

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUANA DEZINGRINI LOPES

**CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO SiC E A INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiC**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUANA DEZINGRINI LOPES

**CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO SiC E A INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiC**

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

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Fernanda Chiarello Stedile  
Orientadora

Porto Alegre, 2012

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, pelo exemplo, apoio e amor que me acompanham sempre.

Aos meus familiares que me incentivam e vibram com as minhas conquistas.

Aos meus grandes amigos, pela compreensão nos momentos em que não me fiz presente em função de estudo e conclusão deste trabalho.

À professora Fernanda Stedile, pela dedicada e excelente orientação.

Aos meus colegas e amigos de laboratório, por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável, em especial à Silma e ao Eduardo pela paciência e ajuda em diversos momentos.

Aos professores Cláudio Radtke e Gabriel Soares pela amizade, ajudas e explicações.

Ao Rodrigo Palmieri pelas medidas de concentração de dopantes.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica que propiciaram a realização de todas as técnicas de análise utilizadas neste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>O CARBETO DE SILÍCIO (SiC)</b> .....	<b>10</b>
2.1	ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO SiC.....	11
2.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	13
2.2.1	A interface SiO <sub>2</sub> /SiC .....	14
2.2.2	Cinética de crescimento térmico do SiO <sub>2</sub> .....	16
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	<b>19</b>
4.1	LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC E DE Si .....	19
4.2	CRESCIMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE SiO <sub>2</sub> .....	20
4.3	ANÁLISES POR REAÇÕES NUCLEARES .....	22
4.3.1	Análise por reação nuclear (NRA).....	24
4.3.2	Perfilamento por reação nuclear (NRP).....	25
4.4	ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS) ...	29
4.4.1	Canalização .....	33
4.5	MEDIDA DE QUATRO PONTAS.....	34
4.6	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	36
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>38</b>
5.1	CINÉTICA DE CRESCIMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE SiO <sub>2</sub> E REGIÃO INTERFACIAL SiO <sub>2</sub> /SiC .....	38
5.2	POLITIPOS 4H- E 6H-SiC .....	44
5.3	SUBSTRATOS DE 4H-SiC <i>ON-</i> E <i>OFF-AXIS</i> .....	46
5.4	SÍNTESE DOS PADRÕES DE <sup>15</sup> N .....	47
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>51</b>

## LISTA DE SIGLAS

c-RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização ( <i>Channeling Rutherford Backscattering Spectrometry</i> )
LED	Diodo Emissor de Luz ( <i>Light Emitting Diode</i> )
MOS	Metal-óxido-semicondutor ( <i>metal-oxide-semiconductor</i> )
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor ( <i>metal-oxide-semiconductor field-effect transistor</i> )
NRA	Análise por Reação Nuclear ( <i>Nuclear Reaction Analysis</i> )
NRP	Perfilometria por Reação Nuclear ( <i>Nuclear Reaction Profiling</i> )
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford ( <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> )
u.a.	unidades arbitrárias

## LISTA DE SÍMBOLOS

$N$ : número de íons detectados;

$E$ : energia do feixe de íons;

$n_0$ : número de prótons incidentes;

$\Omega$ : ângulo sólido do detector;

$\xi$ : eficiência do detector;

$\sigma_\theta(E)$ : curva de seção de choque da reação nuclear;

$\theta$ : ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção;

$h(E)$ : função de dispersão em energia do feixe incidente;

$C(x)$ : perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra;

$K$ : fator cinemático;

$E_0$ : energia do íon incidente;

$E_f$ : energia do íon detectado;

$E_R$ : energia de ressonância;

$m$ : massa;

$Z$ : número atômico;

$e$ : carga elementar;

$r$ : distância entre íon e alvo;

$\epsilon_0$ : permissividade elétrica do vácuo;

$Q$ : quantidade de um elemento;

$dE/dx$ : poder de freamento dos íons na matéria;

$\Gamma$ : largura em energia da ressonância.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação dos tetraedros de C e Si no SiC.....	11
<b>Figura 2</b> - a) Modelo de esferas em empacotamento denso ilustrando três camadas distintas (A, B e C). Para o SiC, cada esfera representa um par de átomos de Si e de C. b) Projeção em duas dimensões da representação dos três diferentes sítios no modelo de empacotamento denso para a estrutura hexagonal. c) Sistema hexagonal de eixos utilizado na definição dos índices de Miller do SiC Adaptado de Presser e Nickel (2008).....	12
<b>Figura 3</b> - Sequência de empilhamento dos politipos 4H e 6H.....	13
<b>Figura 4</b> - Comparação entre as propriedades do Si e dos politipos 4H- e 6H-SiC. Adaptado de Roccaforte, Giannazzo e Raineri (2010).....	14
<b>Figura 5</b> - Esquema do reator de pressão estática.....	21
<b>Figura 6</b> - Curva de seção de choque para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para dois ângulos de detecção: $90^\circ$ e $135^\circ$ . Adaptado de Lorenz-Wirzba et al. (1979).....	23
<b>Figura 7</b> - Curva de seção de choque para a reação $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ para ângulo de detecção de $140^\circ$ . Adaptado de Hagedorn e Marion (1957).....	24
<b>Figura 8</b> - (a) Espectro de partículas $\alpha$ detectadas da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . (b) Esquema experimental das análises de NRA e posicionamento da folha de Mylar em frente ao detector. ....	25
<b>Figura 9</b> - Representação do princípio da análise de NRP. As setas indicam a posição e a energia do feixe de prótons. $E_R$ é a energia de ressonância, $E_1 > E_R$ penetra na amostra perdendo energia até atingir $E_R$ , e $E_2 > E_1$ penetra mais profundamente na amostra até atingir $E_R$ . ....	26
<b>Figura 10</b> - Curva de excitação obtida na energia de 151 keV para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de uma amostra de $\text{Si}^{16}\text{O}$ termicamente crescido sobre Si e reoxidado em $^{18}\text{O}$ . As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis mostrados no detalhe de cada figura. Lado esquerdo: a concordância entre as curvas teórica e experimental não é satisfatória. Lado direito: há concordância adequada entre as curvas.....	28
<b>Figura 11</b> - Esquema experimental das análises de NRP. ....	29
<b>Figura 12</b> - Esquema simplificado do experimento de RBS. ....	29
<b>Figura 13</b> - Análise esquemática por RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B. Adaptado de Grant (1989). ....	31
<b>Figura 14</b> - 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 Alford, Feldman e Mayer (2007). .....	34
<b>Figura 15</b> - Esquema para a medida de quatro pontas mostrando o fluxo de corrente. Adaptada de Schroder (2006). .....	35
<b>Figura 16</b> - Esquema da preparação das amostras utilizadas para investigar a cinética de oxidação do SiC, a influência do politipo e do tempo de oxidação na espessura da interface SiO <sub>2</sub> /SiC. ....	36
<b>Figura 17</b> - Esquema da preparação das amostras utilizadas para quantificar o <sup>18</sup> O residual após remover o óxido com HF. ....	37
<b>Figura 18</b> - Esquema da preparação dos padrões de <sup>15</sup> N. ....	37
<b>Figura 19</b> - Curva cinética de oxidação da face Si do 4H-SiC com incerteza de 5%. ....	38
<b>Figura 20</b> - Curva cinética de oxidação da face C do 4H-SiC com incerteza de 5%. ....	39
<b>Figura 21</b> - Quantidades totais de <sup>18</sup> O para diferentes tempos de oxidação (0,5; 1; 2; 3 e 4h) e diferentes pressões de oxigênio (50, 100 e 200 mbar) para as faces Si e C do 4H-SiC. A incerteza é aproximadamente do tamanho dos pontos experimentais. ....	41
<b>Figura 22</b> - Curvas de excitação experimentais (pontos) e simuladas (linhas) da face Si das amostras de 4H-SiC oxidadas de 1h a 4h e seus perfis de concentração de <sup>18</sup> O utilizados nas simulações. ....	42
<b>Figura 23</b> - Curvas de excitação experimentais (pontos) e simuladas (linhas) da face C das amostras de 4H-SiC oxidadas de 1h a 4h e seus perfis de concentração de <sup>18</sup> O utilizados nas simulações. ....	42
<b>Figura 24</b> - Gráficos da resolução da simulação da técnica de NRP em função da profundidade do filme analisado. Para 0° e 54°, ângulos de detecção utilizados na análise das amostras sobre as faces C e Si, respectivamente. ....	43
<b>Figura 25</b> - Quantidade de <sup>18</sup> O residual nas amostras de 4H-SiC após remoção do filme de SiO <sub>2</sub> . ....	43
<b>Figura 26</b> - Curvas cinéticas de oxidação da face Si dos politipos 4H- e 6H-SiC. ....	44
<b>Figura 27</b> - Curvas de excitação experimentais (pontos) e simuladas (linhas) dos filmes de SiO <sub>2</sub> crescidos sobre a face Si dos politipos 4H e 6H e sobre a face C do 4H-SiC e seus perfis de concentração de <sup>18</sup> O utilizados nas simulações. ....	46
<b>Figura 28</b> - Quantidades totais de <sup>15</sup> N medidas em 3 diferentes pontos das 3 amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	48

## RESUMO

O carbeto de silício (SiC) é um semicondutor que apresenta diversas características interessantes para substituir o silício em dispositivos eletrônicos que operam em condições extremas de temperatura, frequência e potência. Além disso, é possível crescer termicamente um filme de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC e, assim, utilizar a tecnologia já desenvolvida para dispositivos a base de Si. Porém, dispositivos com estruturas MOS (metal-óxido-semicondutor) a base de SiC ainda não são amplamente utilizados devido ao alto número de defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, atribuídos parcialmente a compostos denominados oxicarbeto de silício (SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). O SiC apresenta uma tendência a cristalizar sob várias formas diferentes, chamadas politipos, que podem conferir características distintas ao material. Para que esses dispositivos MOS alcancem suas plenas potencialidades, uma maior compreensão dos parâmetros que influenciam na interface dielétrico/SiC e na cinética de oxidação dos filmes de SiO<sub>2</sub> é necessária. No presente trabalho, investigou-se a influência dos politipos 4H e 6H nas cinéticas de crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre substratos de SiC monocristalinos e caracterizou-se a região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC através dos perfis de concentração de oxigênio. Os resultados evidenciam que nas amostras sobre a face Si do SiC a cinética de crescimento do óxido sobre o politipo 6H é mais rápida que sobre o 4H. No politipo 4H, a face C apresenta cinética de crescimento do óxido mais rápida do que na face Si. Através da técnica de NRP (Perfilamento por Reação Nuclear) não foi possível observar se houve aumento da espessura da região interfacial com o aumento do tempo de oxidação, devido à limitada resolução em profundidade da técnica. Já através da quantificação do oxigênio residual após remover os filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos durante diferentes tempos, evidenciou-se que a quantidade de oxicarbeto permaneceu constante em cada face. Além disso, sintetizou-se um padrão com quantidade conhecida de <sup>15</sup>N para utilizar nas análises por NRA (Análise por Reação Nuclear) de amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de <sup>15</sup>NH<sub>3(g)</sub>, com intuito de melhorar as características da interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

**Palavras-chave:** Carbeto de silício. Politipos. Cinética. Crescimento térmico. Interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

## 1 INTRODUÇÃO

O silício (Si) é o semicondutor tecnologicamente mais desenvolvido e amplamente estudado, sendo utilizado para a maioria das aplicações na indústria microeletrônica, com destaque para os transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET). A fabricação desses dispositivos só é possível devido a capacidade de crescer termicamente filmes dielétricos de SiO<sub>2</sub> sobre Si com uma interface termicamente estável e com baixa densidade de estados eletricamente ativos. No entanto, a substituição dos convencionais dispositivos baseados em Si tem atraído o interesse de diversos pesquisadores, pois em condições de operação de altas temperaturas, frequências e potências esses dispositivos apresentam falhas no funcionamento. Entre vários semicondutores que apresentam propriedades adequadas para substituir o Si encontra-se o SiC, que possui a vantagem de permitir o crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> de maneira similar ao Si. Lâminas de SiC monocristalino com alta qualidade já estão disponíveis comercialmente, o seu custo está diminuindo e o tamanho das lâminas aumentando, permitindo assim a fabricação de transistores e diodos a base de SiC em maior escala. 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. A fim de melhorar a qualidade dessa interface, que desempenha um papel fundamental para o bom funcionamento dos dispositivos, muitos esforços têm sido empregados na busca do processo mais adequado para o crescimento do filme de SiO<sub>2</sub>. A busca por uma maior compreensão dos diversos parâmetros que influenciam na oxidação do SiC é relatada neste trabalho, assim como é discutida a cinética de crescimento térmico e a espessura da interface dielétrico/semicondutor usando os politipos 4H e 6H-SiC. Tendo em vista que tratamentos térmicos em diferentes ambientes gasosos podem diminuir os defeitos na região interfacial, tem-se interesse em investigar a influência de tratamentos em atmosfera de NH<sub>3(g)</sub>. Para isso, a síntese de um padrão com quantidade conhecida de átomos de nitrogênio é necessária para poder determinar a quantidade de N incorporado nos filmes de SiO<sub>2</sub>. A metodologia e a quantificação desse padrão também são apresentadas a seguir. Todas as discussões deste trabalho são fundamentadas através dos resultados obtidos com as seguintes técnicas: Análise por Reação Nuclear (NRA), Perfilamento por Reação Nuclear (NRP) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em Geometria de Canalização (c-RBS).

O texto a seguir começa abordando a história do carbeto de silício, apresentando as características do SiC relevantes a este trabalho, as propriedades da interface SiO<sub>2</sub>/SiC e a cinética de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> sobre o SiC. No capítulo da metodologia é descrita a preparação das amostras e são apresentadas descrições das técnicas de análise utilizadas. Na sequência, os resultados obtidos são apresentados e discutidos, finalizando com as conclusões do trabalho e perspectivas de sua continuação.

