percorrem um maior caminho na amostra, perdendo mais energia até atingir a mesma profundidade.

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

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (12)$$

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

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (13)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon e do alvo, respectivamente,  $e$  é a carga elementar,  $r$  é a distância entre o íon e alvo e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do

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

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4(\theta)} \left\{ \frac{[1 - ((m_1/m_2)\text{sen}\theta)^2]^{1/2} + \cos(\theta)}{[1 - ((m_1/m_2)\text{sen}\theta)^2]^{1/2}} \right\}^2 \quad (14)$$

Para determinar a quantidade (Q) de um determinado elemento presente na amostra, o que se faz usualmente é utilizar um padrão com quantidade do elemento previamente conhecida. Isso é feito comparando-se o número de partículas espalhadas por esse elemento no filme de interesse com o número de partículas espalhadas pelo elemento do filme padrão. Para isso, as condições experimentais (como geometria do experimento e número de partículas incidentes) devem ser mantidas. Também deve ser considerada a diferença de seção de choque entre os dois elementos. A equação (14) aponta para uma dependência da seção de choque de espalhamento com o quadrado do número atômico Z, ou seja, quanto mais pesado o núcleo, maior a seção de choque. Na prática, se tivermos uma amostra contendo o elemento “A” e outra contendo o elemento “P”, de quantidade conhecida, teremos, para as mesmas condições experimentais:

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A}{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_P} \quad (15)$$

ou seja, a razão entre o número de partículas espalhadas pelo elemento “A” da primeira amostra e “P” da segunda amostra é igual à razão das densidades superficiais dos elementos “A” e “P” nos filmes, ponderadas pela seção de choque de espalhamento de cada elemento. Assim, a quantidade de um dado elemento “A” num filme pode ser determinada.

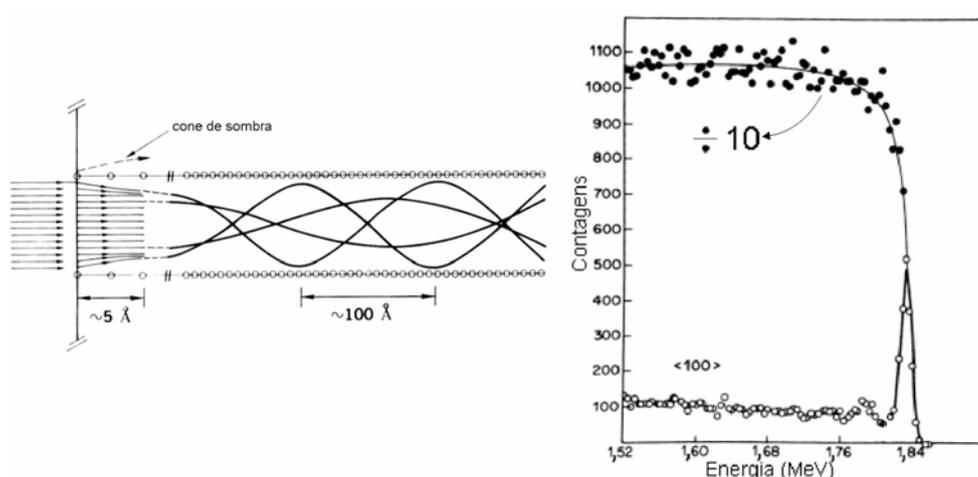
Essa técnica foi utilizada para determinar a estequiometria dos óxidos de alumínio que foram depositados por EBPVD. Entretanto, devido à proximidade de número atômico do Al (Z = 13) e do Si (Z = 14), os sinais referentes a esses dois elementos saem sobrepostos no espectro de RBS. Por isso, filmes de óxido de alumínio foram primeiramente depositados sobre um substrato de carbono amorfo

( $Z_C = 6$ ), pois utilizando o C e não Si ou SiC como substrato, seu sinal não fica sobreposto ao do Al e a visualização do sinal referente ao O do filme também é facilitada. A análise desse tipo de amostras permitiu determinar a razão O/Al nos filmes depositados (ver seção 5.3.2). O feixe de  $\text{He}^+$  de 2 MeV utilizado foi gerado no acelerador Tandetron de 3 MV – High Voltage Engineering Europa® (HVEE) – do Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). A densidade de corrente média era de  $10 \text{ nA/cm}^2$ . O ângulo de detecção era de  $165^\circ$  e o detector de estado sólido tipo diodo ORTEC® utilizado tinha  $78,5 \text{ mm}^2$ .

#### 4.4.2.1 Canalização

No caso das amostras analisadas na segunda parte deste trabalho (seção 5.2), entretanto, os procedimentos para determinar a quantidade de um elemento utilizando a técnica de RBS tornam-se um pouco mais complexos. As estruturas investigadas são compostas basicamente de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , nas quais foi incorporado N via tratamento térmico. Os elementos Si, O e N presentes nos filmes dielétricos sobre SiC tem massa igual ou menor que o Si presente no substrato de SiC. Tendo em vista que a quantidade de Si do substrato é ordens de grandeza superior à quantidade de qualquer elemento no filme fino, ocorre a dificuldade de determinar a quantidade de elementos leves sobre um substrato de massa superior. Isso porque os íons espalhados do Si do substrato geram um sinal de fundo desde a energia do Si na superfície do filme até o início do espectro (energia zero). Assim, a razão sinal de interesse/fundo é muito pequena. Uma forma de contornar esse problema é a utilização de canalização. Canalização é o alinhamento da direção de incidência do feixe de íons com uma determinada direção cristalina do substrato monocristalino, resultando numa sensível diminuição do número de partículas retroespalhadas, conforme pode ser observado na Figura 15. A origem desse fenômeno baseia-se no fato que a maior parte dos íons incidentes em um sólido cristalino sofre pequenas deflexões em suas trajetórias devido a interações com os átomos da amostra. Se esses íons incidirem em uma determinada direção de um sólido monocristalino eles sofrerão uma seqüência de deflexões causada por linhas ou planos de átomos no cristal, que guiarão esses íons numa trajetória oscilatória, conforme mostrado na Figura 15. Esse efeito dificulta a ocorrência de interações de pequeno parâmetro de

impacto, de modo que uma grande diminuição na quantidade de íons espalhados a grandes ângulos é obtida. Praticamente, apenas os íons que tiverem colisões frontais com os átomos na superfície do cristal é que serão retroespalhados. Pode-se notar na Figura 15 a enorme diminuição no número de partículas espalhadas comparando os dois espectros, devido ao processo de canalização. O pico observado no espectro canalizado em altas energias é chamado de pico de superfície e corresponde ao espalhamento de íons nas primeiras camadas atômicas do cristal.



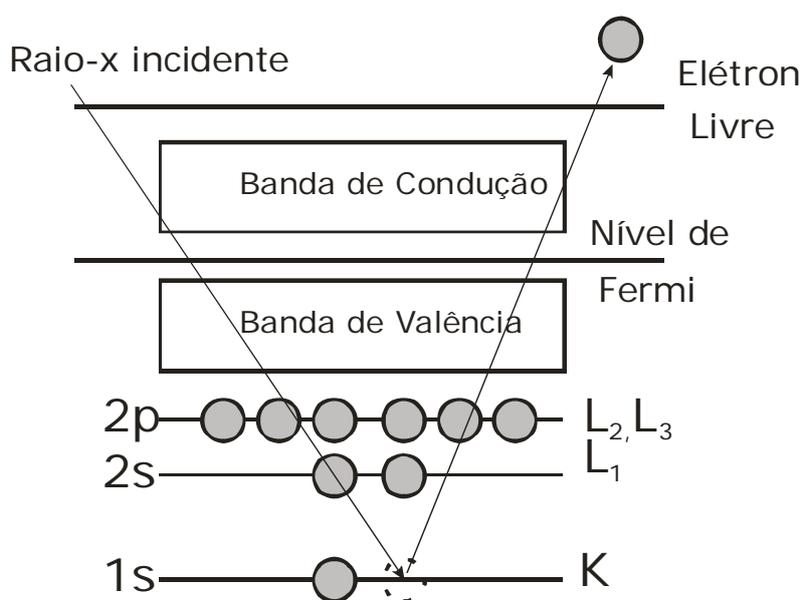
**Figura 15** – Lado esquerdo: Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido e canalizadas ao longo do cristal. Lado direito: Espectro do espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de W alinhado na direção (100) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos cheios). O espectro de pontos sólidos teve suas contagens divididas por um fator 10. Adaptada de [109].

No trabalho descrito nesta Dissertação, o processo de canalização foi utilizado na investigação dos filmes finos amorfos ( $\text{SiO}_2$  e seus derivados) sobre substratos monocristalinos (c-SiC), no intuito de diminuir drasticamente a contribuição do sinal dos substratos, permitindo determinar com maior sensibilidade a quantidade dos elementos presentes nos filmes. Principalmente, usou-se RBS canalizado para determinar as quantidade totais de  $^{16}\text{O}$  nos filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$ . O feixe de  $\text{He}^+$  de 2 MeV utilizado nas análises foi gerado no acelerador Tandetron de 3 MV – High Voltage Engineering Europa® (HVEE) – do Laboratório de Implantação

lônica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). A densidade de corrente média era de  $10 \text{ nA/cm}^2$ . Os ângulos de detecção eram de  $170^\circ$  e  $110^\circ$  e os detectores de estado sólido tipo diodo de  $78,5 \text{ mm}^2$  – ORTEC® foi utilizado. As quantidades de  $^{16}\text{O}$  presentes em cada amostra foram determinadas a partir da área do sinal correspondente a esse nuclide nos espectros de espalhamento. Esses valores foram comparados com o obtido para um filme de  $\text{SiO}_2$  sobre Si cuja quantidade de  $^{16}\text{O}$  era conhecida ( $5,7 \times 10^{17} \text{ át.cm}^{-2}$ ). Assim, determinadas as quantidades de  $^{16}\text{O}$  e utilizando-se a relação (8), apresentada na seção 4.4.1.1, foram obtidas as espessuras dos filmes dielétricos.

#### 4.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS, na sigla em inglês), também conhecido por espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) é uma técnica largamente usada para determinar a composição química de superfícies e regiões superficiais. A amostra a ser analisada é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo ( $10^{-10} \text{ mbar}$ , no presente caso) e é irradiada com fótons com energia na faixa dos raios-X. Esses raios-X incidentes arrancam elétrons de níveis internos da amostra através do efeito fotoelétrico, representado na Figura 16.



**Figura 16** – Ilustração do efeito fotoelétrico.

Os elétrons emitidos (fotoelétrons) da região superficial da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os discrimina em energia, e, então, são contados com contadores do tipo Channeltron®. A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra. Já a quantidade de fotoelétrons está relacionada com a concentração do átomo emissor na amostra. Se os elementos presentes na amostra estiverem presentes em concentrações atômicas iguais ou superiores a 1%, é possível utilizar essa técnica para identificá-los, com exceção de H e He para os quais a seção de choque de ionização com raios-X é muito pequena.

A notação para os fotoelétrons observados é descrita de acordo com seus números quânticos, de acordo com o esquema  $nl_j$  [111]. A primeira parte da notação refere-se ao número quântico principal,  $n$ , dado por números inteiros: 0, 1, 2, etc. A segunda parte da nomenclatura,  $l$ , é o número quântico que descreve o momento angular orbital do elétron. Seu valor é dado por números inteiros  $\geq 0$ , embora, normalmente seja representada por letras, como indicado na Tabela II.

**Tabela II** – Notação dada para os números quânticos que descrevem o momento angular orbital.

Valor de $l$	Notação usual
0	$s$
1	$p$
2	$d$
3	$f$

Os picos no espectro de XPS provenientes de elétrons de orbitais que têm momento angular maior do que 0 ( $p$ ,  $d$ ,  $f$ ), normalmente apresentam-se divididos em dois. Cada elétron tem um número quântico associado com o momento angular de spin  $s^{(13)}$ . O valor de  $s$  pode ser  $1/2$  ou  $-1/2$ . Os dois momentos angulares são

<sup>(13)</sup> O número quântico de spin  $s$  não deve ser confundido com a descrição do orbital que apresenta momento angular igual a zero.

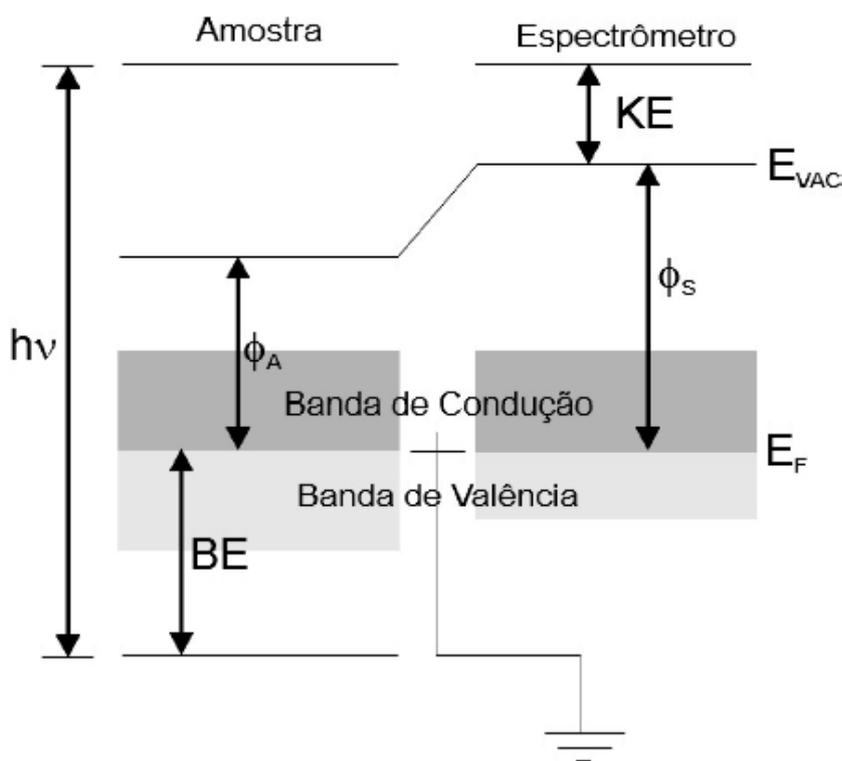
adicionados vetorialmente para produzir  $j = \left| \vec{l} + \vec{s} \right|$ . Então, um elétron de um orbital  $p$  pode ter um  $j$  com valor de  $1/2$  ( $l - s$ ) ou  $3/2$  ( $l + s$ ); da mesma forma que um elétron de um orbital  $d$ , pode ter valores de  $j$  iguais a  $3/2$  ou  $5/2$ . A intensidade relativa das componentes desses dubletos deve-se ao acoplamento spin-órbita e depende de suas populações relativas, dada pela expressão  $(2j + 1)$ . Desse modo, para um elétron de um orbital  $p$ , a intensidade relativa dos picos  $1/2$  e  $3/2$  é  $1:2$ . O espaçamento em energia entre as componentes do dubleto depende da intensidade do acoplamento spin-órbita. Para um dado valor de  $n$  e  $l$ , a separação aumenta com o aumento do número atômico do átomo. Para um dado átomo, ela diminui com o aumento de  $n$  e com o aumento de  $l$  [111].

Para entender melhor os princípios da técnica de XPS, deve-se analisar mais profundamente o processo de fotoemissão. Primeiramente, devemos lembrar que elétrons só serão ejetados de um átomo caso a radiação que incida sobre eles tenha energia maior ou igual a um valor característico. Assim, se a energia do fóton for muito baixa, nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. A energia cinética dos elétrons emitidos crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes: utilizando-se uma radiação incidente com energia maior que o valor limite citado anteriormente, o excesso de energia dos fótons, além desse valor, será transmitido para os elétrons. Outra característica importante desse processo é que, utilizando fótons energéticos o suficiente para produzir fotoelétrons, a quantidade desses fotoelétrons será proporcional à intensidade (número de fótons) da radiação incidente. O fenômeno da fotoemissão é descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (16)$$

na qual  $BE$  é a energia de ligação do elétron no átomo,  $h\nu$  é a energia dos raios-X incidentes,  $KE$  é a energia cinética dos fotoelétrons que são detectados e  $\Phi_A$  é a função trabalho da amostra. Assim, a energia de ligação, que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (conhecido),  $KE$  (determinado no experimento) e  $\Phi_A$  (conhecido para cada material).

As energias de ligação são expressas em relação a um nível de referência. Na fotoemissão na fase gasosa, as energias de ligação são medidas em relação ao nível de vácuo. Já na análise em estado sólido, o nível de Fermi é utilizado como referência [109]. No caso de amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados. Assim, nivela-se o nível de Fermi ( $E_F$ ) de ambos a um mesmo valor energético. Através desse procedimento, determina-se  $KE$  como indicado na Figura 17.



**Figura 17** – Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de tal forma que  $BE$  é referenciado a  $E_F$ . Adaptada de [109].

Como pode ser visto nessa figura, a soma de  $KE$ ,  $BE$  e  $\phi_A$  não é mais igual à energia dos raios-X, como calculado na equação (16). A diferença deve-se à função trabalho do espectrômetro ( $\phi_S$ ). A função trabalho genérica,  $\phi$ , está relacionada com  $E_F$  e a energia do nível de vácuo ( $E_{VAC}$ ) por:

$$\phi = E_{vac} - E_F \quad (17)$$

Assim,  $\phi$  é a mínima energia necessária para a ejeção de um elétron que ocupa o nível  $E_F$ . A equação de Einstein, considerando a função trabalho do espectrômetro ( $\phi_S$ ) torna-se então:

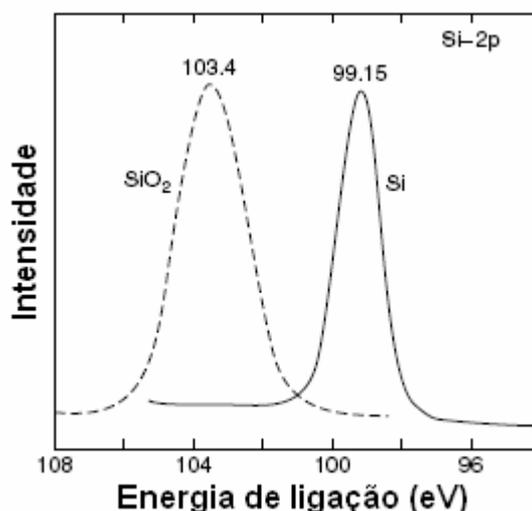
$$BE = h\nu - KE - \phi_S \quad (18)$$

Analisando essa equação, percebe-se que, para o cálculo da  $BE$ , são necessários os valores de  $KE$  e  $\phi_S$ . O valor de  $\phi_S$  é obtido a partir da comparação dos espectros obtidos de padrões com seus respectivos valores de  $BE$  presentes na literatura e  $KE$  é determinado experimentalmente.

Quando amostras isolantes são analisadas ou quando o aterramento da amostra não é adequado, maior cuidado é necessário, devido ao carregamento e à incerteza na localização do nível de Fermi dentro da banda proibida. Neste trabalho, como o carregamento das amostras foi inicialmente observado, foi utilizado porta-amostra com máscara de Au ou um filme de Ag depositado sobre Si (posicionado ao lado da amostra e medido ao mesmo tempo) e a energia do pico dos fotoelétrons de um dos níveis internos foi utilizada como referencial para definir a escala de energia [109].

Os espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons ( $BE$ ). Em certos tipos de amostras, são observados pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos, que trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. Essa diferença na energia de ligação dos diferentes estados químicos de um determinado átomo deve-se principalmente à redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que acabam por afetar também a energia de ligação de átomos em níveis eletrônicos mais internos (caroço). Quanto maior a densidade eletrônica em torno do átomo sonda, menor a  $BE$  de seus elétrons e vice-versa. As energias dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos são geralmente comparadas com valores padrões existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos. O deslocamento químico como função do ambiente químico está demonstrado na Figura 18 para os

fotoelétrons provenientes dos orbitais 2p de átomos de Si presentes numa amostra composta de um filme fino de SiO<sub>2</sub> sobre um substrato de Si.



**Figura 18** – O deslocamento na energia de ligação para os fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si no substrato e no filme de SiO<sub>2</sub>. Adaptada de [109].

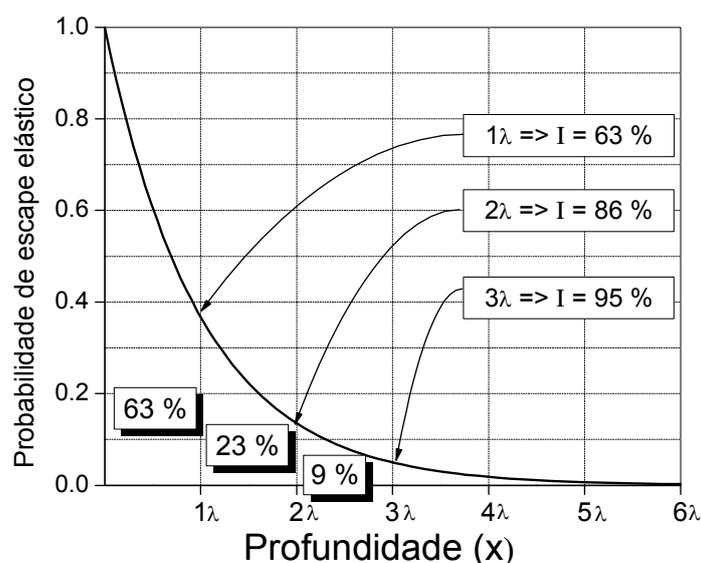
De maneira geral, quanto maior o estado de oxidação do átomo emissor, maior a energia de ligação do fotoelétron. Todos esses picos correspondem a fotoelétrons detectados que não sofreram perda de energia ao deixar a amostra. Fotoelétrons que sofreram perda de energia não contribuem para os picos de fotoemissão e sim para as contagens de fundo do espectro. A probabilidade de ocorrência de um processo de espalhamento inelástico do fotoelétron é determinada pela energia desse fotoelétron e pelo material pelo qual ele está atravessando. Dessa forma, a quantidade de fotoelétrons emitidos de uma profundidade  $x$  é dada por:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z)}\right) \cdot \cos\theta} \quad (19)$$

onde  $I_0$  é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra,  $I(x)$  é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia oriundos de uma profundidade  $x$ ,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de emissão desses fotoelétrons e a normal à superfície da amostra,  $\lambda(KEZ)$  é uma constante denominada caminho livre médio

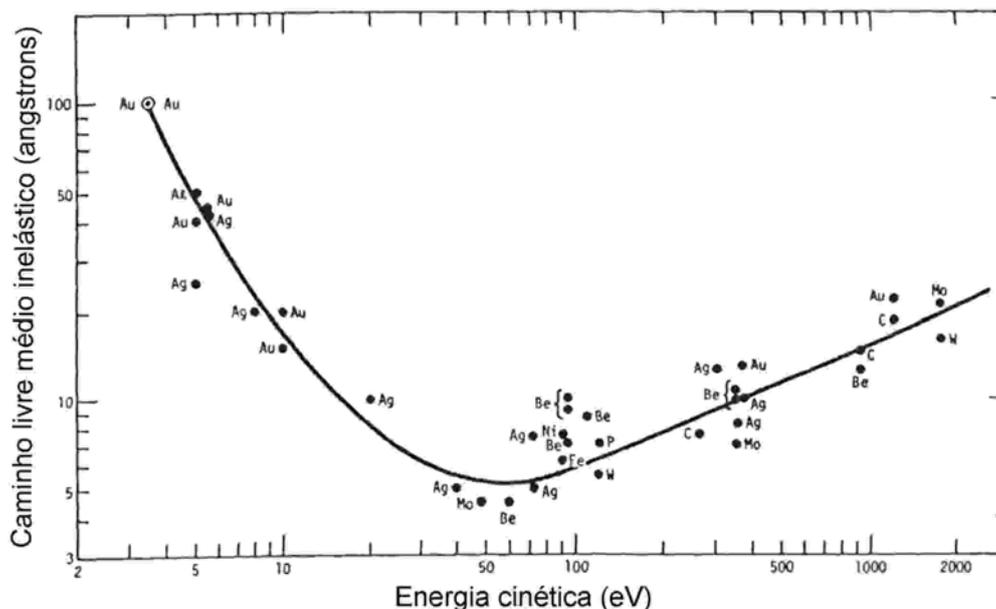
inelástico que depende do número atômico do material analisado e da energia cinética do fotoelétron ( $KE$ ).

A probabilidade de escape elástico está apresentada na Figura 19 em função de números inteiros de  $\lambda$ . Observa-se que 63% dos fotoelétrons que contribuem para o espectro de XPS são provenientes de uma profundidade na amostra entre 0 e  $1\lambda$ , 23% entre  $1$  e  $2\lambda$  e finalmente 9% entre  $2$  e  $3\lambda$ . Esse valor é obtido pela integral da probabilidade de escape elástico em cada intervalo de profundidade dado. A soma dessas probabilidades individuais fornece a percentagem de fotoelétrons provenientes da amostra: por exemplo, 95% para uma profundidade desde 0 até  $3\lambda$ . Embora seja possível detectar fotoelétrons de camadas mais internas, sua contribuição para os espectros começa a ser muito pequena de modo que se estabelece a profundidade de análise da técnica em  $3\lambda$ , ou seja, 3 vezes o caminho livre médio inelástico.



