

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

GUSTAVO HENRIQUE STEDILE DARTORA

**Investigação dos Processos de Crescimento Térmico de Dióxido de
Silício Sobre Carbetto de Silício**

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

Orientadora:
Professora Doutora Fernanda Chiarello Stedile

Porto Alegre

2018

CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Dartora, Gustavo Henrique Stedile

Investigação dos Processos de Crescimento Térmico de Dióxido de Silício Sobre Carbetos de Silício / Gustavo Henrique Stedile Dartora. -- 2018.

91 f.

Orientadora: Fernanda Chiarello Stedile.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Porto Alegre, BR – RS, 2018.

1. Microeletrônica 2. Carbetos de Silício 3. Óxido de Silício. 4. Feixes de íons. 5. Processamento Físico-Químico. I. Stedile, Fernanda Chiarello, Orientadora. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos Alexandra Netto

Vice-Reitor: Prof.^a Rui Vicente Oppermann

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Vladimir Pinheiro do Nascimento

Diretor do Instituto de Informática: Prof.^a Carla Maria Dal Sasso Freitas

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

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

AGRADECIMENTOS

À Fernanda, não só pela orientação, mas também pelo exemplo como professora e pesquisadora.

Aos colegas de laboratório, em especial ao Guilherme, Eduardo e Silma, que dispuseram de seu tempo para me auxiliar com os procedimentos experimentais.

Ao professor Henri, pela disposição do Laboratório de Microeletrônica, e aos seus alunos Ricardo e Frâncio pela dedicação e paciência ao me acompanhar durante os tratamentos térmicos.

Aos técnicos, professores e responsáveis do Laboratório de Implantação Iônica, que viabilizaram a realização das medidas por feixes de íons.

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

A todos grandes e pequenos mestres, que fazem com que a caminhada pela trilha seja um pouco mais luminosa.



O meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho investiga a cinética de oxidação do carbeto de silício (SiC) monocristalino, assim como as propriedades físico-químicas da interface e do filme fino de óxido (SiO₂) formado. Serão discutidos filmes finos crescidos termicamente em oxidações realizadas tanto em via seca, ou seja, em atmosfera estática de gás oxigênio (O₂), como em via úmida, sendo, neste caso, em fluxo de oxigênio misturado com vapor d'água. Diferentes combinações dos parâmetros de oxidação (duração, temperatura, pressão e espécie oxidante) permitiram determinar a influência de cada parâmetro nas propriedades do filme fino formado. Foram utilizadas técnicas de análise por feixe de íons, como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e análises por reação nuclear (NRA e NRP), para determinar a quantidade de oxigênio incorporado nas amostras, e, em alguns casos, o perfil de concentração do oxigênio incorporado. A partir dos dados obtidos, a cinética de oxidação foi estudada. Foram calculadas as energias de ativação para os diferentes mecanismos de oxidação que tomam parte nas etapas iniciais da oxidação térmica do SiC. Essas energias de ativação puderam ser relacionadas às etapas de oxidação de modelos já publicados, corroborando com a hipótese de a emissão de átomos do substrato governar o crescimento do óxido nas etapas iniciais da oxidação. Esta dissertação é uma continuação da pesquisa desenvolvida durante o trabalho de conclusão de curso de bacharelado em Física do presente autor, e faz uso de alguns dados obtidos nesse trabalho prévio.

Investigation of the Silicon Dioxide Thermal Growth Processes on Silicon Carbide

ABSTRACT

The present work aims the study of single-crystalline silicon carbide's (SiC) oxidation kinetics, as well as the physicochemical properties of the interfacial region and the oxide film grown (SiO₂). Thin films were grown in both dry atmosphere of oxygen (O₂), and wet atmosphere of oxygen and water vapor. Different combinations of the oxidation parameters (duration, temperature, pressure and gas) allowed us to determine the influence of each parameter in the properties of the grown thin film. Ion beam analyses techniques, such as Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and nuclear reaction analyses (NRA and NRP), were used to determine the total amount of oxygen incorporated into samples, and the concentration profile of the incorporated oxygen. Collected data allowed us to investigate oxidation kinetics development. Activation energies were calculated for different mechanisms that take place in the initial steps of silicon carbide thermal oxidation. Those activation energies could be related to oxidation steps from published oxidation models, corroborating the hypothesis that atom emission from the substrate rules the initial steps of oxidation. This dissertation is a continuation of the research developed during the present author's Bachelor course in Physics, and makes use of some data obtained in that previous work.

Lista de Abreviaturas

ARXPS - Espectroscopia de Fotoelétrons gerados por Raios X Resolvida em Ângulo (*Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

CHA - Analisador Hemisférico Concêntrico (*Concentric Hemispherical Analyzer*)

c-RBS - Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de Canalização (*Channeled Rutherford Backscattering Spectrometry*)

FET - Transistor de Efeito de Campo (*Field Effect Transistor*)

MOS - Metal-Óxido-Semicondutor

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

NRP - Perfilamento por Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Profiling*)

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

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons gerados por Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRR - Refletometria de Raios X (*X-ray Reflectometry*)

Lista de Signos

α - Taxa de crescimento do óxido térmico

h - Constante de Planck

λ - Comprimento de onda da radiação eletromagnética

n - Índice de refração

ν - Frequência da radiação eletromagnética

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Correspondência entre temperaturas na escala Celsius, absoluta e o seu recíproco.	34
Tabela 2 - Taxas de incorporação de oxigênio e o correspondente crescimento do filme de óxido para as oxidações realizadas na face Si em atmosfera estática seca em diferentes temperaturas. O crescimento em nm/min foi calculado a partir da taxa de incorporação de oxigênio considerando um filme de SiO ₂ estequiométrico com densidade uniforme de 2.2g/cm ³	70
Tabela 3 - Taxas de incorporação de oxigênio e o correspondente crescimento do filme de óxido para as oxidações realizadas na face C em atmosfera estática seca em diferentes temperaturas. O crescimento em nm/min foi calculado a partir da taxa de incorporação de oxigênio considerando um filme de SiO ₂ estequiométrico com densidade uniforme de 2.2g/cm ³	70
Tabela 4 - Apresentação das taxas de incorporação de oxigênio e o correspondente crescimento do filme de óxido para os diferentes regimes de crescimento observados nas oxidações úmidas. O crescimento em nm/min foi calculado a partir da taxa de incorporação de oxigênio considerando-se um filme de SiO ₂ estequiométrico com densidade uniforme de 2.2g/cm ³	81

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO	10
2. O SIC	14
2.1. PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS	14
2.2. PROPRIEDADES FÍSICAS	18
2.3. A OXIDAÇÃO TÉRMICA DO SIC NA FORMA DE LÂMINAS MONOCRISTALINAS.....	20
2.3.1. <i>Oxidação térmica por via seca</i>	20
2.3.1.a. Modelo de Deal e Grove Modificado.....	21
2.3.1.b. Modelo de Emissão de Si e C.....	24
2.3.2. <i>Oxidação térmica por via úmida (H₂O)</i>	27
2.4. A ETAPA LIMITANTE	31
2.4.1. <i>Velocidade da Reação e a Relação de Arrhenius</i>	33
3. OBJETIVOS	35
4. METODOLOGIA	36
4.1. LIMPEZA QUÍMICA.....	36
4.2. OXIDAÇÃO TÉRMICA DAS AMOSTRAS	37
4.2.1. <i>Oxidação em Atmosfera Estática</i>	38
4.2.2. <i>Oxidação em Fluxo</i>	40
4.3. ANÁLISES POR FEIXE DE ÍONS	42
4.3.1. <i>Técnicas envolvendo reações nucleares</i>	42
4.3.1.a. Análise por Reação Nuclear (NRA)	45
4.3.1.b. Perfilometria por Reação Nuclear (NRP).....	47
4.3.2. <i>Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)</i>	49
4.4. ANÁLISES POR RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	55
4.4.1. <i>Refletometria de Raios X (XRR)</i>	56
4.4.2. <i>Espectroscopia de Fotoelétrons gerados por Raios X (XPS)</i>	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1. OXIDAÇÕES EM VIA SECA (¹⁸ O ₂)	64
5.2. OXIDAÇÕES EM VIA ÚMIDA (O ₂ + H ₂ O)	74
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	83
7. REFERÊNCIAS	86

1. Introdução

Nas últimas décadas, vivenciamos o avanço exponencial da indústria microeletrônica. A conhecida lei de Moore^[1] mostrou-se válida e a cada nova geração tecnológica testemunhamos a confecção de dispositivos eletrônicos (especialmente transistores) cada vez menores, com uma integração cada vez maior desses dispositivos em um único circuito (*chip*). Entretanto, a redução das dimensões dos dispositivos para a ordem de alguns nanômetros e o consequente aumento da densidade de dispositivos por unidade de volume acarreta não só em efeitos relacionados ao confinamento quântico como também em densidades de potência tão elevadas que acabam por destruir os dispositivos. Considerando aplicações que exigem alta temperatura, frequência, tensão e/ou potência, como em carros elétricos ou redes de transmissão de energia, a utilização do silício (Si) como semiconductor apresenta ínfimo espaço para melhorias. As propriedades físicas do Si mostram-se um fator limitante para suportar as condições extremas de temperatura ou campo elétrico atingidas pelos dispositivos eletrônicos nesse tipo de aplicação. Sendo assim, para possibilitar melhorias principalmente no ramo de dispositivos de alta potência, esforços vêm sendo feitos para substituir o Si pelo carbeto de silício (SiC), um semiconductor mais robusto, com propriedades físicas adequadas às novas necessidades. Das qualidades do SiC, temos a banda proibida cerca de 3 vezes mais alta (~ 3 eV), tensão de ruptura elétrica 11 vezes maior (2.8 MV.cm^{-1}), condutividade térmica 3 vezes maior ($4.9 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e o dobro de velocidade de saturação ($2 \times 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$) quando comparado ao Si. Essas propriedades, além de viabilizar a operação de dispositivos eletrônicos de efeito de campo em situações extremas, permitem um desempenho superior devido às baixíssimas resistências previstas para os dispositivos em estado ligado, quando comparado com dispositivos de Si. Essa situação está apresentada na Fig. 1, que mostra que a resistência de dispositivos em estado ligado em função da tensão de ruptura elétrica é significativamente menor para dispositivos de SiC quando comparada a dispositivos de Si, para uma dada tensão de ruptura. Além disso, o que destaca o SiC dentre outros compostos de alta banda proibida, como o nitreto de gálio (GaN) ou o diamante, é a possibilidade de crescer um filme de dióxido de silício (SiO_2) termicamente sobre SiC, fazendo com que o processamento industrial do SiC seja

muito semelhante ao do Si, viabilizando a adaptação da indústria do Si, que já está muito bem estabelecida, para o SiC^[2].