## **2 O CARBETO DE SILÍCIO (SiC)**

O carbeto de silício (SiC) foi sintetizado industrialmente pela primeira vez em 1893 pelo químico Acheson que patenteou o método e fundou a *The Carborundum Company* (ACHESON, 1893). Porém, o SiC natural só foi identificado pela primeira vez em 1905 em um meteorito encontrado no estado norte-americano do Arizona pelo químico francês Ferdinand Henri Moissan. Apesar de ser constituído por elementos abundantes na natureza e quimicamente estáveis, nunca foram encontrados grandes reservatórios desse material no nosso planeta (WESCH, 1996). Por ser um material muito duro e inerte quimicamente, o SiC é utilizado como abrasivo para corte ou polimento de materiais. Com o passar do tempo, inúmeras outras aplicações foram desenvolvidas, como a fabricação de peças para alta temperatura de baixo custo e longa duração, revestimento de esferas combustíveis para uso em reatores nucleares (BASTOS, 2008), cerâmicas para freios de automóveis e muitas outras. A partir da construção do primeiro LED (do inglês Diodo Emissor de Luz) em 1907, outras propriedades desse material passaram a ser exploradas, dando destaque para a área de dispositivos eletrônicos (ROUND, 1907). Entretanto, para essas aplicações, são necessários materiais semicondutores monocristalinos de alta qualidade. Os primeiros cristais de carbeto de silício com potencial para uso na fabricação de dispositivos eletrônicos foram crescidos por Lely em 1955, utilizando um método de crescimento de monocristais a partir de uma semente de um monocristal de SiC (LELY, 1955). No entanto, os cristais produzidos por esse método apresentavam defeitos chamados de microtubos, que se formavam em toda a extensão em profundidade da lâmina de SiC durante seu crescimento. O interesse no SiC como material semicondutor foi renovado quando aprimoramentos nessa técnica começaram a ser feitos em 1978 por Tairov e Tsvetkov (TAIROV; TSVETKOV, 1978), e finalmente, os monocristais de SiC passaram a ser comercializados no começo dos anos 90 com densidades

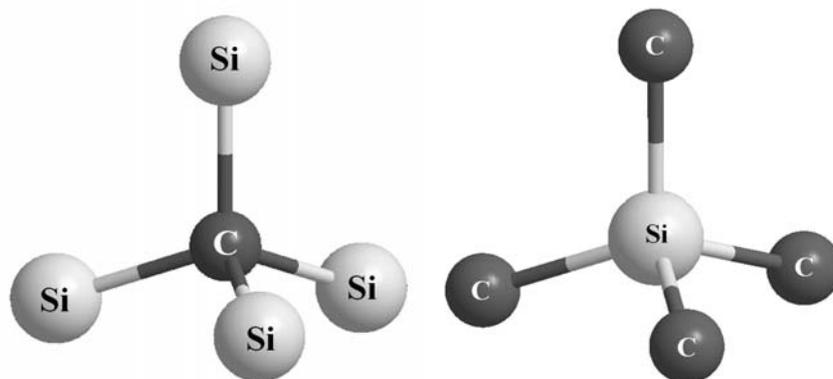
de microtubos aproximadamente 25 vezes menor do que no final dos anos 50 (MÜLLER et al., 2000). Recentemente um novo avanço nos crescimentos dos monocristais de SiC foi obtido por Nakamura et al. (2004) diminuindo ainda três ordens de grandeza a densidade dos microtubos, chegando a  $0,02 \text{ cm}^{-2}$ .

A qualidade já atingida para os monocristais de SiC e os grandes avanços na preparação da superfície não são suficientes para diretamente produzir os dispositivos eletrônicos, sendo necessário o crescimento epitaxial de camadas de SiC, com menor quantidade de defeitos do que no monocristal. O termo *epitaxia* (do grego: *epi* e *axis* significam “em cima” e “sobre o eixo”, respectivamente) descreve o crescimento ordenado de um material cristalino, camada a camada, sobre algum substrato monocristalino. No caso de um crescimento epitaxial, o substrato atua como uma semente onde o filme que está sendo depositado segue a mesma rede e orientação do substrato (DA FONSECA FILHO, 2008). No entanto, durante o crescimento epitaxial dos politipos 4H e 6H-SiC pode ocorrer a formação de inclusões triangulares do politipo 3C-SiC. Para evitar isso e somente ocorrer o crescimento do mesmo politipo do substrato, lâminas de SiC cortadas do lingote em ângulos fora do eixo (*off-axis*) são utilizadas (BAKIN, 2006).

## 2.1 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO SiC

SiC é o único composto estável do sistema silício-carbono em condições ambientes. A unidade básica desse material é um tetraedro constituído por um átomo de carbono ligado a quatro átomos de silício, assim como um átomo de silício está ligado a 4 átomos de carbono (Figura 1).

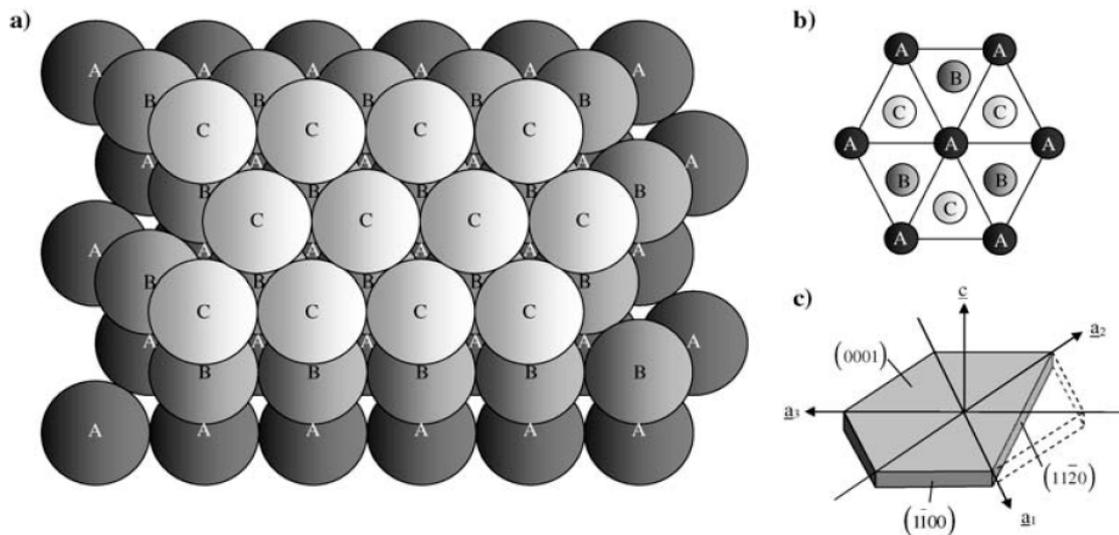
**Figura 1** – Representação dos tetraedros de C e Si no SiC.



Na estrutura monocristalina, esses tetraedros estão organizados de tal forma que os átomos de cada elemento estão em planos paralelos, formando uma rede hexagonal, cúbica ou romboédrica. O SiC apresenta uma tendência a cristalizar sob diversas formas diferentes, chamadas politipos. Os diferentes politipos são determinados pelas diferentes sequências de empilhamento, intercalando planos de Si e de C. A diferenciação é feita pela posição de empilhamento dos planos considerando apenas os de um elemento. Sendo assim, a periodicidade de planos de um dos átomos em um único eixo dá origem aos diversos politipos.

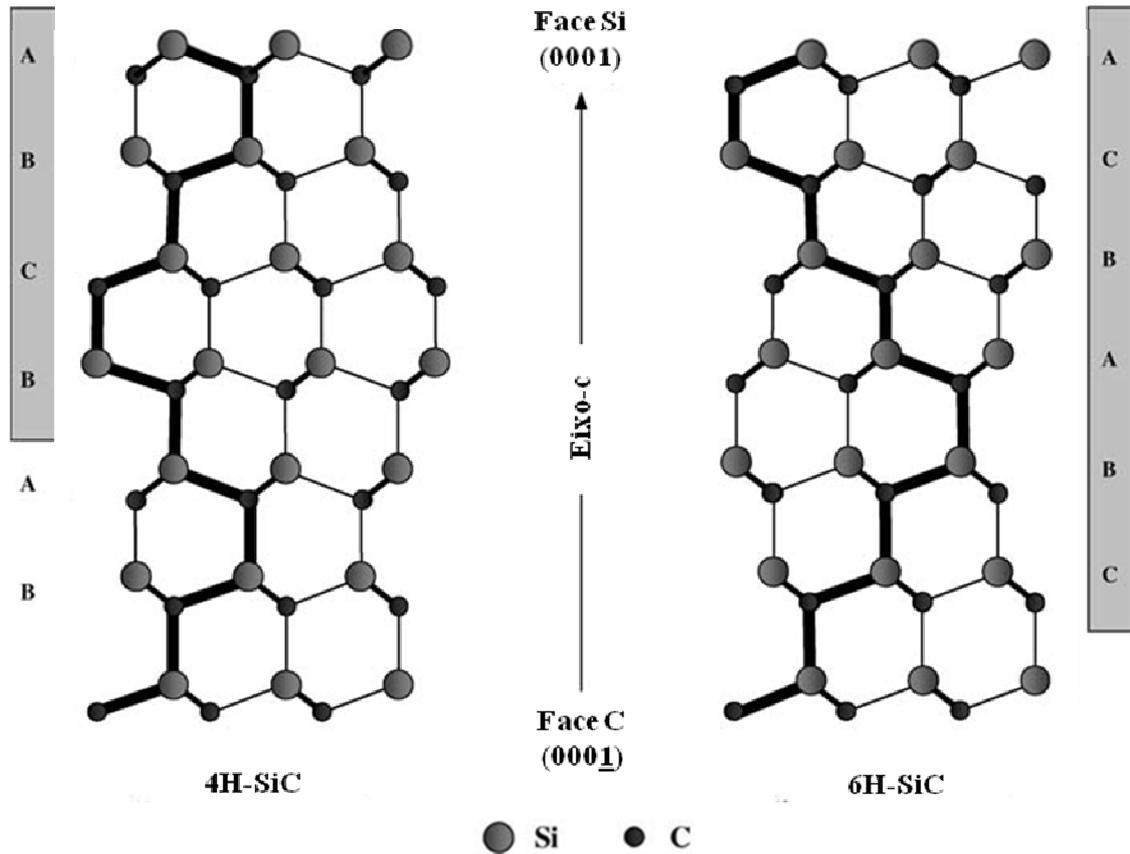
Se considerarmos os pares Si-C como esferas, então existem três possíveis sítios denominados A, B e C, como mostrado na

**Figura 2** – a) Modelo de esferas em empacotamento denso ilustrando três camadas distintas (A, B e C). Para o SiC, cada esfera representa um par de átomos de Si e de C. b) Projeção em duas dimensões da representação dos três diferentes sítios no modelo de empacotamento denso para a estrutura hexagonal. c) Sistema hexagonal de eixos utilizado na definição dos índices de Miller do SiC Adaptado de Presser e Nickel (2008).



Os planos  $(11\bar{2}0)$  são muito úteis para representar a estrutura do cristal de SiC, uma vez que é possível visualizar todos os átomos relevantes para a determinação da estrutura. Na Figura 3, são mostradas as representações nesses planos dos politipos 4H e 6H, onde H indica estrutura hexagonal e os números 4 e 6 a periodicidade dos planos de esferas (pares Si-C).

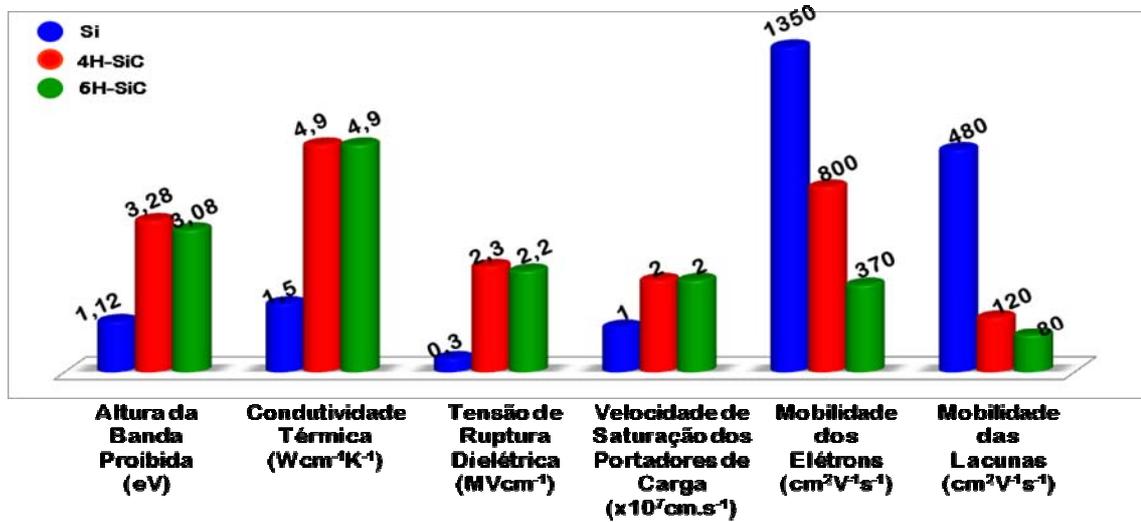
**Figura 3** - Sequência de empilhamento dos politipos 4H e 6H.



## 2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Entre as muitas aplicações do SiC, é no emprego como material semicondutor que ele apresenta atualmente maior destaque, por apresentar diversas propriedades físico-químicas que permitem a utilização de dispositivos eletrônicos em altas temperaturas, potências e frequências, condições nas quais os dispositivos a base de Si apresentam falhas no funcionamento. Essas propriedades podem ser diferentes entre os politipos, sendo uma das diferenças mais significantes a altura da banda proibida. Uma comparação de algumas propriedades importantes para o Si e para os politipos 4H- e 6H-SiC está mostrada na figura abaixo.

**Figura 4** - Comparação entre as propriedades do Si e dos politipos 4H- e 6H-SiC. Adaptado de Roccaforte, Giannazzo e Raineri (2010).



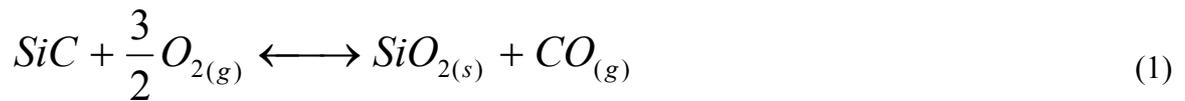
Pode-se observar que o SiC é um melhor semicondutor de potência do que o Si, pois apresenta tensão de ruptura dielétrica em torno de 10 vezes maior, condutividade térmica maior e capacidade de operação em temperaturas mais altas devido a maior altura da banda proibida, que reduz a densidade de corrente de fuga dos dispositivos.

Apesar de existirem outros semicondutores com propriedades adequadas para substituir o Si em condições extremas, como o GaN e ZnSe (MORKOÇ et al., 1994), o SiC apresenta a vantagem de permitir o crescimento térmico de um filme de SiO<sub>2</sub> de maneira análoga ao Si, processo importante na fabricação de dispositivos eletrônicos do tipo MOS (metal-óxido-semicondutor), tornando possível utilizar a tecnologia já desenvolvida para dispositivos a base de Si.

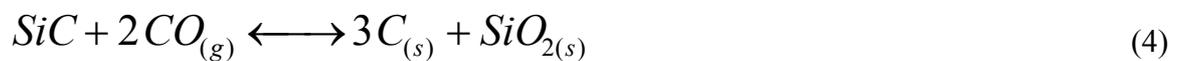
### 2.2.1 A interface SiO<sub>2</sub>/SiC

A baixa reatividade química do SiC também é observada durante o seu processo de oxidação térmica. Para crescer um filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC com espessura adequada às aplicações em micro e nanoeletrônica, é necessário uma temperatura de 1100 °C ou superior. Porém, mesmo nessas condições, a taxa de crescimento do óxido é bem inferior à observada no caso do Si (COSTELLO; TRESSLER, 1986). Existem ainda outros parâmetros que influenciam no processo de oxidação do SiC, tais como: o politipo, a concentração de dopantes, a face terminal do monocristal e a pressão parcial de oxigênio utilizada. O crescimento térmico é a metodologia mais empregada na obtenção de filmes de SiO<sub>2</sub>, pois

métodos envolvendo deposição química ou física a partir do vapor são evitados pela indústria por desenvolverem um número maior de defeitos eletricamente ativos na interface, além de terem um custo maior de produção (GREEN et al., 2001). O crescimento térmico é feito expondo os substratos a uma atmosfera de  $O_2$  (oxidação seca) ou de  $H_2O$  (oxidação úmida) em temperatura adequada. As principais reações que ocorrem quando é realizado o crescimento térmico sobre substratos de SiC em oxigênio seco (condição utilizada neste trabalho) são (HARRIS; AFANAS'EV, 1997):



A compreensão do mecanismo de oxidação do SiC é mais complexa, comparada ao Si, devido à presença de carbono na composição do substrato. Enquanto a reação (1) mostra a remoção de carbono do filme na forma de  $CO_{(g)}$ , a reação (2) indica a formação de carbono sólido durante a formação do filme de  $SiO_2$ . Reações secundárias são desencadeadas por esses produtos, formando mais carbono sólido na reação (4) enquanto a reação (3) o consome produzindo  $CO_{(g)}$ :



A maior parte do C reage com oxigênio e forma  $CO_{(g)}$  que difunde para fora do óxido, enquanto uma parte do carbono gerado acumula-se principalmente na região interfacial  $SiO_2/SiC$ , e é capaz de formar ligações estáveis com outros átomos de C, originando complexos na forma de aglomerados (*clusters*) (HARRIS; AFANAS'EV, 1997). Porém, ao difundir, se o  $CO_{(g)}$  reagir com a camada de  $SiO_2$  já formada, outras reações podem ocorrer, como está exemplificado na reação (5), onde  $x$  e  $y$  indicam a estequiometria variável desses

compostos contendo Si, O e C, denominados oxicarbeto de silício (ÖNNEBY; PANTANO, 1997, CORRÊA et al., 2008 e RADTKE et al., 2001).