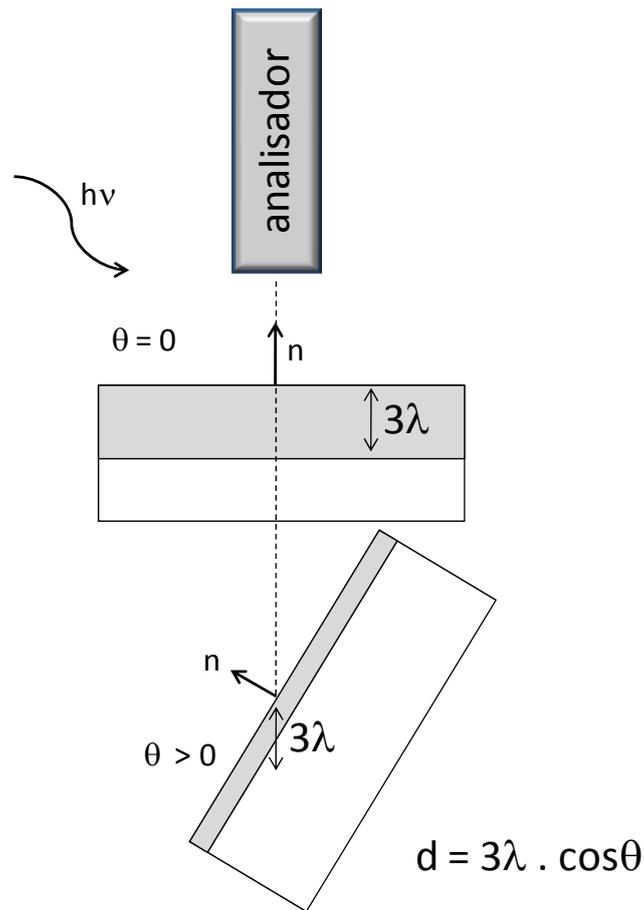
**Figura 19** – Probabilidade de escape elástico para fotoelétrons em função da profundidade de análise. Os valores sob a curva referem-se à probabilidade de escape de fotoelétrons integrada no intervalo de uma unidade de  $\lambda$  no qual o valor se encontra. Valores indicados pelas setas representam a quantidade de fotoelétrons ( $I$ ) que não sofreram espalhamento inelástico para cada profundidade. Esse valor é obtido pela integração da probabilidade de escape elástico para cada uma das profundidades indicadas: 1, 2 e  $3\lambda$ .

O caminho livre médio inelástico já foi determinado para vários elementos e energias dos fotoelétrons. A sua dependência com a energia dos fotoelétrons está ilustrada na Figura 20. Nas energias cinéticas dos fotoelétrons de interesse em análises por XPS [112],  $\lambda$  está situado no intervalo entre 1 e 3 nm. Desse modo, a profundidade de análise estando na faixa de  $3\lambda$ , temos uma profundidade de análise entre 3 e 9 nm.



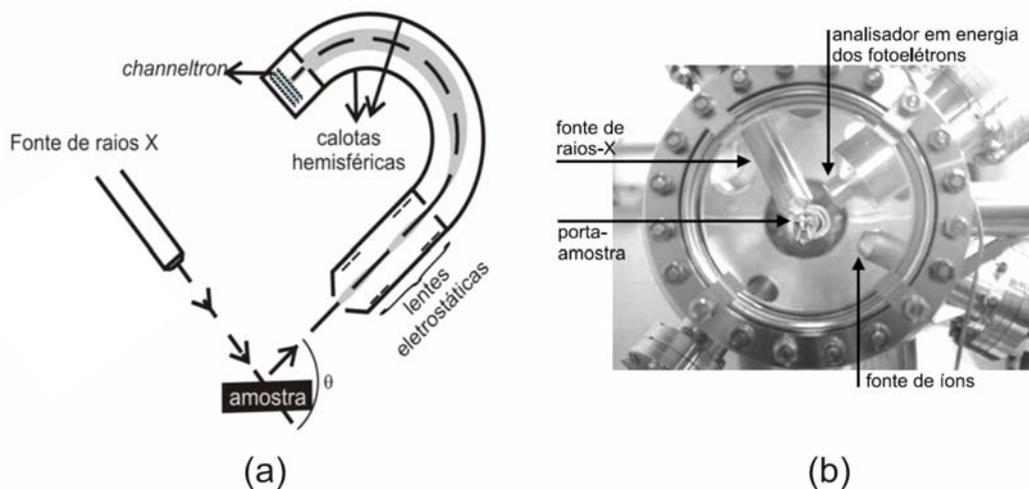
**Figura 20** – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética dos fotoelétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [113].

Cabe ressaltar a importância da dependência da profundidade de análise com o cosseno do ângulo  $\theta$ . Na Figura 21, está representada esquematicamente como a mudança de  $\theta$ , entre a normal à amostra e o eixo de detecção, altera a profundidade de análise. Desse modo, a análise pode ser realizada, por exemplo, em um modo mais sensível à superfície ou ao volume da amostra.



**Figura 21** – Ilustração do efeito do ângulo de detecção na profundidade da amostra analisada por XPS. São apresentadas duas situações: na parte superior com o ângulo  $\theta$  entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção igual a zero (modo sensível ao volume da amostra) e abaixo para  $\theta \gg 0$  (modo sensível à superfície). A espessura sondada ( $d$ ) está representada pela camada cinza.

As análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, no IF-UFRGS utilizando um equipamento Omicron® de análise de superfícies. Uma representação do esquema experimental encontra-se na Figura 22 (a) e uma foto do equipamento usado, na Figura 22 (b). Esse equipamento possui uma fonte de raios-X não-monocromatizado de Mg com largura de linha de 0,7 eV, centrada em 1253,6 eV. O valor de  $\phi_s$  para esse equipamento é de 4,5 eV e o alargamento de linha devido à configuração experimental é de 0,96 eV.

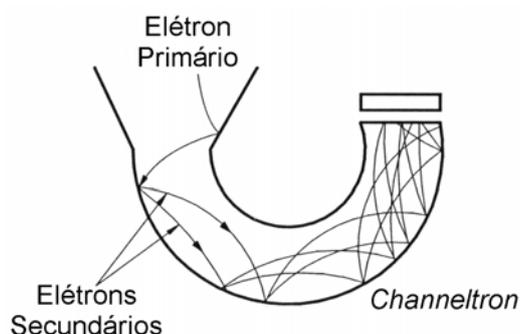


**Figura 22 – (a)** Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. **(b)** Foto da câmara de análise de superfícies.

O equipamento também tem um analisador hemisférico de energia (modelo EA125 SPHERA), que é responsável por determinar a energia dos fotoelétrons. Após passarem pelo analisador de energia, os fotoelétrons chegam a sete contadores do tipo Channeltron®. Nos channeltrons, os elétrons primários geram elétrons secundários que são acelerados por um potencial positivo em torno de 2 kV (Figura 23). Esses elétrons colidem nas paredes do detector produzindo elétrons adicionais progressivamente ao longo do detector. Na seção final do detector, o fator de amplificação fica entre  $10^7$  e  $10^8$ . O sinal gerado é, então, processado e registrado. O processo de aquisição de um espectro de XPS consiste em modificar passo a passo a polarização de lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas. Assim, para cada etapa, correspondente a um valor de energia dos fotoelétrons detectados, determina-se o seu número, construindo-se o espectro. A energia de passagem do analisador eletrostático de energia dos elétrons foi fixada em 10 eV em todas as medidas. A simulação dos espectros obtidos foi realizada utilizando o programa CasaXPS®. As componentes utilizadas nos espectros dos fotoelétrons Si 2p foram dupletos cuja razão de áreas das componentes ( $2p_{1/2} / 2p_{3/2}$ ) foi de 0,5 e cuja separação em energia foi de 0,6 eV.

O objetivo de utilizar esta técnica na análise das amostras do presente trabalho foi, principalmente, para determinar a vizinhança química dos átomos de Si

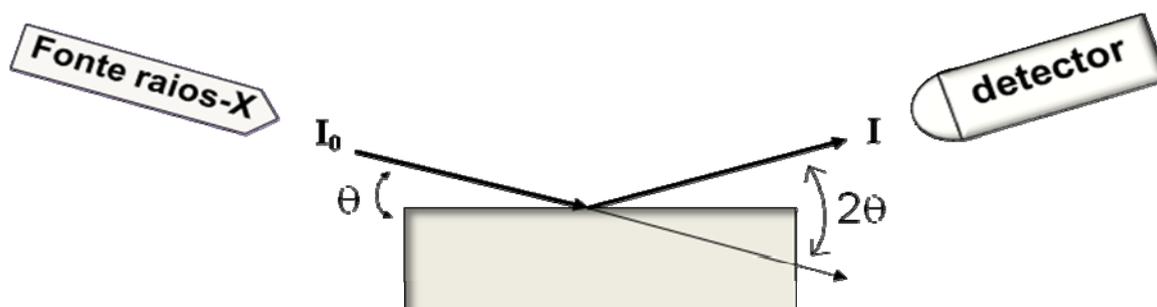
e de N, assim como a distribuição desses compostos em profundidade nas amostras para diferentes atmosferas de tratamento (ver seção 5.2). E para determinar a vizinhança química dos átomos de Si em amostras com óxido de alumínio como depositado e após tratamentos térmicos (ver seção 5.3).



**Figura 23** – Esquema do detector de elétrons do tipo *channeltron*.

#### 4.4.4 Refletometria de Raios-X (XRR)

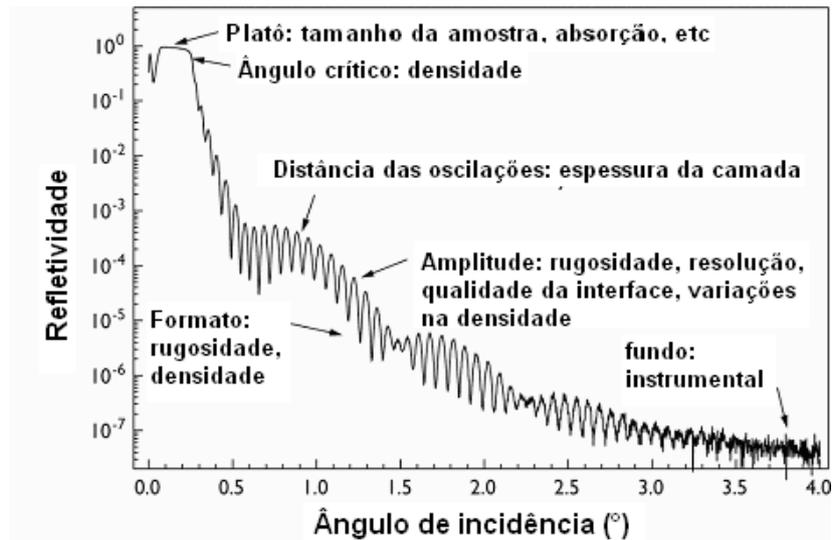
A refletometria de raios-X (XRR, na sigla em inglês) é a técnica na qual a curva de refletividade de um material é medida devido à reflexão especular. A forma dessa curva mostra a resposta do material durante a reflexão especular. Portanto, a partir dela é possível obter informações sobre a rugosidade das interfaces, a espessura e a densidade de um filme sobre um substrato [114, 115], desde que seus respectivos índices de refração não sejam similares no comprimento de onda do raio-X incidente. A Figura 24 mostra um esquema do arranjo experimental das medidas de refletometria de raios-X. Os ângulos de incidência ( $\theta$ ) com relação à superfície da amostra e de detecção ( $2\theta$ ) estão indicados.



**Figura 24** – Esquema experimental da análise por refletometria de raios-X.

A curva de refletividade obtida consiste num gráfico que relaciona a intensidade dos raios-X refletidos com o ângulo de incidência ( $\theta$ ). A medida de refletometria consiste em variar esse ângulo de um valor próximo de zero até alguns graus. Para ângulos entre zero e o valor do ângulo crítico de reflexão externa total ( $\theta_c$ ), reflexão total irá ocorrer. Acima de  $\theta_c$ , a onda penetra no material. O valor de  $\theta_c$  para um dado material depende de sua densidade eletrônica e da radiação incidente. A profundidade até a qual a radiação irá penetrar aumenta rapidamente com o ângulo, ocorrendo um aumento na absorção e, conseqüentemente, uma diminuição da intensidade da radiação refletida. O resultado é um declive na curva de refletividade. O ângulo crítico é medido como o ponto inicial dessa rápida queda na intensidade. O formato da curva de refletividade imediatamente antes de  $\theta_c$  é determinado pelo tamanho da amostra, pela rugosidade da superfície e por parâmetros instrumentais (tamanho do feixe, por exemplo). Essa região é, idealmente, um platô, mas para algumas amostras pode aparecer como um pico. Se a superfície do material é rugosa, a diminuição na refletividade em função do ângulo será mais abrupta do que para uma superfície mais plana. 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.

Na Figura 25, é mostrada uma curva de refletividade típica para uma amostra contendo um filme sobre um substrato, com as respectivas regiões responsáveis pela obtenção de cada tipo de informação. As medidas de XRR foram realizadas no equipamento Shimadzu® XRD 6000, da Universidade de Caxias do Sul. Foi utilizada uma fonte de Cu ( $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e uma varredura  $0-1,6^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$ . A simulação dos dados obtidos foi realizada com o programa X'Pert Reflectivity®. Esse programa utiliza o formalismo introduzido por Parratt [114], no qual os parâmetros-chave são aqueles que definem o índice de refração e a absorção linear como funções da profundidade (parâmetros do material analisado) e aqueles que definem as características do feixe incidente (parâmetros instrumentais).



**Figura 25** – Curva de refletividade típica e informações que podem ser dela obtidas.

Adaptada de [116].

Para cada ângulo de incidência, a intensidade refletida é calculada combinando as amplitudes refletida e transmitida camada por camada através de toda a profundidade da amostra. A densidade eletrônica, por sua vez, é expressa como função da densidade macroscópica do material, determinada a partir dos números atômicos e das massas dos elementos que compõem o material. Nesse formalismo, as camadas são admitidas como homogêneas paralelas à superfície, ou seja, a informação em profundidade é unidimensional. Para cada camada, são definidos valores de densidade e de espessura, também sendo possível a inclusão de parâmetros de rugosidade para as interfaces. As curvas medida e simulada são comparadas e os parâmetros iniciais são modificados até que a melhor concordância possível entre as curvas seja obtida. Esses procedimentos foram utilizados para caracterizar os filmes dielétricos crescidos termicamente sobre SiC em atmosferas de O<sub>2</sub> e/ou NO e os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados sobre SiC antes e após tratamentos térmicos (ver seções 5.2 e 5.3).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

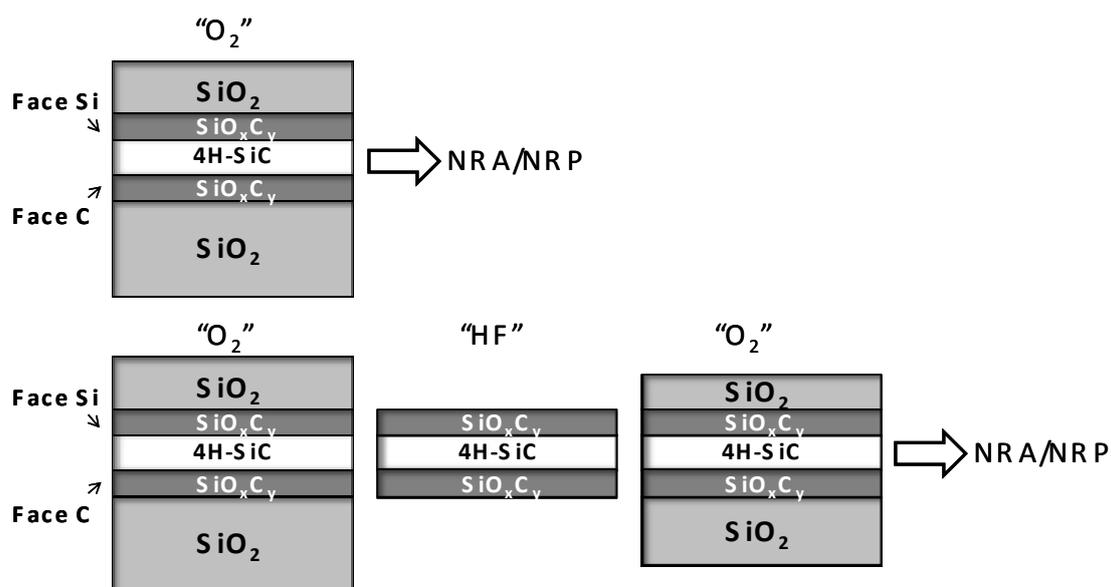
### 5.1 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE OXICARBETOS DE SILÍCIO NA INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiC

Os resultados deste trabalho, juntamente com um estudo preliminar [117], realizado antes do início do Mestrado, estão integrados em um mesmo artigo (Anexo I). Na investigação preliminar, utilizando traçagem isotópica e Análise por Reação Nuclear (NRA) foi determinada a taxa de ataque ao filme de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre SiC e sobre Si para uma solução de HF 1% em volume, para a temperatura de 23±0,2 °C. Nessas condições, a taxa de ataque para os filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre ambos os substratos determinada foi  $(0,47±0,04)×10^{15}$  <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Entretanto, esse estudo demonstrou que a solução de HF não é capaz de remover todo o <sup>18</sup>O incorporado durante o tratamento térmico nas amostras de SiC. Esse fato foi atribuído à presença de oxycarbeto de silício formados na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. A quantidade de <sup>18</sup>O não removido via ataque químico em HF mostrou-se constante  $(1,36±0,13)×10^{15}$  <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup> para amostras de 6H–SiC–face Si, 4H–SiC tanto na face Si quanto na face C e para 3C–SiC depositado sobre Si. Tem-se desse modo, uma indicação de que a presença dos oxycarbeto de silício é uma característica intrínseca do processo de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> sobre o SiC. Esse estudo também demonstrou a inércia química elevada dos oxycarbeto de silício, que não são removidos por soluções ácidas e oxidantes mesmo quando aquecidas. Tais resultados levam a uma importante questão: determinar de que maneira a existência dos oxycarbeto de silício na interface SiO<sub>2</sub>/SiC influencia as etapas sucessivas de crescimento térmico e remoção com HF do filme de SiO<sub>2</sub>, que constituem uma etapa comum no processamento de um dispositivo. Esse foi o objetivo do trabalho que será apresentado na seqüência.

#### 5.1.1 Preparação das amostras

Amostras de 4H–SiC polidas em ambas as faces (Si e C), foram limpas de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.1. As amostras foram oxidadas de acordo com a etapa “O<sub>2</sub>”, descrita na seção 4.2. A amostra submetida a apenas uma etapa de crescimento térmico foi denominada “O<sub>2</sub>”. Outra amostra teve os filmes de SiO<sub>2</sub>, previamente crescidos em ambas as faces, removidos imergindo a

amostra por 10 min em uma solução de HF 1% em volume. Ela foi, então, submetida a uma segunda oxidação, nas mesmas condições anteriores, sendo denominada “O<sub>2</sub>/HF/O<sub>2</sub>”. Os perfis e as densidades superficiais de <sup>18</sup>O foram determinados por NRA e NRA, após a primeira e a segunda oxidações. A Figura 26 apresenta uma representação esquemática da preparação das amostras.



**Figura 26** – Esquema de preparação das amostras e as respectivas técnicas de análise utilizadas.

### 5.1.2 Resultados e discussão

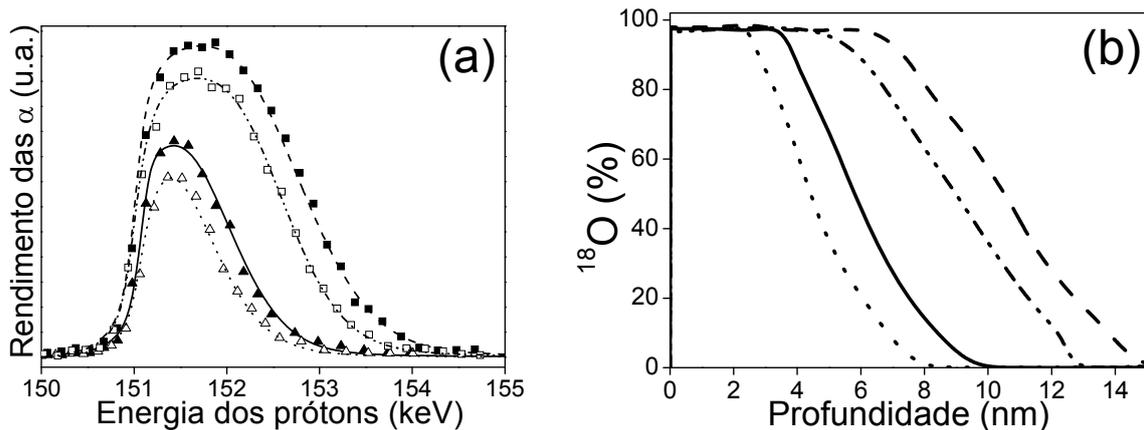
A Tabela III apresenta as densidades superficiais de <sup>18</sup>O determinadas por NRA para cada uma das faces das amostras, após a primeira e a segunda oxidações. Primeiramente, nota-se a grande influência que a face terminal do cristal utilizada exerce sobre a taxa de crescimento térmico do óxido. Confirmando o que já havia sido observado por outros autores [15,30,42,43,53], a taxa de crescimento na face C (0001), nas condições de oxidação empregadas neste trabalho, foi cerca de 2,5 vezes maior que aquela observada para a face Si (0001). Com relação à taxa de ataque nas condições da solução de HF utilizadas ( $0,47 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) o tempo de ataque de 10 min que foi empregado é suficientemente grande para remover um filme de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente com até  $169,2 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O cm}^{-2}$ , embora não seja capaz de remover os oxicarbeto de silício formados na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

Portanto, com esse tempo de ataque, os filmes de SiO<sub>2</sub> foram totalmente removidos para ambas as faces das amostras.

**Tabela III** – Densidades superficiais totais de <sup>18</sup>O para amostras de 4H–SiC (0001) e (000 $\bar{1}$ ), após a primeira oxidação (O<sub>2</sub>) e após oxidação/remoção do filme de SiO<sub>2</sub>/segunda oxidação (O<sub>2</sub>/HF/O<sub>2</sub>).

Amostra	<sup>18</sup> O (10 <sup>15</sup> át.cm <sup>-2</sup> )
O <sub>2</sub> (face Si)	20,86±1,04
O <sub>2</sub> (face C)	52,01±2,60
O <sub>2</sub> /HF/O <sub>2</sub> (face Si)	19,26±0,96
O <sub>2</sub> /HF/O <sub>2</sub> (face C)	48,71±2,44

As densidades superficiais totais de <sup>18</sup>O determinadas por NRA também foram utilizadas para normalizar as curvas de excitação obtidas por NRP. A Figura 27 (a) apresenta as curvas de excitação experimentais (símbolos) e simuladas (linhas) para amostras de 4H–SiC com terminação nas faces Si e C, submetidas a uma etapa de crescimento térmico em “O<sub>2</sub>” ou a uma seqüência: crescimento térmico, ataque em HF e novo crescimento térmico. Os correspondentes perfis de <sup>18</sup>O estão apresentados na Figura 27 (b), evidenciando inclinações similares na região da interface para cada uma das faces. Porém, para ambas as faces, o óxido crescido após o ataque em HF é mais fino do que o original (~ 1,5 nm) para ambas as faces. Conforme demonstrado num trabalho anterior da equipe [46], o processo de crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre SiC é limitado pela reação química que ocorre na interface para filmes dessas espessuras. Ramberg *et al.* [118] também sugerem que a formação de uma camada densa de oxicarbeto de silício na superfície do SiC reduz a difusividade da espécie oxidante através dessa camada, o que contribui para a redução da taxa de oxidação do SiC. Portanto, os resultados aqui obtidos indicam que a presença dos oxicarbeto de silício, que não são passíveis de remoção com ataque químico por via úmida, reduz a reatividade da superfície do SiC, numa posterior oxidação.



**Figura 27 – (a)** Curvas de excitação experimentais (símbolos) da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância a 151 keV e as correspondentes simulações (linhas) para as seguintes amostras após etapas de crescimento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ : 4H–SiC–face Si, após uma etapa de crescimento térmico (triângulos cheios e linha contínua) e após uma etapa de crescimento térmico, ataque em HF e uma segunda etapa em  $^{18}\text{O}_2$  (triângulos vazados e linha pontilhada); 4H–SiC–face C, após uma etapa de crescimento térmico (quadrado cheio e linha tracejada) e após uma etapa de crescimento térmico, ataque em HF e uma segunda etapa em  $^{18}\text{O}_2$  (quadrado vazado e linha tracejada e pontilhada). **(b)** perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  utilizados na simulação das curvas de excitação apresentadas em (a) usando os mesmos tipos de linha. As concentrações de  $^{18}\text{O}$  foram normalizadas para  $^{18}\text{O}$  em  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico.