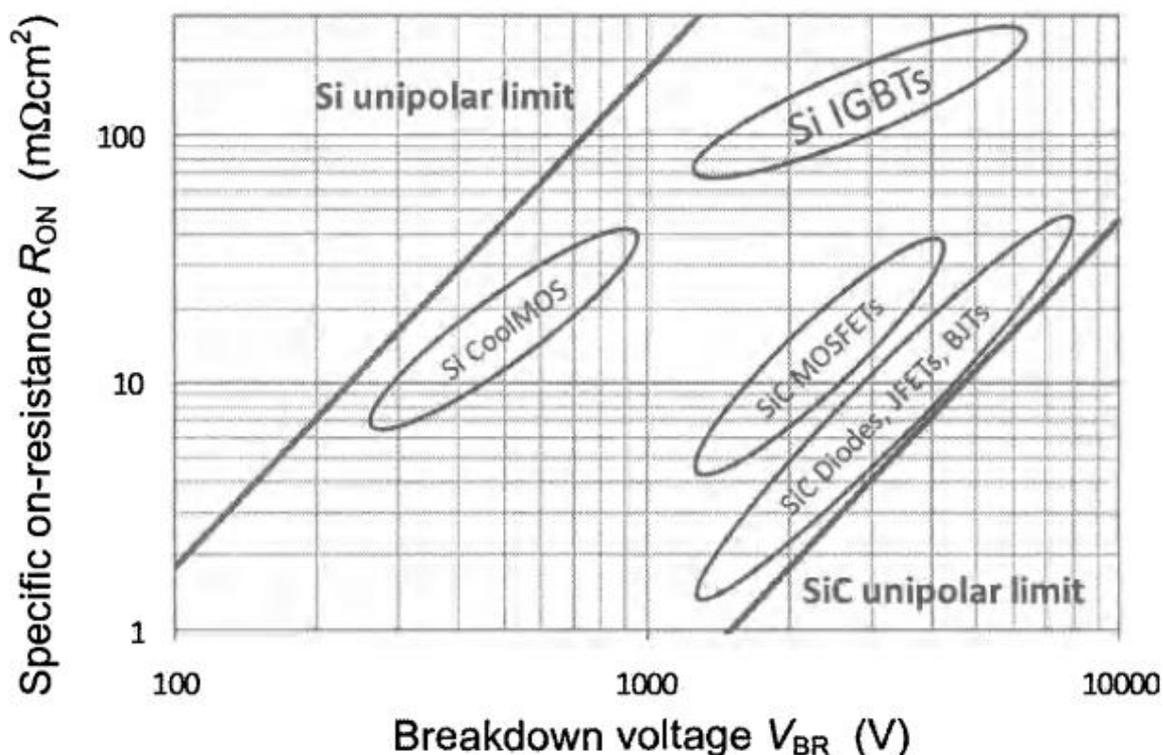


Fig. 1 - Diagrama da resistência de dispositivos no estado ligado em função da tensão de ruptura dos mesmos, representando os alcances de operação do Si e do SiC. Note que a resistência do dispositivo no estado ligado é muito menor para o caso do SiC do que para o Si em uma dada tensão de ruptura. Obtida da ref.[3].

Entretanto, considerando transistores metal-óxido-semicondutor de efeito de campo (MOSFETs), a grande quantidade de defeitos eletricamente ativos na interface SiO_2/SiC faz com que a resistência dos dispositivos seja mais alta que o esperado, impossibilitando que dispositivos de SiC operem com a capacidade desejada. Apesar disso, diversos módulos eletrônicos feitos em SiC, assim como dispositivos discretos, já estão comercialmente disponíveis^[4, 5]. Acredita-se que as propriedades dessa região interfacial estejam diretamente ligadas às etapas iniciais de formação do filme de óxido. Sendo assim, faz-se necessário investigar e compreender os mecanismos atuantes nessas primeiras etapas da oxidação térmica do SiC a fim de melhorar o desempenho de dispositivos eletrônicos confeccionados nesse semicondutor.

Durante o processo de microfabricação, são utilizados principalmente dois tipos de oxidação térmica, sendo elas a oxidação em ambiente seco, onde oxigênio molecular (O_2) atua como espécie oxidante, e oxidação em ambiente úmido, onde vapor d'água (H_2O) é utilizado ou no lugar do oxigênio, ou em conjunto com ele (H_2O e O_2 misturados). Apesar de o produto da oxidação ser um filme de SiO_2 em ambos processos oxidativos, as propriedades elétricas e físico-químicas tanto do filme de óxido como da região interfacial são características de cada processo. É sabido que a oxidação térmica do SiC ocorre de maneira semelhante ao caso do Si^[6], num modelo linear-parabólico com etapas governadas pela reação na interface e difusão de espécies oxidantes. No caso da oxidação térmica do SiC em ambiente seco, acredita-se que ocorra em quatro estágios distintos, que são função da espessura do filme de óxido formado^[7]. Entretanto, pouco se investigou sobre a oxidação úmida do SiC, pois, nos primórdios da utilização do SiC em dispositivos eletrônicos, a estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS) gerada a partir de oxidações em ambiente seco apresentava melhores propriedades elétricas quando comparada com estruturas formadas em ambientes úmidos. Hoje é sabido que as características elétricas insatisfatórias dos dispositivos MOS formados em atmosfera úmida naquela época eram causadas principalmente pela baixa qualidade dos substratos utilizados. Apesar dessa preferência histórica pela oxidação seca para confecção do óxido de porta, alguns grupos de pesquisadores demonstraram que a utilização de vapor d'água tanto para crescimento do óxido de porta como em recozimentos térmicos após a oxidação é benéfica para as propriedades elétricas das estruturas MOS^[8, 9]. De fato, muita atenção tem sido dada aos tratamentos térmicos em atmosferas úmidas com um enfoque na melhoria das propriedades elétricas da região interfacial^[8, 9, 10, 11, 12], entretanto pouco tem-se feito para tentar justificar essas melhorias e caracterizá-las físico-quimicamente. Existe um grande vazio na literatura no que diz respeito tanto à cinética quanto aos mecanismos que governam a oxidação do SiC causada por moléculas de H_2O . Um exemplo disso é a falta de modelos que tratem especificamente da oxidação úmida do SiC. No lugar deles, temos apenas tentativas de adaptação de modelos criados para a oxidação do Si, que são incapazes de ter uma evolução sólida dada a escassez de dados experimentais sobre a cinética de oxidação úmida. Dentro desse cenário, parte dessa dissertação visa promover estudos sobre a cinética da oxidação úmida do SiC monocristalino, visando investigar os mecanismos que governam esse processo.

Em se tratando dos métodos para estudar as etapas iniciais da oxidação do SiC, a utilização de traçadores isotópicos aliados a reações nucleares mostra-se como uma grande aliada, pois permite imensa sensibilidade e seletividade nas análises. A possibilidade de detecção de quantidades tão ínfimas quanto um décimo de monocamada permite a caracterização passo a passo da formação dos primeiros nanômetros do filme de óxido. Foi utilizado gás oxigênio enriquecido a 98% no isótopo 18 (chamado de ^{18}O , que possui abundância natural igual a 0,2%) em alguns tratamentos térmicos de atmosfera estática de modo a permitir diferenciação em relação às oxidações realizadas com o isótopo mais abundante desse elemento (99,8% para o ^{16}O). Esse isótopo menos abundante, apesar de estável, permite que reações nucleares sejam induzidas com prótons de energia da ordem de algumas centenas de keV, o que não ocorre para o isótopo mais abundante.

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

2. O SiC

Esta seção tratará de reunir as informações técnicas sobre o carbeto de silício necessárias para o bom aproveitamento dessa dissertação. Será dividida em subseções que contemplam das características e propriedades físicas aos processos de oxidação.

2.1. Propriedades Cristalográficas

O carbeto de silício (SiC) é o único material estável composto somente por átomos de silício (Si) e carbono (C)^[13]. Quando em forma de monocristal, tem sua estrutura cristalina facilmente visualizada se tomarmos como base tetraedros formados por átomos de Si e C, onde um átomo central de Si está ligado a 4 átomos de C, dispostos nos vértices dessa estrutura tetraédrica, e vice-versa. A Fig. 2 apresenta essas estruturas esquematicamente.

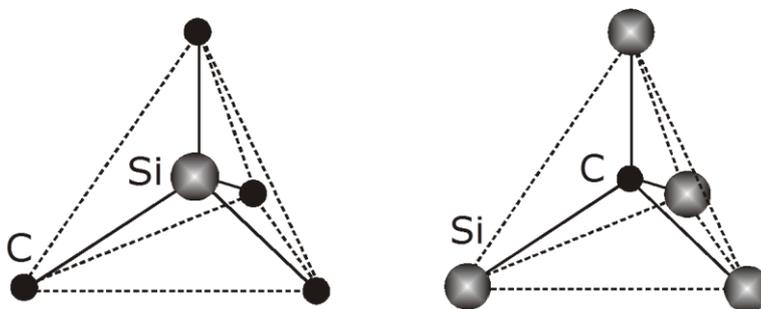


Fig. 2 – Representação esquemática dos 'tetraedros elementares' que constituem o cristal de SiC. Os traços sólidos indicam as ligações atômicas, enquanto os traços pontilhados servem apenas para auxiliar na visualização da estrutura tetraédrica.

Escolhendo um dos possíveis tetraedros e repetindo essa estrutura básica lado a lado, formamos um plano de tetraedros. Empilhando diversos planos de tetraedros formamos um cristal de SiC. Entretanto, esse empilhamento de planos pode ser realizado de diferentes maneiras, com duas possibilidades de alinhamento entre os tetraedros de planos adjacentes. Podemos ter os tetraedros do plano inferior alinhados com os tetraedros do plano superior, configuração que caracteriza a geometria cristalina do tipo Wurtzita (hexaédrica), também chamada de "configuração eclipsada"; ou podemos ter os tetraedros do plano inferior com uma rotação de 60° em relação aos tetraedros do plano superior, alinhamento esse que

caracteriza cristais com geometria do tipo Blenda de Zinco (cúbica) e pode ser chamado de "configuração estrelada". Esses dois tipos de alinhamento estão representados na Fig. 3.

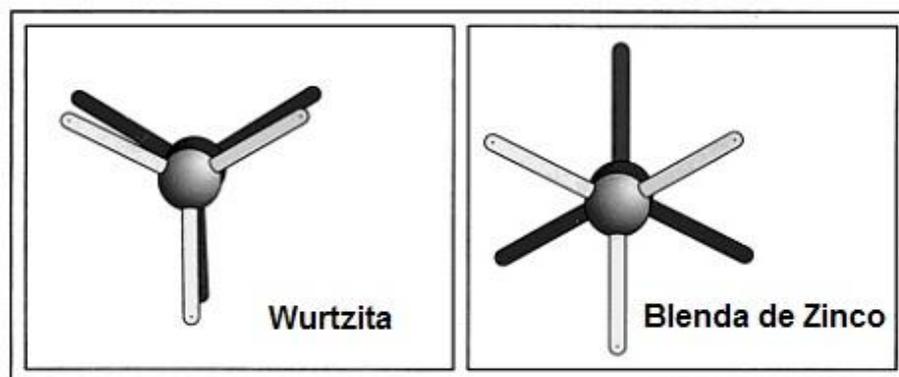


Fig. 3 - Representação do alinhamento relativo dos tetraedros elementares de planos adjacentes de um monocristal de SiC. A estrutura em preto representa o tetraedro do plano imediatamente abaixo. Na estrutura tipo Wurtzita, temos que os tetraedros estão alinhados (imagem da esquerda), enquanto que na estrutura tipo Blenda de Zinco existe uma rotação de 60° entre eles (imagem da direita). Adaptada da ref.[14].