Há diversos trabalhos na literatura utilizando diferentes técnicas de análise que relatam a existência dos oxicarbeto de silício (ÖNNEBY; PANTANO, 1997, RADTKE et al., 2001, HORNETZ; MICHEL; HALBRITTER, 1994, JERNIGAM et al., 1999), e também foi previsto teoricamente que a formação de uma camada interfacial de oxicarbeto de silício é termodinamicamente favorável (DA SILVA; JUSTO; PEREYRA, 2004).

Na fabricação industrial de dispositivos eletrônicos é necessário crescer filmes de SiO<sub>2</sub> e removê-los (JAEGER, 1993). Porém, utilizando ácido fluorídrico (HF) para remover o óxido de silício (como é feito no caso do Si) não é possível remover os oxicarbeto de silício presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, e, como mostrado por Corrêa et al. (2008), outras soluções ácidas e oxidantes também não são eficientes para fazer a remoção.

A presença de carbono na região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC é uma das responsáveis pelos defeitos eletricamente ativos que impedem que os dispositivos MOS a base de SiC alcancem suas plenas potencialidades (AFANAS'EV et al., 1997). Já foi relatado que a qualidade das propriedades elétricas dos dispositivos é inversamente proporcional a espessura da camada interfacial (BIGGERSTAFF et al., 2009). Medir a espessura da região interfacial de SiO<sub>2</sub>/SiC formada por diferentes tempos de oxidação do SiC faz parte dos objetivos deste trabalho. Para melhorar as propriedades da interface, otimizações no processo de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> são necessárias, e, para isso, é fundamental uma maior compreensão da cinética de oxidação do SiC.

### 2.2.2 Cinética de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub>

O processo de oxidação do SiC em atmosfera de oxigênio seco pode ser resumido em 5 etapas: i) transporte do oxigênio molecular do meio gasoso para a superfície do óxido; ii) difusão do oxigênio para dentro do filme de óxido; iii) reação com o SiC na interface SiO<sub>2</sub>/SiC; iv) difusão dos produtos gasosos (como CO<sub>(g)</sub>) para fora do filme de óxido; e v) remoção dos produtos gasosos da superfície do óxido. No caso do Si as duas últimas etapas

não estão envolvidas e sua cinética é descrita pelo modelo proposto por Deal e Grove em 1965. Já para o SiC, devido à presença do C no processo de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub>, os mecanismos são muito mais complexos do que a simples difusão de reagentes e produtos através da camada de óxido formada. Assim, apesar de diversos autores já terem investigado a cinética de crescimento do óxido em diferentes condições, um modelo cinético que descreva completamente o crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre SiC ainda não está estabelecido com consenso na literatura. Em 2004, Song et al. propuseram um modelo de Deal e Grove modificado que leva em consideração a difusão do CO. Esse modelo é conhecido como linear-parabólico, onde, para as espessuras iniciais do filme de SiO<sub>2</sub>, observa-se uma maior contribuição linear devido a etapa limitante ser a reação na interface. Para maiores espessuras, um comportamento predominantemente parabólico é observado, devido à oxidação ser limitada pela difusão das espécies através do filme óxido já formado. Porém, esse modelo não se aplica a óxidos com espessuras menores que a chamada espessura crítica (em torno de 40 nm). O fato dessa espessura crítica ser semelhante para ambas as faces do SiC e para o Si sugere que o desvio do modelo linear-parabólico para espessuras pequenas pode ser uma propriedade somente do SiO<sub>2</sub> (RAY et al., 2008). Uma importante contribuição foi dada por Vickridge et al. (2002), que evidenciaram que, para filmes com espessura entre 52 e 86 nm, a etapa limitante do crescimento térmico do óxido sobre SiC são as reações na região da interface.

### 3 OBJETIVOS

O presente trabalho busca investigar parâmetros que influenciam na cinética de crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre substratos de SiC monocristalinos e caracterizar a região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  através dos perfis de concentração de oxigênio. Entre esses parâmetros estão os polítipos (4H e 6H), a face terminal do monocristal, o tempo de oxidação, a pressão de oxigênio e se o substrato de SiC é *off-* ou *on-axis*.

Além disso, será relatada a síntese de padrões com quantidades conhecidas de  $^{15}\text{N}$  (filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Esses padrões serão utilizados nas análises por NRA de amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de  $^{15}\text{NH}_{3(\text{g})}$ , buscando melhorias nas propriedades da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e do óxido formado.

Para alcançar esses objetivos, análises por feixe de íons (NRA, NRP e c-RBS) são utilizadas para quantificar o  $^{18}\text{O}$  e o  $^{15}\text{N}$  presentes nos filmes e para determinar os perfis de concentração de oxigênio.

## 4 EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada nas investigações realizadas neste trabalho consiste basicamente em crescer termicamente filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre substratos de 4H- e 6H-SiC em um forno de atmosfera estática com oxigênio seco enriquecido no isótopo  $^{18}\text{O}$ . Utilizando esse isótopo raro na natureza, com abundância natural de 0,2%, pode-se distinguir átomos de oxigênio incorporados durante a oxidação térmica dos incorporados por exposição das amostras ao ar, através de análises por reações nucleares. Para sintetizar os padrões de nitrogênio utiliza-se  $^{15}\text{NH}_3$ , já que a abundância natural do  $^{15}\text{N}$  é de 0,4%.

As lâminas de carbetto de silício utilizadas são adquiridas da *Cree Inc.* e as de Si (001) são adquiridas da *Virginia Semiconductor Inc.* As lâminas do politipo 4H são polidas em ambas as faces (Si e C), enquanto as lâminas do politipo 6H nos permitem apenas investigar a face Si, já que essa é a única face polida. A amostra de 4H-SiC off-axis e com camada epitaxial utilizada também só é polida na face Si. O oxigênio enriquecido isotopicamente a 97% em  $^{18}\text{O}$  e a amônia enriquecida a 98% em  $^{15}\text{N}$  são adquiridos da *Isotec Inc.* e da *Cambridge Isotope Laboratories Inc.*, respectivamente, e os demais reagentes, da Merck.

A limpeza feita nos substratos, o processo de crescimento térmico dos filmes e as análises por feixe de íons utilizadas para determinar as quantidades de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$  e o perfil de  $^{18}\text{O}$  são descritas a seguir.

### 4.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC E DE Si

O procedimento de limpeza das amostras antes de realizar qualquer tratamento térmico é de extrema importância, pois a manipulação das lâminas durante as etapas de polimento e de armazenamento é uma fonte de contaminação. Portanto, uma etapa de limpeza dos substratos é necessária para remover as impurezas da superfície sem causar danos ao substrato. O primeiro processo sistemático de limpeza de substratos de Si foi desenvolvido pela empresa norte-americana *Radio Corporation of America* e publicado em 1970 (KERN; PUOTINEN, 1970). Esse é o processo padrão utilizado na indústria microeletrônica, conhecido como limpeza RCA (KERN, 1993). Antes de realizar a limpeza RCA, que é constituída de duas etapas, é necessário usar uma solução conhecida como “piranha”. Em cada solução, as amostras são mergulhadas por 10 minutos a aproximadamente 85 °C, sendo enxaguadas com

água destilada entre cada solução e no final. O procedimento completo de limpeza e a função de cada etapa são apresentados a seguir:

- Solução “piranha”: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (4:1). Remove contaminantes orgânicos depositados nas superfícies das lâminas, em meio ácido.

Limpeza RCA:

- 1ª solução: NH<sub>4</sub>OH (25%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) / H<sub>2</sub>O (1:1:4). Remove contaminação por compostos orgânicos devido à solvatação pelo NH<sub>4</sub>OH e oxidação pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O NH<sub>4</sub>OH também remove metais como Cu, Ag, Ni, Co, Zn e Cd através da formação de complexos em meio alcalino.

- 2ª solução: HCl (37%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) / H<sub>2</sub>O (1:1:4). Forma complexos com os íons alcalinos e hidróxidos de Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup> removendo e impedindo que esses retornem para as superfícies das lâminas.

Na sequência, as amostras foram submetidas a um ataque com uma solução aquosa 5% de ácido fluorídrico (HF), à temperatura ambiente, com a finalidade de remover o filme de SiO<sub>2</sub> nativo, de acordo com a reação abaixo:



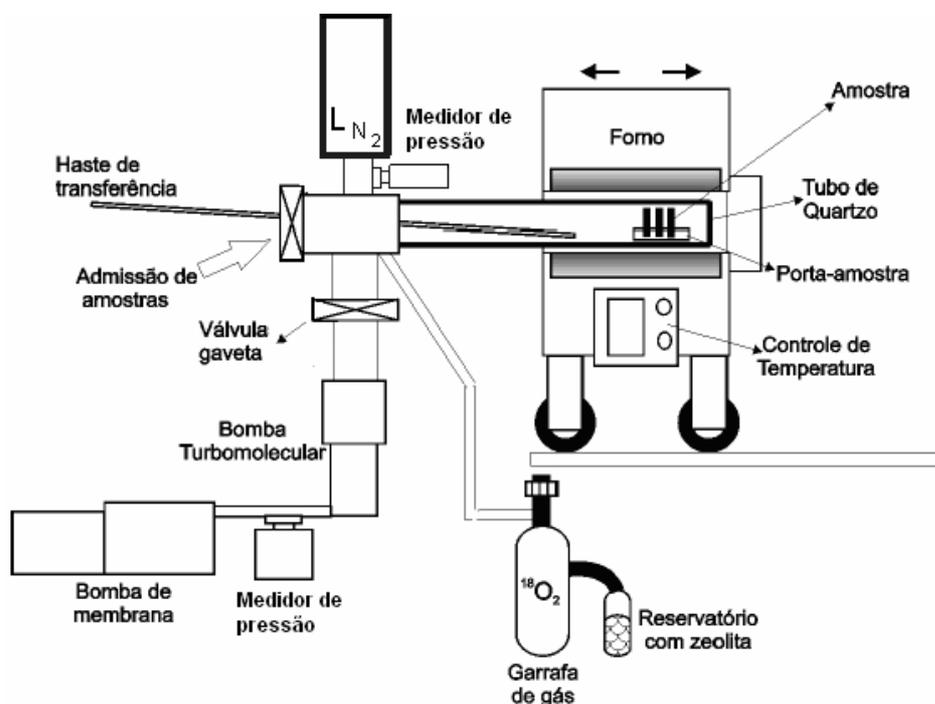
Por fim, as amostras são enxaguadas em água destilada e secas sob fluxo de nitrogênio gasoso. Então, as amostras são imediatamente introduzidas no reator de atmosfera estática (veja seção 4.2) e o bombeamento é iniciado.

## 4.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE SiO<sub>2</sub>

Os filmes de óxido de silício sobre os substratos de SiC são crescidos termicamente em um reator de atmosfera estática, como é mostrado na Figura 5, onde um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades é introduzido no interior de um forno tubular aquecido por efeito Joule. A outra extremidade do tubo de quartzo é conectada a um sistema de bombeamento, composto por uma bomba de membrana e uma bomba turbomolecular, associadas em série. Como as oxidações devem ser realizadas em atmosfera seca de O<sub>2</sub>, é

utilizada uma armadilha criogênica com  $N_2$  líquido para condensar as moléculas de vapor d'água que ainda permanecem no tubo após o bombeamento. O procedimento realizado consiste em, imediatamente após finalizar a limpeza da amostra, colocá-la no interior do tubo de quartzo e iniciar o bombeamento. Quando a pressão de base é atingida, na ordem de  $10^{-7}$  mbar, fecha-se a válvula entre o sistema de bombeamento e o tubo de quartzo e pressuriza-se o tubo com o gás enriquecido isotopicamente ( $O_2$  enriquecido a 97% em  $^{18}O$  ou  $NH_3$  enriquecida a 98% em  $^{15}N$ ). O forno, que já foi pré-aquecido até a temperatura de interesse, é deslocado até que as amostras fiquem na posição onde foi determinada a existência de um platô de temperatura.

Figura 5 - Esquema do reator de pressão estática.



Após o término do tempo de oxidação, o forno é afastado do tubo de quartzo e espera-se alguns minutos até as amostras esfriarem. O gás é recuperado resfriando com  $N_2$  líquido um reservatório com zeólita que é acoplado ao cilindro de  $^{18}O_2$ . Desse modo o gás isotopicamente enriquecido é adsorvido na zeólita, voltando para o interior do seu cilindro, cuja válvula é fechada. No caso da amônia não é necessário utilizar zeólita, pois o gás condensa acima da temperatura do  $N_2(L)$ .

O uso dos gases enriquecidos, além de permitir distinguir átomos incorporados durante exposição ao ar daqueles incorporados durante os tratamentos térmicos, permite também o emprego de técnicas de análises por reações nucleares, que serão descritas na próxima seção.

### 4.3 ANÁLISES POR REAÇÕES NUCLEARES

Uma reação nuclear pode ser induzida artificialmente quando um alvo é irradiado com um feixe de íons com energia suficientemente alta para penetrar a barreira coulombiana do núcleo atômico. A escolha do feixe de íons incidente, no caso de reações induzidas por partículas, é feita de forma que aconteça a reação no nuclídeo de interesse e, assim, os produtos dessa reação são detectados. Dependendo da energia do feixe incidente é possível quantificar o nuclídeo específico (análise por reação nuclear - NRA, do inglês, *Nuclear Reaction Analysis*) ou obter o perfil de concentração do nuclídeo na amostra (perfilamento por reação nuclear - NRP, do inglês, *Nuclear Reaction Profiling*). A representação de uma reação nuclear é dada por (7):

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (7)$$

onde,

$A_1$ : partícula incidente;

$A_2$ : nuclídeo alvo;

$A_3$ : partícula ou radiação emitida;

$A_4$ : nuclídeo resultante.