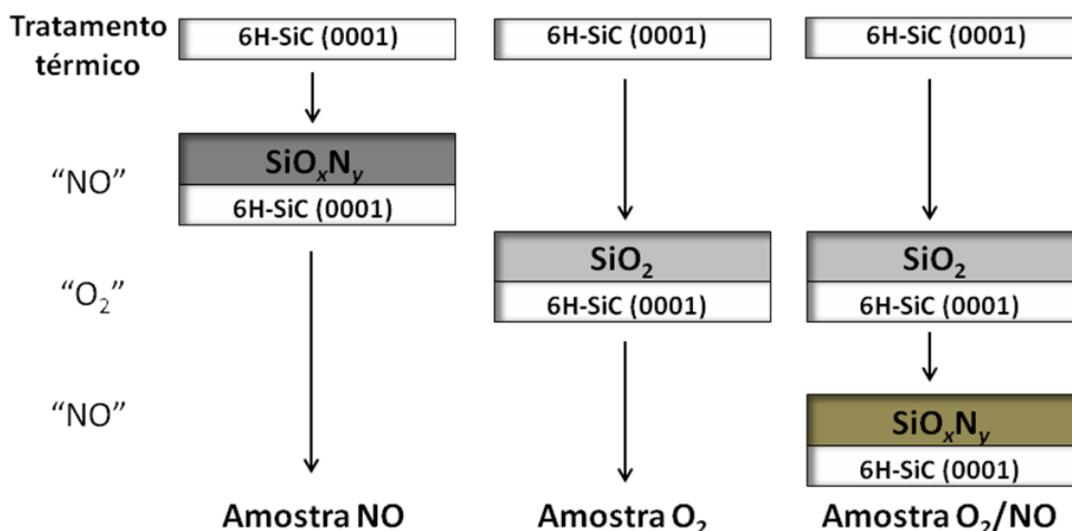
Diante da extrema inércia química do SiC, que conduz à necessidade de longos tempos de tratamento térmico e temperaturas elevadas para o crescimento de filmes de  $\text{SiO}_2$  esse é um fato muito relevante e que deve ser considerado ao se realizar etapas sucessivas de crescimento térmico e remoção do filme de  $\text{SiO}_2$ . Para o caso da face Si, que apresenta menores taxas de crescimento térmico do que a face C [7,15,30], isso se torna ainda mais relevante, pois essa redução da reatividade pode representar uma redução de mais de 20% na espessura final obtida após a segunda oxidação.

## 5.2 INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NITROGÊNIO NA CAMADA INTERFACIAL ENTRE OS FILMES DIELÉTRICOS CRESCIDOS TERMICAMENTE E O SiC

A versão publicada deste trabalho encontra-se no Anexo II. Dentre todos os tratamentos térmicos propostos para passivar defeitos eletricamente ativos na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, tratamentos térmicos em atmosfera de NO têm apresentado os resultados mais promissores, por serem mais eficientes na redução da  $D_{it}$  [59]. Uma redução de uma ordem de grandeza na  $D_{it}$  e um aumento de uma ordem de grandeza na mobilidade dos portadores foram observados após tratamentos térmicos em fluxo de NO [18,119]. No entanto, mesmo apresentando vantagens frente aos filmes de SiO<sub>2</sub>, filmes de oxinitreto de silício sobre SiC foram muito pouco estudados na literatura. O que já é sabido é que a interface de filmes dielétricos crescidos sobre SiC diretamente em ambiente de NO apresenta uma menor  $D_{it}$  do que filmes crescidos termicamente em O<sub>2</sub> e dispositivos obtidos por crescimento térmico direto em NO apresentam maior confiabilidade [69]. Da mesma forma, filmes de SiO<sub>2</sub> oxinitretados em NO apresentam melhorias na  $D_{it}$  e na mobilidade quando comparados a filmes de SiO<sub>2</sub>. Esse efeito benéfico da incorporação de N em filmes dielétricos crescidos termicamente sobre SiC têm sido atribuído à remoção/passivação do C residual presente na interface SiO<sub>2</sub>/SiC [70,120]. Entretanto, os aspectos físico-químicos envolvidos na incorporação de N na camada interfacial de oxicarbeto de silício ainda não haviam sido desvendados. A compreensão dos fenômenos envolvidos na passivação dos defeitos da interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante tratamentos térmicos em atmosfera de NO é crucial para que estruturas com qualidades elétricas superiores sejam obtidas. No presente trabalho, filmes dielétricos foram crescidos termicamente sobre SiC em atmosferas de O<sub>2</sub>, NO e na seqüência O<sub>2</sub>/NO. As estruturas assim obtidas foram caracterizadas utilizando as técnicas de Refletometria de raios-X (XRR), Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), Análise por Reação Nuclear (NRA) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (c-RBS). Os resultados obtidos foram correlacionados com dados de caracterizações elétricas encontrados na literatura e são apresentados a seguir.

### 5.2.1 Preparação das amostras

Esse trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo do Prof. Sima Dimitrijević da *Griffith University*, Austrália. Nessa colaboração, coube a nós a parte dos tratamentos térmicos em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  e da caracterização físico-química, enquanto o grupo do Prof. Dimitrijević foi responsável pelos tratamentos térmicos em NO. Foram utilizadas amostras de 6H-SiC com terminação na face Si que foram limpas de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.1. Filmes dielétricos foram crescidos termicamente em “O<sub>2</sub>”, “NO” e na seqüência “O<sub>2</sub>/NO”, conforme procedimentos descritos na seção 4.2. A Figura 28 traz uma representação esquemática da preparação das amostras. As densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  foram determinadas, respectivamente, por NRA e c-RBS (ver seções 4.4.1.1 e 4.4.2.1). As espessuras e as densidades das amostras foram determinadas por XRR (ver seção 4.4.4). Então, as amostras foram submetidas a ataques em HF 1% a 23 °C a fim de reduzir a espessura dos filmes para um valor de aproximadamente 7 nm, mais apropriado para a realização das análises de XPS. Os fotoelétrons dos níveis 2p do Si e 1s do N foram detectados para dois diferentes ângulos com relação a normal das amostras: 0° (sensível ao volume) e 73° (sensível à superfície da amostra) (ver seção 4.4.3). O processo de ajuste de componentes consistiu primeiramente em supor um fundo do tipo Shirley [121] a todas as regiões. Na atribuição, foram utilizadas componentes de largura e forma fixas. A forma, para as componentes da região do Si 2p foi o produto ponderado das funções Gaussiana (80%) e Lorentziana (20%). Para as componentes da região do N 1s foi utilizado: Gaussiana (70%) e Lorentziana (30%). A componente correspondente a SiO<sub>2</sub> nos espectros de fotoelétrons do Si 2p foi utilizada como referência de energia de ligação (Si 2p<sub>3/2</sub> em 103,3 eV), pois a componente correspondente ao SiC (2p<sub>3/2</sub> =100,5 eV) não estava visível.



**Figura 28** – Esquema de preparação das amostras nas diferentes atmosferas de tratamento empregadas.

## 5.2.2 Resultados e discussão

A Tabela IV apresenta as densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  determinadas por NRA e c-RBS para cada uma das amostras e os respectivos valores de espessura, calculados a partir da relação  $10^{15} \text{ O.cm}^{-2} \sim 0,226 \text{ nm}$  (ver seção 4.4.1.1). As densidades superficiais de N, entretanto, não puderam ser determinadas através de c-RBS, pois suas quantidades são inferiores ao limite de detecção da técnica.

**Tabela IV** – Densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  determinadas por NRA e c-RBS e respectivas espessuras calculadas para cada uma das amostras.

Amostra	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	$^{16}\text{O}$ ( $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Espessura (nm)
“NO”	*	$32 \pm 1,60$	7,5
“O <sub>2</sub> ”	$45 \pm 2,25$	*	10,2
“O <sub>2</sub> /NO”	*	$70 \pm 3,50$	16,0

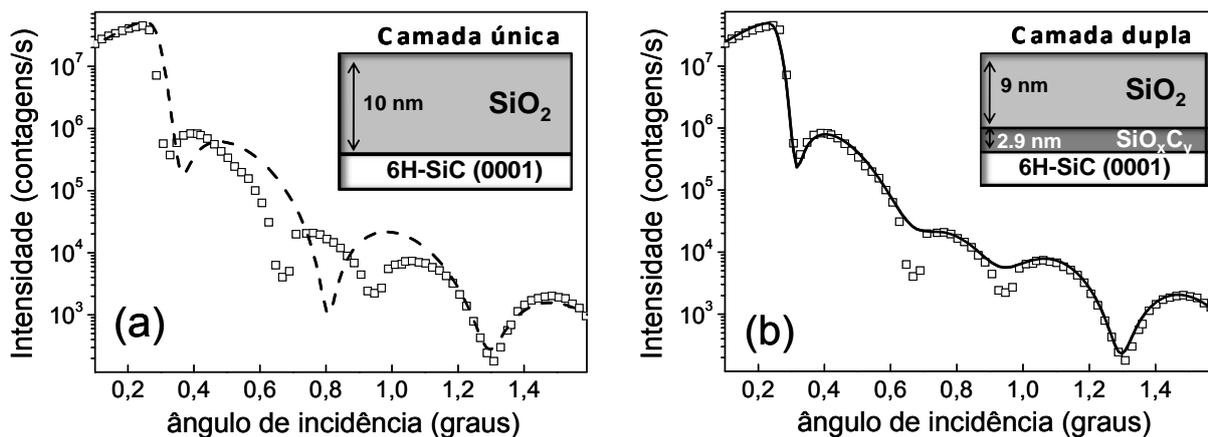
\* Valores abaixo do limite de detecção das técnicas.

A troca isotópica entre o  $^{16}\text{O}$  da fase gasosa de NO e o  $^{18}\text{O}$  do filme de SiO<sub>2</sub> observado para a amostra que recebeu o tratamento seqüencial  $^{18}\text{O}_2/\text{N}^{16}\text{O}$  já havia

sido observada anteriormente, tanto para filmes crescidos sobre Si [122] quanto sobre SiC [123]. O aumento da espessura observado nesse caso, foi atribuído [123] à dissociação de NO ( $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ ) em altas temperaturas [124], gerando  $\text{O}_2$ , que promove o crescimento do filme devido à reação com o SiC.

Os mecanismos pelos quais N e O são incorporados na estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  podem ser compreendidos de maneira similar aos mecanismos que governam os tratamentos térmicos da estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em NO [122]. No caso do SiC, sugeriu-se [123] que a reação com o NO divide-se em três etapas: (i) difusão de moléculas de NO através da rede do  $\text{SiO}_2$ , provavelmente intersticialmente (sem reagir com a rede); (ii) reação do NO na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , incorporando N e O, promovendo aumento da espessura do filme; (iii) troca isotópica entre oxigênio da fase gasosa e oxigênio da rede mediada pela existência de defeitos existentes na rede do  $\text{SiO}_2$ . Resultados relativos à cinética desse processo indicam que a difusão do NO através do óxido não representa a etapa limitante na oxinitretação, mas sim a reação do NO na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  [125].

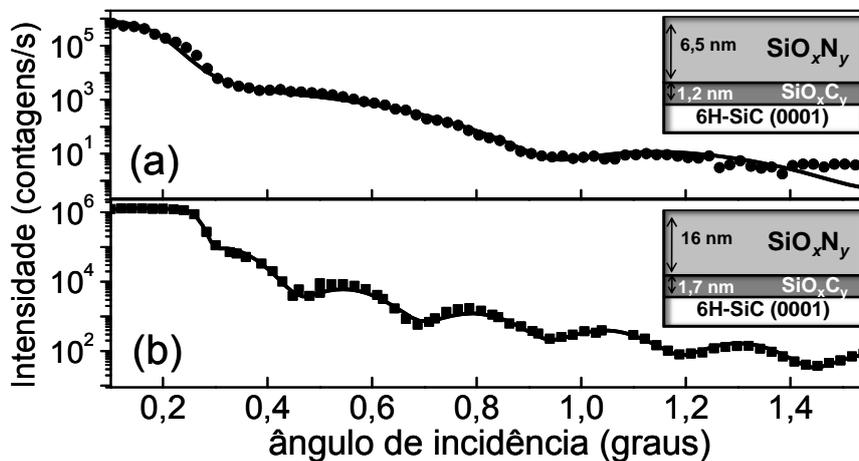
Os dados de espessura obtidos a partir das análises por feixes de íons apresentados na Tabela IV foram utilizados como parâmetros iniciais nas simulações das medidas de XRR. Foram utilizadas duas abordagens para simular os dados das medidas de XRR da amostra que teve o filme dielétrico crescido em " $\text{O}_2$ ". O primeiro modelo consistiu numa camada única de  $\text{SiO}_2$  sobre o substrato de SiC. O segundo modelo considerou uma dupla camada, constituída pelo filme de  $\text{SiO}_2$  e por uma camada interfacial de oxicarbeto de silício ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) entre o filme de  $\text{SiO}_2$  e o substrato de SiC. A Figura 29 apresenta os desenhos esquemáticos e os dados de XRR com alguns dados das simulações para os dois modelos propostos. Observa-se na Figura 29 (a) que a simulação com a camada única ( $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ) não apresenta boa concordância com os dados experimentais, apesar de ajustar razoavelmente a curva experimental no patamar até ângulos próximos ao ângulo crítico. Já no caso da simulação com a camada dupla, Figura 29 (b), boa concordância entre os dados experimentais e simulados é obtida.



**Figura 29 – (a):** curva experimental (quadrados vazados) e simulada com uma camada de 10 nm de  $\text{SiO}_2$  (linha tracejada). **Detalhe:** representação esquemática do modelo da camada única. **(b):** curva experimental (quadrados vazados) e simulada com uma camada de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  de 2,9 nm sob uma camada de 9 nm de  $\text{SiO}_2$  (linha contínua). **Detalhe:** representação esquemática do modelo da camada dupla utilizado.

Para a simulação com o modelo da camada única, um bom ajuste da curva não foi alcançado mesmo variando a densidade do filme de  $\text{SiO}_2$  entre  $2,10\text{--}2,30\text{ g.cm}^{-3}$ , a rugosidade da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  entre  $0\text{--}7\text{ nm}$  e deixando livres os de espessura da camada de  $\text{SiO}_2$ . O resultado da simulação com o modelo da dupla camada apresentado na Figura 29 (b) considerou uma camada interfacial de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  de 2,9 nm de espessura e de densidade  $2,75\text{ g.cm}^{-3}$  e um filme de  $\text{SiO}_2$  de 9 nm e com densidade  $2,10\text{ g.cm}^{-3}$ . A rugosidade na interface  $\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiC}$  foi de 1 nm e na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$  foi de 1,2 nm. Nota-se que a densidade determinada para o filme de  $\text{SiO}_2$  é próxima do valor encontrado na literatura para filmes termicamente crescidos,  $2,21\text{ g.cm}^{-3}$  [99]. A densidade da camada interfacial,  $2,75\text{ g.cm}^{-3}$ , também é consistente, pois representa um valor intermediário entre a densidade de um filme de  $\text{SiO}_2$  e do substrato de 6H-SiC, cuja densidade é  $3,21\text{ g.cm}^{-3}$  [5,39]. A rugosidade da interface  $\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiC}$  é coerente com valores obtidos por Microscopia de Força Atômica [126] para tratamento análogo. A espessura da camada interfacial, da mesma forma, é comparável com valores obtidos por outras técnicas de análise [18,55]. Diante desses resultados satisfatórios obtidos com o modelo da camada dupla, modelos com um maior número de camadas não foram empregados.

De maneira análoga, os dados das medidas de XRR para as amostras com filmes dielétricos crescidos em “NO” e “O<sub>2</sub>/NO”, foram simulados utilizando o modelo da camada dupla. Nesse caso, N foi adicionado ao filme de SiO<sub>2</sub> na simulação, permitindo uma boa concordância entre os dados experimentais e a simulação, como mostrado nas Figura 30 (a) e (b). A adição de N à camada interfacial, por sua vez, não altera significativamente a simulação, não sendo, pois, considerada. A densidade da camada interfacial foi mantida constante (2,75 g.cm<sup>-3</sup>) e sua espessura foi variada entre 1–3 nm nas simulações de ambas as amostras. As rugosidades das interfaces foram as mesmas utilizadas na simulação da amostra com filme crescido em “O<sub>2</sub>”.



**Figura 30** – Curvas de XRR das amostras de 6H–SiC preparadas em: **(a)** “NO”: dados experimentais (círculos cheios) e simulação com uma camada de SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de 1,2 nm (linha contínua); e **(b)** “O<sub>2</sub>/NO”: experimental (quadrados cheios) e simulado com uma camada de SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> de 1,7 nm (linha contínua). **Detalhe:** representações esquemáticas dos modelos de dupla camada utilizados.

Os filmes dielétricos crescidos em “NO” e “O<sub>2</sub>/NO” apresentaram valores de densidade, 2,70 e 2,45 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente, superiores ao encontrado para a amostra de SiO<sub>2</sub> que não contém N. Vale ressaltar, que essas densidade são menores do que a observada no caso de oxinitretos de silício sobre Si (2,83 g.cm<sup>-3</sup>) [99], provavelmente em virtude das menores concentrações de N incorporadas no caso do SiC. A divergência entre as espessuras determinadas através das análises por feixes de íons, quando comparadas com os resultados de refletometria, pode ser

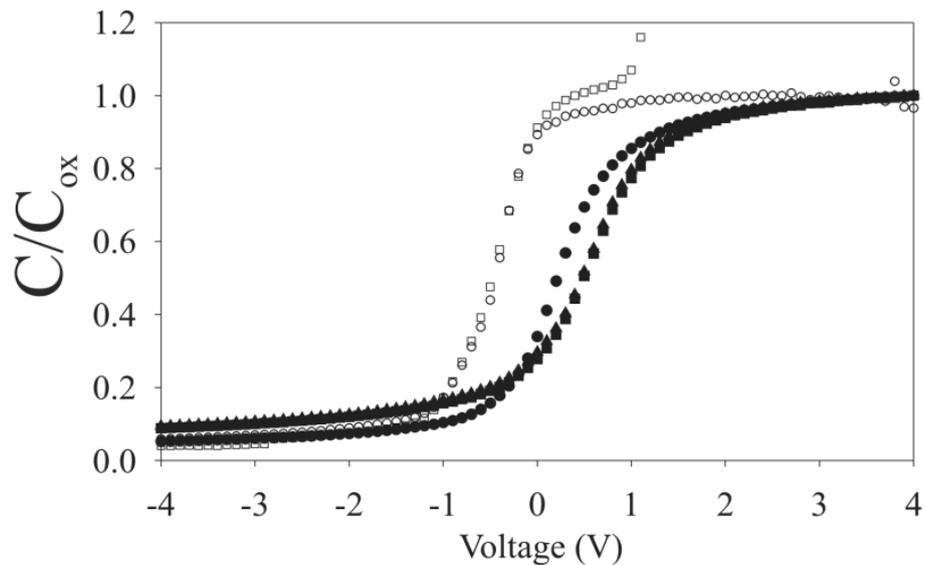
justificada pelo fato da relação utilizada para a conversão de densidade superficial em espessura ser válida estritamente para filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre Si.

Com relação à camada interfacial, para a amostra com o filme crescido em “NO”, a camada de oxicarbeto de silício formada é mais fina (1,2 nm) do que a obtida para a amostra com óxido crescido em “O<sub>2</sub>”. Isso indica que o crescimento térmico em atmosfera de NO leva à formação de uma camada contendo carbono, localizada próximo à interface com o SiC, mais fina do que para os filmes crescidos em “O<sub>2</sub>”. Como a maior parte dos defeitos eletricamente ativos da interface dielétrico/SiC são atribuídos ao carbono residual no dielétrico, melhores características elétricas podem ser esperadas para estruturas MOS preparadas em “NO” do que em “O<sub>2</sub>”, o que de fato já foi observado [69,123]. No caso do filme crescido via “O<sub>2</sub>/NO”, a etapa em NO proporciona uma redução menos efetiva da espessura da camada interfacial (1,7 nm, nesse caso). Essa observação pode justificar o fato de que capacitores obtidos via tratamento térmico em “NO” apresentaram melhores propriedades elétricas do que aqueles com filmes crescidos via “O<sub>2</sub>/NO” [123].

A Figura 31 apresenta as curvas C-V de alta frequência obtidas nesse trabalho anterior [123], com participação de membros da equipe, para capacitores MOS construídos para amostras com filmes dielétricos crescidos termicamente em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, NO, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO, NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> e NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO. Devido às similaridades observadas nesse trabalho entre as amostras <sup>18</sup>O<sub>2</sub> e NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> e entre as amostras <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO e NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO, nesta Dissertação, optou-se por restringir as análises físico-químicas às amostras com filmes crescidos apenas em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, NO e na seqüência <sup>18</sup>O/NO.

O deslocamento da tensão de banda plana ( $\Delta V_{fb}$ ) em relação ao valor ideal ( $V_{fb} = -0,16$  V) é causado principalmente pela existência de armadilhas para cargas na interface dielétrico/SiC e cargas fixas no óxido. A Figura 31 mostra que a amostra com o filme dielétrico crescido diretamente em NO (círculos cheios) apresenta o menor deslocamento da tensão de banda plana. Comparando os resultados da amostra com o filme crescido na seqüência NO/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> (círculos vazados) e o crescimento direto em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (quadrados vazados), nota-se que a

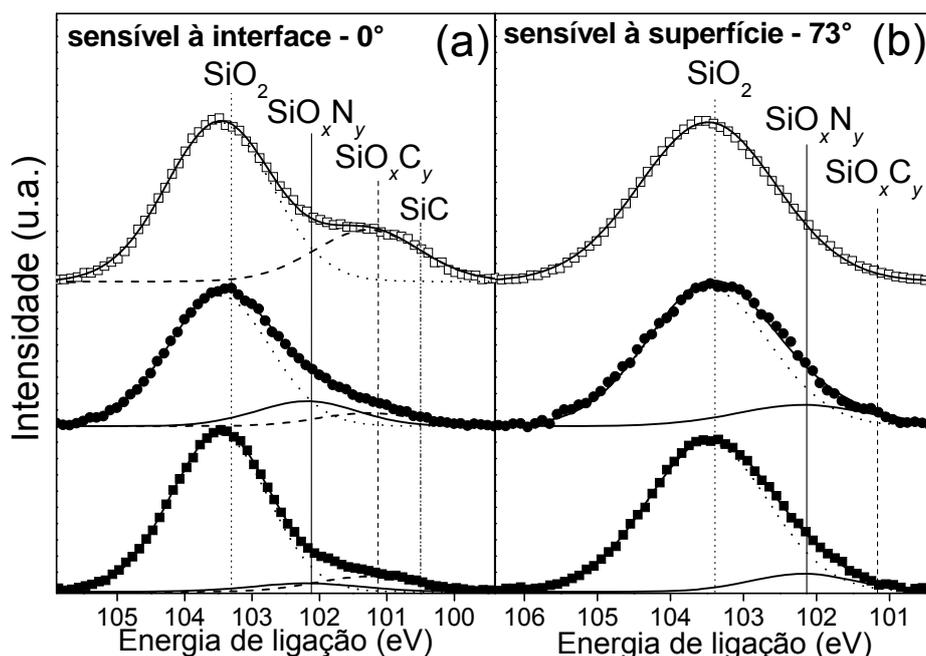
interface dielétrico/SiC é degradada quando o tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$  é realizado por último na seqüência de tratamentos. Quando a amostra é submetida a um tratamento térmico em NO (amostras  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ , quadrados cheios e triângulos cheios, respectivamente), o deslocamento da tensão de banda plana apresenta valores mais moderados.



**Figura 31** – Medidas C-V para amostras produzidas via tratamentos térmicos em:  $^{18}\text{O}_2$  (quadrados vazados),  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (quadrados cheios), NO (círculos cheios),  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2$  (círculos vazados), e  $\text{NO}/^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  (triângulos cheios). A tensão de banda plana ideal é  $V_{fbi} = -0,16$  V. As curvas são mostradas na forma de capacitância normalizada pela capacitância do filme dielétrico ( $C_{ox}$ ) para melhor visualização.

Os ambientes químicos do Si e do N foram, nesta Dissertação, investigados por XPS. A Figura 32 apresenta os espectros dos fotoelétrons provenientes dos orbitais  $2p$  do Si para os três tipos de amostras preparadas: (a) no modo de detecção mais sensível ao volume e (b) no modo mais sensível à superfície. Para a amostra preparada em " $\text{O}_2$ ", uma única componente foi identificada no modo sensível à superfície, atribuída a ligações Si-O no  $\text{SiO}_2$ . No modo sensível ao volume, uma segunda componente também foi identificada, numa posição de energia de ligação 2,2 eV menos intensa que a da componente Si-O, sendo atribuída às ligações do Si na camada interfacial de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  [20,69], em concordância com os resultados de XRR. Para as amostras com filmes dielétricos crescidos em

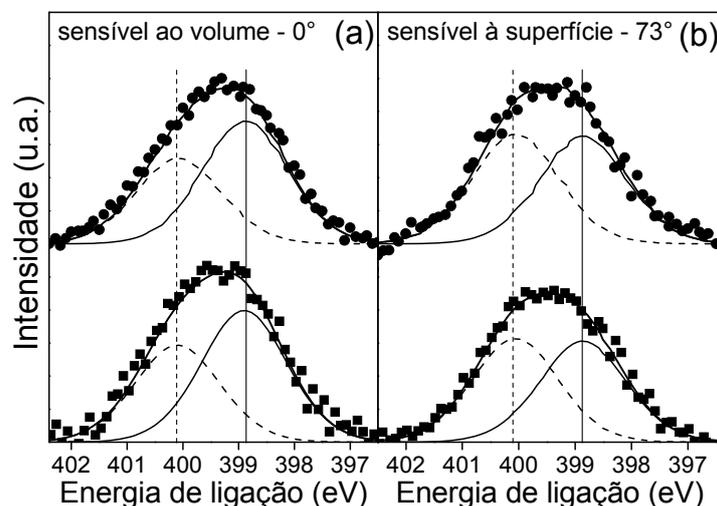
“NO” e “O<sub>2</sub>/NO”, uma terceira componente também foi observada, com energia de ligação 1,2 eV menor do que a correspondente às ligações no SiO<sub>2</sub>. Essa nova componente foi atribuída [69,120,127] a ligações do Si em oxinitretos de silício (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>). No modo sensível à superfície, a componente correspondente ao Si no SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> não foi visível em nenhuma das amostras, confirmando o modelo proposto, que considera uma camada de SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> localizada na região da interface dielétrico/SiC.