As possibilidades distintas de empilhamento desses planos conferem ao SiC uma propriedade chamada de politipismo^[15]. Isso significa que podemos formar diferentes tipos cristalinos de SiC, com diferentes propriedades,^[16] se alterarmos o alinhamento e a sequência de empilhamento desses planos. Na Fig. 4 estão representadas algumas das diferentes maneiras de empilhar os planos atômicos da família {0001}. Os planos representados pela letra 'B', cujas posições atômicas estão marcadas por quadrados verdes, possuem rotação de 60° em relação aos planos 'C' (triângulos vermelhos). Na Fig. 5, podemos ver que a direção de empilhamento dos planos (0001) é comumente caracterizada como o eixo c do cristal, enquanto os vetores de base a_1 , a_2 , e a_3 estão contidos no plano em questão.

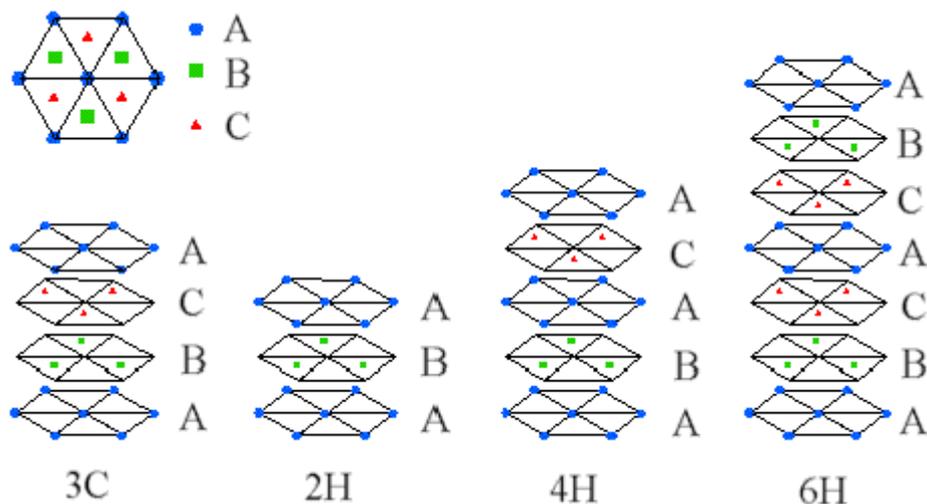


Fig. 4 - Ilustração de alguns politipos do SiC, ressaltando o alinhamento dos seus planos atômicos. As letras A, B e C indicam planos atômicos, pertencentes à família $\{0001\}$, com diferentes alinhamentos rotacionais entre si. Obtida a partir da ref.[17].

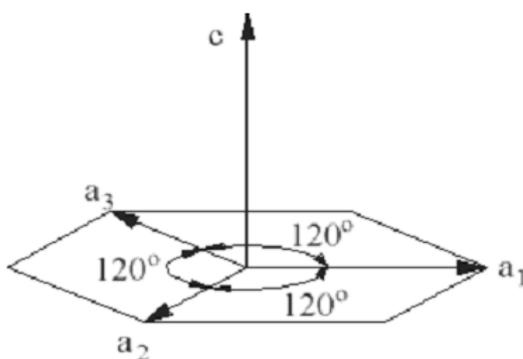


Fig. 5 - Sistema de eixos hexagonal. Perpendicular ao eixo c apresenta-se a família de planos $\{0001\}$, que contém os vetores a_1 , a_2 e a_3 .

É importante ressaltar que o SiC é um cristal polar. Isso significa que há diferença entre as propriedades físico-químicas de faces opostas do cristal, em uma dada direção. No caso do SiC, temos que as faces opostas perpendiculares à direção $[0001]$ apresentam diferentes propriedades. Por definição, a face (0001) é denominada 'face Si' por ser terminada em átomos de silício, enquanto a face $(000\bar{1})$ é denominada 'face C' por ser terminada em átomos de carbono. Essa diferença entre as faces independe do politipo e está ilustrada na Fig. 6 para os três politipos mais comuns.

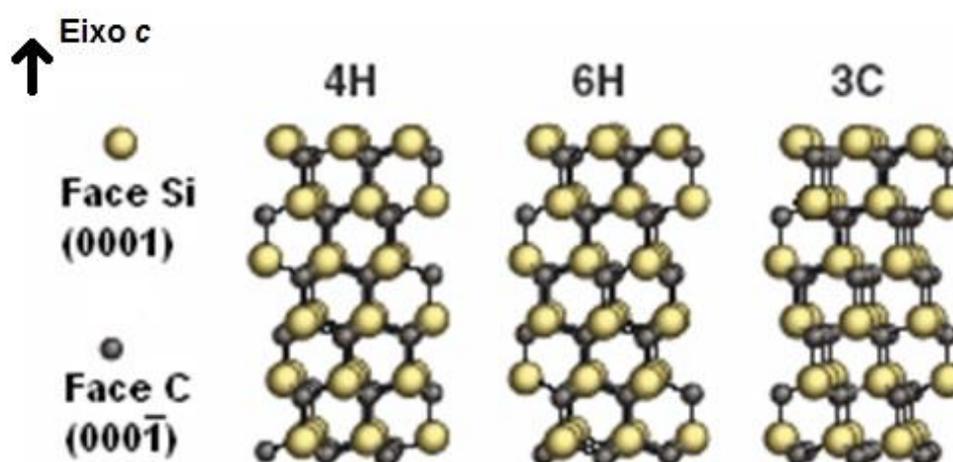


Fig. 6 - Esquematização estrutura polar do SiC, com indicações do eixo c , da face Si e da face C dos polítipos mais comuns para SiC monocristalino. Note que a face Si sempre é oposta a face C, em relação à direção do eixo c , indicada pela seta.

A nomeação dos polítipos é composta por um número, que representa quantos planos de tetraedros elementares são necessários para que a estrutura se repita, adicionado a uma letra, que indica qual o tipo de ligação predominante na estrutura. Por exemplo, o polítipo 6H necessita de 6 desses planos, onde as ligações entre os planos conferem estrutura majoritariamente hexaédrica para o cristal. O polítipo 4H, por sua vez, também possui estrutura hexaédrica, mas necessita de somente 4 planos de tetraedros para que o padrão se repita. Já o polítipo 3C, apresenta um alinhamento de ligações que lhe confere uma estrutura cúbica, que se repete a cada 3 planos de tetraedros elementares^[16]. Os polítipos 4H e 6H são os de maior interesse na indústria microeletrônica por possuírem terem bandas proibidas mais altas que o polítipo 3C (3,3, 3,0 e 2,3 eV, respectivamente^[13]).

2.2. Propriedades Físicas

Como comentado anteriormente, as propriedades físicas do SiC superam as do Si em diversos aspectos, fazendo do SiC um material que favorece aplicações que envolvem alta potência, frequência ou temperatura. Um esquema comparativo que contrasta as propriedades de ambos materiais está apresentado na Fig. 7.

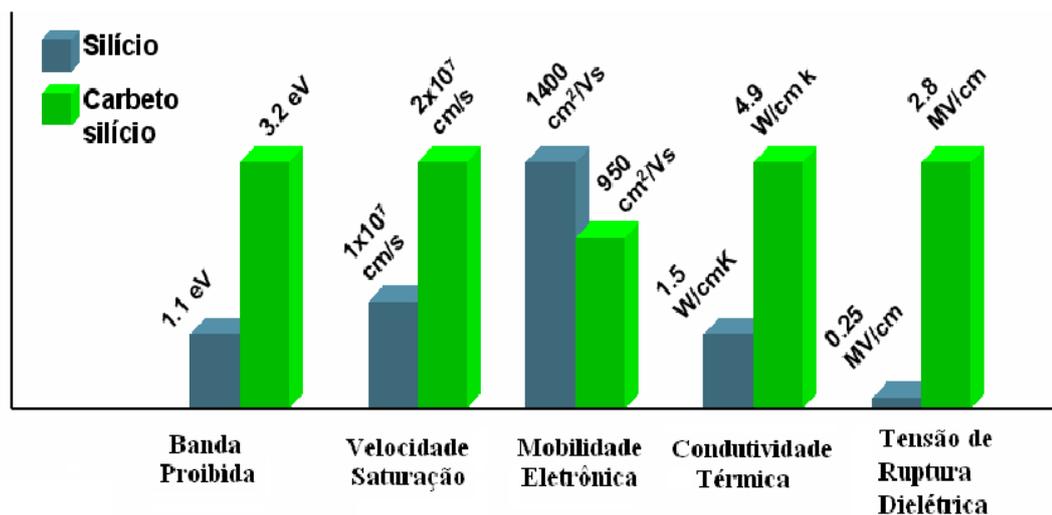


Fig. 7 - Comparação entre propriedades de monocristais de Si e SiC, que são relevantes no desempenho de dispositivos eletrônicos.

Uma das principais características do SiC é a sua alta banda proibida, sendo esta cerca de três vezes maior do que a do Si. Uma banda proibida mais alta significa que mais energia é necessária para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução. Considerando-se a energia térmica dos elétrons, uma banda proibida mais alta gera menor densidade de portadores de carga intrínsecos a uma dada temperatura, pois, tendo em mente a distribuição de Maxwell-Boltzmann para uma dada temperatura, uma porção inferior de elétrons terá energia equivalente ou maior que a banda proibida caso esta seja mais alta. Essa menor densidade de portadores de carga intrínsecos possibilita o funcionamento correto de dispositivos em temperaturas mais elevadas. Como demonstrado por Lanni *et al.*^[18], circuitos integrados feitos em SiC podem funcionar em temperaturas tão extremas quanto 600°C. Para ilustrar essa possibilidade, a concentração de portadores de carga intrínsecos em função da temperatura está apresentada na Fig. 8 para três diferentes politipos de SiC. Nesse gráfico, uma temperatura de 600°C (873K) corresponde aproximadamente ao valor de 1,14 no eixo das

abscissas, que por sua vez indica uma concentração de portadores intrínsecos de carga da ordem de 10^{11} portadores por cm^3 para os politipos 4H e 6H. Considerando que as camadas epitaxiais de SiC nas quais os dispositivos são fabricados possuem uma dopagem típica de 10^{14} dopantes por cm^3 , percebemos que, mesmo numa temperatura de 600°C , a contribuição dos portadores intrínsecos de carga no número total de portadores é da ordem de 1%, não sendo significativa de modo a causar alterações no funcionamento do dispositivo.

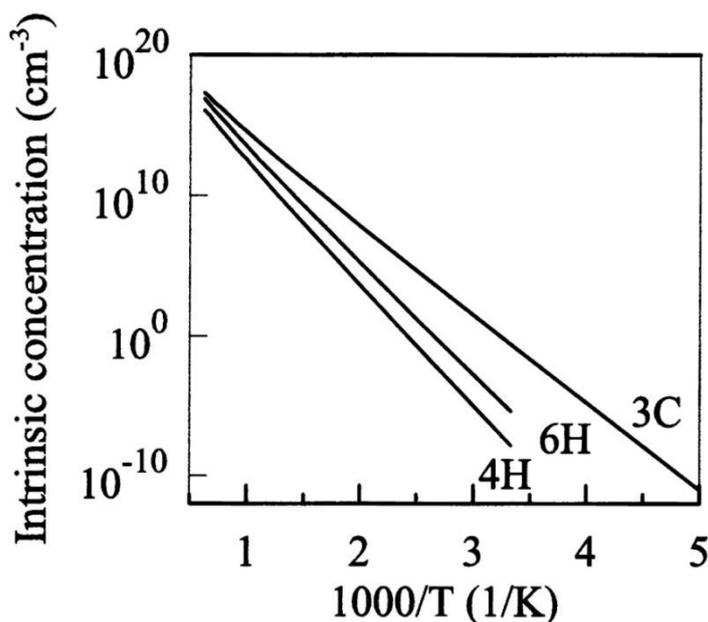


Fig. 8 – Concentração de portadores de carga intrínsecos em função do inverso da temperatura para três politipos de SiC. Note que uma temperatura de 600°C (873K) corresponde aproximadamente ao valor 1,14 no eixo das abscissas, associado a uma concentração de portadores de carga intrínsecos da ordem de 10^{11} para os politipos 4H e 6H. Obtida a partir da ref.[19].