No caso do isótopo  $^{18}\text{O}$ , que apresenta a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  essa representação indica:



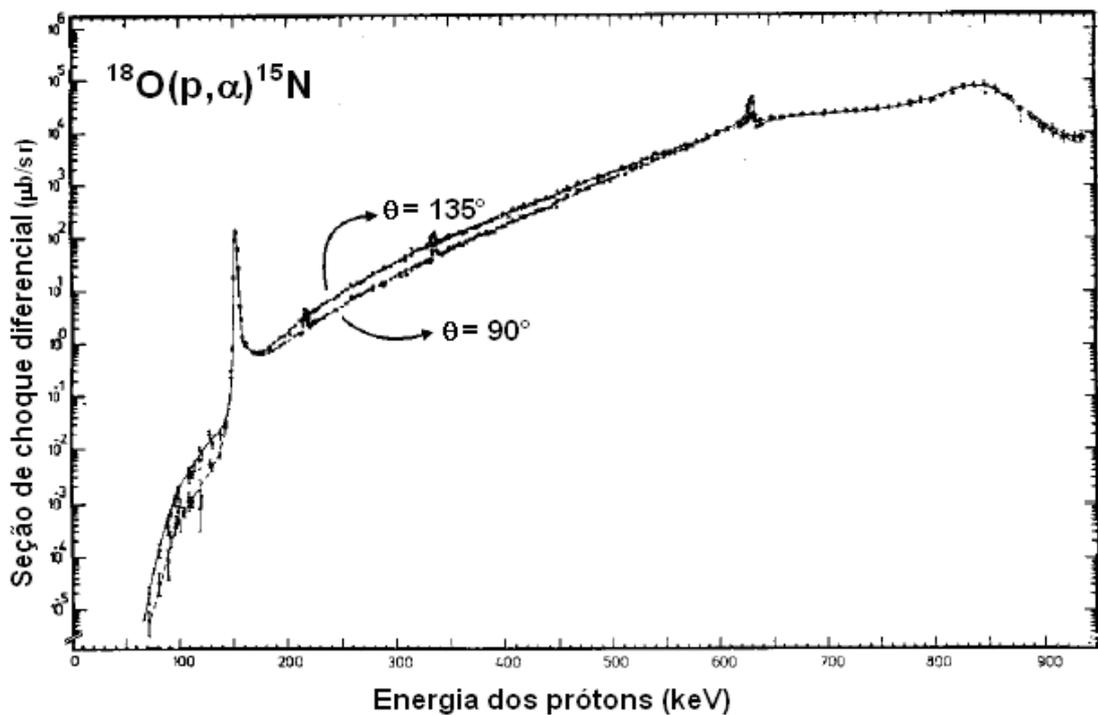
significando que uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  foi bombardeada com prótons, resultando em partículas  $\alpha$  e em núcleos de  $^{15}\text{N}$ .

Quando um próton com energia suficiente colide com um núcleo de  $^{18}\text{O}$ , o mesmo absorve esse próton e forma um núcleo de  $^{19}\text{F}$ , que decai para um nível mais baixo de energia emitindo uma partícula  $\alpha$  (com energia de 3,4 MeV) e resultando em um núcleo de  $^{15}\text{N}$ .

Para cada reação existe uma curva de seção de choque determinada experimentalmente, que está relacionada com a probabilidade de ocorrer a reação nuclear. A dependência da seção de choque com a energia dos íons incidentes não é facilmente determinada, mas pode-se dizer que, genericamente, conforme a energia das partículas incidentes aumenta, a seção de choque

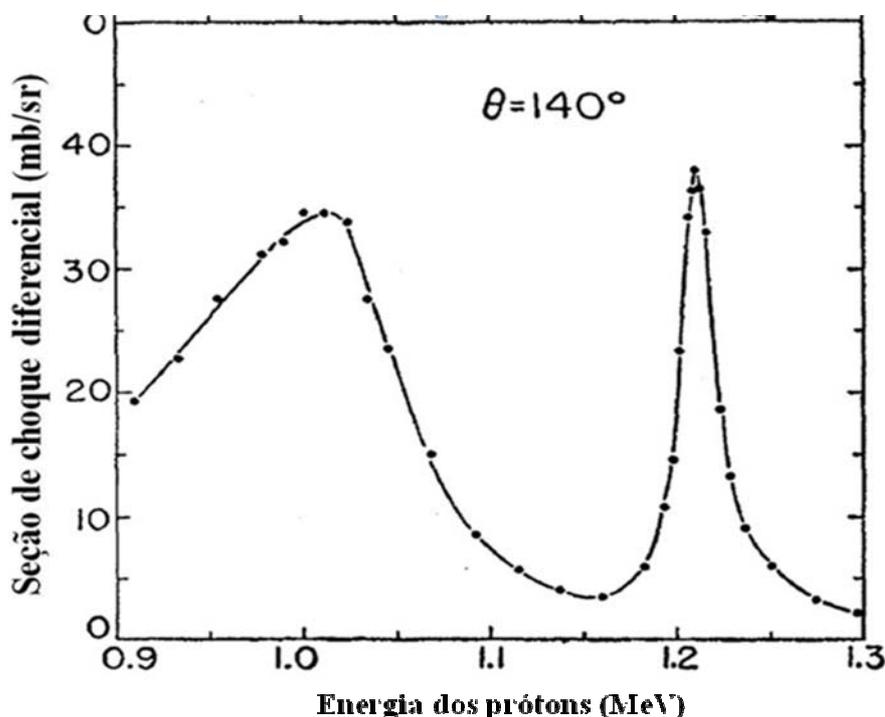
aumenta, pois a probabilidade dessas partículas penetrarem por tunelamento no núcleo do alvo também aumenta. As ressonâncias (picos de maior seção de choque) estão relacionadas com níveis nucleares excitados específicos do núcleo composto formado. O conhecimento dessas curvas é importante para determinar a energia necessária para cada tipo de análise que queremos realizar. A curva de seção de choque diferencial em função da energia do íon incidente para a reação (8), com dois ângulos de detecção, está mostrada na Figura 6.

**Figura 6** - Curva de seção de choque para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para dois ângulos de detecção:  $90^\circ$  e  $135^\circ$ . Adaptado de Lorenz-Wirzba et al. (1979).



A curva de seção de choque para a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ , também utilizada neste trabalho, está apresentada a seguir:

**Figura 7** - Curva de seção de choque para a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  para ângulo de detecção de  $140^\circ$ . Adaptado de Hagedorn e Marion (1957).

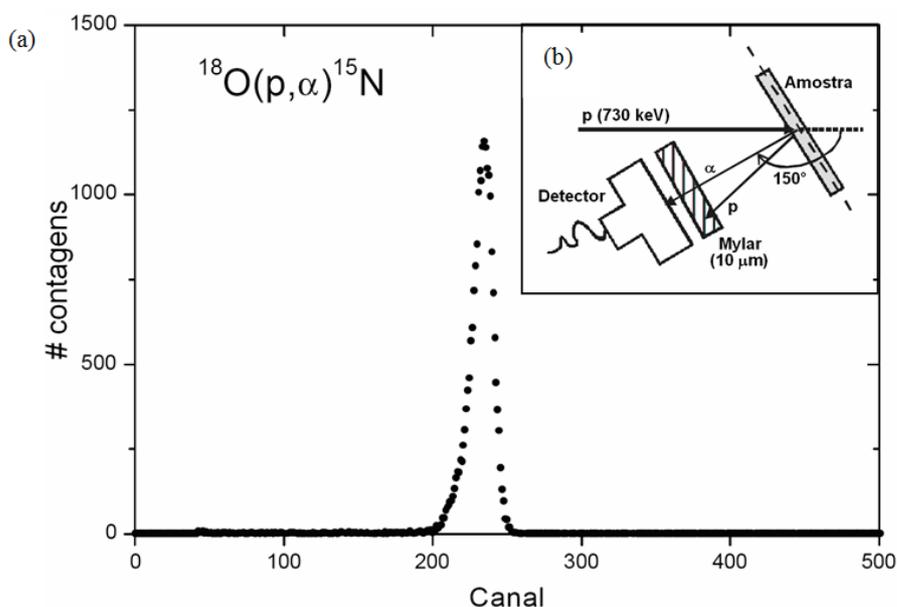


#### 4.3.1 Análise por reação nuclear (NRA)

Para quantificar o  $^{18}\text{O}$  total incorporado durante a oxidação de cada amostra foi utilizada a análise por reação nuclear. A energia utilizada para essa reação foi de 730 keV, pois, como podemos observar na curva de seção de choque (Figura 6), há um platô em energias ligeiramente menores que 730 keV, mantendo praticamente constante a seção de choque em função da energia dos prótons incidentes. Essa energia foi a escolhida, pois dessa forma assegura-se que, apesar dos prótons perderem energia ao interagirem com os átomos da amostra, a probabilidade de ocorrer a reação é a mesma ao longo de toda a espessura de filmes suficientemente finos.

A quantidade de produtos detectados da reação nuclear é proporcional à quantidade de  $^{18}\text{O}$  presente na amostra, que é determinada comparando-se a área do espectro obtido das partículas  $\alpha$  detectadas (Figura 8) com a área do espectro de um padrão com quantidade conhecida de  $^{18}\text{O}$ . Esse padrão utilizado consiste em um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  crescido termicamente sobre um substrato monocristalino de Si, onde sobre esse filme existe um filme de  $\text{SiO}_2$  com oxigênio de abundância natural que funciona como um passivador, impedindo a troca isotópica do  $^{18}\text{O}$  com átomos do ar, tornando o padrão mais estável.

**Figura 8** - (a) Espectro de partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . (b) Esquema experimental das análises de NRA e posicionamento da folha de Mylar em frente ao detector.



Para quantificar  $^{15}\text{N}$  utiliza-se a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  e o feixe de prótons de 1 MeV. Essa energia foi escolhida depois de analisar a curva de seção de choque (ver Figura 7) para essa reação buscando uma energia que satisfizesse os mesmos requisitos já apresentados para o caso do  $^{18}\text{O}$ .

Grande parte dos íons que incidem na amostra não produz reação nuclear, sendo assim espalhados elasticamente no campo coulombiano do átomo. Para evitar que essas partículas retroespalhadas sejam detectadas, uma folha de Mylar<sup>®</sup> aluminizado (10  $\mu\text{m}$  para 730 keV e 16  $\mu\text{m}$  para 1 MeV) é colocada na frente do detector. O feixe de prótons foi produzido no acelerador Tandatron de 3 MV. Utilizou-se o detector de estado sólido tipo diodo de 1200  $\text{mm}^2$  - ORTEC<sup>®</sup>.

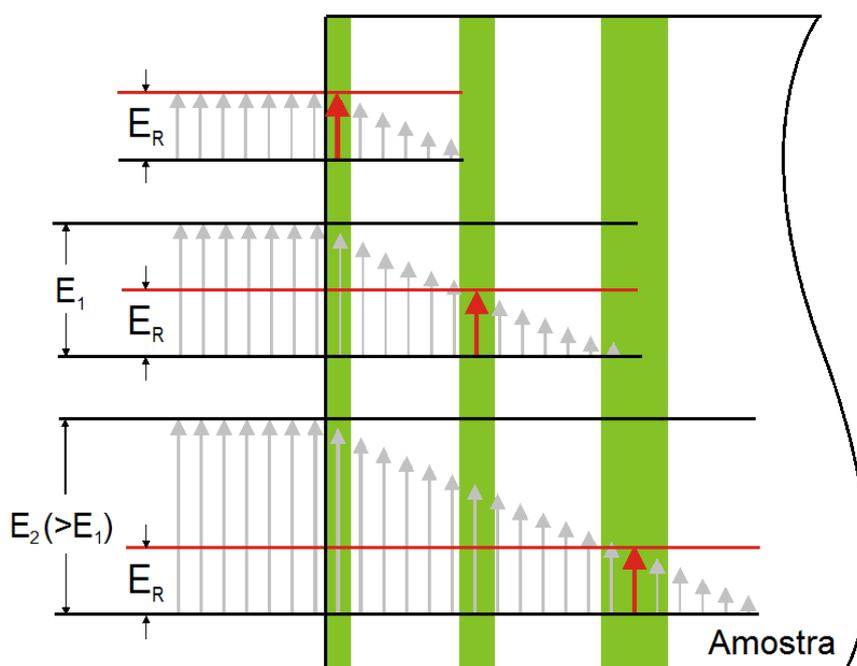
#### 4.3.2 Perfilamento por reação nuclear (NRP)

A técnica de NRP, também conhecida como análise por reação nuclear ressonante, tem como objetivo determinar o perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  nas amostras. Isso só é possível utilizando prótons com energias em que existem ressonâncias estreitas, intensas e isoladas na curva de seção de choque. Assim, a probabilidade de ocorrer a reação nuclear é muito maior nessa energia de ressonância do que em energias vizinhas. A curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  apresenta uma ressonância desse tipo em 151 keV (Figura 6). Embora

existam outras ressonâncias, essa é escolhida pelas seguintes razões: i) o poder de freamento dos íons na matéria ( $dE/dx$ ) é o maior dentre as ressonâncias presentes; ii) a largura em energia da ressonância ( $\Gamma$ ) é bastante estreita (aproximadamente 100 eV) e está isolada de outras; iii) o fundo é relativamente baixo. Esses fatores combinados permitem que as análises sejam feitas com resolução em profundidade subnanométrica (BATTISTIG et al., 1992).

O princípio da técnica é ilustrado na figura abaixo:

**Figura 9** - Representação do princípio da análise de NRP. As setas indicam a posição e a energia do feixe de prótons.  $E_R$  é a energia de ressonância,  $E_1 > E_R$  penetra na amostra perdendo energia até atingir  $E_R$ , e  $E_2 > E_1$  penetra mais profundamente na amostra até atingir  $E_R$ .



Quando o feixe de prótons incide na amostra com a energia de ressonância ( $E_R$ ), provoca reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  presentes apenas na região superficial, e as partículas  $\alpha$  geradas, cuja quantidade é proporcional à concentração de  $^{18}\text{O}$  nessa camada, são contadas. Conforme o feixe penetra na amostra ele perde energia principalmente pelo poder de freamento eletrônico e sua energia fica abaixo da energia de ressonância. Como a seção de choque abaixo da ressonância é desprezível comparada com o valor na ressonância, praticamente nenhuma reação nuclear ocorre em camadas mais profundas da amostra. Aumentando a energia dos prótons incidentes acima da energia da ressonância, não ocorrem reações nucleares na região superficial da amostra, pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezível. Porém, o feixe de prótons perde energia ao penetrar na amostra até atingir a energia de 151 keV e provocar reações nucleares em camadas mais internas. Devido ao alargamento da distribuição de energia do feixe pela sua interação com a

matéria (efeito de *stragglings*), há uma perda de resolução em profundidade conforme camadas cada vez mais profundas da amostra são analisadas. O processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos da reação para cada energia é feito até que não se detectem mais partículas  $\alpha$  em quantidades significativas. O limite de detecção dessa técnica é da ordem de  $10^{13} \text{ }^{18}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$  (BAUMVOL, 1999). Então, é feito um gráfico do número de partículas  $\alpha$  detectadas em função da energia do feixe de prótons incidente, chamado de curva de excitação, que fornece as informações para obter o perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  na amostra.