**Figura 32** – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível  $2p$  do Si (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulos com relação à normal da superfície de: **(a)**  $0^\circ$  (sensível ao volume) e **(b)**  $73^\circ$  (sensível à superfície) para amostras de 6H-SiC preparadas em: “O<sub>2</sub>” (quadrados vazados), “NO” (círculos cheios) e “O<sub>2</sub>/NO” (quadrados vazados). As posições em energia para as componentes do Si  $2p_{3/2}$  relativas às ligações do Si nas configurações SiO<sub>2</sub> (linha pontilhada), SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (linha contínua), SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (linha tracejada) e SiC (linha tracejada e pontilhada) estão indicadas.

A Figura 33 apresenta os espectros dos fotoelétrons do nível  $1s$  do N para as amostras preparadas em “NO” (superior) e em “O<sub>2</sub>/NO” (inferior). A simulação dos dados experimentais foi realizada supondo duas componentes: uma em energia de ligação 398,9 eV e outra em 400,1 eV. Uma vez que a energia de ligação para os

fotoelétrons do N 1s correspondentes ao nitreto de silício estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é de 397,8 eV [69,127], observa-se que a maior parte do N não foi incorporado dessa forma.



**Figura 33** – Região dos fotoelétrons provenientes do nível 1s do N (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulos com relação à normal da superfície de: **(a)**  $0^\circ$  (sensível ao volume) e **(b)**  $73^\circ$  (sensível à superfície) para as amostras de 6H-SiC preparadas em: “NO” (círculos cheios) e “ $\text{O}_2/\text{NO}$ ” (quadrados cheios). As posições em energia e as componentes utilizadas na simulação estão indicadas.

A componente em 400,1 eV foi atribuída a ligações do N numa configuração  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  [127,128], que, neste trabalho, apresentou maior intensidade no modo sensível à superfície para ambas as amostras. A outra componente, em 398,9 eV, pode ser atribuída a ligações N-C [129,130], apresentando maior intensidade relativa no modo sensível ao volume para ambas as amostras. Esse resultado é coerente com a sugestão de que o N passiva parte do C residual [57,70,131] na região da interface. Da mesma forma, a observação dessa componente no modo sensível à superfície, ainda que com menor intensidade, é consistente com resultados anteriores [131,132] que evidenciaram a existência de C residual no volume do óxido crescido termicamente sobre SiC.

### 5.3 INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES DIELÉTRICOS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS SOBRE SiC

A versão deste trabalho aceita para publicação encontra-se no Anexo III. A substituição do SiO<sub>2</sub> crescido termicamente por materiais dielétricos depositados sobre SiC constitui uma opção interessante para eliminar os problemas associados à oxidação térmica desse substrato. Entretanto, poucos trabalhos têm sido realizados com o intuito de compreender os fenômenos físico-químicos envolvidos na deposição de materiais isolantes de maior constante dielétrica do que o SiO<sub>2</sub> sobre SiC, assim como as transformações induzidas por tratamentos térmicos pós-deposição, tanto no filme dielétrico quanto na interface dielétrico/SiC formada. Dentre os dielétricos possíveis, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como descrito na seção 3.4, é uma das opções mais atrativas. É sabido, por estudos realizados sobre Si, que tratamentos térmicos induzem modificações estruturais nos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como a cristalização e um aumento da constante dielétrica do filme depositado [91]. Além disso, a formação de SiO<sub>2</sub> na interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC e, sobretudo, a espessura dessa camada interfacial são parâmetros importantes na análise das propriedades elétricas [93] de estruturas formadas a partir da deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre SiC. Mesmo quando os tratamentos térmicos pós-deposição são realizados em fluxo em “atmosfera inerte”, a pressão parcial de O<sub>2</sub> pode ser da ordem de 10<sup>-7</sup> a 10<sup>-2</sup> mbar. Por isso, é essencial conhecer o comportamento dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfos quando submetidos a tratamentos térmicos em atmosferas contendo espécies oxidantes, dando especial atenção à difusão dessas espécies na rede desses filmes. Além disso, é necessário determinar como a formação da camada interfacial e as mudanças composicionais no filme em virtude dos tratamentos térmicos empregados afetam as propriedades físico-químicas e elétricas das estruturas dielétrico/SiC. No presente trabalho, foram investigados o transporte atômico e as modificações na interface após tratamentos térmicos em O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de estruturas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H-SiC. Para isso, filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositados por evaporação por feixes de elétrons (EBPVD) sobre ambas as faces (Si e C) de 4H-SiC e sobre Si, para fins de comparação. A influência do substrato e da face terminal do cristal na formação da interface e na estabilidade térmica das estruturas foi investigada, utilizando principalmente as técnicas Espectroscopia de

fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e Análise por Reação Nuclear-ressonante (NRP).

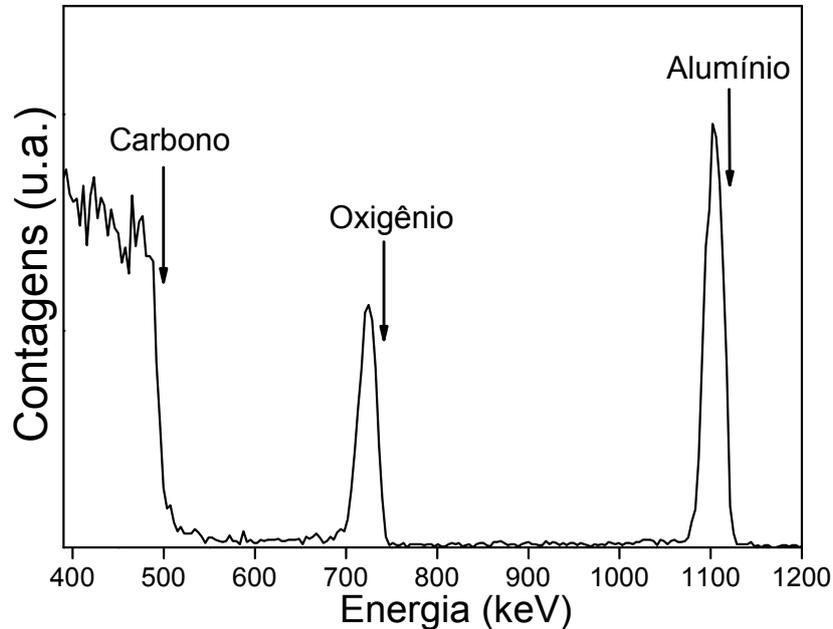
### 5.3.1 Preparação das amostras

Esse trabalho foi desenvolvido em colaboração com o pesquisador Ângelo Luiz Gobbi, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Nessa colaboração, coube a nós a parte dos tratamentos térmicos em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  e da caracterização físico-química, enquanto o pesquisador Ângelo Luiz Gobbi foi responsável pela deposição dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foram utilizadas amostras de 4H-SiC polido em ambas as faces (Si e C) e amostras de Si (001), para fins de comparação. Todas as amostras foram limpas de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.1 e, sobre elas foram depositados filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 nm (para as análises de XPS) e de 40 nm (para as demais caracterizações), utilizando a técnica de EBPVD, conforme procedimentos descritos na seção 4.3. As amostras foram tratadas termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  ou em  $\text{N}_2$ , conforme procedimentos descritos na seção 4.2. Os filmes dielétricos foram caracterizados por XPS, XRR e os perfis de  $^{18}\text{O}$  foram determinados por NRP (ver seção 4.4). Os fotoelétrons dos níveis  $2p$  do Si foram detectados à  $53^\circ$  com relação a normal à superfície das amostras (ver seção 4.4.3). O processo de ajuste de componentes consistiu primeiramente em supor um fundo do tipo Shirley [121] a todas as regiões. Foram utilizadas componentes de largura e forma fixas. A forma foi a mesma em todos os casos: o produto das funções Gaussiana (80%) e Lorentziana (20%). A componente correspondente ao SiC ( $2p_{3/2} = 100,5$  eV) foi utilizada como referência de energia de ligação para as amostras de SiC e o sinal do Si  $2p_{3/2}$  em 99,0 eV para as amostras de Si. Quando essas componentes não eram visíveis, o sinal do C adventício em 285,0 eV foi utilizado.

### 5.3.2 Resultados e discussão

Inicialmente, foi determinado se os filmes-testes de óxido de alumínio depositados eram estequiométricos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para isso, eles foram depositados por EBPVD sobre substratos de C (grafite) e suas estequiometrias foram determinadas por RBS. O substrato de C foi utilizado, pois os sinais de Al do filme e Si do

substrato ficariam sobrepostos no espectro, devido à proximidade de seus números atômicos (ver seção 4.4.2). Na Figura 34, pode ser observado um dos espectros de RBS obtidos.



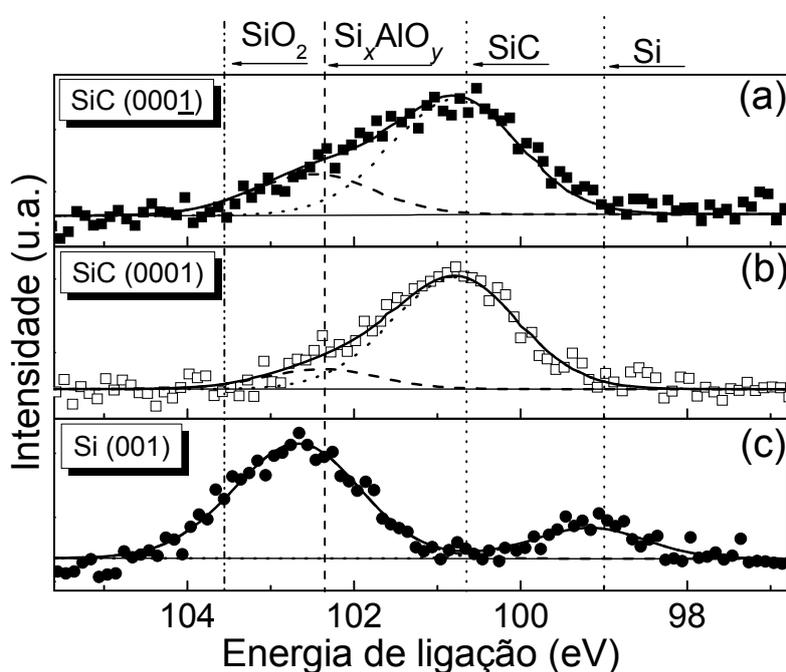
**Figura 34** – Espectro de RBS obtido com feixe de  $\text{He}^+$  de 2 MeV com ângulo de detecção de  $165^\circ$  para amostra com óxido de alumínio (~ 20 nm) depositado por EBPVD sobre substrato de grafite. Os sinais correspondentes aos átomos de C, O e Al na superfície da amostra estão indicados. u.a. indica unidades arbitrárias.

A razão estequiométrica, considerando-se um filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , foi obtida através da relação (20), na qual  $A_i$  representa a área sob o pico (determinada por RBS) e  $Z_i$  o número atômico [108]. Dessa forma, foi constatado que os filmes depositados eram estequiométricos, ou seja, a razão ( $y/x$ ) obtida foi de 1,5, o que corresponde a um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$\frac{y}{x} = \frac{A_O}{A_{Al}} \left( \frac{Z_{Al}}{Z_O} \right)^2 \quad (20)$$

Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 5 e 40 nm de espessura foram então depositados sobre amostras de 4H-SiC (terminação nas faces Si e C) e sobre amostras de Si para fins de comparação. A Figura 35 apresenta os espectros dos fotoelétrons provenientes

dos orbitais  $2p$  do Si para as amostras com filmes de 5 nm como depositados sobre SiC e Si.



**Figura 35** – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível  $2p$  do Si (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulo de detecção de  $53^\circ$  com relação à normal da superfície para amostras com filmes de 5 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como depositados sobre: **(a)** 4H–SiC face C (quadrados cheios); **(b)** 4H–SiC face Si (quadrados vazios); e **(c)** Si (círculos cheios). As posições em energia para as componentes do Si  $2p_{3/2}$  relativas às ligações do Si nas configurações: SiO<sub>2</sub> (linha tracejada e pontilhada), Si<sub>x</sub>AlO<sub>y</sub> (linha tracejada), SiC e Si (linhas pontilhadas), estão indicadas, assim como as somas das componentes  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , a função envelope e o fundo utilizados nas simulações.

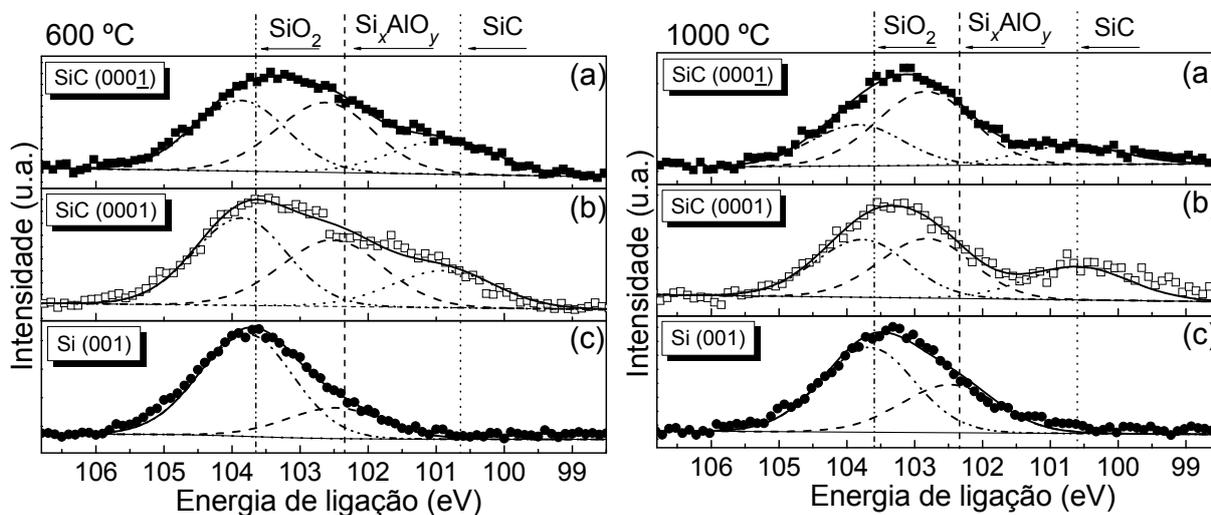
Observa-se que, para as amostras de SiC, não há evidências da formação de SiO<sub>2</sub> nas condições de deposição utilizadas. Entretanto, a formação de um óxido intermediário contendo Al (Si<sub>x</sub>AlO<sub>y</sub>) é observada, com energia de ligação de 102,3 eV (Si  $2p_{3/2}$ ) em todas as amostras, embora seja mais pronunciada no caso do filme depositado sobre Si. Isso pode ser atribuído à baixa reatividade do SiC quando comparado com o Si, o que também é sugerido pela maior abundância da componente Si<sub>x</sub>AlO<sub>y</sub> na face C (mais reativa) do que na face Si do SiC.

A formação de uma camada interfacial de  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  sob filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre Si por CVD a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [133] já havia sido observada por XPS, sendo atribuída à reação do Si do substrato com os grupos hidroxilas formados na superfície durante a oxidação do precursor adsorvido. Para as amostras com filmes depositados por EBPVD, entretanto, a formação de grupos hidroxilas não é esperada. Além disso, o substrato não é aquecido como na deposição por CVD. Portanto, a formação de  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  parece dever-se apenas à reação do vapor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o substrato. Seguindo esse raciocínio, a formação dessa camada interfacial é tanto maior quanto maior a reatividade da superfície, ou seja, a componente correspondente às ligações  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  é maior no Si do que na face C do SiC do que na face Si do SiC.

A Figura 36 apresenta os espectros dos fotoelétrons provenientes dos orbitais  $2p$  do Si para as amostras de 4H-SiC (terminação nas faces Si e C) e Si com filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 nm após tratamentos térmicos em  $\text{O}_2$  (100 mbar, 1 h) a  $600$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Uma nova componente é observada em todas as amostras, com energia de ligação de  $103,6\text{ eV}$  (Si  $2p_{3/2}$ ), que foi atribuída à formação de  $\text{SiO}_2$  nas regiões de interface entre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e os substratos de SiC e Si. Os espectros dos fotoelétrons provenientes dos orbitais  $2p$  do Al e  $1s$  do O, entretanto, não são alterados após os tratamentos térmicos (dados não mostrados). É importante notar, que as modificações na interface ocorrem mesmo para a temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , que devido a concentração intrínseca de portadores no SiC encontra-se na faixa de operação de dispositivos baseados em SiC.

De maneira similar ao que foi observado nas amostras como depositadas, as modificações na região da interface, após o tratamento térmico, também dependem do substrato (ver Tabela V). Para uma mesma temperatura, a formação de  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  é mais abundante para o SiC com terminação na face C do que na face Si. Além disso, com o aumento da temperatura de tratamento, para uma mesma face, observa-se que a intensidade relativa da componente referente a Si na configuração  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  também aumenta, isto é, a formação de  $\text{SiO}_2$  é relativamente retardada quando o tratamento é realizado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse efeito também pode ser observado para a amostra com o filme depositado sobre Si (Figura 36 (c)), embora de maneira

menos pronunciada. Uma hipótese possível é a cristalização, ainda que apenas de forma parcial do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 36** – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível  $2p$  do Si (u.a.= unidades arbitrárias) para ângulo de detecção de  $53^\circ$  com relação à normal da superfície para amostras com filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 nm tratados termicamente em  $\text{O}_2$  (100 mbar, 1h) a  $600^\circ\text{C}$  (à esquerda) e  $1000^\circ\text{C}$  (à direita): **(a)** 4H-SiC face C (quadrados cheios); **(b)** 4H-SiC face Si (quadrados vazios); e **(c)** Si (círculos cheios). As posições em energia para as componentes do Si  $2p_{3/2}$  relativas às ligações do Si nas configurações:  $\text{SiO}_2$  (linha tracejada e pontilhada),  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  (linha tracejada), SiC e Si (linhas pontilhadas), estão indicadas, assim como as somas das componentes  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , a função envelope e o fundo utilizados nas simulações.

Enquanto a formação de  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  pode ser explicada por meio da reação química entre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o substrato; a formação de  $\text{SiO}_2$  pode ser devida à reação entre o substrato e o oxigênio proveniente da fase gasosa ou com o oxigênio proveniente do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como os dados de XPS apresentaram apenas o Al em seu estado totalmente oxidado (dados não mostrados), a hipótese de difusão de oxigênio é favorecida. Baseando-se apenas nos dados apresentados, não é possível afirmar se o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Si}_x\text{AlO}_y$  constituem uma camada mista ou apresentam-se em camadas distintas.

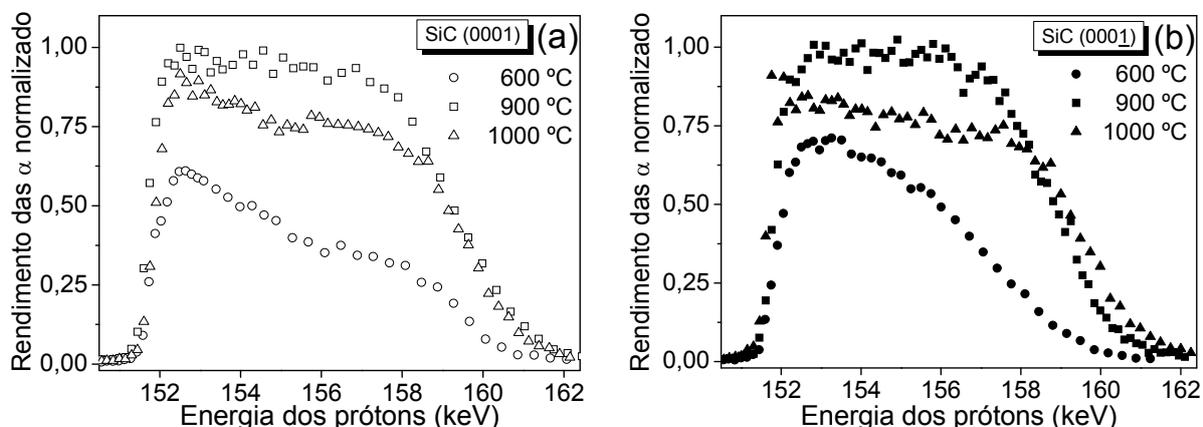
**Tabela V** – Intensidade relativa das componentes utilizadas na simulação dos dados de XPS para as amostras de 4H–SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como depositadas e após tratamentos térmicos em 100 mbar de <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.

Tratamento	Substrato	Intensidade das componentes (%)		
		Substrato	Si <sub>x</sub> AlO <sub>y</sub>	SiO <sub>2</sub>
Como depositado	4H–SiC (000 $\bar{1}$ )	83,72	16,28	-
	4H–SiC (0001)	86,23	13,77	-
	Si (001)	19,45	80,55	-
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> , 600 °C	4H–SiC (000 $\bar{1}$ )	20,96	40,06	38,98
	4H–SiC (0001)	20,45	36,13	43,42
	Si (001)	-	27,28	72,72
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> , 1000 °C	4H–SiC (000 $\bar{1}$ )	15,38	55,02	29,60
	4H–SiC (0001)	18,76	39,67	41,57
	Si (001)	-	37,07	62,93

A fim de investigar os fenômenos envolvendo a difusão de oxigênio durante os tratamentos térmicos, amostras de SiC e de Si com filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 40 nm foram tratados termicamente em N<sub>2</sub> e em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> e a técnica de NRP foi utilizada para determinar o perfil de <sup>18</sup>O após cada tratamento. A Figura 37 mostra as curvas de excitação experimentais para amostras de: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 nm)/4H–SiC (face Si) e (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 nm)/4H–SiC (face C), que foram tratadas termicamente por 1 h em 100 mbar de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> em três condições de temperatura: 600, 900 e 1000 °C.

O rendimento da reação (número de partículas  $\alpha$ ) indicada nas figuras é proporcional à concentração de <sup>18</sup>O nas amostras. As curvas mostradas correspondem às concentrações de <sup>18</sup>O em função da profundidade convoluídas com as funções instrumental e de perda de energia dos prótons. Não há diferenças pronunciadas entre as faces terminais Si (a) e C (b) do SiC, assim como nenhuma

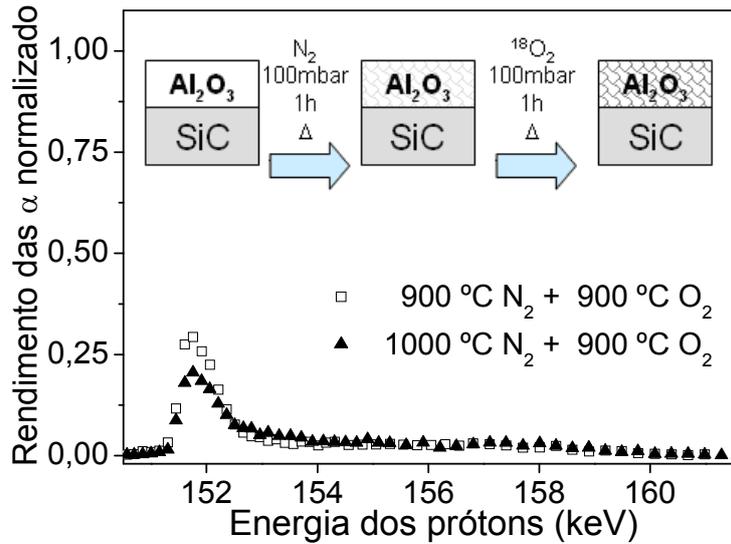
diferença marcante foi observada para a amostra com o filme depositado sobre Si, que, portanto, não está mostrada.



**Figura 37** – Curvas de excitação experimentais para a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  das seguintes amostras: **(a)**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/4–SiC (face Si) após tratamentos térmicos em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1h a 600 °C (círculos vazados), 900 °C (quadrados vazados) e 1000 °C (triângulos vazados); **(b)**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/4–SiC (face C) após tratamentos térmicos em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1h a 600 °C (círculos cheios), 900 °C (quadrados cheios) e 1000 °C (triângulos cheios).