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

ⁱ $4,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para o SiC e $3,6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para o Cu. Disponível em: Touloukian, Powell, Ho and Klemens, Purdue Research Foundation, TPRC Data Series Volume 1 (1970)

de saturação do SiC, foi possível construir conversores trifásicos de 40-kVA autorresfriados com alta taxa de eficiência (>99%)^[20].

A capacidade do SiC de suportar campos elétricos intensos, da ordem de MV/cm (cerca de 10 vezes maiores do que o suportado pelo Si), permite que dispositivos de SiC sejam cerca de 10 vezes menores (mais finos) que os dispositivos de Si para uma mesma faixa de tensão. Sendo assim, circuitos de alta potência feitos em SiC são muito mais compactos e oferecem menor resistência intrínseca, reduzindo as dimensões e a massa de módulos conversores e aumentando sua eficiência^[21].

Além disso, o SiC apresenta elevada inércia química, o que permite que sensores eletrônicos baseados em SiC sejam colocados diretamente em ambientes quimicamente agressivos, como caldeiras, exaustores industriais e a superfície de Vênus^{ii[22]}, dispensando encapsulamentos de proteção elaborados e permitindo uma medida direta do meio. Bur *et al.* mostraram que é possível utilizar sensores de SiC para detecção e identificação de gases quimicamente agressivos (como CO, NO e NH₃)^[23].

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

Um dos aspectos interessantes da tecnologia do SiC é a similaridade com os processos de microfabricação do Si. Sendo assim, é crucial caracterizar a oxidação térmica de lâminas monocristalinas de SiC utilizando tanto oxigênio (via seca) quanto uma mistura de O₂ e vapor d'água (via úmida) como espécies oxidantes, pois esses são métodos bastante utilizados para crescimento do óxido durante os processos de fabricação de dispositivos eletrônicos e circuitos integrados.

2.3.1. Oxidação térmica por via seca

A oxidação térmica do SiC ocorre de maneira análoga à oxidação do Si, com etapas limitadas pela velocidade da reação e pela difusão de gases. Entretanto, apesar da semelhança, a oxidação do SiC apresenta uma taxa de oxidação menor que a do Si. Além disso, devido às diferentes características das faces polares do

ⁱⁱ A atmosfera do planeta Vênus possui pressão de aproximadamente 92 atmosferas terrestres e contém gases altamente reativos (CO e H₂SO₄), além de possuir uma temperatura média próxima a 460°C na superfície.

SiC, a oxidação na face Si ocorre a uma taxa cerca de 10 vezes menor do que a oxidação na face face C^[24], o que também foi observado neste trabalho.

É de se esperar que a oxidação do SiC dependa da pressão parcial de oxigênio, da temperatura e do tempo de oxidação, assim como a do Si. Atualmente, é aceito que o crescimento térmico por via seca do filme de óxido sobre SiC pode ser subdividido em quatro etapas^[7]:

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

O mecanismo dominante na etapa b ainda permanece sem consenso na comunidade acadêmica. Esse crescimento desacelerado foi observado experimentalmente^[24] e é dependente da pressão parcial de O₂^[25]. A Fig. 9 retrata as diferentes etapas de oxidação do SiC.

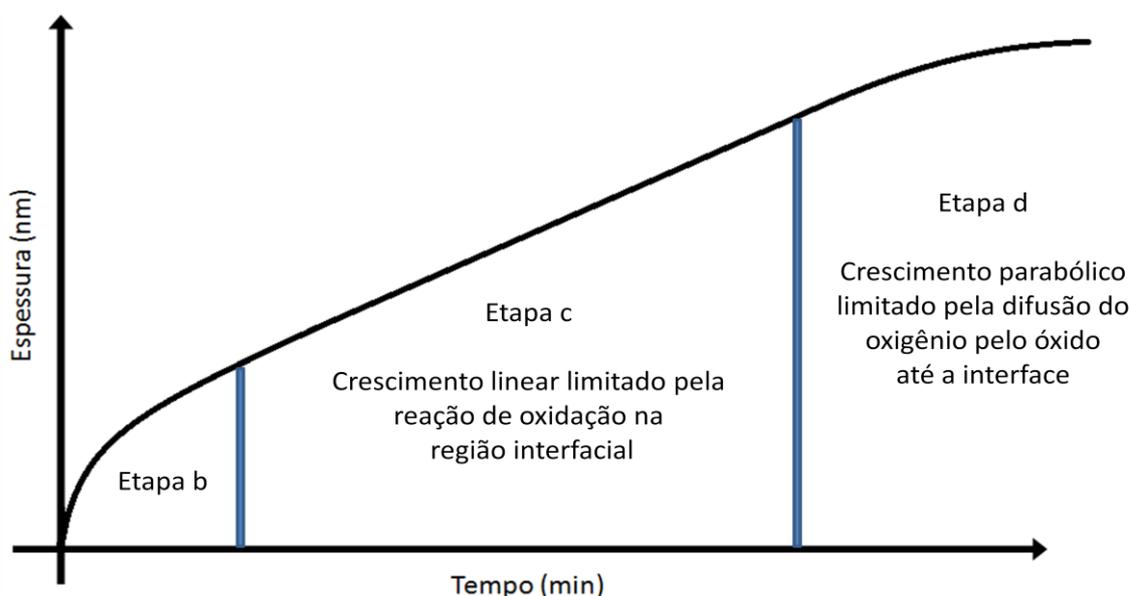


Fig. 9 - Representação esquemática das etapas de crescimento do óxido.

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

2.3.1.a. Modelo de Deal e Grove Modificado

Em 1965, Bruce Deal e Andrew Grove propuseram um modelo linear-parabólico para a oxidação do Si^[6]. Baseado no grande sucesso desse modelo, foi

proposta uma adaptação do mesmo para a oxidação do SiC^[26], que considera não somente a oxidação dos átomos do Si, mas também a oxidação dos átomos de C constituintes do substrato. Nesse modelo, é proposto que a oxidação térmica seca do SiC, isto é, em O₂, ocorra por meio dos seguintes mecanismos:

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

É sabido que a velocidade de um processo com várias etapas é governada pela etapa mais lenta (ver seção 2.4.). As etapas *i* e *v* só se tornam fatores limitantes quando as pressões utilizadas são muito baixas (por exemplo, se a densidade de O₂ for insuficiente para saturar a superfície do filme de óxido). A etapa de reação química torna-se limitante quando existe saturação de O₂ na interface SiO₂/SiC, o que ocorre para pequenas espessuras do filme de óxido^[27]. Entretanto, na medida em que o óxido torna-se mais espesso, as etapas difusivas (*ii* e *iv*) passam a se tornar processos limitantes, devido à dificuldade de as espécies gasosas difundirem pelo filme de óxido. A Fig. 10 representa esquematicamente a oxidação térmica do SiC baseada nesse modelo.

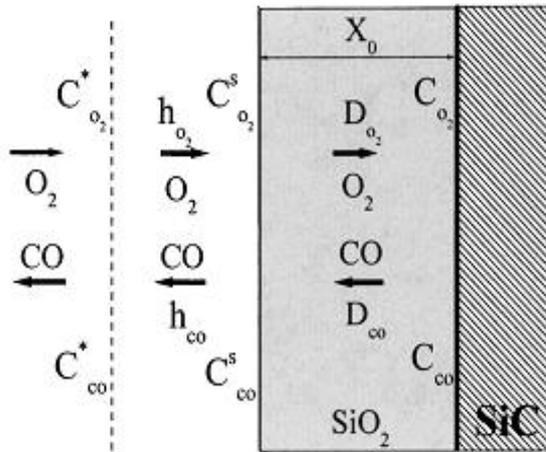


Fig. 10 – Esquema representando a oxidação térmica do SiC num estágio intermediário de oxidação, onde já existe um filme de óxido com espessura X_0 sobre o substrato de SiC. Os termos C , C^s e C^* representam as concentrações das espécies gasosas na interface SiO_2/SiC , na superfície do óxido e no gás, respectivamente. Os subíndices correspondem a O_2 e CO . Os símbolos D_{O_2} e D_{CO} indicam os coeficientes de difusão de O_2 e de CO no filme de óxido, enquanto h_{O_2} e h_{CO} são os coeficientes de transporte de fase gasosa dos respectivos gases. As setas indicam o sentido preferencial dos deslocamentos. Obtida a partir da ref.[26].

Esse modelo linear-parabólico é descrito pela seguinte equação:

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

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

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

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

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

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

Analisando a equação para a velocidade de oxidação (eq. (3)) podemos ver que para espessuras nas quais $2X \ll A$ temos uma taxa de crescimento de óxido constante, igual a B/A . Esse regime de crescimento linear do óxido indica que a reação de oxidação do SiC (etapa iii) é a etapa limitante do processo^[28]. Em contrapartida, para espessuras nas quais $2X \gg A$ teremos uma taxa de crescimento de óxido igual a $B/2X$, conferindo um crescimento parabólico para o óxido. Os fatores B e B/A são chamados coeficientes parabólico e linear, respectivamente. No modelo Deal-Grove (para o Si), o coeficiente B diz respeito somente à difusão de O_2 para a região da interface, enquanto o modelo Deal-Grove Modificado, proposto por Song *et al.* (para o SiC) leva em conta também a difusão de CO para fora do filme de óxido.

2.3.1.b. Modelo de Emissão de Si e C

Para tentar justificar a alta taxa inicial de oxidação, assim como a sua rápida desaceleração, foi proposto um modelo onde átomos interfaciais são emitidos do substrato para o óxido. No caso do Si, mostrou-se que a emissão de átomos de Si a partir da interface caracterizava melhor o crescimento inicial do óxido^[29]. De maneira semelhante, para o SiC foi proposto um modelo que considera não só a emissão de átomos de Si como a emissão de átomos de C^[7,30,31].

Esse modelo propõe que átomos de Si e C são emitidos da superfície do substrato como intersticiais no filme de óxido. Como a densidade do SiC é maior do que a densidade do SiO_2 ($3,21 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[32] e $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[33] respectivamente), é necessário que ocorra uma expansão da rede cristalina para que se forme o óxido amorfo. Essa expansão faz com que a região próxima da interface seja tensionada mecanicamente^[34], o que auxilia no processo de oxidação e faz com que a taxa de oxidação inicial seja grande. Entretanto, a acumulação de átomos na região interfacial faz com que a velocidade de oxidação seja rapidamente reduzida^[31]. Além disso, devido a essa emissão, temos a formação de SiO_2 e CO não só na interface como em suas proximidades. Tanto a emissão de C^[35] como a emissão de Si^[36] puderam ser observadas experimentalmente.