Com o programa FLATUS 3.0 Beta (PEZZI, 2012) define-se um perfil que dá origem a uma curva teórica que é comparada com a curva de excitação experimental. Esse perfil de concentração é modificado até que a curva simulada se ajuste a curva de excitação experimental. A simulação é feita supondo que a curva de excitação experimental seja resultado da convolução de vários componentes, dada pela seguinte equação (PEZZI, 2004):

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

onde,

N: número de íons detectados;

E: energia do feixe de íons;

$n_0$ : número de prótons incidentes;

$\Omega$ : ângulo sólido do detector;

$\xi$ : eficiência do detector;

$\sigma_{\theta}(E)$ : curva de seção de choque da reação nuclear;

$\theta$ : ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção dos produtos da reação nuclear;

$h(E)$ : função de dispersão em energia do feixe incidente;

$C(x)$ : perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra;

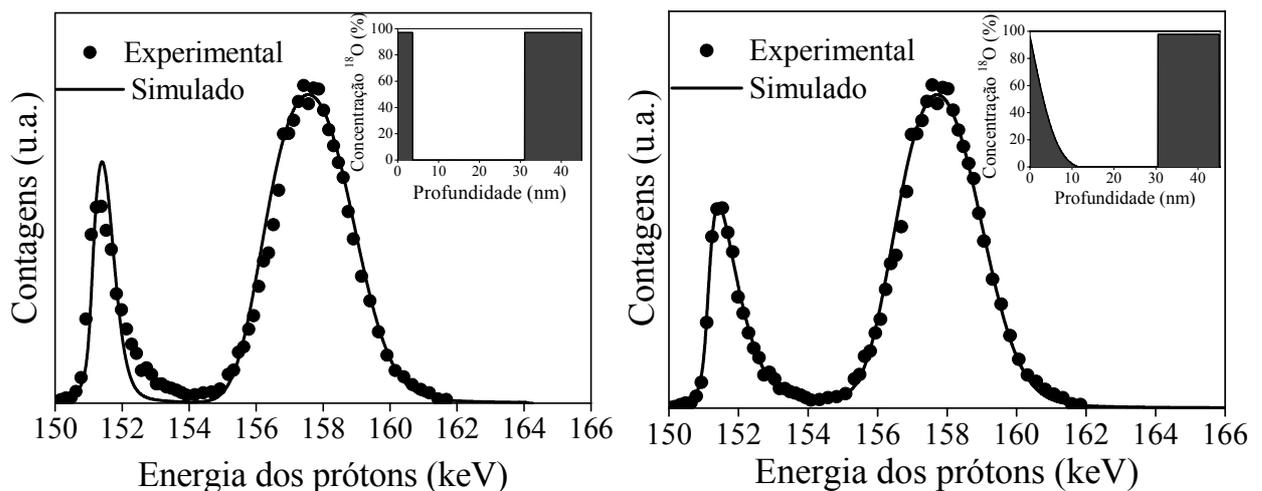
$g(E,x)$ : densidade de probabilidade de uma partícula perder uma certa quantidade de energia  $E$  após atravessar uma espessura  $x$  dentro da amostra, ou seja,  $g(E,x)$  contém toda a informação do freamento de íons na matéria.

A dispersão  $h$  é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe. O efeito Doppler, devido à agitação térmica dos átomos do alvo, também deve ser considerado, pois leva a uma distribuição aparente na energia do feixe que depende da temperatura do alvo.

Essa distribuição também é 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 em uma largura de aproximadamente 80 eV, nesse caso. As constantes multiplicativas  $n_0$ ,  $\Omega$  e  $\xi$  são determinadas a partir da medida de um padrão.

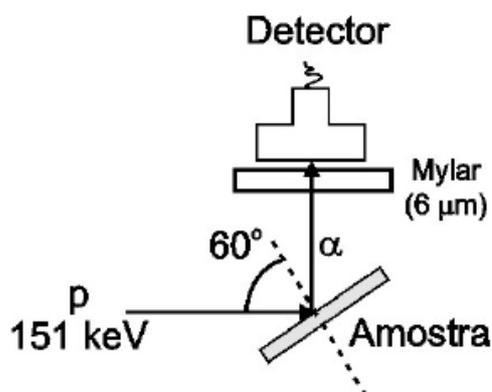
O processo de tentar simular o perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  é mostrado na Figura 10, na primeira tentativa utilizou-se um retângulo para simular o oxigênio da região superficial, onde a concordância não foi satisfatória entre as curvas de excitação teórica e experimental. Já na segunda tentativa, obteve-se sucesso utilizando uma função erro complementar para simular o  $^{18}\text{O}$  da superfície da amostra. Esse fato evidencia a grande sensibilidade da técnica à forma do perfil de concentração do nuclídeo investigado.

**Figura 10** - Curva de excitação obtida na energia de 151 keV para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  de uma amostra de  $\text{Si}^{16}\text{O}$  termicamente crescido sobre Si e reoxidado em  $^{18}\text{O}$ . As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis mostrados no detalhe de cada figura. Lado esquerdo: a concordância entre as curvas teórica e experimental não é satisfatória. Lado direito: há concordância adequada entre as curvas.



O feixe de prótons de 151 keV foi produzido no acelerador Single-ended de 500 kV e um absorvedor de Mylar<sup>®</sup> aluminizado de 6  $\mu\text{m}$  foi colocado em frente ao detector para impedir que os prótons retroespalhados sejam contados. Utilizou-se o detector de estado sólido tipo diodo de 1200  $\text{mm}^2$  - ORTEC<sup>®</sup>. O esquema experimental utilizado para obtenção das curvas de excitação experimental é ilustrado na Figura 11.

**Figura 11** – Esquema experimental das análises de NRP.

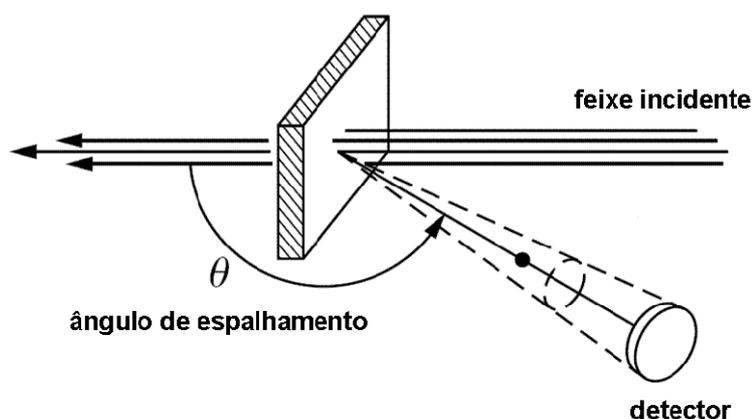


Os aceleradores utilizados para todas as técnicas de análise são da High Voltage Engineering Europe® e encontram-se no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

#### 4.4 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

A Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) é um experimento típico de espalhamento de íons, onde a amostra é irradiada com íons monoenergéticos (utilizou-se neste trabalho 1 MeV de  $\text{He}^+$ ) de massa conhecida que incidem sobre a superfície da mesma sendo elasticamente espalhados de modo que possam ser contados e sua energia determinada com o auxílio de um detector, como está esquematizada na Figura 12.

**Figura 12** – Esquema simplificado do experimento de RBS.



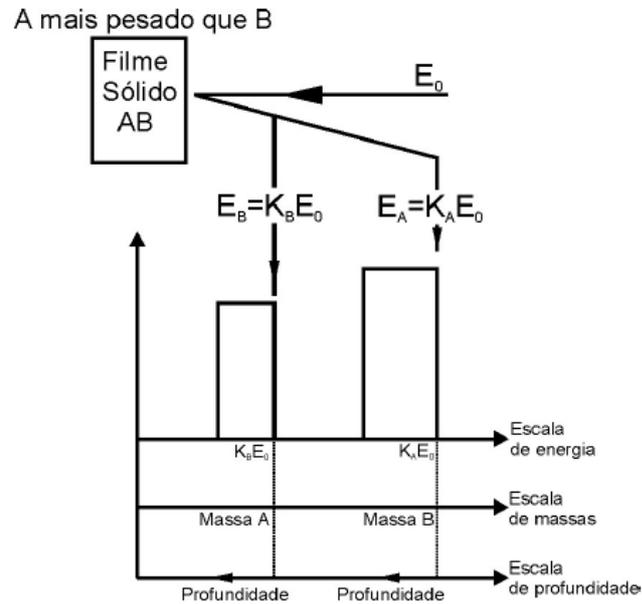
No processo de espalhamento, considera-se que a interação coulombiana entre os íons e o alvo segue um modelo clássico de colisão entre dois corpos rígidos. Essa hipótese vale quando a energia dos íons incidentes é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo e não é suficiente para gerar reações nucleares. Através da conservação de energia e do momentum íon-átomo-alvo pode-se calcular a perda de energia de um íon numa colisão (CHU; MAYER; NICOLET, 1978). O fator cinemático ( $K$ ) é a razão entre a energia do íon detectado ( $E_f$ ) e a do íon incidente ( $E_0$ ):

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \text{sen}^2(\theta)} + m_1 \cdot \text{cos}(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (10)$$

O cálculo desse fator está relacionado com as massas do íon incidente ( $m_1$ ) e do elemento alvo ( $m_2$ ) e com o ângulo de espalhamento ( $\theta$ ), onde  $m_2$  deve ser maior que  $m_1$ . Assim, como conhecemos o ângulo de espalhamento, a massa e a energia dos íons incidentes, podemos determinar quais elementos estão presentes na amostra pela energia dos íons espalhados.

Um esquema de um espectro de RBS de uma amostra composta de dois elementos A e B, onde A é mais pesado que B, está mostrado na Figura 13. Quanto maior a massa do alvo, maior o fator cinemático e maior o valor da energia do íon espalhado. O fator cinemático  $K$  também depende de  $\theta$ . Para  $\theta = 180^\circ$ , chamada de condição de retroespalhamento, a resolução em massa é máxima. Contudo, para obter uma maior resolução em profundidade, o ângulo  $\theta$  deve ser o mais rasante à superfície da amostra possível, pois os íons espalhados em ângulos rasantes percorrem um maior caminho na amostra, perdendo mais energia até atingir a mesma profundidade.

**Figura 13** - Análise esquemática por RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B. Adaptado de Grant (1989).



Além da análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, é possível determinar a quantidade do elemento presente, relacionando através da equação 11 a quantidade do elemento com a quantidade de íons detectados.

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (11)$$

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 diferencial é proporcional à probabilidade de ocorrência do espalhamento e, para calculá-la, é preciso conhecer o potencial de interação entre o íon e o alvo. No intervalo de energia utilizado em um experimento de RBS é possível desprezar a blindagem eletrônica dos núcleos dos átomos, considerando apenas que ocorrem colisões nucleares elásticas que permitem descrever a interação entre o íon e o alvo pelo potencial coulombiano, de acordo com a equação abaixo:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12)$$

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 o alvo e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. A partir desse potencial, obtém-se a seção de choque de espalhamento de Rutherford:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \left\{ \frac{[1 - ((m_1/m_2)\sin\theta)^2]^{1/2} + \cos(\theta)}{[1 - ((m_1/m_2)\sin\theta)^2]^{1/2}} \right\}^2 \quad (13)$$

A quantidade ( $Q$ ) de um elemento presente na amostra é determinada utilizando 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 ou consideradas nos cálculos. Também deve ser considerada a diferença de seção de choque entre os dois elementos. A equação 13 apresenta uma dependência da seção de choque de espalhamento com o quadrado do número atômico  $Z$ , ou seja, quanto mais pesado o núcleo, maior sua seção de choque. Na prática, se uma amostra contém o elemento “A” e outra contém o elemento “P”, de quantidade conhecida, tem-se, para as mesmas condições experimentais:

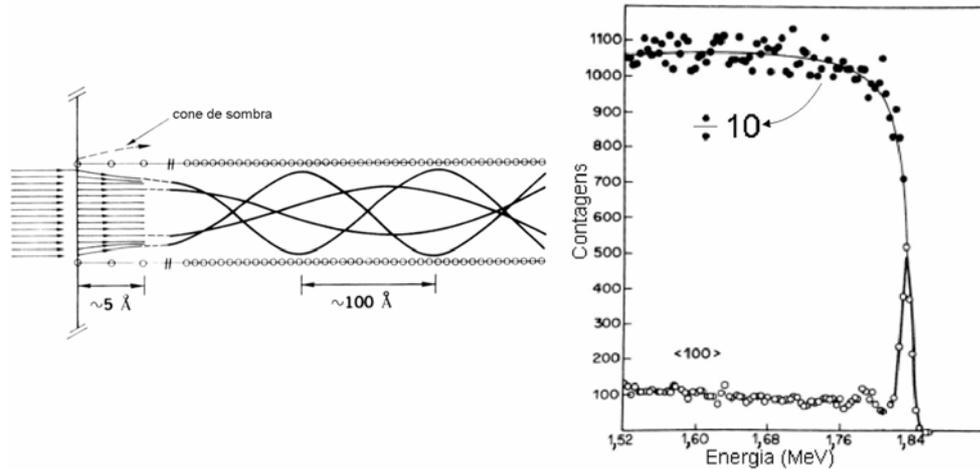
$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A}{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_P} \quad (14)$$

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.

#### 4.4.1 Canalização

Para determinar a quantidade de átomos de  $^{15}\text{N}$  presente no filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizando a técnica de RBS é um pouco mais complexo, já que o elemento que temos interesse em quantificar tem massa menor que o Si presente no substrato. Tendo em vista que a quantidade de Si do substrato é ordens de grandeza superior à quantidade do elemento no filme fino, ocorre a dificuldade de determinar a quantidade de elementos leves sobre um substrato de massa igual ou 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 ( $^{15}\text{N}$ , no caso)/fundo é muito pequena. Uma forma de contornar esse problema é a utilização de canalização, onde a direção de incidência do feixe de íons é alinhada com uma determinada direção cristalina do substrato monocristalino. 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 sequência de deflexões causada por linhas ou planos de átomos no cristal, que guiarão esses íons numa trajetória oscilatória ao longo do canal, conforme mostrado na Figura 14, lado esquerdo. Esse efeito dificulta a ocorrência de interações de grande 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, à direita na Figura 14, 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 monocristal.

**Figura 14** - 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 Alford, Feldman e Mayer (2007).

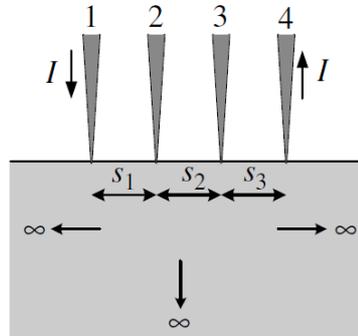


Assim, é possível diminuir a contribuição do sinal do substrato, permitindo determinar com maior sensibilidade a quantidade de elementos mais leves do que o Si, como o  $^{15}\text{N}$ . O feixe de  $\text{He}^+$  de 1 MeV utilizado nas análises foi gerado no acelerador Tandatron de 3 MV – HVEE<sup>®</sup>. Utilizaram-se ângulos de detecção de  $170^\circ$  e  $110^\circ$  e detectores de estado sólido tipo diodo de  $78,5 \text{ mm}^2$  – CAMBERRA<sup>®</sup>. As quantidades de  $^{15}\text{N}$  presente em cada amostra foram determinadas a partir da área do sinal correspondente a esse nuclídeo nos espectros de espalhamento. Esses valores foram comparados com o obtido para um padrão de quantidade conhecida ( $1,44 \times 10^{16} \text{ át.cm}^{-2}$ ) de  $^{209}\text{Bi}$  implantado em Si, realizando a devida correção da seção de choque para cada nuclídeo. O limite de sensibilidade dessa técnica é  $\sim 10^{14} \text{ át.cm}^{-2}$ .

#### 4.5 MEDIDA DE QUATRO PONTAS

A técnica de medida de quatro pontas é largamente utilizada para determinar a resistividade de um material, o esquema experimental está apresentado na Figura 15, a configuração mais usual é utilizar os dois eletrodos externos para injetar corrente e os dois internos para medir a tensão.