Como pode ser observado na Figura 37, o tratamento térmico a 600 °C conduz a uma distribuição relativamente superficial de  $^{18}\text{O}$  no filme dielétrico sobre ambas as faces terminais do SiC, sendo a concentração máxima de  $^{18}\text{O}$  observada na superfície do filme. Isso sugere que a interface com o substrato não é alcançada pela espécie oxidante. Quando o tratamento é realizado a 900 °C, no entanto, uma distribuição constante de  $^{18}\text{O}$  ao longo do filme dielétrico é observada, correspondendo a uma concentração 1,4 vezes maior do que o pico de concentração observado na superfície do filme após o tratamento a 600 °C. Os resultados após o tratamento térmico a 1000 °C indicam que a concentração de  $^{18}\text{O}$  no volume do filme dielétrico é intermediária entre aquelas observadas para os tratamentos a 600 e 900 °C. Esse resultado apresenta-se em contraste com o que havia sido observado anteriormente pela nossa equipe [134] para o caso de amostras sobre o Si: aumento na incorporação e na troca de  $^{18}\text{O}$  no filme dielétrico em função do aumento da temperatura de tratamento. Visando esclarecer o que foi observado, duas amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  foram tratadas termicamente por 1 h em

100 mbar de  $N_2$  em duas temperaturas: 900 e 1000 °C, seguidas de tratamento por 1 h em 100 mbar de  $^{18}O_2$  a 900 °C. Os resultados da análise por NRP dessas amostras encontram-se na Figura 38. Nota-se que a etapa de tratamento em gás inerte reduz de maneira significativa a quantidade de  $^{18}O$  incorporada no filme dielétrico, sendo quase quatro vezes menor do que a observada anteriormente para as amostras tratadas apenas em  $^{18}O_2$  (ver Figura 37 (a) e (b)). Além disso, o  $^{18}O$  é incorporado essencialmente na superfície da amostra. No detalhe da Figura 38 encontra-se um desenho esquemático do modelo proposto para explicar essas observações: os tratamentos a 900 e 1000 °C conduzem à cristalização do filme dielétrico de  $Al_2O_3$ , tornando-o mais resistente à incorporação de  $^{18}O$ . A hipótese proposta é de que a formação de aluminossilicato na região da interface, a cristalização do filme de  $Al_2O_3$  e a incorporação de  $^{18}O$  são processos simultâneos, sendo os dois últimos fenômenos, até certo ponto, competitivos entre si. Com relação à formação do silicato de Al, o aumento da temperatura tende a acelerar esse processo e a camada formada poderia limitar a oxidação do substrato a  $SiO_2$ . Entretanto, a densidade do aluminossilicato estequiométrico ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ),  $3,19 \text{ g.cm}^{-3}$  para mulita, é relativamente baixa, quando comparada com a do  $Al_2O_3$  ( $4,02 \text{ g.cm}^{-3}$  para  $\alpha$ -alumina) [135], logo, a formação de  $Si_xAlO_y$  não deve representar uma barreira efetiva para a difusão de oxigênio. Para tratamentos térmicos realizados diretamente em  $^{18}O_2$  (Figura 37 (a) e (b)), a competição entre a incorporação de oxigênio e a cristalização do filme dielétrico ocorre pela incorporação de  $^{18}O$  ao longo de todo o filme. Quando o tratamento é realizado a 1000 °C, a cristalização é acelerada, e a incorporação de  $^{18}O$  é menor do que para o tratamento a 900 °C, no qual a cristalização ocorre de forma mais lenta.

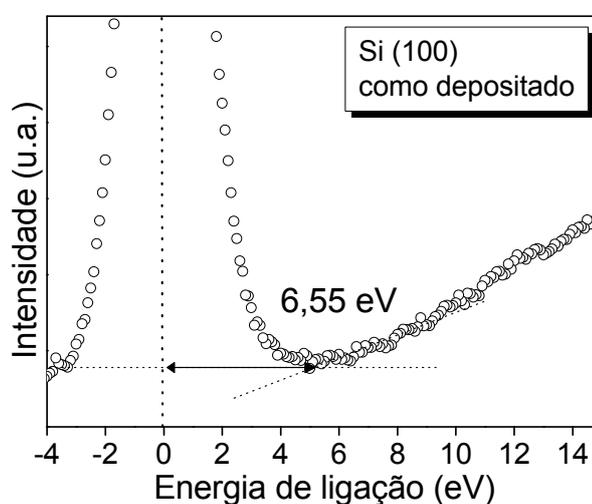


**Figura 38** – Curvas de excitação experimentais para a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/4–SiC (face Si) após tratamentos térmicos em: 100 mbar de  $\text{N}_2$  por 1h a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1 h a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (quadrados vazados); e em 100 mbar de  $\text{N}_2$  por 1h a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e em 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 1 h a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (triângulos cheios).

Ao realizar a primeira etapa de tratamento em atmosfera de gás inerte (Figura 38), os dois fenômenos irão ocorrer em momentos distintos: com o tratamento em  $\text{N}_2$ , o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sofrerá cristalização; em seguida, o tratamento em  $^{18}\text{O}_2$  proporciona a incorporação de  $^{18}\text{O}$ . A cristalização do filme dielétrico limita a difusão de  $^{18}\text{O}$  e, conseqüentemente, a incorporação é dificultada, ocorrendo principalmente na superfície e não mais no volume do filme (Figura 38). A hipótese de cristalização do filme também é corroborada pelos resultados das análises de XRD e de XRR. O difratograma de raios-X mostrou um sinal próximo a  $2\theta = 67,5^\circ$  (para radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ) que foi atribuída ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuja intensidade aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. Já as análises de XRR indicaram um aumento da densidade do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $4,0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  na amostra como depositada para  $5,1\pm 0,1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  após os tratamentos em  $^{18}\text{O}_2$  a  $900$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por fim, a altura da banda proibida das amostras como depositadas e após tratamentos térmicos foi extraída dos espectros de XPS do O 1s (ver Figura 39). Ao deixarem a amostra, fotoelétrons provenientes do orbital 1s do O, podem sofrer

espalhamentos inelásticos na forma de uma vibração coletiva (plasmon) ou na excitação de um par elétron-lacuna (transição de banda) [136,137]. A menor possibilidade de perda de energia para um fotoelétron de um orbital 1s do O é devida à excitação de um par elétron-lacuna, que corresponde à energia da banda proibida do dielétrico [137]. Dessa forma, por extrapolação linear foi determinada a separação em energia entre o sinal proveniente dos fotoelétrons do nível 1s do O e o início do sinal característico de perda de energia observado em energias de ligação maiores (ou menores energias cinéticas), correspondente à altura em energia da banda proibida do filme dielétrico.



**Figura 39** – Demonstração do procedimento utilizado para o cálculo da altura da banda proibida para a amostra de Si com o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 nm como depositado.

Os valores de energia determinados conforme o procedimento explicitado na Figura 39 para cada uma das amostras estão apresentados na Tabela VI, assim como as respectivas alturas de banda proibida obtidas. Observa-se que, após os tratamentos térmicos, o valor da banda proibida, que era  $6,5 \pm 0,6$  eV para as amostras com os filmes como depositados sobre SiC, aumentou para  $7,4 \pm 0,6$  eV. Entretanto, para os filmes depositados sobre Si, esse aumento não foi tão pronunciado. Uma explicação possível é a maior formação de  $\text{SiO}_2$  na interface dielétrico/Si que pode estar influenciando na determinação da altura da banda do dielétrico.

**Tabela VI** – Alturas de banda proibida em função dos tratamentos térmicos realizados, obtidas a partir dos espectros de fotoelétrons e de perda de energia do O 1s.

<b>Amostra</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Altura da banda proibida (eV)</b>
	-	6,55
SiC (0001)	O <sub>2</sub> 600 °C	7,34
	O <sub>2</sub> 1000 °C	7,46
	-	6,49
SiC (000 <u>1</u> )	O <sub>2</sub> 600 °C	7,37
	O <sub>2</sub> 1000 °C	7,43
	-	6,55
Si (100)	O <sub>2</sub> 600 °C	6,96
	O <sub>2</sub> 1000 °C	6,97

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, pode-se detectar que a presença de uma camada de oxicarbeto de silício entre o substrato de SiC e o filme de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente reduz a taxa de oxidação em uma subsequente etapa de crescimento térmico. Portanto, esse é mais um efeito que deve ser considerado no processamento desse semicondutor, que requer etapas sucessivas de crescimento térmico e remoção química. No entanto, pós-tratamentos em NO bem como crescimento térmico diretamente em NO mostraram-se meios eficientes de redução da camada interfacial atribuída à presença desses compostos. Nesses casos, foram identificadas a formação de oxinitretos de silício, bem como de prováveis ligações C–N formadas. As melhores propriedades elétricas de estruturas SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC em comparação com as estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC foram atribuídas à redução da camada interfacial de oxicarbeto de silício e à presença de N em sua composição.

Com relação a dielétricos alternativos ao SiO<sub>2</sub>, o transporte atômico de oxigênio e a estabilidade térmica de filmes de óxido de alumínio depositados sobre SiC foi investigada. Observou-se que tratamentos térmicos em O<sub>2</sub> a temperaturas elevadas induzem à formação de SiO<sub>2</sub> e de uma camada interfacial de Si<sub>x</sub>AlO<sub>y</sub> entre os filmes depositados e o SiC, além de promoverem a cristalização e um aumento na densidade dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses resultados indicam que etapas de tratamento térmico são uma ferramenta importante a ser empregada para desenvolver todo o potencial de utilização de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como dielétrico em dispositivos eletrônicos baseados em SiC.

Como perspectivas de continuação deste trabalho, pretendemos investigar o efeito da utilização de eletrodo de platina na incorporação de hidrogênio em estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e as propriedades físico-químicas e elétricas das estruturas MOS obtidas. Esse trabalho é uma colaboração com o grupo da doutora Ruby Ghosh, da *Michigan State University* (EUA), responsável por depositar os eletrodos de platina e realizar as medidas elétricas, enquanto que a caracterização físico-química é responsabilidade do nosso grupo. Toda a caracterização físico-química dessas amostras já foi realizada pela nossa equipe, sendo necessários apenas os

resultados de caracterização elétrica que estão sendo realizados pela equipe da doutora Ruby Ghosh para redigirmos e submetermos um artigo à revista *Applied Physics Letters*.

Por fim, pretende-se combinar a idéia desse trabalho com o que foi desenvolvido durante o Mestrado, consistindo na investigação do efeito de tratamentos térmicos seqüenciais em NO e H<sub>2</sub>, com e sem a utilização de eletrodo de platina, sobre as características físico-químicas e elétricas da interface dielétrico/SiC. Esse trabalho é novamente uma colaboração com a doutora Ruby Ghosh, responsável pela deposição dos eletrodos de platina e também com o professor Sima Dimitrijević, da *Griffith University* (Austrália), responsável pelos tratamentos térmicos em NO e pelas medidas elétricas. Até o momento, foram realizados os tratamentos térmicos em NO, pela equipe do professor Sima Dimitrijević, e os tratamentos térmicos em O<sub>2</sub>, feitos por mim, a quem também competem as etapas de tratamento em H<sub>2</sub> e a caracterização físico-química.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> Green, M.L.; Gusev, E.P.; Degraeve, R.; Garfunkel, E.L.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 2057.
- <sup>2</sup> Degraeve, R.; Kaczer, B.; Groeseneken, G.; *Microelectron. Reliab.* **1999**, *39*, 1445.
- <sup>3</sup> Draper, B.; Palmer, D.; *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.* **1979**, *2*, 399.
- <sup>4</sup> Jeon, D.-S.; Burk, D.E.; *IEEE Trans. Electron Devices*, **1991**, *38*, 2101.
- <sup>5</sup> Agarwal, A.; Sadow, S.E. *Advances in Silicon Carbide Processing and Application*. v.1 Artech House INC.: New York, 2004.
- <sup>6</sup> Singh, R.; *Microelectron. Reliab.* **2006**, *46*, 713.
- <sup>7</sup> Casady, J.B.; Johnson, R.W.; *Solid-State Electron.* **1996**, *39*, 1409.
- <sup>8</sup> Bhatnagar, M.; Baliga, B.J.; *IEEE Trans. Electron Devices* **1993**, *40*, 645.
- <sup>9</sup> Cooper Jr., J.A.; Melloch, M.R.; Singh, R.; Agarwal, A.; Palmour, J.W.; *IEEE Trans. Electron Devices* **2002**, *49*, 658.
- <sup>10</sup> Trew, R.J.; Yan, J.B.; Mock, P.M.; *Proc. IEEE* **1991**, *79*, 598.
- <sup>11</sup> Morkoç, H.; Strite, S.; Gao, G.B.; Lin, M.E.; Sverdlov, B.; Burns, M.; *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 1363.
- <sup>12</sup> Bunityan, V.V.; Arountiounian, V.M.; *J. Phys. D* **2007**, *40*, 6355.
- <sup>13</sup> Ervin Jr., G.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, *41*, 347.
- <sup>14</sup> Jorgensen, P.J.; Wadsworth, M.E.; Culter, I.B.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, *42*, 613.
- <sup>15</sup> Harris, C.I.; Afanas'ev, V.V.; *Microelectron. Eng.* **1997**, *36*, 167.

- 
- <sup>16</sup> Deal, B.E.; Grove, A.S.; *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 3770.
- <sup>17</sup> Afanasev, V.V.; Bassler, M.; Pensl, G.; Schulz, M.; *Phys. Status Solidi A* **1997**, *162*, 321.
- <sup>18</sup> Chung, G.Y.; Tin, C.C.; Williams, J.R.; McDonald, K.; Di Ventra, M.D.; Pantelides, S.T.; Feldman, L.C.; Weller, R.A.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1713.
- <sup>19</sup> Afanas'ev, V.V.; *Microelectron. Eng.* **1999**, *48*, 241.
- <sup>20</sup> Önnby, C.; Pantano, C.G.; *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1597.
- <sup>21</sup> Cantin, J.L.; Von Bardeleben, H.J.; Shishkin, Y.; Ke, Y.; Devaty, R.P.; Choyke, W.J.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 015502.
- <sup>22</sup> Chang, K.C.; Nuhfer, N.T.; Porter, L.M.; Wahab, Q. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2186.
- <sup>23</sup> Li, H.-F.; Dimitrijević, S.; Harrison, H.B.; Sweatman, D.; *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2028.
- <sup>24</sup> Lipkin, L.A.; Das, M. K.; Palmour, J.W.; *Mater. Sci. Forum* **2002**, 389-393, 985.
- <sup>25</sup> Chung, G.; Tin, C.C.; Williams, J.R.; McDonald, K.; Di Ventra, M.; Chanana, R.K.; Pantelides, S.T.; Feldman, L.C.; Weller, R. A.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3601.
- <sup>26</sup> Fukuda, K.; Suzuki, S.; Tanaka, T.; Arai, K.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1585.
- <sup>27</sup> Lipkin, L.A.; Palmour, J.W.; *IEEE Trans. Electron Devices* **1999**, *46*, 525.
- <sup>28</sup> Gao, K.Y.; Seyller, Th.; Ley, L.; Ciobanu, F.; Pensl, G.; Tadich, A.; Riley, J.D.; Leckey, R.G.C.; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1830.
- <sup>29</sup> Afanas'ev, V.; Ciobanu, F.; Dimitrijević, S.; Pensl, G.; Stesmans, A.; *J. Phys. Condens. Matter.* **2004**, *16*, S1839.
- <sup>30</sup> Wesch, W.; *Nucl. Instrum. Methods B* **1996**, *116*, 305.

- 
- <sup>31</sup> Round, H. J.; *Electrical Word* **1907**, 49, 309.
- <sup>32</sup> Lely, J.A.; *Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft* **1955**, 32, 229.
- <sup>33</sup> Tairov, Y.M.; Tsvetkov, V.F.; *J. Cryst. Growth* **1978**, 43, 209.
- <sup>34</sup> Tairov, Y.M.; Tsvetkov, V.F.; *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 146.
- <sup>35</sup> Kanaya, M.; Takahashi, J.; Fujiwara, Y.; Moritani, A.; *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 56.
- <sup>36</sup> Müller, St.G.; Glass, R.C.; Hobgood, H.M.; Tsvetkov, V.F.; Brady, M.; Henshall, D.; Jenny, J.R.; Malta, D.; Carter Jr, C.H.; *J. Cryst. Growth* **2000**, 211, 325.
- <sup>37</sup> Nakamura, D.; Gunjishima, I.; Yamaguchi, S. ITO, T.; Okamoto, A.; Kondo, H.; Onda, S.; Takatori, K.; *Nature* **2004**, 430, 1009.
- <sup>38</sup> <http://www.cree.com/> . Acessado em 28 de maio de 2009. Página da empresa norte-americana CREE®, pioneira na comercialização de monocristais de SiC.
- <sup>39</sup> Pensl, G.; Ciobanu, F.; Frank, T.; Krieger, M.; Reshanov, S.; Schmid, F.; Weidner, M.; *Int. J. High Speed Electron. Syst.* **2005**, 40, 705.
- <sup>40</sup> Sze, S.M.; Ng, K.K.; *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley: Hoboken, 2007.
- <sup>41</sup> Dimitrijević, S. *Understanding semiconductor devices*, Oxford University Press: New York, 2000.
- <sup>42</sup> Costello, J.A.; Tressler, R.E.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69, 674.
- <sup>43</sup> Zheng, Z.; Tressler, R.E.; Spear, K.E.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 854.
- <sup>44</sup> Luthra, K.L.; *J. Am. Ceramic Soc.* **1991**, 74, 1095.
- <sup>45</sup> Raynaud, C.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 280, 1.

- 
- <sup>46</sup> Vickridge, I.C.; Trimaille, I.; Ganem, J.-J.; Rigo, S.; Radtke, C.; Baumvol, I.J.R.; Stedile, F.C.; *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 256102.
- <sup>47</sup> Song, Y.; Dhar, S.; Feldman, L. C.; Chung, G.; Williams, J.R.; *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 4953.
- <sup>48</sup> Corrêa, S.A.; Radtke, C.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; Krug, C.; Stedile, F.C.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, H258.
- <sup>49</sup> Chang, K.-C.; Cao, Y.; Porter, L. M.; Bentley, J.; Dhar, S.; Feldman, L.C.; Williams, J.R.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 104920.
- <sup>50</sup> Macfarlane, P.J.; Zvanut, M.E.; *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 4122.
- <sup>51</sup> Cantin, J.-L.; Bardeleben von, H.-J.; Shishkin, Y.; Ke, Y.; Devaty, R.P.; Choyke, W.J.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 015502.
- <sup>52</sup> Radtke, C.; Baumvol, I. J. R.; Morais, J.; Stedile, F.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3601.
- <sup>53</sup> Hornetz, B.; Michel, H.-J.; Halbritter, J.; *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 3088.
- <sup>54</sup> Jernigam, G.G.; Stahlbush, R.E.; Das, M.K.; Cooper Jr, J. A.; Lipkin, L.A.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1448.
- <sup>55</sup> Zheleva, T.; Lelis, A.; Duscher, G.; Liu, F.; Levin, I.; Das, M.; *App. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 022108.
- <sup>56</sup> Da Silva, C.R.S.; Justo, J.F.; Pereyra, I.; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4845.
- <sup>57</sup> Wang, S.W.; Dhar, S.; Wang, S. R.; Ahvi, A.C.; Franceschetti, A.; Williams, J.R.; Feldman, L.C.; Pantelides, S.T.; *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 26101.
- <sup>58</sup> Buczko, R.; Pennycook, S.J.; Pantelides, S.T.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 943.
- <sup>59</sup> Dhar, S.; Wang, S.; Williams, J.R.; Pantelides, S. T.; Feldman, L.C.; *MRS Bull.* **2005**, *30*, 288.

- 
- <sup>60</sup> Lipkin, L.A.; Palmour, J.W.; *J. Electron. Mater.* **1996**, *25*, 909.
- <sup>61</sup> Lipkin, L.A.; Palmour, J.W.; *IEEE Trans. Electron Devices* **1999**, *46*, 525.
- <sup>62</sup> Ekoué, A.; Renault, O.; Billion, T.; Di Cioccio, L.; Guillot, G.; *Mater. Sci. Forum* **2002**, *433*, 555.
- <sup>63</sup> Harada, S.; Suzuki, S.; Sensaki, J.; Kosugi, R.; Adachi, K.; Fukuda, K.; Arai, K.; *IEEE Electron Device Lett.* **2001**, *22*, 272.
- <sup>64</sup> Cantin, J.-L.; Bardeleben von, H.-J.; Ke, Y.; Devaty, R.P.; Choyke, W.J.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 092108.
- <sup>65</sup> Cho, W.J.; Kosugi, R.; Fukuda, K.; Arai, K.; Suzuki, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *78*, 1215.
- <sup>66</sup> Tang, H.T. ; Lennard, W.N. ; Zhang, C.S. ; Griffiths, K. ; Li, B. ; Feldman, L.C. ; Green, M.L. ; *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 1816.
- <sup>67</sup> Lu, H.C. ; Gusev, E.P.; Gustafsson, T.; Garfunkel, E. ; Green, M.L. ; Brasen, D. ; Feldman, L.C.; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2713.
- <sup>68</sup> Li, H-F.; Dimitrijević, S.; Harrison, H.B.; *IEEE Electron Device Lett.* **1998**, *19*, 279.
- <sup>69</sup> Jamet, P.; Dimitrijević, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 323.
- <sup>70</sup> Jamet, P.; Dimitrijević, S.; Tanner, P.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5058.
- <sup>71</sup> Dhar, S.; Feldman, L.C.; Chang, K.C.; Cao, Y.; Porter, L.M.; Bentley, J.; Williams, J.R.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 074902.
- <sup>72</sup> Afanas'ev, V.V.; Stesmans, A.; Ciobanu, F.; Pensl, G.; Cheong, K.Y. ; Dimitrijević, S. ; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 568.
- <sup>73</sup> Hoffman, P.; Goryachko, A. ; Schmeißer, D.; *Mater. Sci. Eng. B.* **2005**, *118*, 270.
- <sup>74</sup> Hartig, M.J.; Tobin, P.J.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1753.

- 
- <sup>75</sup> McDonald, K.; Huang, M.B.; Weller, R.A.; Feldman, L.C.; Williams, J.R.; Stedile, F.C.; Baumvol, I.J.R.; Radtke, C.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 568.
- <sup>76</sup> Dhar, S.; Song, Y.W.; Feldman, L.C.; Isaacs-Smith, T.; Tin, C.C.; Williams, J.R.; Chung, G.; Nishimura, T.; Stadub, D.; Gustafsson, T.; Garfunkel, E.L.; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1498.
- <sup>77</sup> Chung, G.Y.; Williams, J.R.; McDonald, K.; Feldman, L.C.; *J. Phys. Condes. Mater.* **2004**, *16*, S1857.
- <sup>78</sup> McDonald, K.; Weller, R.A.; Pantelides, S.T.; Feldman, L.C.; Chung, G.Y.; Tin, C.C.; Williams, J.R.; *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2719.
- <sup>79</sup> Chang, K.-C.; Porter, L.M.; Bentley, J.; Lu, C.-Y.; Cooper Jr, J.; *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 8252.
- <sup>80</sup> Dhar, S.; Feldman, L.C.; Wang, S.; Isaacs-Smith, T.; Williams, J.R.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 014902.
- <sup>81</sup> Bassler, M.; Afanas'ev, V.V.; Pensl, G.; Schulz, M.J.; *Microelectron. Eng.* **1999**, *48*, 257.
- <sup>82</sup> Afanas'ev, V.V.; Stesmans, A.; Bassler, M. Pensl, G.; Schulz, M.J.; Harris, C.I.; *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 8292.
- <sup>83</sup> Robertson, J.; *MRS Bull.* **2002**, *27*, 217.
- <sup>84</sup> Wang, L.; Xue, K.; Xu, J.B.; Huang, A.P.; Chu, P.K.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 072903.
- <sup>85</sup> Nohira, H.; Shiraishi, T.; Takahashi, K.; Hattori, T.; Kashiwagi, I.; Ohshima, C.; Ohmi, S.; Iwai, H.; Joumori, S.; Nakajima, K.; Suzuki, M.; Kimura, K.; *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *234*, 493.
- <sup>86</sup> Harris, H.; Choi, K.; Mehta, N.; Chandolu, A.; Biswas, N.; Kipshidze, G.; Nikishin, S.; Gangopadhyay, G.; Temkin, H.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1065.

- 
- <sup>87</sup> Houssa, M.; Afanas'ev, V.V.; Stesman, A.; Heyns, M.M.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1885.
- <sup>88</sup> da Rosa, E.B.O.; Baumvol, I.J.R.; Morais, J.; de Almeida, R.M.C.; Papaléo, R.M.; Stedile, F.C.; *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 121303(R).
- <sup>89</sup> Chang, Y.; Ducroquet, F.; Gosset, L.G.; Sibai, A.; Dashtizadeh, V.; Damlensourt, J.F.; Rolland, G.; Martin, F.; *J. Phys. IV* **2001**, *11*, 139.
- <sup>90</sup> Chang, Y.; Ducroquet, F.; Gautier, E.; Renault, O.; *Microelectron. Eng.* **2004**, *72*, 326.
- <sup>91</sup> Jakschik, S.; Schroeder, U.; Hecht, T.; Gutsche, M.; Seidl, H.; Barthe, J.W.; *Thin Solid Films* **2003**, *425*, 216.
- <sup>92</sup> Avice, M.; Diplas, S.; Thogersen, A.; Christensen, J.S.; Grossner, U.; Svensson, B.G.; Nilsen, O.; Fjellvag, S.; Watts, J.F.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 052907.
- <sup>93</sup> Hatayama, T.; Hino, S.; Miura, N.; Oomori, T.; Tokumitsu, E.; *IEEE Trans. Electron Devices* **2008**, *55*, 2041.
- <sup>94</sup> Kern, W.; *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*; Noyes Publications: Westwood, 1993.
- <sup>95</sup> Kern, W.; Puotinen, D.A.; *RCA Rev.* **1970**, *31*, 187.
- <sup>96</sup> Lorenz-Wirzba, H.; Schmalbrock, P.; Trautvetter, H.P.; Wiescher, M.; Rolfs, C.; Rodney, W.S.; *Nucl. Phys. A* **1979**, *313*, 346.
- <sup>97</sup> Tesmer, J., Tastasi, M.; *Handbook of Modern ion beam analysis*; MRS: Pittsburg, 1995.
- <sup>98</sup> Amsel, G.; Nadai, J.P.; D'artemare, E.; David, D.; Girard, E.; Moulin, J.; *Nucl. Instrum. Methods* **1971**, *92*, 481.
- <sup>99</sup> Baumvol, I.J.R.; *Surf. Sci. Reports* **1999**, *36*, 1.