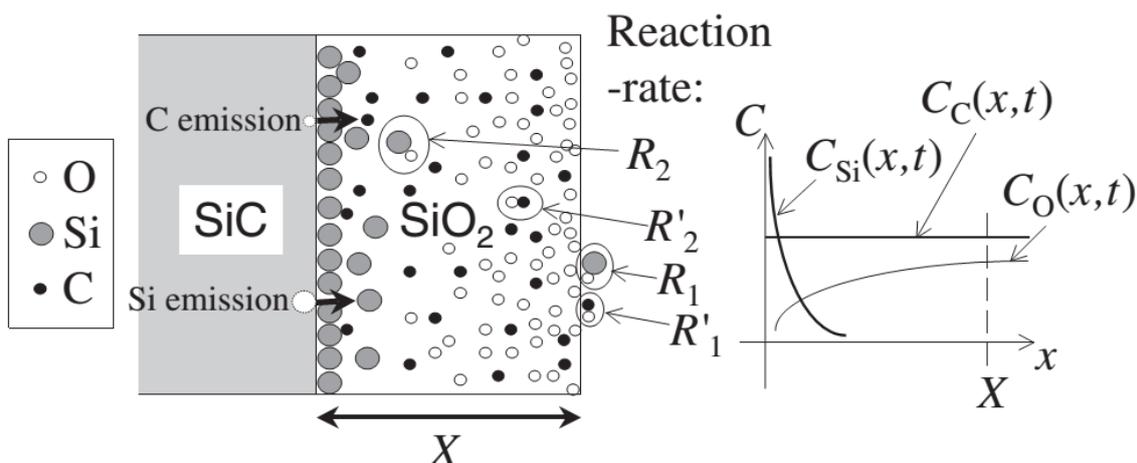


Fig. 11 - Esquema do modelo de emissão de Si e C. Os índices R_1 e R_2 representam a taxa de oxidação do Si na superfície e no interior do filme de óxido. Os indicadores com superíndice apóstrofo (R'_2 e R'_1) são semelhantes, mas relacionados à oxidação do C. O gráfico à direita representa a dependência das concentrações de Si, C e O, representadas por C_{Si} , C_C e C_O , respectivamente, com a profundidade no filme de óxido. Note que a reação interfacial não está sendo representada nesse esquema. Obtida a partir da ref.[30].

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

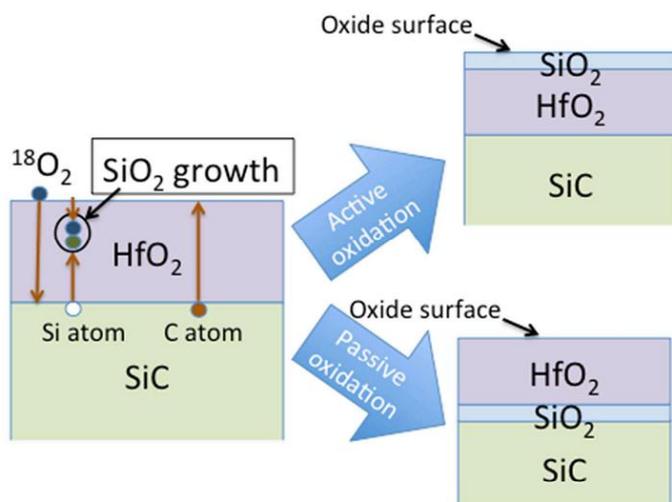


Fig. 12 – Representação esquemática da experiência feita para distinguir a oxidação ativa e passiva. Note que na oxidação passiva o crescimento de óxido se dá numa região próxima da interface, enquanto na oxidação ativa o óxido cresce na superfície do sistema. Obtida a partir da ref.[36].

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

Apesar do modelo "emissão de Si e C" adequar-se mais aos dados experimentais de oxidação térmica do SiC do que o modelo "Deal-Grove Modificado"^[30], simulações indicam que o primeiro não representa bem o crescimento inicial de óxido para oxidações em pressões subatmosféricas^[37].

2.3.2. Oxidação térmica por via úmida (H₂O)

Um dos primeiros trabalhos publicados acerca da oxidação úmida do SiC data da década de 1960, e trata da influência que a pressão parcial de vapor de H₂O apresenta perante a taxa de oxidação do SiC na forma de pó^[38]. Nesse trabalho, Jorengsen *et al.* realizam a oxidação do SiC utilizando gases de arraste (argônio ou oxigênio) borbulhados em um reservatório de H₂O, e concluíram que a taxa de oxidação apresenta uma relação logarítmica com a pressão parcial de vapor H₂O utilizada na oxidação térmica. A equipe também sugere que a espécie móvel durante a oxidação é o vapor d'água, mesmo em sistemas que apresentam pressões parciais mistas de vapor de H₂O e O₂. Algumas décadas depois, novos trabalhos envolvendo oxidações em misturas de vapor de H₂O e O₂ revelaram que a adição de vapor de H₂O acelera grandiosamente a taxa de oxidação, se comparada com a oxidação seca^[39], o que pode ser observado na Fig. 13. Esse fato é similar ao observado na oxidação do Si, como indicado por Deal e Grove^[6], e sua causa é creditada à maior solubilidade das moléculas de H₂O no SiO₂, em comparação com a solubilidade de moléculas de O₂.

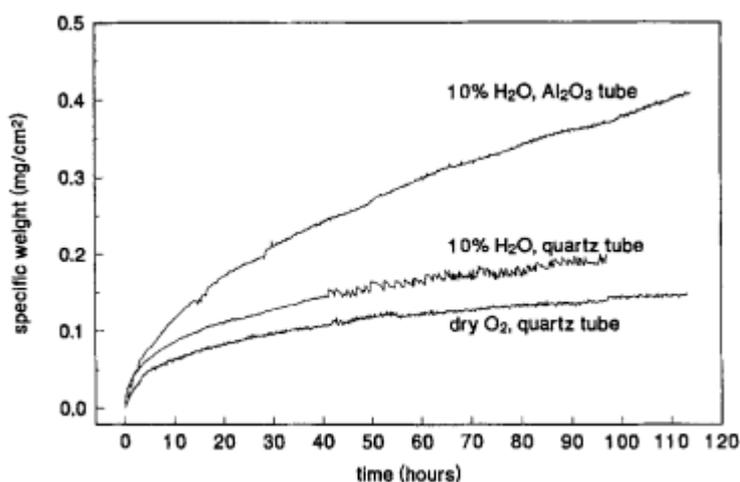


Fig. 13 - Cinética de oxidação do SiC crescido por deposição química na fase vapor para diferentes métodos de oxidação, em uma temperatura de 1200°C. Note que a oxidação na presença de 10% de vapor de H₂O ocorre mais rapidamente que a oxidação em oxigênio seco. Imagem retirada da ref.[41]

Estudos seguintes sobre a cinética da oxidação úmida do SiC passaram a utilizar substratos crescidos quimicamente em fase vapor. Dado o comportamento parabólico observado para a cinética de oxidação úmida do SiC, foi sugerido que a etapa limitante seria uma etapa de difusão, provavelmente de espécies

moleculares^[40]. É importante salientar que, nessa época, a determinação da quantidade de óxido formado era feita, na maior parte dos estudos, pela medição da variação da massa da amostra. Essa técnica não é sensível o suficiente para determinar a formação de óxidos muito finos, de modo que algo próximo da totalidade dos dados obtidos até então dizem respeito a óxidos com centenas de nanômetros. Além disso, Opila usou o modelo proposto por Deal e Grove^[6] (para a oxidação do Si), para descrever a oxidação úmida do SiC^[41] e estimar o aumento da taxa de oxidação causado por pressões parciais de vapor de H₂O da ordem de 100 mbar. Em um estudo mais recente, Opila determinou parâmetros relacionados à cinética de oxidação, como energias de ativação e constantes de oxidação, em função da pressão parcial de vapor de H₂O e do gás de arraste.^[42]

Nos anos que seguiram, dispositivos MOS usando SiC monocristalino como substrato começaram a ser fabricados, o que elevou a importância do SiC no cenário mundial, juntamente com o número de publicações relacionadas a esse material. Houve o forte desenvolvimento do ramo relacionado às propriedades elétricas de dispositivos MOS fabricados em SiC. Oxidações em ambiente úmido em baixas temperaturas mostraram-se eficientes em melhorar a qualidade da interface SiO₂/SiC em capacitores MOS confeccionados sobre SiC do tipo p^[8]. Além disso, estudos sistemáticos sobre os efeitos não só da oxidação, mas também de tratamentos pós-oxidação em atmosfera úmida datados do final da década de 1990 revelaram que vapor de H₂O é efetivo em reduzir estados profundos na interface, o que permite atingir maior mobilidade de canal em dispositivos MOSFET^[9]. A Fig. 14 ilustra as melhorias que foram obtidas por Yano *et al.*, especialmente em capacitores sobre substratos do tipo p, realizando oxidações e tratamentos pós-oxidação em atmosferas úmidas.

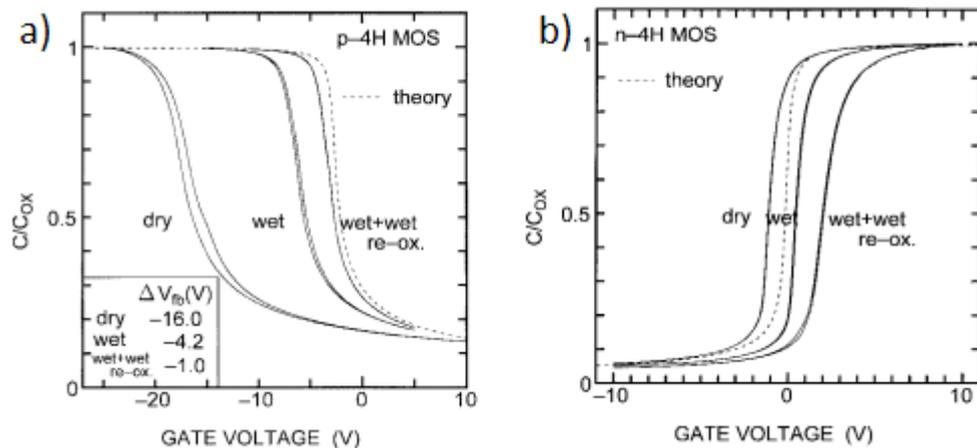


Fig. 14 - Curvas capacitância-voltagem de capacitores MOS confeccionados sobre **a)** p-SiC e **b)** n-SiC. Note que principalmente no caso de dispositivos feitos sobre p-SiC, as curvas com relação a tratamentos térmicos em atmosfera úmida são mais próximas da curva teórica, o que indica maior qualidade do dispositivo. Os gráficos foram adaptados da ref.[9].

Alguns grupos também reportaram melhorias na mobilidade de dispositivos MOSFET utilizando oxidações e tratamentos pós-oxidação em gases como NO e N_2 adicionados de vapor de H_2O ^[10, 43]. Trabalhos muito recentes, comparam a oxidação térmica seca com a úmida, relacionando-as com a tensão mecânica existente na interface^[34]. Como apresentado na Fig. 15, podemos notar que oxidações na presença de vapor de H_2O geram interfaces com menos tensão mecânica que oxidações em O_2 seco, o que pode acarretar em alterações na mobilidade de canal de dispositivos SiC-MOSFET.