**Figura 15** – Esquema para a medida de quatro pontas mostrando o fluxo de corrente. Adaptada de Schroder (2006).



Aplicando-se uma determinada corrente (1 mA para neste caso) é possível calcular a resistividade das lâminas de 4H- e 6H-SiC, através da equação 15.

$$\rho = 2\pi \times s \times F \times \frac{V}{i} \quad (15)$$

Onde,

$\rho$ : resistividade;

$s$ : distância entre as pontas que aplicam a corrente e medem a tensão;

$F$ : fator de correção que leva em conta as dimensões da amostra;

$V$ : tensão medida;

$i$ : corrente aplicada.

E assim determinar a concentração de dopantes do tipo- $n$  em cada politipo, utilizando a equação abaixo:

$$\rho = 1/(q \times \mu_n \times Nd) \quad (16)$$

Onde,

$q$ : carga;

$\mu_n$ : mobilidade dos elétrons;

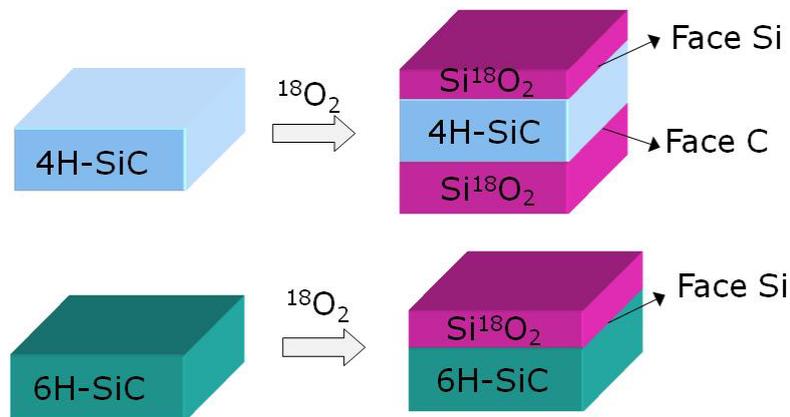
$Nd$ : concentração de dopantes.

#### 4.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas para análise foram previamente limpas conforme descrito na seção 4.1 e submetidas a três procedimentos experimentais diferentes:

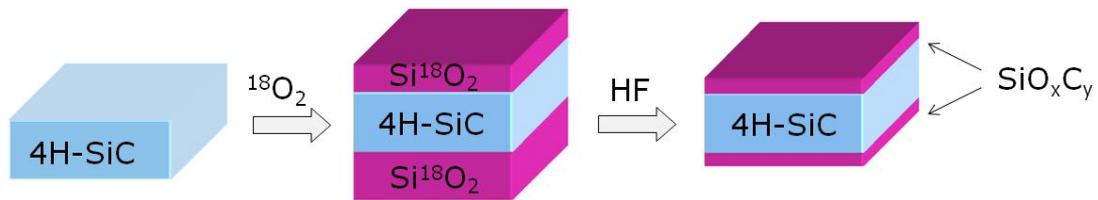
- a) Substratos de 4H- e 6H-SiC foram oxidados em um reator de atmosfera estática, utilizando 100 mbar de oxigênio enriquecido no isótopo 18 ( $^{18}\text{O}_2$ ) na temperatura de 1100 °C durante 30 minutos para determinar os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  e obter informações sobre a espessura da região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Outras amostras foram oxidadas nas mesmas condições de temperatura e pressão durante diferentes tempos para obter as curvas da cinética de crescimento térmico do  $\text{SiO}_2$  e avaliar a influência do tempo de oxidação na interface. A amostra de 4H-SiC 8° *off-axis*, com camada epitaxial dopada tipo-*n* com  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (face Si), foi submetida ao mesmo processo de oxidação durante 1h.

**Figura 16** – Esquema da preparação das amostras utilizadas para investigar a cinética de oxidação do SiC, a influência do politipo e do tempo de oxidação na espessura da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .



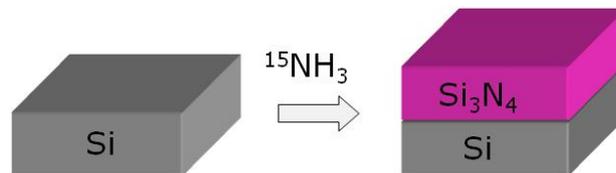
- b) Amostras de 4H-SiC foram oxidadas a 1100°C, 100 mbar de  $^{18}\text{O}$  durante diferentes tempos. Após o crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ , o mesmo foi removido completamente com uma solução de HF 5% (a taxa de remoção do  $\text{SiO}_2$  é de 0,1 nm/s em solução de HF 1% a 23°C, de acordo com Corrêa et al., 2008). Assim, é possível investigar a influência do tempo de oxidação na formação dos oxicarbeto de silício presentes na região interfacial, já que esses não são removidos com HF.

**Figura 17** – Esquema da preparação das amostras utilizadas para quantificar o  $^{18}\text{O}$  residual após remover o óxido com HF.



- c) Para a síntese de padrões de  $^{15}\text{N}$ , uma lâmina de Si foi submetida a um tratamento térmico com 30 mbar de  $^{15}\text{NH}_3$  a  $950^\circ\text{C}$  por 4h (BAUMVOL ET AL., 1995). Essa lâmina foi clivada dando origem a 4 amostras de filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre substratos de Si.

**Figura 18** – Esquema da preparação dos padrões de  $^{15}\text{N}$ .



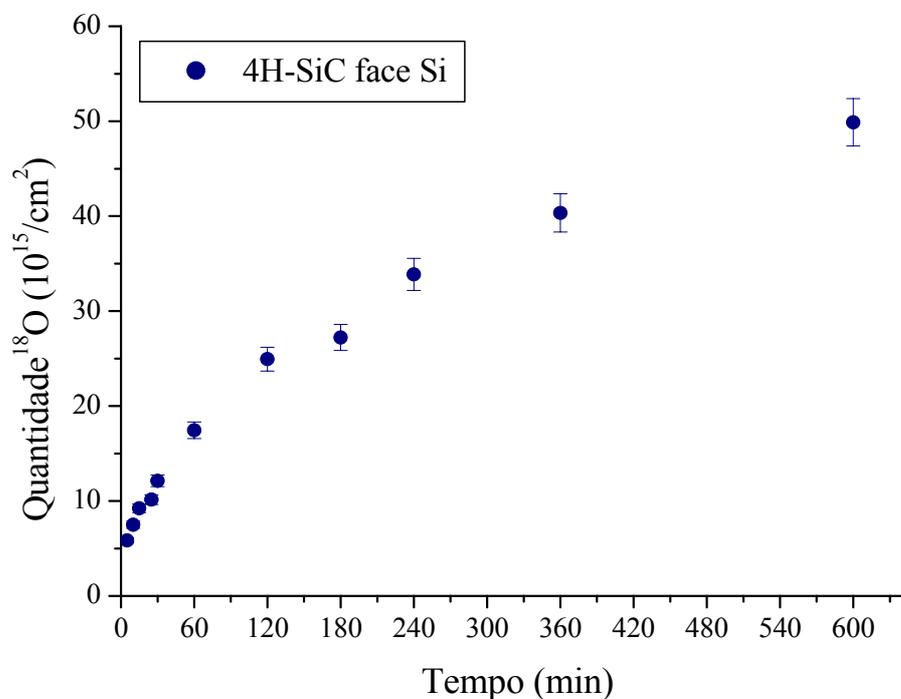
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido à busca por melhorias nas estruturas MOS, onde a região interfacial dielétrico/SiC é fundamental para o funcionamento dos dispositivos eletrônicos, uma maior compreensão dos diversos parâmetros que influenciam no crescimento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC é necessária, incluindo uma ampliação do conhecimento das propriedades físico-químicas dessas estruturas e da camada interfacial formada. A seguir, os resultados obtidos utilizando as técnicas descritas acima são apresentados.

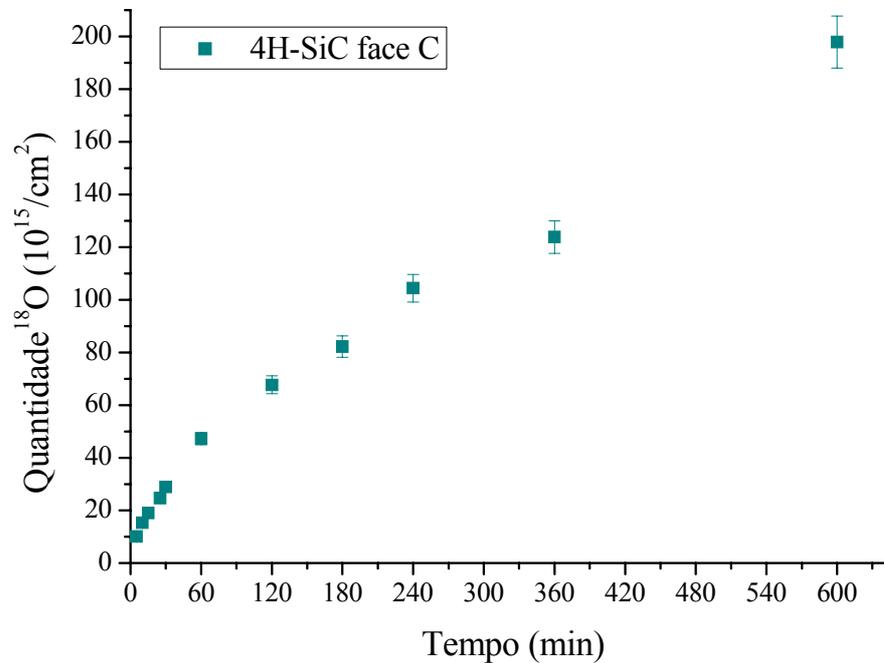
### 5.1 CINÉTICA DE CRESCIMENTO TÉRMICO DOS FILMES DE SiO<sub>2</sub> E REGIÃO INTERFACIAL SiO<sub>2</sub>/SiC

Após medir, através da técnica de NRA, a quantidade total de <sup>18</sup>O presente nos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente a 1100°C, 100 mbar de oxigênio enriquecido a 97% no isótopo 18 durante diferentes tempos (relacionados com a Fig. 16) obtiveram-se as seguintes curvas cinéticas:

**Figura 19** – Curva cinética de oxidação da face Si do 4H-SiC com incerteza de 5%.



**Figura 20** – Curva cinética de oxidação da face C do 4H-SiC com incerteza de 5%.



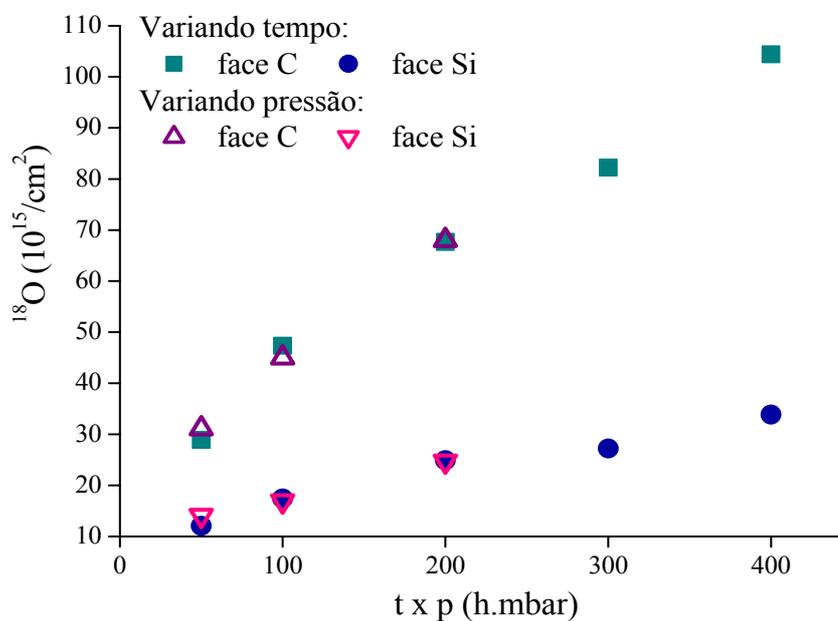
Para relacionar as quantidades de oxigênio obtidas por NRA com a espessura dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos faz-se a seguinte aproximação:  $1 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm}$  que é válida para o crescimento térmico de  $\text{SiO}_2$  sobre Si (BAUMVOL, 1999).

Existem diversos trabalhos na literatura onde a cinética e o mecanismo de oxidação do SiC foram investigados (VICKRIDGE ET AL., 2007). Porém, a maioria trata de filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessura na ordem de dezenas de nanômetros a micrometros. Dessa forma, ainda é necessário um estudo mais aprofundado dos tempos e espessuras iniciais de oxidação. De acordo com Ray et al. (2008), existe uma espessura crítica de óxido, abaixo da qual o modelo linear-parabólico não pode ser aplicado. Esse valor é em torno de 40 nm para ambas as faces do 4H-SiC, independente da pressão de oxidação e é similar ao que é observado para o caso do Si (MASSOUD; PLUMMER; IRENE, 1985), indicando que esse regime dos tempos iniciais de oxidação é ditado pela natureza do óxido. Enta et al. (2008) evidenciaram que, para o Si, o crescimento de filmes de  $\text{SiO}_2$  até aproximadamente 2,5 nm depende fortemente da temperatura e da pressão. Então, pode-se perceber que ainda existem divergências quanto ao processo inicial de oxidação tanto do Si quanto do SiC.

Os filmes de  $\text{SiO}_2$  investigados neste trabalho apresentaram no máximo 44,7 nm (espessura obtida com 10 h de oxidação na face C). Assim, todos os filmes do presente trabalho podem ser incluídos nesse intervalo inicial de oxidação onde se observa uma rápida cinética de crescimento do  $\text{SiO}_2$  para ambas as faces do 4H-SiC. Para cada tempo de oxidação, o filme de óxido de Si cresceu em torno de 3 vezes mais na face C do que na face Si, e ambas apresentaram uma cinética de crescimento mais lenta do que para o Si, o que é devido a maior inércia química do SiC.

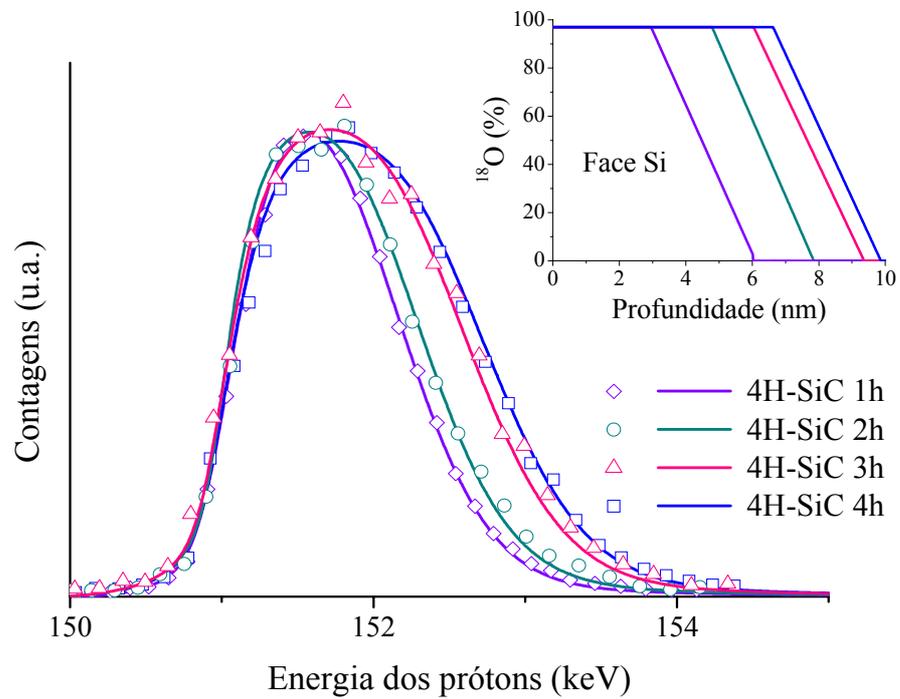
Utilizando os dados das curvas cinéticas acima e os resultados obtidos pelo Eduardo Pitthan Filho, um colega do laboratório, que oxidou amostras de 4H-SiC em diferentes pressões (50, 100 e 200 mbar) a 1100°C e 1h, foi possível construir o gráfico da Figura 21, que relaciona a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada nos filmes com o produto tempo-pressão. Assim, como já foi evidenciado para o substrato de Si (DE ALMEIDA ET AL., 2000), pode-se observar que tanto o tempo quanto a pressão de oxigênio influenciam no crescimento do óxido e devem ser levados em consideração em conjunto para planejar um processo de oxidação.