- 
- <sup>100</sup> Maurel, B.; Amsel, G.; Nadai, J.P.; *Nucl. Instrum. Methods* **1982**, 197, 1.
- <sup>101</sup> Battistig, G.; Amsel, G.; D'artemare, E.; Vickridge, I.; *Nucl. Instrum. Methods B* **1992**, 66, 1.
- <sup>102</sup> Pezzi, R.P. *Perfis de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes : automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais*. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2004.
- <sup>103</sup> Amsel, G.; Maurel, B.; *Nucl. Instrum. Methods* **1983**, 218, 183.
- <sup>104</sup> Vickridge, I.; Amsel, G.; *Nucl. Instrum. Methods B* **1990**, 45, 6.
- <sup>105</sup> <http://www.ionscattering.org/home.html>. Acessado em 29 de maio de 2009. A versão do programa FLATUS 3.0 Beta utilizada neste trabalho está disponível gratuitamente neste endereço.
- <sup>106</sup> Driemeier, C.; Miotti, L.; Pezzi, R.P.; Bastos, K.P.; Baumvol, I.J.R.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2006**, 249, 278.
- <sup>107</sup> Vickridge, I.C.; *Current Appl. Phys.* **2003**, 3, 51.
- <sup>108</sup> Chu, W.-K.; Mayer, J.W.; Nicolet, M.-A.; *Backscattering Spectrometry*; Academic Press: New York, 1978.
- <sup>109</sup> Alford, T.; Feldman, L.C.; Mayer, J.W.; *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Springer: New York, 2007.
- <sup>110</sup> Grant, W.A. Rutherford backscattering spectrometry. In :WALLS, J.M.(Ed.). In: *Methods of surface analysis*; Cambridge University Press: Cambridge, 1989, p.299.
- <sup>111</sup> Watts, J.F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley: New York, 2003.

- 
- <sup>112</sup> Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R.; *Surf. Interface Anal.* **1991**, *7*, 911.
- <sup>113</sup> Seah, M.P. Quantification of AES and XPS. In: BRIGGS, D.; SEAH, M.P. (Eds.). In: *Practical Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*; John Wiley: New York, 1985, p.186.
- <sup>114</sup> Parrat, L. G.; *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 359.
- <sup>115</sup> Toney, M. F.; Brennan, S.; *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 1861.
- <sup>116</sup> Manual programa X'Pert Reflectivity®, versão 1,1, de 2004, produzido por PANalytical B. V. Almelo, The Netherlands.
- <sup>117</sup> Corrêa, S.A. *Solubilidade dos oxicarbeto de silício formados na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC*. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2004.
- <sup>118</sup> Ramberg, C.E.; Cruciani, G.; Spear, K.E.; Tressler, R.E.; Ramberg, C.F.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2897.
- <sup>119</sup> Li, H.-F.; Dimitrijević, S.; Harrison, H.B.; Sweatman, D.; *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2028.
- <sup>120</sup> Li, H.-F.; Dimitrijević, S.; Sweatman, D.; Harrison, H. B.; Tanner, P.; Feil, B.; *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4316.
- <sup>121</sup> Shirley, D. A.; *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709.
- <sup>122</sup> Baumvol, I.J.R.; Ganem, J.-J.; Gosset, L.G.; Trimaille, I. Rigo, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2999.
- <sup>123</sup> Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; Hold, L.; Kong, F.; Han, J.; Dimitrijević, S.; Radtke, C.; Stedile, F.C.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 041906.
- <sup>124</sup> Wu, R.J.; Yeh, C.T.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 89.

- 
- <sup>125</sup> McDonald, K.; Feldman, L.C.; Weeler, R.A.; Chung, G.Y.; Tin, C.C.; Williams, J.R.; *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2257.
- <sup>126</sup> Soares, G.V.; Radtke, C.; Baumvol, I.J.R.; Stedile, F.C.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 041901.
- <sup>127</sup> Chai, J.W.; Pan, J.S.; Zhang, Z.; Wang, S.J.; Chen, Q.; Huan, C.H.A.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 092119.
- <sup>128</sup> Rignanese, G.-M.; Pasquarello, A.; *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 075307.
- <sup>129</sup> Souto, S.; Pickholdz, M.; Dos Santos, M.C.; Alvarez, F.; *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2536.
- <sup>130</sup> Wei, B.; Zhang, B.; Johnson, K.E.; *J. Appl. Phys.* 1998, *83*, 2491.
- <sup>131</sup> Gavrikov, A.; Knizhnik, A.; Safonov, A.; Scherbinin, A.; Bagatur'yants, A.; Potapkin, B.; Chatterjee, A.; Matocha, K.; *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 093508.
- <sup>132</sup> Radtke, C.; Stedile, F.C.; Soares, G.V.; Krug, C.; Da Rosa, E.B.O.; Driemeier, C.; Baumvol, I.J.R.; Pezzi, R.P.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 252909.
- <sup>133</sup> Klein, T.M.; Niu, D.; Epling, W.S.; Li, W.; Maher, D.M.; Hobbs, C.C.; Hegde, R.I.; Baumvol, I.J.R.; Parsons, G.N.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4001.
- <sup>134</sup> Krug, C.; da Rosa, E.B.O.; de Almeida, R.M.C.; Morais, J.; Baumvol, I.J.R.; Salgado, T.D.M.; Stedile, F.C.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4120.
- <sup>135</sup> Mazdiasni, K.S. e Brown, L.M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 548.
- <sup>136</sup> Bell, F.G. e Ley, L.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 8383.
- <sup>137</sup> Miyazaki, S.; Nishimura, H.; Fukuda, M.; Ley, L.; Ristein, J.; *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *114*, 585.

# ANEXO I

H258

*Electrochemical and Solid-State Letters*, **11** (9) H258-H261 (2008)  
1099-0062/2008/11(9)/H258/4/\$23.00 © The Electrochemical Society



## Presence and Resistance to Wet Etching of Silicon Oxycarbides at the SiO<sub>2</sub>/SiC Interface

Silma A. Corrêa,<sup>a,z</sup> Cláudio Radtke,<sup>a</sup> Gabriel V. Soares,<sup>b</sup> Israel J. R. Baumvol,<sup>b,c</sup> Cristiano Krug,<sup>c</sup> and Fernanda C. Stedile<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química and <sup>c</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

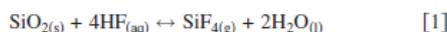
<sup>b</sup>Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brazil

The formation and solubility of silicon oxycarbides at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface was investigated using nuclear reaction analyses. The amount of silicon oxycarbides formed by thermal oxidation of SiC in dry O<sub>2</sub> was seen to be independent of substrate polytype, surface termination, and oxidation temperature. Oxide growth was retarded on surfaces containing residual silicon oxycarbides, and none of several acid and oxidizing wet etch chemistries was able to remove them.  
© 2008 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.2949117] All rights reserved.

Manuscript submitted March 11, 2008; revised manuscript received May 5, 2008. Published July 1, 2008.

There is an ongoing search for semiconductor materials for high-power (>1 kW), high-frequency (>5 GHz), and high-temperature (>300°C) <sup>1,2</sup> applications in which Si-based devices cannot be used.<sup>3</sup> Silicon carbide (SiC) is a wide-bandgap semiconductor that has several of the required properties for these extreme condition applications.<sup>1-4</sup> Besides, it is the only compound semiconductor on which a dielectric film (SiO<sub>2</sub>) can be thermally grown, in a similar way as on Si.<sup>5</sup> Therefore, it is expected that part of the fabrication processes used in Si-based metal-oxide-semiconductor (MOS) technology can be adapted to SiC.

Similar wet etch rates in aqueous HF have been observed for SiO<sub>2</sub> films thicker than 5 nm grown on SiC and on Si.<sup>6</sup> Two reactions are thought to occur<sup>7,8</sup>



Beyond this similarity, it has been established that residual carbon forms C clusters<sup>5,9</sup> as well as silicon oxycarbides<sup>10</sup> at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface. The contrasting chemical environment, morphology, and electrical characteristics<sup>11-15</sup> of the SiO<sub>2</sub>/SiC interface as compared to the SiO<sub>2</sub>/Si one is a major subject of current investigation, with consequences in device fabrication. For instance, once grown, SiO<sub>2</sub> films are chemically etched with HF to form windows for further processing. The presence of carbon close to the SiO<sub>2</sub>/SiC interface could affect the etching behavior of thin oxide films as well as the reactivity of the underlying substrate. Besides, the amount of carbon at the interface could be affected by polytype and crystal termination, which have been actively explored in the search for high-quality MOS devices on SiC.<sup>9,16</sup> These are still open questions.

In the present work, nuclear reaction analysis (NRA) and nuclear reaction profiling (NRP) were employed to follow the formation of silicon oxycarbides at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface as a function of substrate polytype, surface termination, oxidation temperature, and postoxidation annealing in O<sub>2</sub>. In addition, the effect of residual silicon oxycarbides on the reactivity of the SiC surface regarding thermal oxidation was investigated. Finally, the solubility of silicon oxycarbides was probed, employing strong acids and oxidizing aqueous solutions as alternatives to HF.

### Experimental

The SiC substrates used in the present work were: (i) 4H-SiC polished in both (0001) and (000 $\bar{1}$ ) faces (terminated in Si and C, respectively); (ii) (0001) 6H-SiC, all purchased from CREE Research; (iii) 3C-SiC/Si supplied by Novasic; and (iv) (001) Si from Virginia Semiconductor. They were cleaned with the standard RCA

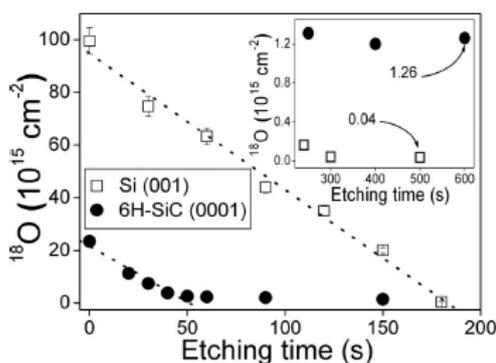
process<sup>17</sup> and then etched for 60 s in a 5 vol % aqueous solution of HF (40 wt % HF, purchased from Merck) and rinsed in deionized water. Immediately after blow drying with N<sub>2</sub>, they were loaded in a static pressure, quartz tube, resistive furnace that was pumped down to 10<sup>-7</sup> mbar. SiO<sub>2</sub> films were thermally grown in 100 mbar of dry O<sub>2</sub> (<1 ppm H<sub>2</sub>O) enriched to 97% in the <sup>18</sup>O isotope, whose natural abundance is 0.2%. The use of <sup>18</sup>O is crucial, as nuclear reaction analysis allows distinguishing it from oxygen eventually incorporated from other sources (for instance, exposure to the ambient).

After oxidation, samples were etched in 1% HF aqueous solutions at 23.0 ± 0.2°C, and the amount of residual <sup>18</sup>O was determined by NRA using the <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N nuclear reaction at 730 keV, referenced to a standard Si <sup>18</sup>O<sub>2</sub> film on Si. This method has a detection limit of 10<sup>13</sup> <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup> with an experimental accuracy of 5%.<sup>18</sup> Oxygen areal densities can be converted into SiO<sub>2</sub> thicknesses using the relationship 10<sup>15</sup> O cm<sup>-2</sup> = 2.26 Å of SiO<sub>2</sub>,<sup>18</sup> obtained from the density of thermally grown SiO<sub>2</sub> on Si (2.21 g cm<sup>-3</sup>). The depth distribution of <sup>18</sup>O in selected samples was determined by NRP using the narrow resonance at 151 keV in the cross-sectional curve of the <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N nuclear reaction.<sup>18,19</sup> Experimental excitation curves (α-particle yield vs incident proton energy) were converted into concentration profiles using the FLATUS code.<sup>19</sup>

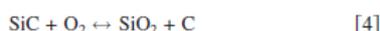
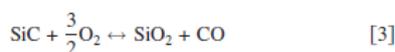
### Results and Discussion

Figure 1 shows <sup>18</sup>O areal densities as a function of etching time in 1% HF solution for oxide films grown at 1100°C on Si-faced 6H-SiC and on Si, respectively, for 600 and 500 s. In the linear region of the plots (0–50 s for SiC and 0–180 s for Si), an etch rate of (0.47 ± 0.04) × 10<sup>15</sup> <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (~1 Å/s) was determined for oxides on both semiconductor samples. However, SiO<sub>2</sub>/SiC samples present a markedly different behavior at longer etching times. The amount of <sup>18</sup>O remaining on 6H-SiC after etching for very long times is more than 30 times higher than on Si (see inset in Fig. 1). The residual <sup>18</sup>O in Si samples (0.04 × 10<sup>15</sup> <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup>) corresponds to the natural abundance of <sup>18</sup>O in a SiO<sub>2</sub> native layer, produced by exposure of the sample to air between the HF etching and NRA. The 1.26 × 10<sup>15</sup> <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup> observed for the SiC sample after HF etching for 600 s (Fig. 1, inset) cannot be explained only by the formation of a native SiO<sub>2</sub> film, because it would correspond to a layer 30 times thicker than that observed on Si, and the oxide growth rate on SiC is known to be smaller.<sup>5</sup> The experimental observation by NRA is consistent with the formation at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface, of an <sup>18</sup>O-containing compound (other than SiO<sub>2</sub>) that is insoluble in diluted HF at room temperature. This hypothesis can be clarified by analyzing mechanisms involved in SiC thermal oxidation. During this process, two main reactions occur at the SiC surface<sup>5</sup>

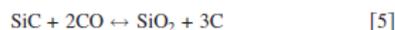
<sup>z</sup> E-mail: silma@iq.ufrgs.br



**Figure 1.**  $^{18}\text{O}$  areal densities as a function of the etching time in 1% HF at 23°C for  $\text{SiO}_2$  films thermally grown on Si ( $\square$ ) and on 6H-SiC ( $\bullet$ ). Dotted lines indicate linear etch rate regions, corresponding to  $0.47 \pm 0.04 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \text{ cm}^{-2}/\text{s}$  for  $\text{SiO}_2$  films on both semiconductors. Inset:  $^{18}\text{O}$  areal densities in the same samples after etching times longer than 200 s.

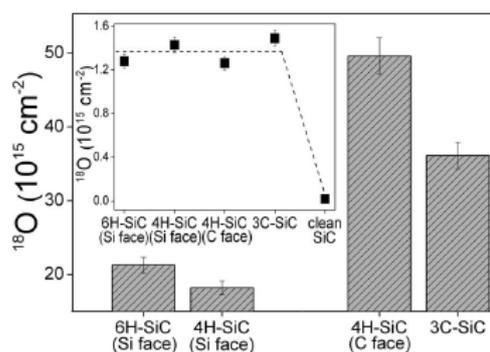


Also, products from Eq. 3 and 4 can react with the SiC substrate, oxygen molecules, or the oxide overlayer



In Eq. 7,  $x$  and  $y$  reflect the variable stoichiometry of silicon oxycarbides, in which Si atoms are bonded to O and C atoms simultaneously.<sup>10</sup> The existence of these compounds in a transition layer between thermally grown  $\text{SiO}_2$  and the SiC substrate was reported in previous works using X-ray photoelectron spectroscopy and low-energy ion scattering.<sup>10,11,20,21</sup> Additionally, it was supported theoretically<sup>22,23</sup> and recently confirmed experimentally by electron energy loss spectroscopy.<sup>24</sup> In view of all this knowledge, the contrasting etching behavior near the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface compared with the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  one reported in the present work, probed by a different analytical tool, is consistent with the formation of silicon oxycarbides at the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface.

In search of correlations between the amount of residual oxygen in silicon oxycarbides at the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface and the different reactivities of SiC faces and polytypes, oxides were thermally grown in  $^{18}\text{O}_2$  at 1100°C for 60 min on 3C-SiC, on the Si-terminated face of 6H-SiC, and on both Si- and C-terminated faces of 4H-SiC. These samples were analyzed by NRA before and after etching in 1% HF for 600 s. Figure 2 shows the corresponding  $^{18}\text{O}$  areal densities, evidencing differences in oxide growth rates among polytypes, and particularly between the Si- and C-terminated faces of SiC, which are in agreement with earlier results.<sup>5,25</sup> These differences could correspond to different amounts of silicon oxycarbides in the  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface region, which was still not probed. The inset in Fig. 2 compares the  $^{18}\text{O}$  areal densities remaining after HF etching to the  $^{18}\text{O}$  areal density in a cleaned Si-faced 6H-SiC substrate before oxidation. The average areal density of residual  $^{18}\text{O}$  for the three different polytypes and the two different faces investigated is  $1.36 \pm 0.13 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \text{ cm}^{-2}$ , 2 orders of magnitude higher than the areal density observed for the native oxide in the clean 6H-SiC sample ( $0.02 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \text{ cm}^{-2}$ , near the detection limit of NRA). The amount of residual  $^{18}\text{O}$ , attributed to silicon oxycarbides in the



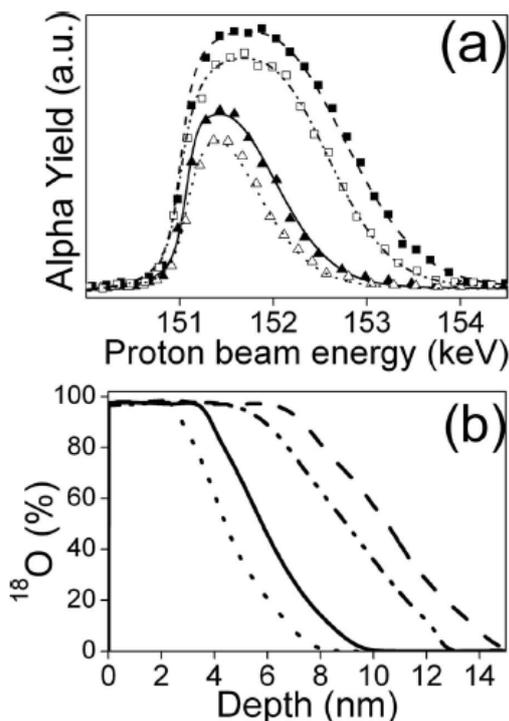
**Figure 2.**  $^{18}\text{O}$  areal densities after identical  $^{18}\text{O}_2$  oxidations of SiC samples of the polytypes and faces indicated. Error bars correspond to experimental accuracy of 5%. Inset:  $^{18}\text{O}$  areal densities in the same samples after 600 s etching in 1% HF as compared to a clean Si-faced 6H-SiC.

$\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface region, is independent of the SiC face or polytype, although these last characteristics of the substrate have a great influence in its properties, such as bandgap and oxidation rate. Thus, the presence of silicon oxycarbides is shown to be an intrinsic characteristic of oxide thermal growth on SiC. This hypothesis is further supported by thermal growth experiments at different temperatures that were also performed: oxide films were grown on SiC for 180 min at 550, 750, and 950°C. After etching in aqueous HF solution for 600 s the residual  $^{18}\text{O}$  was  $(1.20 \pm 0.10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Previous works report C consumption from  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interfaces by postoxidation annealing in  $\text{O}_2$  at a lower temperature.<sup>14,26</sup> To clarify this procedure, oxide films were grown on SiC for 60 min at 1100°C and underwent a reoxidation in  $^{18}\text{O}_2$  at 350 or 950°C for 180 min. The amount of  $^{18}\text{O}$  remaining after etching in HF was in the same range as before, indicating that reoxidation, although possibly removing C clusters, did not consume silicon oxycarbides.

A relevant question arising from observations above is how the  $\text{SiO}_2$  film growth is affected in a subsequent thermal growth step, after an original  $\text{SiO}_2$  film has been etched away, which is common in device fabrication. Figure 3a shows experimental (symbols) and simulated (lines)  $^{18}\text{O}$  excitation curves for Si- and C-faced 4H-SiC that underwent either a standard oxidation (1 h in 100 mbar of  $^{18}\text{O}_2$  at 1100°C) or the sequence oxidation/HF-etching/oxidation. The corresponding  $^{18}\text{O}$  profiles are presented in Fig. 3b, evidencing similar slopes in the interface region for samples of each set of faces. However, on both SiC faces, the oxide grown after HF etching is thinner than the companion film. It has been demonstrated<sup>15</sup> that thermal oxide growth on SiC in  $\text{O}_2$  is limited by chemical reaction. Experimental observations reported here suggest further decrease in the reactivity of the SiC surface toward oxidation due to the presence of silicon oxycarbides that are not removed by etching in diluted HF.

Due to the technological need of sequential oxide etching and thermal growth and for consistency among subsequent oxidation steps, removal of silicon oxycarbides from the SiC surface is highly desirable. In this work different aqueous solutions were tested aiming at removing the silicon oxycarbides from the SiC surface. Wet chemical etchings were chosen instead of dry etching techniques because of their relatively low cost, simple experimental procedure, negligible damage produced, and high selectivity.<sup>27</sup> Molten alkali salts and alkaline hydroxides, which at elevated temperatures dissolve SiC, were not employed in trials to remove silicon oxycarbides because they destroy and contaminate the SiC surface with alkali species,<sup>28</sup> leading to deleterious effects (inversion layers, leakage, drifts during device operation, and other instabilities)<sup>29</sup> in MOS devices. The process consisted of dipping Si  $^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$  samples in a



**Figure 3.** (a) Experimental (symbols) excitation curves of the  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction around the resonance at 151 keV and the corresponding simulations (lines) for the following samples after thermal growth steps in  $^{18}\text{O}_2$ : Si-faced 4H-SiC after a single step ( $\blacktriangle$  and solid line) and after a first thermal growth step, etching in HF, and a second step in  $^{18}\text{O}_2$  ( $\triangle$  and dotted line). C-faced 4H-SiC after a single step ( $\blacksquare$  and dashed line) and after a first thermal growth step, etching in HF, and a second step in  $^{18}\text{O}_2$  ( $\square$  and dash-dotted line). (b)  $^{18}\text{O}$  profiles obtained from the simulation of excitation curves presented in (a) using the same line types.  $^{18}\text{O}$  concentration is normalized to O in stoichiometric  $\text{SiO}_2$ . a.u. stands for arbitrary units.

1% HF solution for 600 s and then in various acids and oxidizing aqueous solutions for different times and at different temperatures, with subsequent determination of the amount of  $^{18}\text{O}$  remaining in each sample. Table I summarizes etching chemistries, temperatures, and the amount  $^{18}\text{O}$  remaining in each sample. The first dissolution trial was in HF aqueous solution at higher concentration and temperature than those used to dissolve thermally grown  $\text{SiO}_2$  films, because it has been observed that the etch rate of  $\text{SiO}_2$  increases with temperature and HF concentration.<sup>8</sup> Nonetheless, the amount of residual  $^{18}\text{O}$  after such etchings is comparable to that mentioned in the inset of Fig. 1.

Regarding  $\text{SiO}_2$  etching with HF, electron density is higher around oxygen than around silicon atoms. These electrophilic silicon atoms tend to react more easily with fluorine species. In the case of silicon oxycarbides, the presence of carbon, whose electronegativity is between those of silicon and oxygen, modifies the charge density distribution. The modification in bond polarization of Si atoms decreases the reactivity toward fluorine. Thus, even concentrated and heated HF cannot break up bonds in silicon oxycarbides.

In another attempt to dissolve silicon oxycarbides, concentrated phosphoric acid was tested because it is one of the few aqueous solutions capable of etching SiC by oxidation if heated at 215 °C.<sup>27</sup> Because the present aim is to dissolve silicon oxycarbides but not SiC, this acid was employed at a lower temperature. However, it did not alter the residual  $^{18}\text{O}$  areal density either. Nitric acid is a stron-

**Table I.** Aqueous solutions and their concentrations used in trials to remove silicon oxycarbides as well as etch temperatures employed and areal densities of remaining  $^{18}\text{O}$  for Si-faced 6H-SiC wafers with a thermally grown 5 nm thick  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  film etched in 1% HF aqueous solution for 600 s and followed by etching in the indicated aqueous solution for 600 s, except when otherwise mentioned.

Aqueous solution	T (°C)	$^{18}\text{O}$ ( $10^{15}$ atom $\text{cm}^{-2}$ )
40% HF	60	1.14
85% $\text{H}_3\text{PO}_4$	60	1.30
65% $\text{HNO}_3$	25	1.55
40% $\text{HNO}_3$ <sup>a</sup>	120	1.39
40% HF:65% $\text{HNO}_3$ :95% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2:2:1) <sup>b</sup>	25	1.06
30% $\text{H}_2\text{O}_2$	25	1.28
30% $\text{H}_2\text{O}_2$ :95% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:4)	80	1.20
30% $\text{H}_2\text{O}_2$ :40% $\text{NH}_4\text{OH}$ : $\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4)	80	1.04
35% $\text{HCl}$ :65% $\text{HNO}_3$ (3:1)	60	1.77

<sup>a</sup> Etching time 300 min.

<sup>b</sup> Etching time 360 min.

ger oxidizing agent and could chemically oxidize silicon oxycarbides to other compounds, presenting a higher probability to be removed, such as  $\text{SiO}_x$  and  $\text{CO}_x$ . Nevertheless,  $^{18}\text{O}$  areal densities observed after nitric acid-based etchants, including a mixture with HF and sulfuric acid,<sup>30</sup> were similar to that observed after diluted HF only. Hydrogen peroxide is commonly employed in technology for surface cleaning for being a powerful oxidizing agent. It was tested by itself as well as in combination with sulfuric acid (piranha solution) or ammonium hydroxide (a step of the RCA process), but without success for silicon oxycarbide dissolution. An extremely aggressive etch chemistry consisting of a hot mixture of concentrated hydrochloric and nitric acids (*aqua regia*) was also employed but did not lower the amount of remaining  $^{18}\text{O}$  either. Finally, all samples submitted to oxidizing wet chemistries underwent concentrated HF etching aiming at removing  $\text{SiO}_2$  possibly formed. No significant change in  $^{18}\text{O}$  areal densities was observed, confirming the very high chemical stability of silicon oxycarbides.