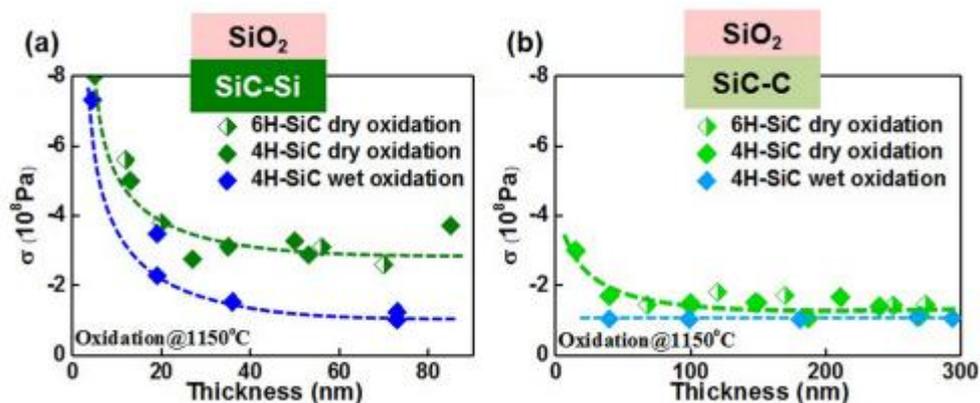


Fig. 15 - Gráficos apresentando a evolução da tensão mecânica presente na região interfacial entre SiO_2 e SiC, para **a)** face Si (0001) e **b)** face C (0001). Note que as oxidações úmidas geraram interfaces menos tensionadas. Imagem retirada da ref.[34].

Além disso, também foi reportado que tratamentos em atmosferas úmidas realizados após o crescimento térmico seco do filme de óxido tendem a reduzir a camada de oxicarbeto de silício existente na região interfacial entre o SiO_2 e o SiC^[44]. Melhorias na região interfacial também foram atingidas utilizando uma atmosfera com vapor de peróxido de hidrogênio, no lugar do vapor de H_2O ^[45].

2.4. A etapa limitante

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

No processo de oxidação do SiC, segundo o modelo Deal-Grove Modificado, temos 5 etapas principais. Uma breve discussão sobre cada uma já foi feita na apresentação do modelo (seção 2.3.1.a.). Nas condições de oxidação utilizadas neste trabalho, é garantido que as etapas de troca gasosa na superfície do óxido não são fatores limitantes (ou seja, as pressões utilizadas garantem saturação de gás na superfície da amostra). Sendo assim, a velocidade de oxidação estaria limitada pela difusão de O_2 , CO ou então pela reação de oxidação na interface SiO_2/SiC . Podemos determinar se a etapa limitante é difusiva ou reativa analisando a espessura do filme e o tipo de regime de crescimento do óxido^[26]. Se o crescimento do filme de óxido ocorrer de forma linear, a reação na interface é a etapa limitante. Já se a espessura do filme fino de óxido é suficientemente grande para fazer o mesmo crescer de forma parabólica (a partir de algumas dezenas de nanômetros), a difusão de gases por esse filme de óxido é a etapa limitante.

Entretanto, como já foi apresentado, os modelos correntes não conseguem explicar completamente o crescimento inicial do óxido. Esse 'crescimento anômalo', que é não linear e tem rápida desaceleração, pode ser observado na Fig. 16, para espessuras de óxido menores que 2 nm, relativas aos primeiros instantes de oxidação em O_2 seco. A Fig. 17 tem dados experimentais da cinética de crescimento do óxido obtidos por elipsometria *in situ* por Goto *et al.* para diferentes faces de monocristais de SiC.

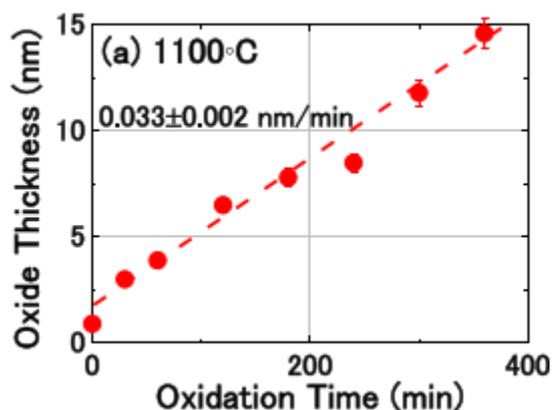


Fig. 16 - Dados experimentais de Kikuchi *et al.* evidenciando o crescimento de 2~15 nm de óxido de maneira linear com o tempo. Note que a reta de ajuste não passa pelo zero, o que evidencia um crescimento anômalo nos primeiros ~2 nm de óxido. Obtida a partir da ref.[28].

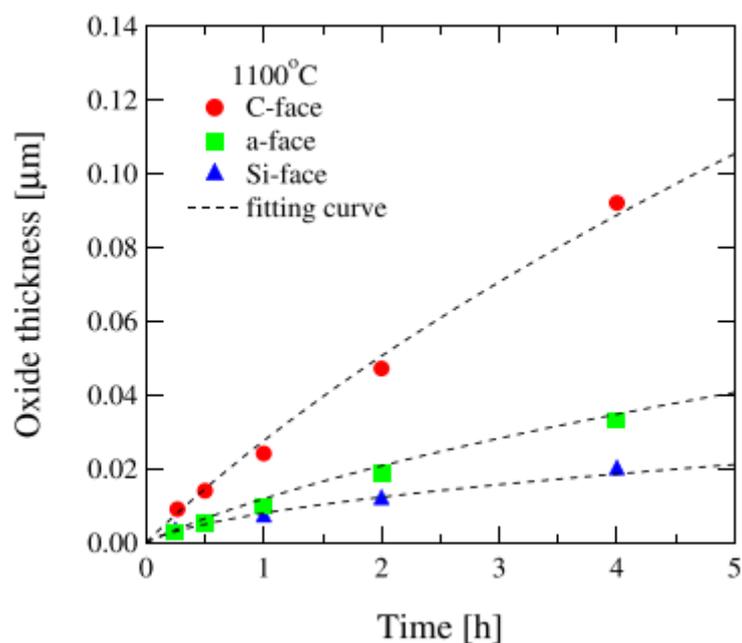


Fig. 17 - Dados experimentais (pontos) do trabalho de Goto *et al.* evidenciando um crescimento parabólico para filmes mais espessos. As curvas das faces C e Si correspondem a oxidações realizadas em lâminas de 4H-SiC, e a curva da face a (quadrados verdes) corresponde a lâminas de 6H-SiC. Obtida a partir da ref.[24].

Em trabalhos anteriores, nossa equipe investigou o crescimento térmico de óxido na região de filmes finos (<100 nm), realizando oxidações sequenciais em atmosferas de $^{16}\text{O}_2$ e $^{18}\text{O}_2$ ^[27]. Usando técnicas de reação nuclear, foi possível obter os perfis de concentração dos átomos de ^{18}O incorporados nas oxidações de amostras que já apresentavam um filme fino de Si^{16}O_2 com espessuras de aproximadamente 10 a 50 nm. Os resultados indicam que a etapa limitante do processo é a reação de oxidação e que ela ocorre na região interfacial.

No presente trabalho, as amostras oxidadas em atmosfera seca foram preparadas de tal forma que os seus filmes de óxido possuíssem espessuras menores que 30 nm, para que a situação de crescimento parabólico na oxidação em atmosfera seca (apresentado na Fig. 17) fosse evitada. Sendo assim, o crescimento do filme de óxido não estará sendo limitado pela difusão de gases, mas sim pelos processos que ocorrem na região interfacial entre o SiO₂ e o SiC. As amostras oxidadas em atmosfera úmida foram preparadas almejando-se obter filmes de óxido no mesmo intervalo de espessuras para permitir a comparação entre os dois processos oxidativos.

2.4.1. Velocidade da Reação e a Relação de Arrhenius

A equação de Arrhenius (eq. (4)) caracteriza a energia de ativação de um processo ativado termicamente, relacionando a velocidade que esse processo ocorre (α) com a temperatura. A sua linearização (eq. (5)) permite determinar a energia de ativação do processo, que está contida na inclinação da reta de ajuste aos pontos experimentais de um gráfico de $\ln(\alpha)$ em função de $1/T$. Esse tipo de gráfico é usualmente chamado de Gráfico de Arrhenius (*Arrhenius Plot*). O caso de um ajuste linear ao Gráfico de Arrhenius não ser satisfatório implica uma energia de ativação variante, o que é um forte indicativo de que mais de um processo ocorreu para aquele conjunto de amostras. Para processos multietapas, onde a velocidade é determinada pela etapa mais lenta, a energia de ativação obtida pelas equações de Arrhenius corresponde à energia de ativação da etapa mais lenta.

$$\alpha = Ae^{\frac{-Ea}{KT}} \quad \text{eq. (4)}$$

$$\ln(\alpha) = -\frac{Ea}{K} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad \text{eq. (5)}$$

Nas equações acima, Ea representa a energia de ativação, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e A uma função dependente dos demais parâmetros do processo. A Tabela 1 compara os valores de temperatura utilizados nos tratamentos térmicos, em diferentes escalas.

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

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

3. Objetivos

Almejou-se investigar as etapas iniciais do crescimento térmico seco de SiO_2 sobre lâminas de SiC monocristalinas nas quais a velocidade do processo de oxidação é governada majoritariamente pelos processos que ocorrem na região interfacial entre o SiO_2 e o SiC (etapas b e c descritas na seção 2.3.). Essas etapas da oxidação acontecem quando o filme de óxido formado não é espesso o suficiente a ponto de dificultar a difusão de gases oxidantes do meio externo no sentido da interface. Sendo assim, faz-se necessário a confecção de amostras que resultem em filmes de óxido com espessuras entre 1 e 30 nm, crescidos termicamente sobre SiC. A determinação da quantidade de oxigênio incorporado nas amostras foi feita por reação nuclear induzida nos ^{18}O presentes nas amostras, para as amostras que foram crescidas em ambientes ricos em ^{18}O , e por técnica de retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização nas amostras que foram crescidas em ambientes ricos em ^{16}O , que é o mais abundante na natureza. De posse de dados referentes às oxidações em atmosfera seca poderá ser determinada a energia de ativação dos processos envolvidos na face C, elucidando os mecanismos responsáveis pela formação dos primeiros nanômetros de óxido. Além disso, será possível avaliar a influência da temperatura e da pressão do gás na cinética de crescimento do filme de óxido e comparar a oxidação térmica seca das duas faces polares do SiC. Já os resultados das oxidações em atmosfera úmida permitirão avaliar não só a cinética de oxidação, mas também o ambiente químico dos átomos presentes no filme de óxido. Com esses dados, poderemos compreender ainda mais os motivos que fazem os tratamentos em atmosfera úmida gerarem dispositivos MOS de melhor qualidade.