**Figura 21** – Quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  para diferentes tempos de oxidação (0,5; 1; 2; 3 e 4h) e diferentes pressões de oxigênio (50, 100 e 200 mbar) para as faces Si e C do 4H-SiC. A incerteza é aproximadamente do tamanho dos pontos experimentais.

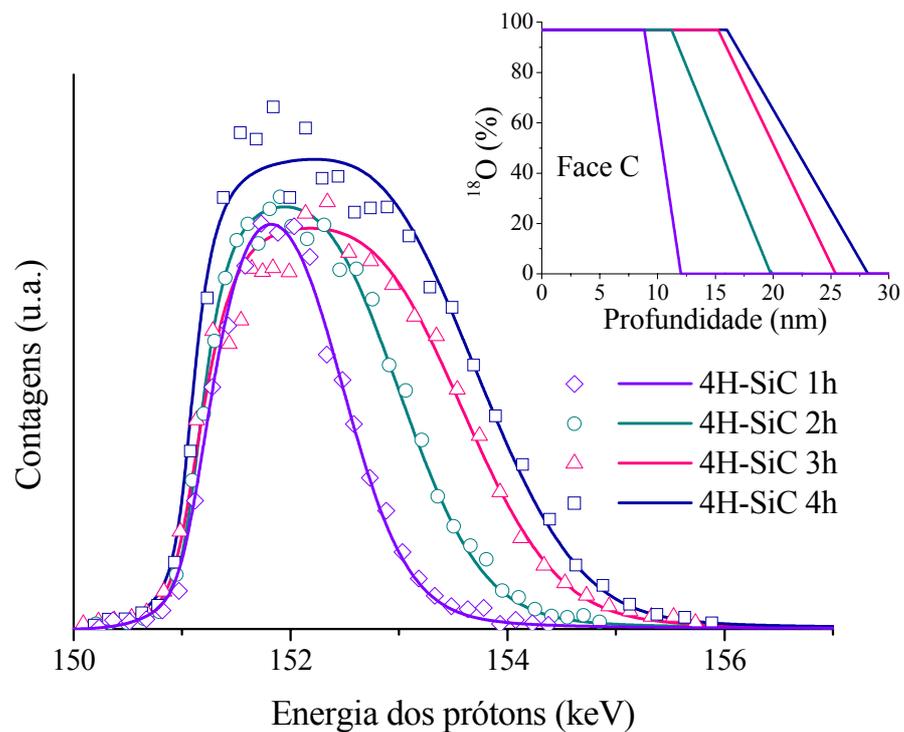


Para investigar a influência do tempo de oxidação na espessura da região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  utilizou-se NRP, como descrito na subseção 4.3.2, para obter o perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$  em ambas as faces das amostras de 4H-SiC submetidas a diferentes tempos de oxidação. Os perfis foram simulados utilizando um bloco retangular para representar o filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  que tem altura proporcional ao enriquecimento isotópico do gás, seguido por uma diminuição de concentração de  $^{18}\text{O}$ , que corresponde à região interfacial  $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$ . Para obter informações sobre a espessura da região interfacial mede-se a distância entre o ponto do perfil em que se inicia essa diminuição até onde a concentração de  $^{18}\text{O}$  atinge seu valor mínimo.

**Figura 22** – Curvas de excitação experimentais (pontos) e simuladas (linhas) da face Si das amostras de 4H-SiC oxidadas de 1h a 4h e seus perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  utilizados nas simulações.

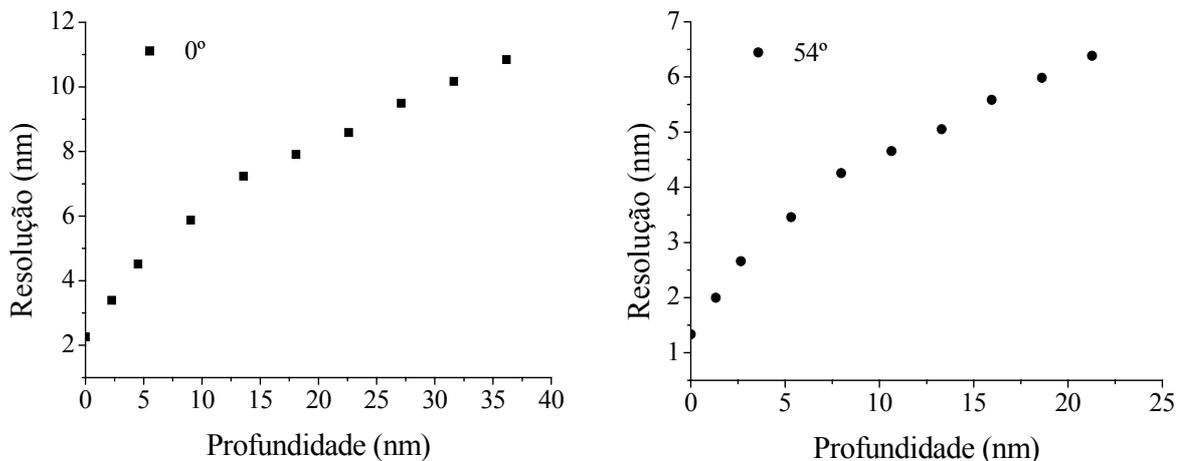


**Figura 23** – Curvas de excitação experimentais (pontos) e simuladas (linhas) da face C das amostras de 4H-SiC oxidadas de 1h a 4h e seus perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  utilizados nas simulações.



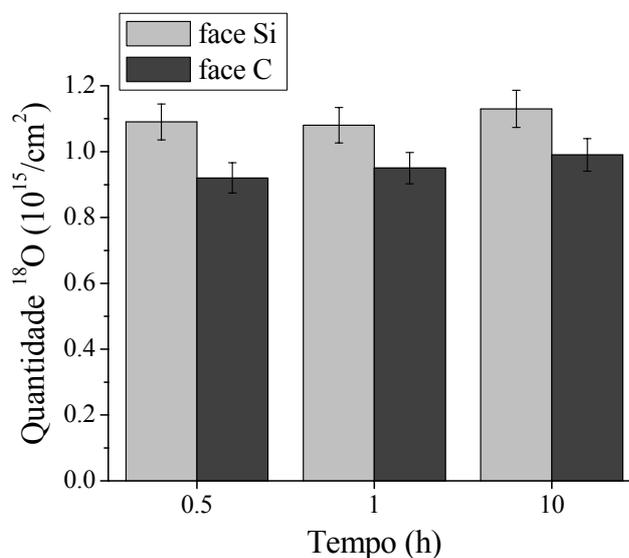
Infelizmente, para ambas as faces não foi possível determinar se existe influência do tempo de oxidação na espessura da região interfacial devido à perda de resolução com a profundidade do filme analisado. A Figura 24 apresenta, para os dois ângulos de detecção utilizados ( $0^\circ$  para as amostras sobre a face C e  $54^\circ$  para a face Si), as curvas de resolução em função da profundidade determinadas através do programa de simulação FLATUS 3.0 Beta.

**Figura 24** – Gráficos da resolução da simulação da técnica de NRP em função da profundidade do filme analisado. Para  $0^\circ$  e  $54^\circ$ , ângulos de detecção utilizados na análise das amostras sobre as faces C e Si, respectivamente.



Portanto, em busca de outros resultados que pudessem elucidar o que foi observado por NRP, quantificou-se, através da técnica de NRA, o  $^{18}\text{O}$  residual nas amostras de 4H-SiC após remover o filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  com HF (relacionados com a Fig. 17).

**Figura 25** – Quantidade de  $^{18}\text{O}$  residual nas amostras de 4H-SiC após remoção do filme de  $\text{SiO}_2$ .

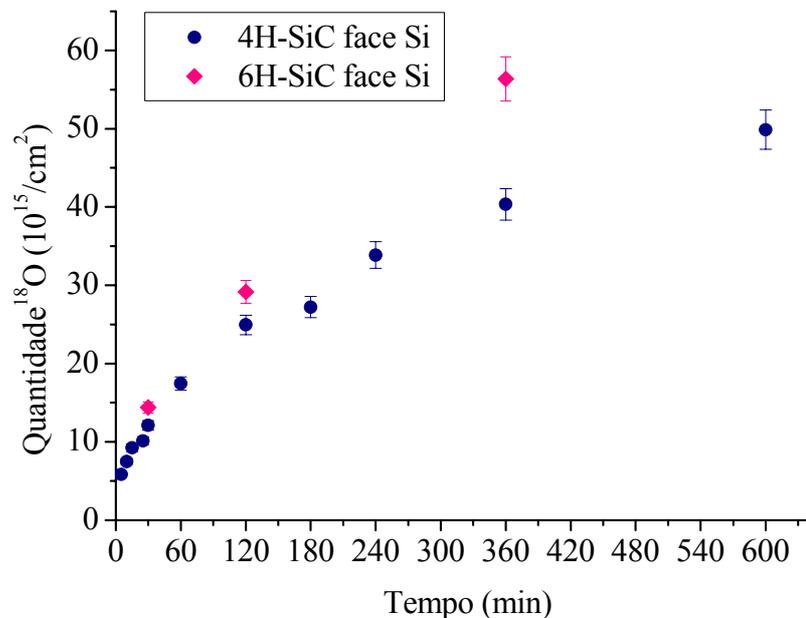


Podemos observar que, com o aumento do tempo de oxidação, a quantidade de  $^{18}\text{O}$  que não foi removido com HF, equivalente aos oxicarbeto de silício presentes na região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , manteve-se constante para ambas as faces das amostras de 4H-SiC, considerando uma incerteza experimental de 5%. Na face Si a quantidade de  $^{18}\text{O}$  residual é maior do que na face C, e esse resultado está de acordo com o que foi observado por Dhar et al. (2009).

Analisando os resultados obtidos por NRA, não se observou aumento na quantidade de oxicarbeto, o que implica que a espessura da região interfacial não cresceu conforme se aumentou o tempo de oxidação. Watanabe et al. (2011) observaram que a degradação elétrica da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  para a face Si praticamente não ocorre para filmes com espessuras até 20 nm, mas aumenta com o tempo de oxidação para filmes ainda mais espessos.

## 5.2 POLITIPOS 4H- E 6H-SiC

**Figura 26** – Curvas cinéticas de oxidação da face Si dos politipos 4H- e 6H-SiC.

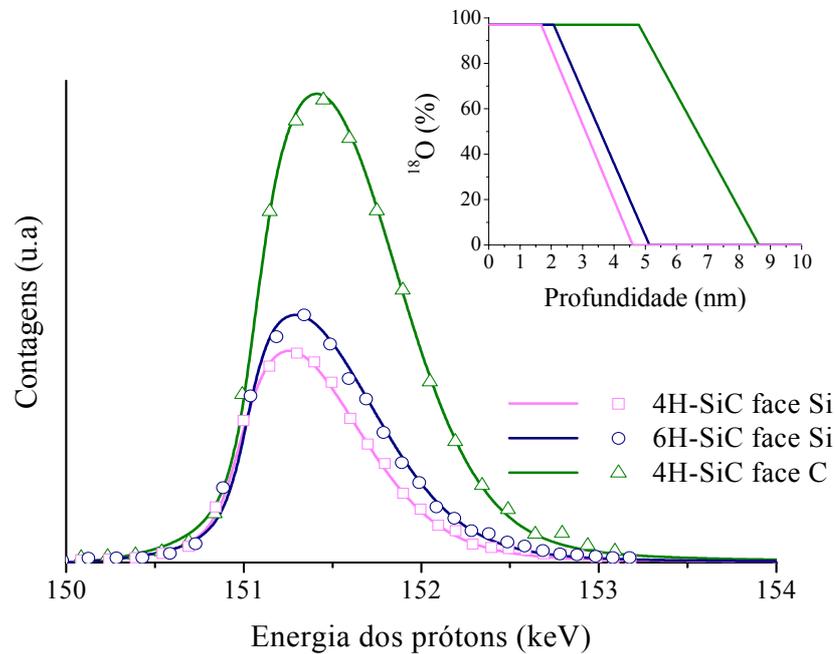


Analisando as curvas cinéticas da Figura 26 percebe-se que, para a face Si, o politipo 6H apresenta cinética de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> mais rápida que o 4H-SiC. Porém, para afirmar isso é necessário levar em consideração se as diferentes concentrações de dopantes entre os dois tipos de amostras também estão influenciando. Portanto, realizaram-se medidas de tensão com corrente aplicada de 1 mA (ver seção 4.5), em uma amostra de cada politipo, para calcular a resistividade e assim determinar a concentração de dopantes do tipo-*n*.

Através da equação 15, foram calculadas as resistividades de 0,84 e 2,52 ohm.cm para os politipos 6H e 4H, respectivamente. Então, sabendo a resistividade, determinaram-se as concentrações de dopantes de  $2,06 \times 10^{16}$  e  $3,1 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> para os politipos 6H e 4H, respectivamente, utilizando a equação 16.

Diante dos resultados obtidos buscaram-se na literatura dados sobre a influência da concentração de dopantes na cinética de oxidação do SiC. De acordo com os resultados evidenciados por Daas et al. (2011), essa diferença de concentração não alteraria significativamente o crescimento do óxido, visto que os dados experimentais para as diferentes dopagens são similares considerando a incerteza da técnica utilizada para sua quantificação. Então, pode-se concluir que, para a face Si, o politipo 6H tem cinética de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> mais rápida que o 4H-SiC. Corroborando esse resultado, Powell et al. (1991) observaram que sobre o politipo 3C cresceram filmes de SiO<sub>2</sub> mais espessos do que sobre o politipo 6H para as mesmas condições de oxidação. Laukhe et al. (1981) observaram que, para a face Si, a oxidação do 6H-SiC é mais rápida em relação ao politipo 4H, enquanto que Corrêa et al. (2008) evidenciaram que, para a face Si, os filmes de SiO<sub>2</sub> sobre 6H-SiC cresceram em torno de 24% mais do que sobre o politipo 4H, para 1h de oxidação.

**Figura 27** - Curvas de excitação experimentais (pontos) e simuladas (linhas) dos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre a face Si dos politipos 4H e 6H e sobre a face C do 4H-SiC e seus perfis de concentração de <sup>18</sup>O utilizados nas simulações.