### Conclusions

Silicon oxide films were thermally grown in dry  $^{18}\text{O}_2$  at various temperatures on different polytypes and faces of SiC. The amount of  $^{18}\text{O}$  remaining after etching in diluted HF was determined by nuclear reaction analysis and correlated with the presence of silicon oxycarbides in the  $\text{SiO}_2$ /SiC interface region. While the etch rates of silicon oxide films grown on SiC and Si were found to be the same, the amount of residual  $^{18}\text{O}$  was 2 orders of magnitude higher on SiC and independent of polytype, surface termination, oxidation temperature, and postoxidation annealing in  $\text{O}_2$ . Oxide film growth was found to be retarded on substrates that had been oxidized and etched in HF, and the effect was attributed to residual silicon oxycarbides. Additional acid and oxidizing wet etch chemistries were unable to reduce the amount of residual  $^{18}\text{O}$  on SiC samples, revealing the very high chemical inertness of silicon oxycarbides.

### Acknowledgments

The authors acknowledge financial support provided by the Brazilian agencies MCT/CNPq, CAPES, and FAPERGS.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul assisted in meeting the publication costs of this article.

### References

1. E. Kohn and A. Denisenko, *Thin Solid Films*, **515**, 4333 (2007).
2. M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, and B. Straumal, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **17**, 1 (2006).

3. J. B. Casady and R. W. Johnson, *Solid-State Electron.*, **39**, 1409 (1996).
4. M. Bhatnagar and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices*, **40**, 645 (1993).
5. C. I. Harris and V. V. Afanas'ev, *Microelectron. Eng.*, **36**, 167 (1997).
6. M. B. Johnson, M. E. Zvanut, and O. Richardson, *J. Electron. Mater.*, **29**, 368 (2000).
7. C. R. Helms and B. E. Deal, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 806 (1992).
8. K. R. Williams and R. S. Muller, *J. Microelectromech. Syst.*, **5**, 256 (1996).
9. V. V. Afanasev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, *Phys. Status Solidi A*, **162**, 321 (1997).
10. C. Önneby and C. G. Pantano, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 1597 (1997).
11. G. G. Jernigan, R. E. Stahlbush, M. K. Das, J. A. Cooper, Jr., and L. A. Lipkin, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1448 (1999).
12. J. L. Cantin, H. J. Von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 015502 (2004).
13. V. R. Vathulya, D. N. Wang, and M. H. White, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2161 (1998).
14. G. V. Soares, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 041901 (2006).
15. I. C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, and F. C. Stedile, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 256102 (2002).
16. T. E. Rudenko, I. N. Osiyuk, I. P. Tyagulski, H. Ö. Ölafsson, and E. Ö. Sveinbjörnsson, *Solid-State Electron.*, **49**, 545 (2005).
17. W. Kern and D. S. Puotinem, *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
18. I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.*, **36**, 1 (1999).
19. C. Driemeier, L. Miotti, R. P. Pezzi, K. P. Bastos, and I. J. R. Baumvol, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **249**, 278 (2006).
20. C. Radtke, I. J. R. Baumvol, J. Morais, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3601 (2001).
21. B. Hornetz, H.-J. Michel, and J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 767 (1995).
22. C. R. S. da Silva, J. F. Justo, and I. Pereyra, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4845 (2004).
23. S. W. Wang, S. Dhar, S. R. Wang, A. C. Ahvi, A. Franceschetti, J. R. Williams, L. C. Feldman, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 026101 (2007).
24. T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, and M. Das, in *Proceedings of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials*, The Japan Society of Applied Physics, p. Fr-31 (2007).
25. H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363 (1994).
26. C. Radtke, I. J. R. Baumvol, B. C. Ferrera, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3402 (2004).
27. D. Zhuang and J. H. Edgar, *Mater. Sci. Eng., R.*, **48**, 1 (2005).
28. D. Siche, D. Klimm, T. Hälzel, and A. Wohlfart, *J. Cryst. Growth*, **270**, 1 (2004).
29. E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, and C. T. Sah, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1664 (1965).
30. K. L. Brower, *Phys. Rev. B*, **38**, 9657 (1988).

## ANEXO II

APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 251909 (2009)

### Effects of nitrogen incorporation on the interfacial layer between thermally grown dielectric films and SiC

S. A. Corrêa,<sup>1,a)</sup> C. Radtke,<sup>1</sup> G. V. Soares,<sup>2</sup> L. Miotti,<sup>2,3,b)</sup> I. J. R. Baumvol,<sup>2,3</sup> S. Dimitrijević,<sup>4</sup> J. Han,<sup>4</sup> L. Hold,<sup>4</sup> F. Kong,<sup>4</sup> and F. C. Stedile<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, Brazil

<sup>2</sup>Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul 95070-560, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91509-900 Porto Alegre, Brazil

<sup>4</sup>Queensland Microtechnology Facility and Griffith School of Engineering, Griffith University, Nathan, Queensland 4111, Australia

(Received 13 March 2009; accepted 6 June 2009; published online 26 June 2009)

C-containing interlayers formed between the SiC substrate and dielectric films thermally grown in O<sub>2</sub>, NO, and in O<sub>2</sub> followed by annealing in NO were investigated. X-ray reflectometry and x-ray photoelectron spectroscopy were used to determine N and C incorporation in dielectric films and interlayers, as well to determine their mass densities and thicknesses. The thickest C-containing interlayer was observed for films thermally grown in O<sub>2</sub>, whereas the thinnest one was observed for films directly grown in NO, evidencing that the presence of N decreases the amount of carbonaceous compounds in the dielectric/SiC interface region. © 2009 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.3159812]

Silicon carbide (SiC) is a wide band gap semiconductor whose properties make it very convenient as the starting material to build electronic devices for high-power, high-temperature, and/or high-frequency applications. As an additional advantage, a SiO<sub>2</sub> film can be thermally grown on SiC, similarly to Si, allowing the use of fabrication technology of Si-based metal-oxide-semiconductor (MOS) devices. However, SiO<sub>2</sub>/SiC-based MOS devices present higher interface state density ( $D_{it}$ ) and lower channel mobility than those typically found in SiO<sub>2</sub>/Si-based ones.<sup>1</sup> This has been mainly attributed to the presence of carbonaceous compounds in the oxide near the SiO<sub>2</sub>/SiC interface besides Si and/or C dangling bonds and suboxides.<sup>1-4</sup> Postoxidation annealing in N-containing atmospheres, especially in nitric oxide (NO), was reported to be an effective route to improve the electrical characteristics of the interface in SiC-based MOS structures.<sup>4-6</sup> However, physicochemical and electrical modifications induced by the presence of nitrogen in SiO<sub>2</sub> films thermally grown on SiC (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC) still need to be better understood, in order to improve the electrical characteristics of this interface toward satisfactory figures.

The present work reports mainly x-ray reflectometry (XRR) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) investigation of the mechanisms underlying the improvement of the electrical characteristics of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC structures.

Silicon-faceted (0001) *n*-type on-axis 6H-SiC wafers were cleaned in a mixture of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by the Radio Corporation of America process. After etching in a 5% HF aqueous solution for 1 min, samples were loaded in a quartz tube furnace. Three different routes were used to grow dielectric films on 6H-SiC. SiO<sub>2</sub> films were grown at 1100 °C for 1 h in a 100 mbar static atmosphere of O<sub>2</sub> isotopically enriched to 97% in <sup>18</sup>O (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-route). Direct oxynitride film growth in NO (NO-route) or NO-annealing of

Si <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/SiC (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO-route) were performed at 1175 °C for 2 h at a NO flow rate of 1 slm. The <sup>18</sup>O enrichment of the O<sub>2</sub> gas (natural abundance of <sup>18</sup>O is 0.2%) allows distinguishing it from O incorporated in the films during air exposure and/or NO annealing. <sup>18</sup>O quantification was accessed by nuclear reaction analysis (NRA),<sup>7</sup> using the <sup>18</sup>O(*p*, α)<sup>15</sup>N reaction in the plateau of the cross section curve around 730 keV. The areal density of <sup>16</sup>O was determined by Rutherford backscattering spectrometry in channeled geometry (c-RBS) at 2.0 MeV.<sup>7</sup> Oxygen areal densities were converted into SiO<sub>2</sub> thicknesses using the relationship 10<sup>15</sup> O cm<sup>-2</sup> = 0.226 nm of SiO<sub>2</sub> obtained from the 2.21 g cm<sup>-3</sup> dense SiO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> XPS analyses were performed in an Omicron-SPHERA station, using Mg Kα radiation (1253.6 eV) at two different detection angles with respect to the normal to the sample surface: 0° (bulk sensitive mode) and 73° (surface sensitive mode). HF etching of films was performed prior to XPS analyses to reduce their thicknesses to values ~7 nm, more suitable to be probed by this technique. All spectra were fitted assuming a Shirley background. In the spectra shown below the background was already subtracted. XRR analyses were performed in a Shimadzu XRD 6000 equipment using Cu Kα<sub>1</sub> radiation (λ = 1.5418 Å) and scanning in 0.02° steps. Data simulations were performed using the Parratt formalism for reflectivity.<sup>8</sup>

XRR results for the three different routes are shown in Fig. 1. Data obtained from the sample prepared in the <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-route were simulated with two different approaches. A single-layer model, assuming only a SiO<sub>2</sub> film on SiC or a two-layer model, consisting of an interfacial layer of silicon oxycarbides (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) between the SiO<sub>2</sub> film and the SiC substrate. <sup>18</sup>O areal density determined by NRA (45 × 10<sup>15</sup> <sup>18</sup>O cm<sup>-2</sup>) was converted to SiO<sub>2</sub> thickness (10.2 nm, using the above relation) and used as the initial input in the simulation of XRR measurements. The simulation with the single-layer (SiO<sub>2</sub>/SiC) model [dashed line in Fig. 1(a)] was in very poor agreement with experimental data, even after allowing the mass density of the SiO<sub>2</sub> film to vary in the

<sup>a)</sup>Electronic mail: silma@iq.ufrgs.br.

<sup>b)</sup>Present address: Department of Physics, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-8202, USA.

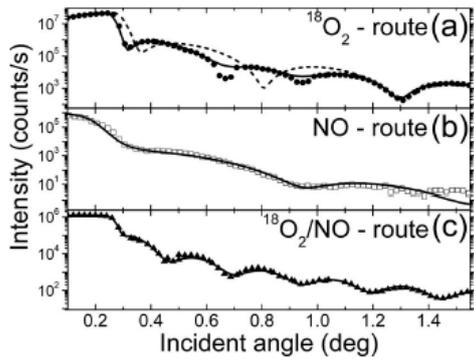


FIG. 1. XRR data from 6H-SiC samples prepared according to (a)  $^{18}\text{O}_2$ -route: experimental data (solid circles), simulation with a 9 nm  $\text{SiO}_2$  film on a 2.9 nm  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  interfacial layer (solid line), and simulation with a 10 nm  $\text{SiO}_2$  film without the  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  layer (dashed line); (b) NO-route: experimental data (open squares) and simulation with a 6.5 nm  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  film on a 1.2 nm  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  interfacial layer (solid line); and (c)  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -route: experimental data (solid triangles) and simulation with a 16 nm  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  film on a 1.7 nm  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  interfacial layer (solid line).

2.10–2.30  $\text{g cm}^{-3}$  range, the roughness between 0 and 7 nm, and with unconstrained values of thicknesses. On the other hand, the assumption of a two-layer model [solid line in Fig. 1(a)], with a 2.9 nm thick interfacial layer of mass density 2.75  $\text{g cm}^{-3}$  [between the  $\text{SiO}_2$  film value ( $\sim 2.20 \text{ g cm}^{-3}$ ) and that for bulk 6H-SiC (3.21  $\text{g cm}^{-3}$ )], led to a much better agreement. Roughness values were 1 nm for the interface between the SiC and the interfacial layer and 1.2 nm between the  $\text{SiO}_2$  film (9 nm thick, mass density 2.10  $\text{g cm}^{-3}$ ) and the interfacial layer. Therefore, the total thickness determined by XRR was 11.9 nm, being in reasonable agreement with that obtained by NRA. The discrepancy between both values is attributed to the approximation made assuming the 2.21  $\text{g cm}^{-3}$  density for the film, which is absolutely valid only for pure  $\text{SiO}_2$  films thermally grown on Si. Since good agreement between experimental and simulation data was achieved with a two-layer model, other models with larger numbers of layers were not employed. The thickness of this interfacial layer determined from the simulation of the XRR data is consistent with previous observations<sup>9,10</sup> using different analytical techniques. Thus, the two-layer model was chosen in the simulation of this sample. It corroborates the existence of a C-containing layer between the thermally grown  $\text{SiO}_2$  film and the SiC substrate.<sup>2,11–13</sup>

In order to simulate XRR data obtained from samples prepared in the NO- and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -routes, a two-layer model was also assumed, this time considering that N was incorporated in the  $\text{SiO}_2$  film. The sum ( $^{18}\text{O}+^{16}\text{O}$ ) of areal densities of  $^{18}\text{O}$ , incorporated mainly during oxidations in  $^{18}\text{O}_2$  and determined by NRA, and  $^{16}\text{O}$ , incorporated mainly during annealings in natural NO and determined by c-RBS, were  $33 \times 10^{15}$  and  $71 \times 10^{15} \text{ O cm}^{-2}$  for NO- and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -routes, respectively. They were converted to films thicknesses (7.5 and 16 nm, respectively), using the above relation) and used as initial inputs in XRR simulations. Although small amounts of N may be present in the interfacial layer, no significant modification in the simulated reflectivity was observed when they were added. Thus, mass density of the interfacial layer was fixed at 2.75  $\text{g cm}^{-3}$  and its thickness was allowed to vary in the 1–3 nm range, while the

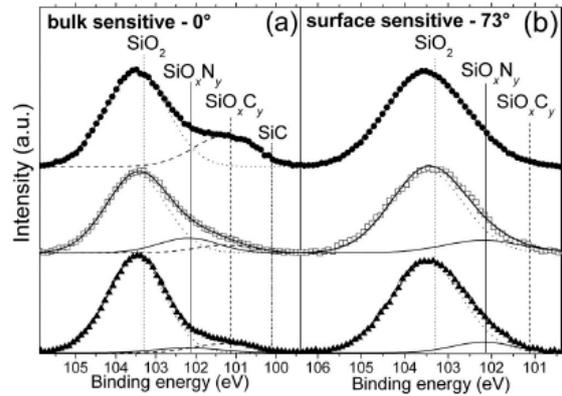


FIG. 2. Si 2p photoelectron spectra (a.u.=arbitrary a.u.units) at take-off angles of  $0^\circ$  [bulk sensitive (a)] and  $73^\circ$  [surface sensitive (b)] for 6H-SiC samples prepared according to:  $^{18}\text{O}_2$ - (solid circles), NO- (open squares), and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ - (solid triangles) routes. The energy positions for the Si bonding in different environments are indicated. The components used in fittings and their sum are also shown.

roughness was fixed at 1 nm between the SiC and the interfacial layer and at 1.2 nm between the interfacial layer and the dielectric film. This approach led to good fits, as shown in Figs. 1(b) and 1(c). Mass densities obtained from the XRR simulation stand for an average value for the given layer, while in fact a gradual profile of N has been identified<sup>11,14</sup> for  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$  structures. N-containing  $\text{SiO}_2$  films grown in the NO- and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -routes were denser than the  $\text{SiO}_2$  ones, with average mass densities of 2.70 and 2.45  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively. Films thicknesses determined by XRR (7.7 and 17.7 nm for NO- and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -routes, respectively) are close to those determined by NRA and RBS, the discrepancy being attributed to the same reason mentioned above in the case of the  $^{18}\text{O}$ -route sample. It is noteworthy that in the NO-route, the silicon oxycarbide layer thickness is 1.2 nm, which is about half of the thickness observed for the interfacial layer for the film grown in the  $^{18}\text{O}_2$ -route. This indicates that thermal growth in NO atmosphere leads to the formation of a thinner C-containing layer near the interface than films thermally grown in  $\text{O}_2$  atmosphere, in agreement with previous results obtained from samples NO annealed following wet oxidation.<sup>15</sup> Since the majority of electrically active defects of the dielectric/SiC interface were attributed to residual carbon, one could expect to obtain superior electrical characteristics for MOS structures prepared in the NO than for those prepared in the  $^{18}\text{O}_2$ -route, consistent with previous results.<sup>16,17</sup> In the  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -route, the thermal oxynitridation step in NO led to a smaller reduction in the interfacial layer (1.7 nm thick) than the NO-route, justifying the fact that the best C-V characteristics observed so far for such routes<sup>17</sup> are for capacitors prepared using the NO-route.

X-ray photoelectrons spectra from Si 2p regions are shown in Fig. 2 for bulk (a) and surface (b) sensitive modes for samples prepared according to the three different growth routes. For the  $^{18}\text{O}_2$ -route (solid circles), a single component was identified in the surface sensitive mode, assigned to Si–O bonding in  $\text{SiO}_2$ . Vertical lines correspond to the position in binding energy of the Si  $2p_{3/2}$  components. In the bulk sensitive mode, a second component was also observed at a binding energy ( $E_b$ ) 2.2 eV lower than the Si–O compo-

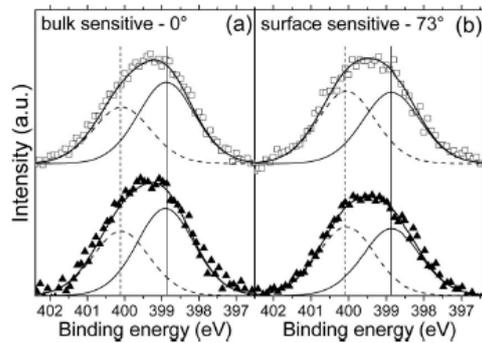


FIG. 3. N 1s photoelectron spectra (a.u.=arbitrary units) at take-off angles of  $0^\circ$  [bulk sensitive (a)] and  $73^\circ$  [surface sensitive (b)] for 6H-SiC samples prepared according to NO-(open squares) and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -(solid triangles) routes. The energy positions for N in a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  environment (higher  $E_b$ ) and to N-C bonds (lower  $E_b$ ) are indicated. The components used in fittings and their sum are also shown.

ment, which can be assigned to  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  bonding in the interfacial layer<sup>18,19</sup> corroborating XRR results. For the NO- (open squares) and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -(solid triangles) routes, a third component was observed, laying between those corresponding to  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  bondings, which was assigned<sup>6,19,20</sup> to Si bonding in  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . This last component appears in both surface and bulk sensitive modes for the NO- and  $\text{O}_2/\text{NO}$ -routes samples, while the component corresponding to the  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  configuration was not visible in the surface sensitive mode, confirming the proposed model, which locates  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  in the interface region with SiC.

N 1s photoelectron energy regions from samples prepared in the NO- (top) and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -(bottom) routes are shown in Fig. 3. Simulations of the experimental data were made assuming two components: one at  $E_b=398.9$  eV and another one at  $E_b=400.1$  eV. Since the binding energy of N 1s photoelectrons corresponding to stoichiometric silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is  $E_b=397.8$  eV,<sup>19,20</sup> one verifies that most of the N was not incorporated as such in the present samples. The component at  $E_b=400.1$  eV was assigned<sup>20,21</sup> to N bonds in a  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  environment. The component at  $E_b=398.9$  eV can be assigned to N-C bonds,<sup>22,23</sup> presenting a higher relative intensity in the bulk sensitive mode for both samples, which is plausible if one assumes that N partially passivates the residual carbon<sup>4,16,24</sup> in the interface region. The observation of this component also in the surface sensitive mode, although with a lower relative intensity, is corroborated by previous results evidencing the presence of residual carbon in the bulk of  $\text{SiO}_2$  films thermally grown on SiC.<sup>24,25</sup>

In summary, characteristics of dielectric films thermally grown on SiC according to three different routes, namely,

$^{18}\text{O}_2$ , NO, and  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  were investigated. The existence of an interfacial  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  layer between the  $\text{SiO}_2$  film grown in the  $^{18}\text{O}_2$ -route and the SiC substrate was identified and its thickness and mass density were determined. The thickness of this layer was drastically reduced for films grown in the NO-route and a similar, although smaller reduction occurs in the case of the  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$ -route sample. These results indicate that the electrical passivation effect of N incorporation comes from the decrease in carbonaceous compounds in the dielectric/SiC interface region.

The authors would like to thank MCT/CNPq, INCT, CAPES, FAPERGS, and ARC (Australian Research Council) for financial support.

- <sup>1</sup>V. V. Afanasev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, *Phys. Status Solidi A* 162, 321 (1997).
- <sup>2</sup>B. Hornetz, H.-J. Michel, and J. Halbritter, *J. Mater. Res.* 9, 3088 (1994).
- <sup>3</sup>K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, and Q. Wahab, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2186 (2000).
- <sup>4</sup>S. Dhar, L. C. Feldman, S. Wang, T. Isaacs-Smith, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.* 98, 014902 (2005).
- <sup>5</sup>D. Sweatman, S. Dimitrijević, H.-F. Li, P. Tanner, and H. B. Harrison, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 470, 413 (1997).
- <sup>6</sup>H.-F. Li, S. Dimitrijević, D. Sweatman, H. B. Harrison, P. Tanner, and B. Feil, *J. Appl. Phys.* 86, 4316 (1999).
- <sup>7</sup>I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* 36, 1 (1999).
- <sup>8</sup>L. G. Parratt, *Phys. Rev.* 95, 359 (1954).
- <sup>9</sup>G. V. Soares, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.* 88, 041901 (2006).
- <sup>10</sup>T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das, *Appl. Phys. Lett.* 93, 022108 (2008).
- <sup>11</sup>K.-C. Chang, Y. Cao, L. M. Porter, J. Bentley, S. Dhar, L. C. Feldman, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.* 97, 104920 (2005).
- <sup>12</sup>C. Radtke, I. J. R. Baumvol, J. Morais, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3601 (2001).
- <sup>13</sup>S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and F. C. Stedile, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11, H258 (2008).
- <sup>14</sup>K. McDonald, M. B. Huang, R. A. Weller, L. C. Feldman, J. R. Williams, F. C. Stedile, I. J. R. Baumvol, and C. Radtke, *Appl. Phys. Lett.* 76, 568 (2000).
- <sup>15</sup>K.-C. Chang, L. M. Porter, J. Bentley, C.-Y. Lu, and J. Cooper, Jr., *J. Appl. Phys.* 95, 8252 (2004).
- <sup>16</sup>P. Jamet, S. Dimitrijević, and P. Tanner, *J. Appl. Phys.* 90, 5058 (2001).
- <sup>17</sup>G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, L. Hold, F. Kong, J. Han, S. Dimitrijević, C. Radtke, and F. C. Stedile, *Appl. Phys. Lett.* 91, 041906 (2007).
- <sup>18</sup>C. Öneby and C. G. Pantano, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 1597 (1997).
- <sup>19</sup>P. Jamet and S. Dimitrijević, *Appl. Phys. Lett.* 79, 323 (2001).
- <sup>20</sup>J. W. Chai, J. S. Pan, Z. Zhang, S. J. Wang, Q. Chen, and C. H. A. Huan, *Appl. Phys. Lett.* 92, 092119 (2008).
- <sup>21</sup>G.-M. Rignanese and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* 63, 075307 (2001).
- <sup>22</sup>S. Souto, M. Pickholdz, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 57, 2536 (1998).
- <sup>23</sup>B. Wei, B. Zhang, and K. E. Johnson, *J. Appl. Phys.* 83, 2491 (1998).
- <sup>24</sup>A. Gavrikov, A. Knizhnik, A. Safonov, A. Scherbinin, A. Bagatur'yants, B. Potapkin, A. Chatterjee, and K. Matocha, *J. Appl. Phys.* 104, 093508 (2008).
- <sup>25</sup>C. Radtke, F. C. Stedile, G. V. Soares, C. Krug, E. B. O. da Rosa, C. Driemeier, I. J. R. Baumvol, and R. P. Pezzi, *Appl. Phys. Lett.* 92, 252909 (2008).

## ANEXO III

# Applied Physics Letters

Manuscript Submission and Peer Review System

[return to main page](#) [suggestions](#) [help?](#) [log out](#)



published by the American Institute of Physics

[about the journal](#) / [search Scitation](#) / [information for contributors](#) / [estimates of finished length](#) / [contact editorial office](#) / [submit to JAP](#)  
[general editorial policies](#)

### Detailed Status Information

<b>Manuscript #</b>	<a href="#">L09-04876R (079931APL)</a>
<b>Current Revision #</b>	1
<b>Other Version</b>	<a href="#">L09-04876</a>
<b>Submission Date</b>	2009-07-13 11:57:51 <b>Days to Render Final Decision: 48</b>
<b>Current Stage</b>	Manuscript Sent to Production <a href="#">[check AMSIS]</a>
<b>Title</b>	Enhancement of interface robustness regarding thermal oxidation in nanostructured Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> deposited on 4H-SiC
<b>Manuscript Type</b>	Regular Letter Article
<b>Category</b>	STRUCTURAL, MECHANICAL, THERMODYNAMIC, AND OPTICAL PROPERTIES
<b>Corresponding Author</b>	Cláudio Radtke (Instituto de Química - UFRGS)
<b>Contributing Authors</b>	Silma Corrêa , Gabriel Marmitt , Nicolau Bom , Aline da Rosa , Fernanda Stedile , Gabriel Soares , Israel Baumvol , Cristiano Krug , Angelo Gobbi
<b>Abstract</b>	Experimental evidences of enhanced stability of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC structures following thermal annealing are presented. Five and 40 nm-thick Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> films evaporated on the Si- and C-terminated faces of 4H-SiC were annealed up to 1000 {degree sign}C in different atmospheres, leading to crystallization and densification of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , with an increase of the band gap. Exposure to O <sub>2</sub> at high temperatures produced SiO <sub>2</sub> and Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> at the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC interface, with less silicate on the Si-terminated face. Annealing in N <sub>2</sub> before exposure to O <sub>2</sub> hindered oxygen diffusion and exchange, leading to more stable thin film structures from the point of view of atomic transport.
<b>Associate Editor</b>	Assigned
<b>Keywords</b>	Silicon Carbide, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , XPS, ion beam analysis

# Enhancement of interface robustness regarding thermal oxidation in nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited on 4H-SiC

<sup>1</sup>S. A. Corrêa, <sup>1</sup>G. G. Marmitt, <sup>1</sup>N. M. Bom, <sup>1</sup>A. T. da Rosa, <sup>1</sup>F. C. Stedile, <sup>1</sup>C. Radtke, <sup>2</sup>G. V. Soares, <sup>2,3</sup>I. J. R. Baumvol, <sup>3</sup>C. Krug, and <sup>4</sup>A. L. Gobbi

<sup>1</sup>Instituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>4</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 13083-100 Campinas, São Paulo, Brazil

## ABSTRACT

Experimental evidences of enhanced stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC structures following thermal annealing are presented. Five and 40 nm-thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films evaporated on the Si- and C-terminated faces of 4H-SiC were annealed up to 1000°C in different atmospheres, leading to crystallization and densification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with an increase of the band gap. Exposure to O<sub>2</sub> at high temperatures produced SiO<sub>2</sub> and an aluminum silicate at the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC interface, with less silicate on the Si-terminated face. Annealing in N<sub>2</sub> before exposure to O<sub>2</sub> hindered oxygen diffusion and exchange, leading to more stable thin film structures from the point of view of atomic transport.