4. Metodologia

Amostras de 4H-SiC, polidas em ambas faces Si (0001) e C (000 $\bar{1}$) adquiridas da empresa CREE Inc. foram submetidas a etapas de limpeza química para remoção de contaminantes e óxidos. Logo após, foram encaminhadas para o processo de oxidação térmica. Foi utilizado um reator de atmosfera estática nas oxidações com gás isotopicamente enriquecido, sendo ele oxigênio enriquecido 98% no isótopo 18 (^{18}O). Um reator industrial convencional foi utilizado para oxidações em fluxo de oxigênio e vapor d'água, não possuindo, neste último caso, gases com enriquecimento isotópico. No reator de atmosfera estática, cada amostra foi oxidada sob diferentes combinações dos parâmetros tempo, pressão do gás oxidante ($^{18}\text{O}_2$) e temperatura. Para as amostras oxidadas em fluxo, foram variados somente os parâmetros duração da oxidação e temperatura do reator, mantendo constantes a pressão dos gases no reator, o fluxo dos gases e a temperatura do reservatório de H_2O . As técnicas utilizadas para caracterizar as amostras contemplam análises por feixes de íons, sendo elas: Análise por Reação Nuclear (NRA, do inglês, *Nuclear Reaction Analysis*), Perfilamento por Reação Nuclear (NRP, do inglês, *Nuclear Reaction Profiling*) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (c-RBS, do inglês, *channeling Rutherford Backscattering Spectrometry*) e análises com radiação eletromagnética: Espectroscopia de Fotoelétrons gerados por Raios X (XPS, do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e Refletometria de Raios X (XRR, do inglês, *X-ray Reflectometry*). Mais detalhes sobre as etapas experimentais são descritos abaixo.

4.1. Limpeza Química

É importante que as amostras estejam livres de contaminantes, como hidrocarbonetos e íons metálicos, para que os mesmos não interfiram no processo de oxidação e/ou no desempenho e durabilidade do dispositivo eletrônico formado a partir desse filme de óxido. Para garantir a limpeza completa da superfície das amostras, adotamos um método que consiste em 4 etapas de ataque químico, a saber:

A primeira etapa consiste em submergir as amostras em uma solução de H_2SO_4 (95%) e H_2O_2 (30%) na proporção de 4:1, comumente chamada de 'solução Piranha'. Essa solução serve para remover contaminantes orgânicos.

A segunda e a terceira etapas fazem parte de um procedimento padrão adotado na indústria da microeletrônica, denominado Limpeza RCA^[46]. O procedimento foi desenvolvido pela empresa *Radio Corporation of America* no início da década de 70 e consiste em expor as amostras a duas soluções diferentes. A primeira solução (chamada RCA 1), que constitui a segunda etapa da limpeza química, é composta por H_2O , NH_4OH (25%) e H_2O_2 (30%) na proporção de 4:1:1. Seu objetivo é remover tanto metais como os contaminantes orgânicos que não foram solubilizados na etapa anterior. Já a segunda solução (RCA 2), que caracteriza a terceira etapa, é formada por H_2O , HCl (37%) e H_2O_2 (30%) na proporção 4:1:1, remove os íons alcalinos e hidróxidos presentes.

Por fim, realiza-se um ataque químico numa solução contendo H_2O e HF (40%) (5:1) à temperatura ambiente, a fim de remover todo o dióxido de silício remanescente sobre a amostra.

As três primeiras etapas ocorrem a 80°C e tem a duração de 10 minutos cada. A última etapa leva cerca de 1 minuto e é realizada em temperatura ambiente. Entre cada etapa, as amostras são enxaguadas em água deionizada, sendo que o mesmo ocorre após a etapa final. Todos os reagentes possuem grau de pureza P.A. A primeira, segunda e terceira etapas de limpeza foram realizadas no Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS, enquanto a quarta etapa foi realizada nesse mesmo laboratório, para as amostras oxidadas em atmosfera estática, e no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, para as amostras oxidadas em fluxo.

4.2. Oxidação Térmica das Amostras

Logo após o ataque químico em HF (a quarta etapa da limpeza química), a amostra é seca em jato de nitrogênio gasoso e imediatamente carregada até o reator onde será oxidada. Os diferentes reatores e procedimentos experimentais estão descritos nas subseções que seguem.

4.2.1. Oxidação em Atmosfera Estática

Quando trabalhamos com gases isotopicamente enriquecidos, é necessário que o reator seja muito bem vedado para que não ocorra contaminação com o gás da atmosfera. A Fig. 18 representa esquematicamente a montagem do reator utilizado nesse tipo de oxidação.

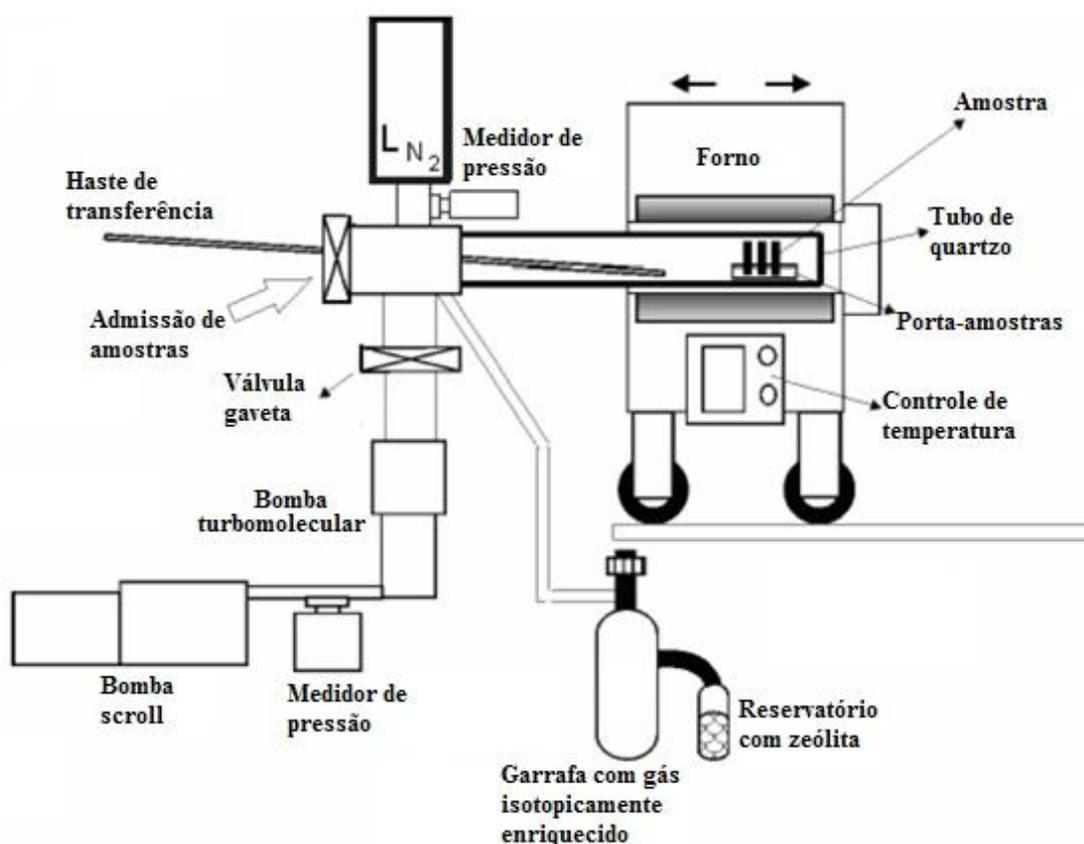


Fig. 18 - Ilustração do reator de atmosfera estática onde ocorreram as oxidações utilizando oxigênio enriquecido 98% no isótopo 18.

O reator é composto por duas entradas: uma para admissão de amostras e outra para admissão de gases. Além disso, o equipamento tem acoplados um espectrômetro de massa, um medidor de pressão piezelétrico (região de trabalho: 0,1~1.100 mbar), um medidor de pressão de cátodo frio do tipo *Penning* (região de trabalho: $5 \times 10^{-9} \sim 10^{-4}$ mbar), uma armadilha de nitrogênio líquido ($N_2(L)$), uma bomba *scroll* e uma bomba turbomolecular. Uma válvula gaveta isola a região de oxidação de amostras (região ativa) dos demais componentes do reator.

Para oxidar ambas as faces da mesma amostra no mesmo tratamento térmico, foi utilizado um porta-amostras de quartzo, em formato de 'u'. Assim, as amostras ficam suspensas por suas bordas, deixando a face voltada para baixo em contato com o gás, ao invés de encostada no porta-amostras, como representado na Fig. 19. Foi verificado experimentalmente que ambas faces da amostra estão sujeitas às mesmas condições de oxidação. Os resultados estão apresentados na Fig. 35 da seção 5.1. Por convenção, todas as amostras que foram oxidadas em atmosfera estática possuíam a face C voltada para cima (e, portanto, a face Si voltada para baixo).

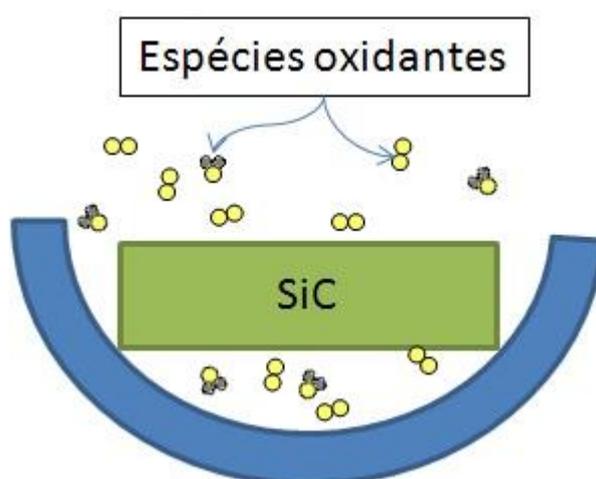


Fig. 19 - Representação esquemática do porta-amostras carregado com uma amostra, utilizado na realização de todas as oxidações.

Introduzida a amostra, é fechado o reator e dá-se início ao processo de bombeamento. Primeiramente é feito pré-vácuo utilizando a bomba *scroll* (região de trabalho: 1.100 a 0,1 mbar). Essa etapa faz-se necessária pois o funcionamento da bomba turbomolecular requer que o caminho livre médio das moléculas gasosas seja da ordem de grandeza da distância entre suas pás. Com ambas as bombas em funcionamento, alcançaram-se pressões da ordem de 10^{-7} mbar após cerca de 8h de bombeamento (tenha em mente que uma atmosfera equivale aproximadamente a 1.000 mbar).

Para as oxidações realizadas 'a seco', ou seja, somente com $^{18}\text{O}_2$, é necessário garantir que não haja vapor d'água remanescente no reator, pois oxidações na presença de H_2O possuem taxas de oxidação maiores que as oxidações a seco e geram filmes com características distintas. Em oxidações do Si, por exemplo, foi observado que quantidades tão baixas quanto 25 ppm de H_2O são

suficientes para alterar a velocidade de oxidação em 20%^[47]. Dessa forma, quando a pressão atingiu cerca de 2×10^7 mbar, introduziu-se $N_2(L)$ na armadilha criogênica, que é composta por um reservatório, destinado ao $N_2(L)$, acoplado a um cilindro de cobre que possui uma extremidade dentro do reator. A função dessa armadilha é condensar o vapor d'água remanescente no interior do reator. Conforme a condensação acontece, a pressão no reator diminui, podendo chegar a 8×10^{-8} mbar quando o equilíbrio térmico da armadilha é atingido. Com a armadilha de $N_2(L)$ em equilíbrio térmico com o gás remanescente no reator, podemos introduzir o $^{18}O_2$ na câmara de oxidação. Para tal, fecha-se a válvula gaveta, isolando a região ativa do resto do sistema. Com o medidor de pressão piezelétrico ligado, abre-se a válvula do cilindro de $^{18}O_2$ até que a pressão desejada seja atingida.