Analisando o perfis de concentração de <sup>18</sup>O para os dois politipos (4H e 6H) de SiC submetidos a 100 mbar de oxigênio e 1100°C durante 30 minutos (Figura 27), observou-se que a espessura da região interfacial manteve-se a mesma para os dois politipos e para ambas as faces do politipo 4H, dentro da resolução da técnica. Assim, apesar dos politipos apresentarem diferenças na cinética de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub>, para filmes finos de óxido, a espessura da região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC parece não ser influenciada pelo politipo.

### 5.3 SUBSTRATOS DE 4H-SiC *ON*- E *OFF*-AXIS

Com o intuito de investigar se o substrato de SiC *off-axis* e com camada epitaxial apresenta diferença no crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> e na região interfacial formada comparado ao SiC *on-axis* e sem camada epitaxial, prepararam-se as amostras conforme descrito na seção 4.6. Após quantificar o <sup>18</sup>O presente nos filmes através de análise por NRA verificou-se uma menor quantidade de oxigênio na amostra *on-axis* do que na *off-axis*, como apresentado na tabela abaixo:

**Tabela 1** – Quantidades totais de  $^{18}\text{O}$  nos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre amostras 4H-SiC *on-* e *off-axis*.

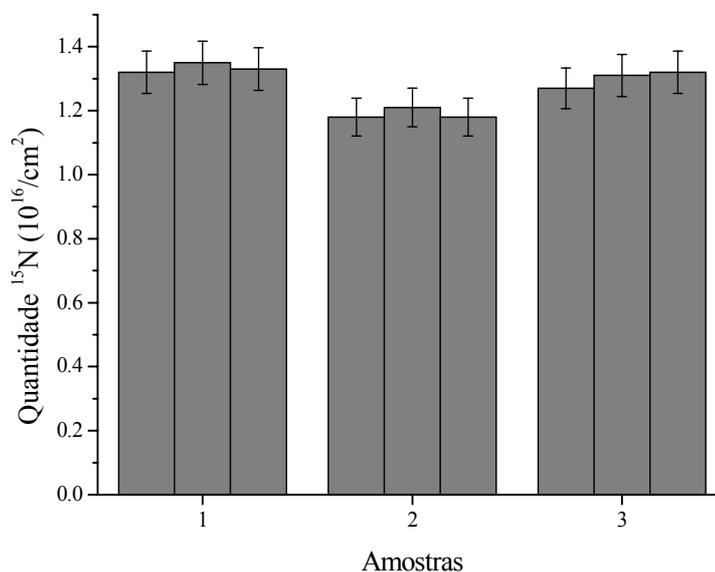
Amostra	Quantidade $^{18}\text{O}$ ( $10^{15}/\text{cm}^2$ )	Espessura (nm)
4H-SiC on-axis	17,45	3,94
4H-SiC off-axis	19,22	4,34

Essas diferenças podem ser atribuídas ao fato que as lâminas cortadas fora do eixo deixam expostos outros planos de átomos, inclusive de C, além da face terminal, que no caso é a face Si. Apesar das diferentes espessuras dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre os dois tipos de substratos de SiC, os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$ , obtidos por NRP, evidenciaram que a espessura da região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  não apresentou diferença significativa.

#### 5.4 SÍNTESE DOS PADRÕES DE $^{15}\text{N}$

Para a síntese de padrões de  $^{15}\text{N}$  (relacionados com a Fig. 18), uma das amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintetizada foi analisada por RBS em geometria de canalização. A quantidade de  $^{15}\text{N}$  obtida foi de  $1,09 \times 10^{16}$  átomos/ $\text{cm}^2$ . A partir desse primeiro padrão quantificou-se, por NRA, o  $^{15}\text{N}$  presente em outras 3 amostras, que foram medidas em 3 pontos diferentes. No gráfico abaixo, a primeira barra de cada amostra corresponde a uma medida feita um mês antes das outras duas medidas.

**Figura 28** – Quantidades totais de  $^{15}\text{N}$  medidas em 3 diferentes pontos das 3 amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Os resultados evidenciam que as medidas em diferentes pontos de cada amostra apresentaram variações pequenas, dentro da incerteza experimental de 5%. Então, concluímos que foi possível sintetizar padrões de  $^{15}\text{N}$  confiáveis, pois são homogêneos lateralmente e estáveis dentro do período acompanhado até agora. Assim, os padrões poderão ser utilizados para quantificar  $^{15}\text{N}$  incorporados nas amostras de SiC submetidas a tratamentos térmicos em  $^{15}\text{NH}_3$  para melhorar as propriedades da região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As investigações realizadas neste trabalho permitiram obter curvas cinéticas de crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC (faces Si e C e politipos 4H e 6H), para os primeiros nanômetros de óxido obtidos em atmosfera de 100 mbar de oxigênio seco, intervalo de espessuras no qual o modelo linear-parabólico não pode ser aplicado. No politipo 4H, a face C apresentou cinética de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> mais rápida que a face Si. Foi possível concluir que, para a face Si, o politipo 6H apresenta cinética de oxidação mais rápida que o 4H. Através da técnica de NRP, foi possível observar que para a face Si dos politipos 6H e 4H, para 30 minutos de oxidação, a região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC corresponde a aproximadamente 60% do filme crescido, não apresentando diferença entre os dois politipos. Da mesma forma, as amostras sobre a face C do 4H-SiC também não apresentaram diferença na espessura da interface (representando em torno de 44% do filme total), indicando que, apesar de influenciar a cinética de crescimento, a mudança do politipo e da face não alteram significativamente a espessura da região interfacial.

Como os oxicarbeto de Si não são removidos por HF, após remover os filmes de SiO<sub>2</sub> das amostras de 4H-SiC oxidadas durante diferentes tempos, foi possível medir a quantidade de <sup>18</sup>O residual atribuída a sua presença por NRA. Com esses resultados, conclui-se que o aumento do tempo de oxidação nos intervalos investigados neste trabalho não influencia na camada de oxicarbeto presente na região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC.

Também concluiu-se que diversos parâmetros devem ser avaliados em conjunto quando um processo de oxidação é planejado, já que a concentração de dopantes, tipo de substrato (*on-axis* ou *off-axis*; face Si ou C e politipo), tempo e pressão de oxigênio influenciam no crescimento térmico do SiO<sub>2</sub>.

Na busca por sintetizar padrões de <sup>15</sup>N confiáveis, para posterior uso na quantificação de nitrogênio incorporado durante tratamentos térmicos de SiC ou de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC em atmosfera de <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, obteve-se sucesso, visto que foi possível quantificá-los por RBS e NRA e que os padrões apresentaram homogeneidade lateral nas quantidades de <sup>15</sup>N e estabilidade temporal até o momento.

Como perspectivas para trabalhos futuros pretende-se remover gradativamente o filme de SiO<sub>2</sub> crescido durante 10h de oxidação do substrato de 4H-SiC, já que o HF remove o SiO<sub>2</sub> a partir da superfície, deixando a região interfacial intacta. Assim, deverá ser resolvido o problema da perda de resolução com o aumento da profundidade da técnica de NRP. Investigações de parâmetros que modifiquem a hidrofobicidade da superfície do SiC após

remover o filme de SiO<sub>2</sub> serão realizadas através da técnica de ângulo de contato. Também será feito o acompanhamento dos padrões de <sup>15</sup>N para verificar a estabilidade temporal dos mesmos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFANAS'EV, V. V.; BASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULTZ, M. Intrinsic SiC/SiO<sub>2</sub> interface states. **Physica Status Solid (a)**, v. 162, n. 2, p. 321-337, 1997.

ALFORD, T.; FELDMAN, L.C.; MAYER, J.W. **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**. New York: Springer, 2007.

BAKIN, A. S. SiC homoepitaxy and heteroepitaxy. In: SHUR, M.; RUMYANTSEV, S.; LEVINSHTEIN, M. **SiC Materials and Devices**, World Scientific Publishing. 2006. Cap. 2, p. 747-780.

BASTOS, M. B. **Estudo de obtenção de revestimento de elementos combustíveis para reatores FBNR**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BATTISTING, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N near 150 keV: Application to isotopic tracing. II. High resolution depth profiling of <sup>18</sup>O. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 66, n. 1-2, p. 1-10, 1992.

BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. **Surface Science Reports**, v. 36, n. 1-8, p. 1-166, 1999.

BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; GANEM, J. -J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Mechanisms of thermal nitridation of silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 4, p. 1205- 1214, 1995.

BIGGERSTAFF, T. L.; REYNOLDS, JR., C. L.; ZHELEVA, T.; LELIS, A.; HABERSAT, D.; HANEY, S.; RYU, S.-H.; AGARWAL, A.; DUSCHER, G. Relationship between 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> transition layer thickness and mobility. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 3, p. 032108, 2009.

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

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, n. 9, p. H258-H261, 2008.

COSTELLO, J. A.; TRESSLER, R. E. Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, In dry oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 9, p. 674-681, 1986.

DAAS, B. K.; ISLAM, M. M.; CHOWDHURY, I. A.; ZHAO, F.; SUDARSHAN, T. S.; CHANDRASHEKHAR, M. V. S. Doping dependence of thermal oxidation on n-type 4H-SiC. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 58, n. 1, p. 115-121, 2011.

DA FONSECA FILHO, H. D. **Fabricação de nanoestruturas semicondutoras em defeitos produzidos por microscopia de força atômica**. 2008. 180 f. Tese (Doutorado em Física) - PUC, Rio de Janeiro, 2008.

DA SILVA, C. R. S.; JUSTO, J. F.; PEREYRA, I. Crystalline silicon oxycarbide: Is there a native oxide for silicon carbide? **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 24, p. 4845-4847, 2004.

DE ALMEIDA, R. M. C.; GONÇALVES, S.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si. **Physical Review B**, v. 61, n. 19, p. 992-999, 2000.

DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 12, p. 3770-3778, 1965.

DHAR, S.; SEITZ, O.; HALLS, M. D.; CHOI, S.; CHABAL, Y. J.; FELDMAN, L. C. Chemical properties of oxidized silicon carbide surfaces upon etching in hydrofluoric acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 46, p. 16808-16813, 2009.

GRANT, W.A. Rutherford backscattering spectrometry. In: WALLS, J.M. (Ed.). In: **Methods of surface analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E. L. Ultrathin (< 4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, 2001.

HAGEDORN, F. B.; MARION, J. B. Further investigation of N<sup>15</sup> + p reactions. **Physical Review**, v. 108, n. 4, p. 1015-1019, 1957.

HARRIS, C. I.; AFANAS'EV, V. V. SiO<sub>2</sub> as an insulator for SiC devices. **Microelectronic Engineering**, v. 36, n. 14, p.167-174, 1997.

HORNETZ, B.; MICHEL, H-J.; HALBRITTER, J. ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H-SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 12, p. 3088-3094, 1994.

JAEGER, R.C. **Introduction to microelectronic fabrication**: Modular series on solid state and devices. 1<sup>a</sup> ed. Nova York. Addison-Wesley Publishing Company, **1993**.

JERNIGAM, G. G.; STAHLBUSH, R. E.; DAS, M. K.; COOPER JR, J. A.; LIPKIN, L. A. Interfacial differences between SiO<sub>2</sub> grown on 6H-SiC and on Si (100). **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 10, p. 1448-1450, Mar. 1999.

KERN, W. Overview and Evolution of Semiconductor Wafer Contamination and Cleaning Technology. In: KERN, W. (Ed.) **Handbook of semiconductor wafer cleaning technology**: Science, technology and applications. Westwood: Noyes Publications, 1993, p. 3-25.

KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in semiconductor technology. **RCA Review**, v. 31, n. 6, p. 187-207, 1970.

LAUKHE, YU.; TAIROV, YU. M.; TSVETKOV, V. F.; SHCHEPANSKI, F. Oxidation kinetics of SiC single crystals. **Inorganic Materials**, v. 17, p. 177-179, 1981.

LELY, J. A. Darstellung von Einkristallen von Silicium-carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen. **Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft**, v. 32, p. 229-231, 1955.

LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W. S.; The  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar energies. **Nuclear Physics A**, v. 313, n. 3, p. 346-362, 1979.

MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D.; IRENE, E. A. Thermal oxidation of silicon in dry oxygen: growth-rate enhancement in the thin regime. **Journal of Electrochemical Society**, v. 132, n. 11, p. 2685-2693, 1985.

MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 3, p. 1363-1398, 1994.

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. The status of SiC bulk growth from an industrial point of view. **Journal of Crystal Growth**, v. 211, n. 1-4, p. 325-332, 2000.

NAKAMURA, D.; GUNJISHIMA, I.; YAMAGUCHI, S.; ITO, T.; OKAMOTO, A.; KONDO, H.; ONDA, S.; TAKATORI, K. Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals. **Nature**, v. 430, p. 1009-1011, 2004.

ÖNNEBY, C.; PANTANO, C. G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 15, n. 3, p. 1597-1602, 1997.

PEZZI, R.P. Simulation software for high resolution depth profiling techniques using ion beams. Disponível em: <<http://www.ionscattering.org/home.html>>. Acesso em: maio 2012.

PEZZI, R.P. **Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes**. 2004. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

POWELL, J. A.; PETIT, J. B.; EDGAR, J. H.; JENKINS, I. G.; MATUS, L. G.; CHOYKE, W. J.; CLEMEN, L.; YOGANATHAN, M.; YANG, J. W.; PIROUZ, P. Application of oxidation to the structural characterization of SiC epitaxial films. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 2, p. 183-185, 1991.

PRESSER, V.; NICKEL, K. G. Silica on Silicon Carbide. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 33, p. 1-99, 2008.

RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J.; STEDILE, F. C. Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopies. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 23, p. 3601-3603, 2001.

ROCCAFORTE, F.; GIANNAZZO, F.; RAINERI, V. Nanoscale transport properties at silicon carbide interfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 22, p. 223001, 2010.

RAY, E. A.; ROZEN, J.; DHAR, S.; FELDMAN, L. C.; WILLIAMS, J. R. Pressure dependence of SiO<sub>2</sub> growth kinetics and electrical properties on SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 2, p. 023522, 2008.

ROUND, H. J. A note on carborundum. **Electrical World**, v. 49, n. 1, p. 309, 1907.

SCHRODER, D. K.; **Semiconductor Material and Device Characterization**, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, Inc. Publication, 2006, p. 1-59.

SONG, Y.; DHAR, S.; FELDMAN, L. C.; CHUNG, G.; WILLIAMS, J. R. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. **Journal of Applied Physics**. v. 95, n. 9, p. 4953-4957, 2004.

TAIROV, T. M.; TSVETKOV, V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 43, n. 2, p. 209-212, 1978.

VICKRIDGE, I.; GANEM, J.; HOSHINO, Y.; TRIMAILLE, I. Growth of SiO<sub>2</sub> on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 6254-6263, 2007.

VICKRIDGE, I. C.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J. -J.; RIGO, S.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Limiting step involved in the thermal growth of silicon oxide films on silicon carbide. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 25, p. 256102, 2002.

WATANABE, R.; HOSOI, T.; KIRINO, T.; KAGEI, Y.; UENISHI, Y.; CHANTHAPHAN, A.; YOSHIGOE, A.; TERAOKA, Y.; SHIMURA, T. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study on thermally grown SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) interface and its correlation with electrical properties. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 021907, 2011.

WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 116, n. 1-4, p. 305-321, 1996.