**PACS:** 68.60.Dv, 68.35.Fx, 77.55.+f, 79.60.Jv

Significant research effort is being made to exploit the excellent properties of silicon carbide (SiC) for power electronics. With a band gap approximately three times larger than that of silicon (Si), SiC also presents higher breakdown electric field and thermal conductivity [1]. Among wide-bandgap materials, only SiC can be thermally oxidized to produce silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) as in the case of Si. This has risen expectations regarding the realization of SiC-based metal-oxide-semiconductor field effect transistors (MOSFETs). However, channel mobilities in actual devices are only a fraction (approximately 1%) of the bulk carrier mobility in SiC. The imperfect nature of the thermal SiO<sub>2</sub>/SiC interface is considered to be the main source of channel resistance in SiC MOSFETs [2]. Recently, combined transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy analyses [3] revealed that thermal oxidation also involves structural degradation of the top few atomic layers of the SiC substrate.

Deposition of a suitable material to act as a gate dielectric on SiC should eliminate the issues associated with thermal oxidation. Aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is attractive as dielectric because it simultaneously presents a significant dielectric constant ( $k \approx 9$ ) and large band offsets [4] to 4H-SiC in comparison to common high- $k$  materials. There are open questions, however, with respect to both fabrication and reliability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the gate dielectric for SiC devices submitted to the extreme conditions intrinsic to power electronics.

An interfacial Si sub-oxide layer between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by atomic layer deposition (ALD) and the Si-terminated face of 4H-SiC was evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The interlayer thickness increased after annealing at 1000°C in Ar, which also triggered Si diffusion into the dielectric layer as evidenced by secondary ion mass spectrometry (SIMS) [5]. The thickness of a SiO<sub>2</sub> interlayer has

significant impact on channel mobility for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H-SiC MOSFETs [6]. Thus, controlling the transport of oxygen through Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mandatory. Besides the formation of an interlayer and compositional changes in the dielectric, thermal annealing also induces structural modifications in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as shown by Jakschik and coworkers [7]. In particular, an increase of the dielectric constant was observed accompanying crystallization and densification.

In this scenario, we investigated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H-SiC structures with respect to atomic transport and interface modification induced by thermal annealing in O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were deposited on both (0001) (Si-face) and (000 $\bar{1}$ ) (C-face) of 4H-SiC to investigate the influence of substrate polarity on interface formation and stability. Oxygen incorporation was detected using O<sub>2</sub> enriched in <sup>18</sup>O, whose natural abundance is 0.2%. That enabled us to use nuclear reaction analysis and distinguish oxygen originally in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film from that incorporated during annealing. All results were compared with those of counterpart Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si samples.

4H-SiC polished on both (0001) and (000 $\bar{1}$ ) faces and Si(001) substrates were cleaned in a mixture of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by the RCA process. After etch in a 5% HF aqueous solution for 1 min, samples were rinsed in deionized water for 30 s and loaded in the deposition chamber. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were deposited from an alumina source by electron beam physical vapor deposition, which is not aggressive to the substrate (i.e. minimizes damage) and is free of intrinsic contaminants such as carbon and hydrogen, typical of chemical methods. Deposition parameters were adjusted in order to produce stoichiometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as determined by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). XPS was performed in an Omicron SPHERA station using Mg K $\alpha$  radiation. Data fitting was performed using a branching ratio  $2p_{1/2}/2p_{3/2}$  of 0.5 (the statistical ratio) and a spin-orbit splitting of 0.6 eV. The samples characterized by XPS had 5 nm-thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers, while

40 nm-thick films were used for X-ray diffraction and reflectivity and nuclear reaction analysis. XRR analyses were performed in a Shimadzu XRD 6000 equipment using Cu  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and scanning in  $0.02^\circ$  steps. Thermal processing was performed in a resistively heated quartz tube furnace for 1 h under a static pressure of 100 mbar of either  $N_2$  ( $< 1 \text{ ppm}$  of  $H_2O$ ) or  $O_2$  enriched to 97% in the isotope of mass 18 (termed  $^{18}O_2$ ). The depth distribution of  $^{18}O$  in annealed samples was determined by nuclear reaction profiling (NRP) using the resonance at 151 keV in the cross section curve of the  $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$  nuclear reaction [8].

Figure 1 shows Si  $2p$  XPS spectra for 5 nm-thick  $Al_2O_3$  films on SiC before or after annealing in  $O_2$  at 600 or 1000°C. We found no significant evidence of an interlayer between  $Al_2O_3$  and SiC substrates in as-deposited samples; a Si substrate counterpart, on the other hand, showed aluminum silicate ( $AlSi_xO_y$ ). The formation of such a compound was also observed with  $Al_2O_3/Si$  structures prepared by chemical vapor deposition at 400°C [9]. This observation should be related to the lower reactivity of SiC when compared to Si. In Fig. 1 three components can be distinguished in the spectra. We assign them to silicon oxide,  $AlSi_xO_y$ , and the silicon carbide substrate.

Annealing in  $O_2$  affected the Si  $2p$  spectrum of all samples as compared to as-deposited ones. Al  $2p$  and O  $1s$  spectra, on the other hand, remained unchanged. Interface modification took place at 600°C where, based only on intrinsic carrier concentration, SiC devices can operate theoretically. The degree of modification depends on annealing temperature and substrate polarity. At fixed temperature,  $AlSi_xO_y$  is more abundant in the C-faced sample (as determined by comparing the components' areas) while, for a given substrate termination, the higher the annealing temperature, the higher the relative amount

of silicate. That is,  $\text{SiO}_2$  formation is hindered at the highest annealing temperature (similar results were obtained on Si substrate, not shown here). According to data discussed below, this observation is at least partially due to crystallization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\text{AlSi}_x\text{O}_y$  formation can be explained by chemical reaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC.  $\text{SiO}_2$  formation would be likely due to reduction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by SiC or reaction between the substrate and oxygen diffusing from the gas phase. As XPS data only show Al in the fully oxidized state, experimental evidence favors the latter hypothesis. Our observation that  $\text{AlSi}_x\text{O}_y$  is more abundant in the C-terminated face of SiC can be explained by faster kinetics in the reaction of SiC with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as observed for the reaction with oxygen in thermal oxidation [10]. As for the fact that less  $\text{SiO}_2$  forms at high annealing temperature, additional data discussed below indicate that a bulk transformation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  limits the supply of oxygen from the gas phase (i.e. diffusion is hindered).

Fig. 2 shows nuclear reaction data regarding  $^{18}\text{O}$  in 40 nm-thick  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films annealed at the indicated temperatures. Alpha particle yield in the figure is proportional to  $^{18}\text{O}$  concentration; depth in the sample scales with proton energy. The curves shown correspond to the actual concentration versus depth information convoluted with instrumental and proton energy loss functions. According to Fig. 2, processing at  $600^\circ\text{C}$  leads to a relatively shallow distribution of  $^{18}\text{O}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (i.e., the interface with SiC is barely reached); the maximum concentration of  $^{18}\text{O}$  occurs at the sample surface. Annealing at  $900^\circ\text{C}$  produces a constant distribution of  $^{18}\text{O}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  that corresponds to 1.4 times the peak concentration observed at  $600^\circ\text{C}$ . Data taken after annealing at  $1000^\circ\text{C}$  indicate a bulk concentration of  $^{18}\text{O}$  that is intermediate between those seen at 600 and  $900^\circ\text{C}$ . This result contrasts with the observation [11] that oxygen incorporation and

exchange in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films deposited by ALD on Si tends to increase with annealing temperature.

Aiming at clarifying the observation above, two samples were annealed sequentially for 1 h in 100 mbar of  $\text{N}_2$  followed by  $^{18}\text{O}_2$ . As shown in Fig. 2, the annealing step in inert gas significantly reduced the amount of  $^{18}\text{O}$  incorporated to the oxide film; in addition,  $^{18}\text{O}$  became essentially confined to the sample surface. This result scaled with annealing temperature in  $\text{N}_2$ : thermal treatment at  $900^\circ\text{C}$  followed by  $^{18}\text{O}_2$  at  $900^\circ\text{C}$  resulted in more  $^{18}\text{O}$  incorporated to the sample surface than the sample annealed in  $\text{N}_2$  at  $1000^\circ\text{C}$  following the same oxidation step. X-ray diffraction showed a signal near  $2\theta = 67.5^\circ$  (Cu  $K\alpha$  radiation) that was attributed to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  which intensity increased with increasing annealing temperature. This indicates that, despite grain boundaries, crystallized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is more robust regarding incorporation of oxygen. Our understanding is that  $\text{AlSi}_x\text{O}_y$  formation,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystallization, and  $^{18}\text{O}$  incorporation occur simultaneously, the latter two being competitive processes to a certain extent. From Fig. 2 top, for annealing at  $900^\circ\text{C}$  the kinetics is such that  $^{18}\text{O}$  incorporation is maximum; at  $1000^\circ\text{C}$ , crystallization is accelerated relative to oxygen diffusion and by the time that  $^{18}\text{O}$  reaches the sub-surface region of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the number of reaction sites has been reduced. The crystallization process was accompanied by film densification, as seen in reference 7.

X-ray reflectivity measurements (Fig. 3) indicated a reduction of ca. 25% in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film thickness after annealing at  $1000^\circ\text{C}$ . Finally, the band gap extracted from the O  $1s$  XPS loss feature was seen to increase from 6.5 eV in as-deposited to 7.4 eV in annealed samples. These values were obtained from the energy difference between the O  $1s$  photoelectron peak and the onset of the plasmon loss, which is a good approximation to the band gap energy [12]. In Fig. 3, the comparison of O  $1s$  loss spectra is made between an as-

deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 nm)/SiC sample and the same structure after annealing in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> at 1000 °C. Similar loss spectra were observed for all annealed samples. This significant increase should be related to the elimination of band-tail states accompanying oxide crystallization.

In summary, we investigated oxygen transport in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and thermally-driven chemical reactions in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC interface region. Thermal annealing in the presence of O<sub>2</sub> led to the formation of AlSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and SiO<sub>2</sub>, with more silicate observed on the C-terminated face of 4H-SiC. Differences such as this are significant regarding the choice of SiC polytype and face for device fabrication. Exposure to high temperatures promoted crystallization and densification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When performed in N<sub>2</sub>, this annealing significantly lowered the penetration of oxygen in the film. An engineered thermal annealing step that stabilizes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with respect to oxygen transport without compromising the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC interface with AlSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> formation might improve the prospects of this oxide-wide band gap semiconductor combination for power electronics.

#### Acknowledgments

MCT/CNPq, CAPES, and FAPERGS (Brazil).

## REFERENCES

- [1] R. Singh, *Microelec. Rel.* **46**, 713 (2006).
- [2] S. Dhar, S. Wang, J.R. Williams, S.T. Pantelides, and L.C. Feldman, *MRS Bull.* **30**, 288 (2005).
- [3] T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 22108 (2008).
- [4] K. Y. Gao, Th. Seyller, L. Ley, F. Ciobanu, G. Pensl, A. Tadich, J. D. Riley, and R. G. C. Leckey, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1830 (2003).
- [5] M. Avice, S. Diplas, A. Thogersen, J.S. Christensen, U. Grossner, B.G. Svensson, O. Nilsen, H. Fjellvag, and J.F. Watts, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 052907 (2007).
- [6] T. Hatayama, S. Hino, N. Miura, T. Oomori, and E. Tokumitsu, *IEEE Trans. Electron Device Lett.* **55**, 2041 (2008).
- [7] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl, and J.W. Barthe, *Thin Solid Films* **425**, 216 (2003).
- [8] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare, and I. Vickridge, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **66**, 1 (1992).
- [9] T. M. Klein, D. Niu, W. S. Epling, W. Li, D. M. Maher, C. C. Hobbs, R. I. Hegde, I. J. R. Baumvol, and G. N. Parsons, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4001 (1999).
- [10] I. Vickridge, J. Ganem, Y. Hoshino, and I. Trimaille, *J. Phys. D* **40**, 6254 (2007).
- [11] E.B.O. da Rosa, I.J.R. Baumvol, J. Morais, and R.M.C. de Almeida, *Phys. Rev. B* **65**, 121303 (2002).
- [12] S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley, and J. Ristein, *Appl. Surf. Sci.* **114**, 585 (1997).

## Figure Captions

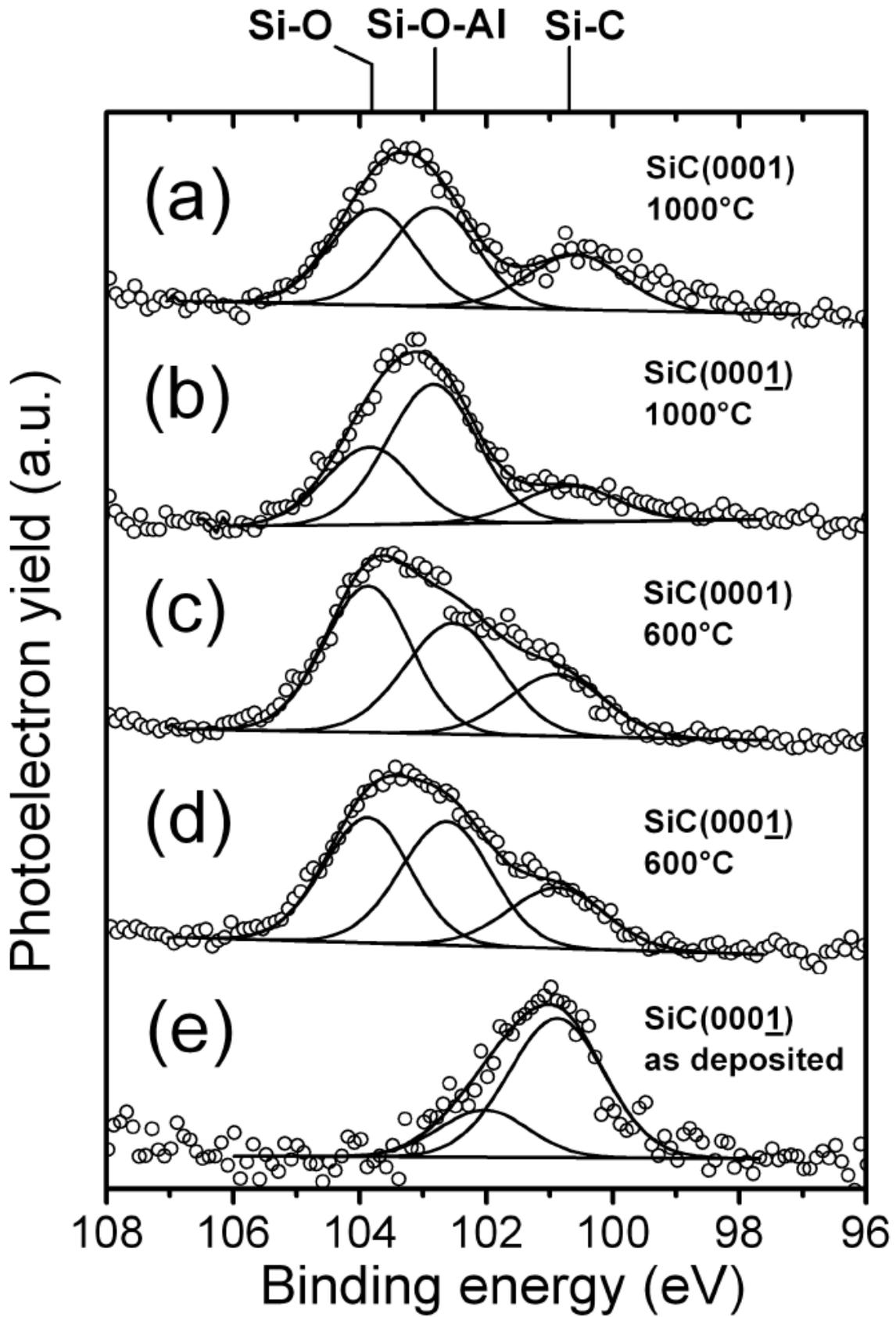
Figure 1: Si  $2p$  regions of XPS spectra corresponding to samples prepared by annealing in 100 mbar of  $^{18}\text{O}_2$  for 1 h at 1000 °C (parts a) and b)) and 600 °C (parts c) and d)) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 nm) films deposited on the Si (parts a) and c)) and C faces (parts b) and d)) of 4H-SiC. The spectrum obtained from the as-deposited sample prepared on the C face of 4H-SiC is also shown (part e)). Points represent experimental data. Solid curves correspond to fitting components, background, and their sum. The energy position of components assigned to silicon oxide, aluminum silicate, and silicon carbide are indicated. a.u. stands for arbitrary units.

Figure 2: Experimental excitation curves of the  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/SiC structures annealed in (Top) 100 mbar of  $^{18}\text{O}_2$  for 1 h at 600 °C (solid circles), 900 °C (solid squares), and 1000 °C (open triangles) and (Bottom) 100 mbar of  $\text{N}_2$  for 1 h at 900 °C (solid squares) and 1000 °C (open triangles) followed by an oxidation step in 100 mbar of  $^{18}\text{O}_2$  for 1h at 900 °C. Sketches of the sample processing route are shown in the top of the respective figures. The crystallization induced by annealing is represented by a different filling pattern of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film in each sketch.

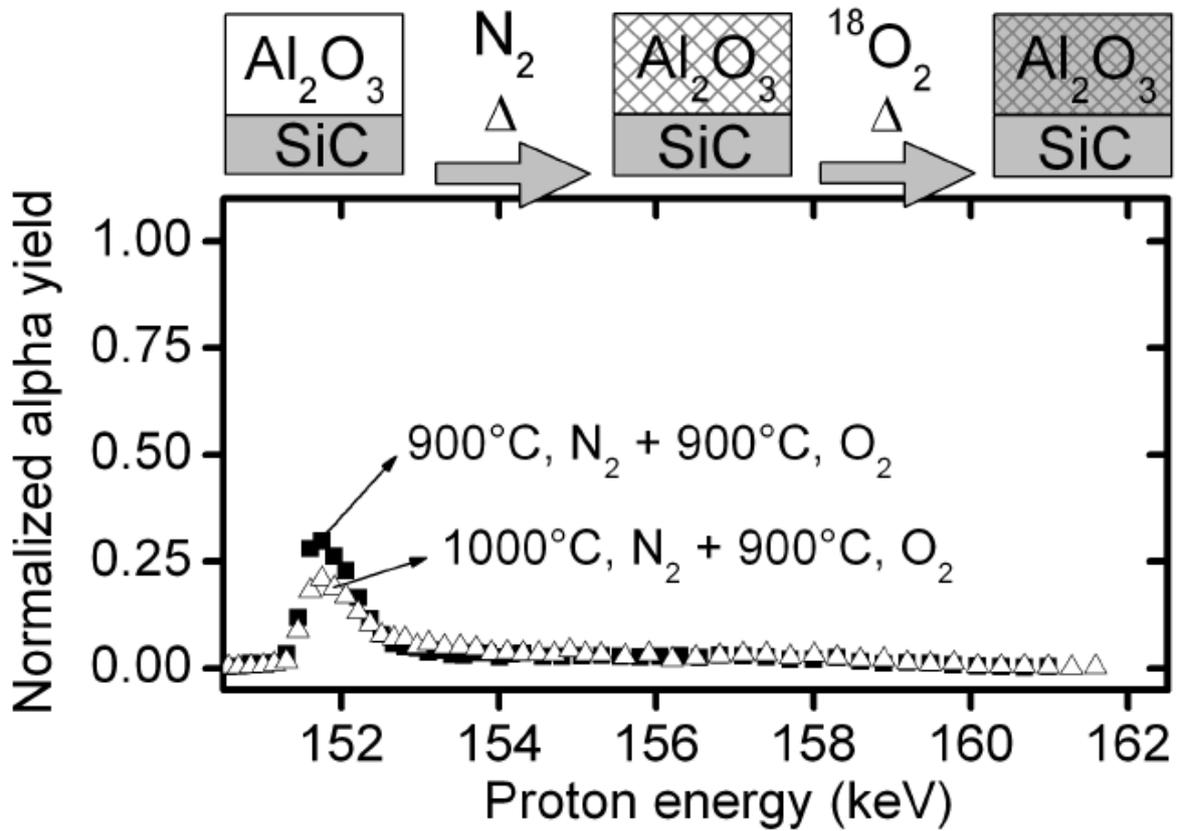
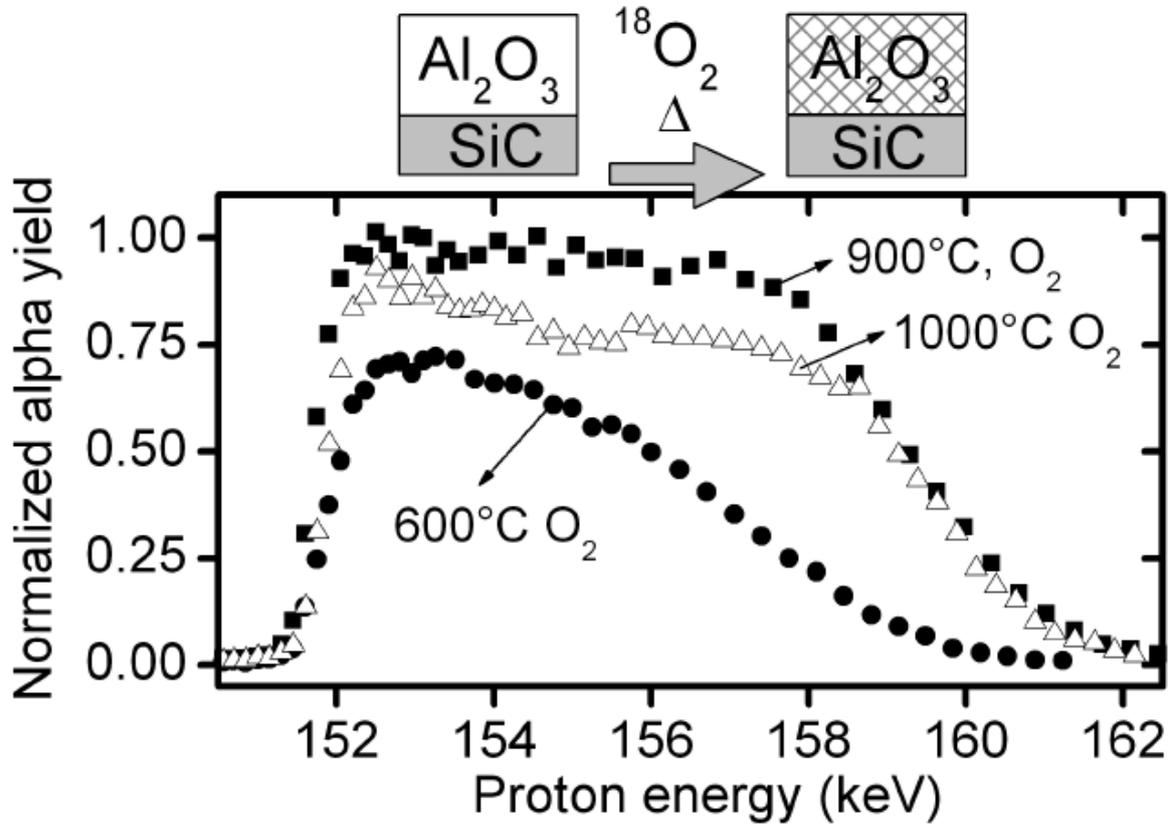
Figure 3: (Top) XRR experimental data obtained from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm)/4H-SiC(0001) structures as-deposited (open symbols) and annealed in 100 mbar of  $^{18}\text{O}_2$  for 1 h at 1000 °C (solid symbols).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film densities obtained from these data are listed. (Bottom) Energy loss spectra of O  $1s$  photoelectrons of the same samples. The curves are offset along the

intensity axis for clarity. The band gap was determined by linear extrapolation as shown by the dashed lines. a.u. stands for arbitrary units.

Corrêa et al. Figure 1.



Corrêa et al. Figure 2.



Corrêa *et al.* Figure 3.