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

Após o término da oxidação, o gás é recuperado mediante resfriamento do reservatório de zeólita com $N_2(L)$. É extremamente importante que a armadilha criogênica seja mantida ativa do início do tratamento até a recuperação completa do gás, tanto para evitar a participação de H_2O na reação como para evitar a contaminação do gás presente no cilindro de $^{18}O_2$.

Todas as oxidações em reator de atmosfera estática foram realizadas no Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS.

4.2.2. Oxidação em Fluxo

Nesse tipo de oxidação, o reator possui uma das extremidades aberta para a atmosfera, enquanto a outra extremidade possui um sistema de admissão de gases com controlador de fluxo, como esquematizado na Fig. 20.

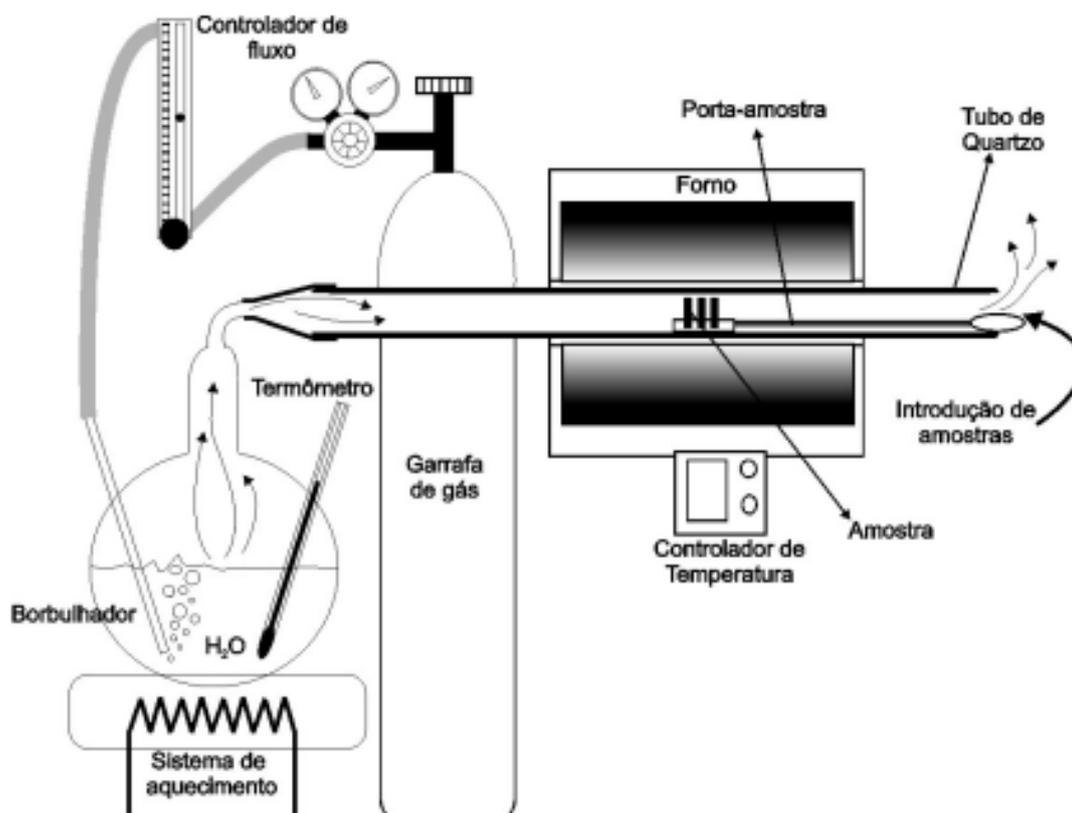


Fig. 20 - Representação esquemática do reator convencional utilizado nas oxidações em fluxo. O reservatório de H₂O foi mantido a 98°C.

O sistema que permite realizar a oxidação úmida em fluxo de oxigênio e vapor d'água consiste num um tubo de quartzo envolto por resistências fixas que o aquecem por meio do efeito Joule. O tubo possui três zonas de aquecimento, que foram previamente calibradas para garantir estabilidade de temperatura ($\pm 5^\circ\text{C}$) na zona central, para um fluxo de gás de 0,5 L/min. Após aquecer o tubo até a temperatura referente ao tratamento térmico, fez-se com que gás oxigênio fosse borbuhlado em um balão volumétrico contendo água deionizada mantida a 98°C, de modo que o gás, após o borbuhlamento, seja direcionado ao tubo de quartzo. Ao borbulhar na água, o gás oxigênio torna-se saturado em vapor d'água, e passa a atuar como gás de arraste, carregando esse vapor d'água num fluxo laminar de O₂+H₂O por todo o tubo. Essa mistura de gases é aquecida previamente na primeira zona de aquecimento do tubo de quartzo, e entra em contato com as amostras já na temperatura nominal de oxidação, na zona central de aquecimento. Foi utilizado o mesmo porta-amostras ilustrado na Fig. 19 na realização de todas oxidações

realizadas nesse reator. Os agentes oxidantes utilizados nesse tipo de oxidação não são enriquecidos isotopicamente pois, como não é possível recuperar os gases, o custo seria muito elevadoⁱⁱⁱ. Esses gases não enriquecidos, de abundância isotópica natural, possuem uma quantidade ínfima de isótopos reativos, muito abaixo do limite de detecção das técnicas de reação nuclear disponíveis no LII-UFRGS. Por isso, a quantidade de oxigênio incorporado no tratamento térmico desse conjunto de amostras foi determinada por RBS em geometria de canalização (seção 4.3.2.). As oxidações em fluxo foram todas realizadas no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

4.3. Análises por Feixe de Íons

Este tipo de análise consiste em incidir sobre as amostras um feixe de íons de um determinado elemento, a uma dada energia, e detectar os produtos resultantes da interação desses íons incidentes com a amostra. O íon a ser escolhido, assim como a energia do mesmo, depende do tipo de análise a ser executada. Neste trabalho, foram utilizados três tipos de análise por feixe de íons: Análise por Reação Nuclear (NRA), Perfilamento por Reação Nuclear (NRP) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (c-RBS). Todas as análises por feixes de íons foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS e têm o seu procedimento teórico-experimental detalhado nas subseções que seguem.

4.3.1. Técnicas envolvendo reações nucleares

Uma análise por reação nuclear consiste em detectar os produtos de uma reação nuclear induzida propositalmente em um dado nuclídeo. A reação é provocada pela incidência de radiação sobre um material de tal forma que sua

ⁱⁱⁱ - Um litro de oxigênio enriquecido 98% no isótopo 18 custa em torno de 4.000 USD, enquanto o litro de água enriquecida a 90% em ambos nuclídeos 2 do hidrogênio e 18 do oxigênio custa em torno de 1.000.000 USD.

energia seja suficiente para interagir com a estrutura interna dos núclídeos desse material.

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



significando que a radiação incidente, no caso, prótons (p), atingem o núclídeo alvo (^{18}O), provocando uma reação nuclear que resulta na emissão de radiação (partícula α) e deixa um núclídeo remanescente na amostra (^{15}N). Por ser uma reação provocada por prótons que tem partículas α como produto, costuma-se dizer que é uma reação do tipo 'próton-alfa'. Como o leitor pode imaginar, existem reações 'próton-gama', 'alfa-gama', 'alfa-alfa' e dos mais variados tipos, inclusive com íons mais massivos (que estão fora do escopo dessa dissertação). Para se referir à reação nuclear específica que foi utilizada nessa dissertação, costumamos dizer que é a reação 'próton-alfa no oxigênio 18'.

A curva de seção de choque para essa reação no ^{18}O está apresentada na Fig. 21.

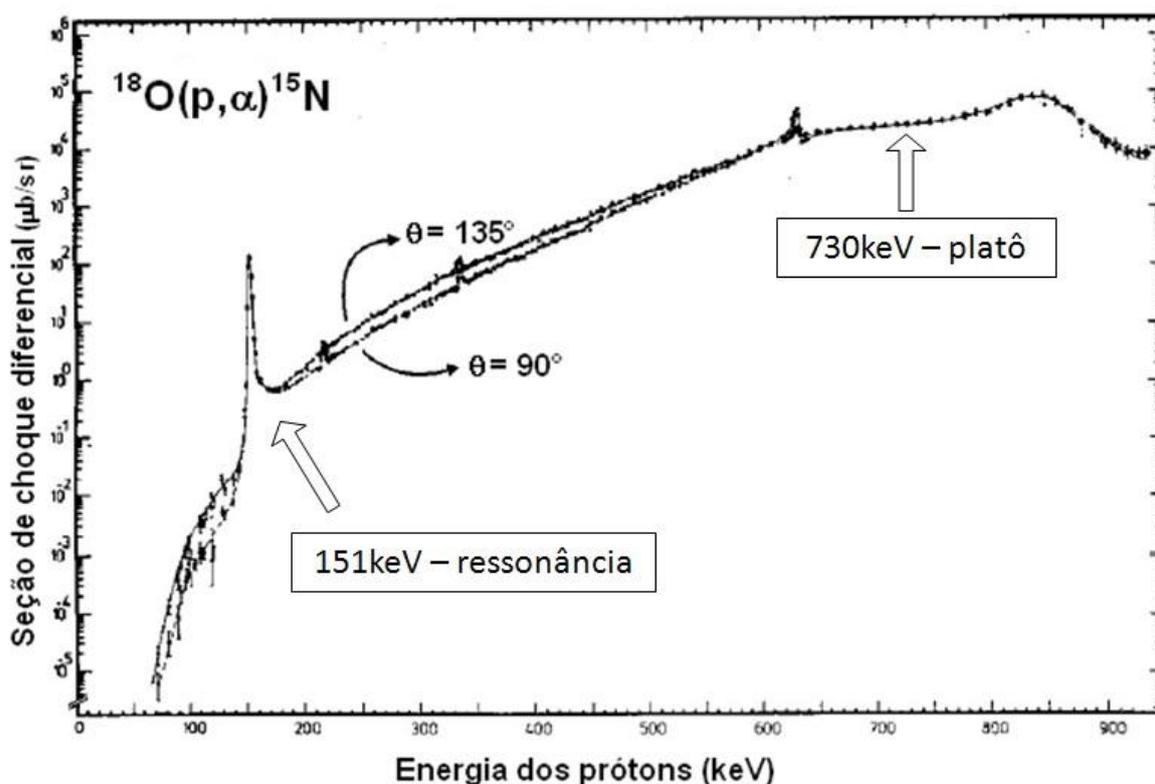


Fig. 21 - Curva de seção de choque para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Nela estão indicadas as regiões de energia ressonante e platô, correspondentes às duas análises por reação nuclear utilizadas, sendo elas NRP e NRA, respectivamente. Adaptada da ref.[48].

Uma curva de seção de choque pode ser interpretada como a probabilidade de que uma reação nuclear ocorra (eixo vertical) dada a energia da radiação incidente (eixo horizontal). No caso da reação próton-alfa para o ^{18}O , ao examinarmos a região de energia pouco menor que 730 keV, vemos que a mesma representa um platô. Isso significa que, nesse intervalo de energias, a probabilidade de a reação nuclear ocorrer mantém-se aproximadamente a mesma. Em contrapartida, ao analisarmos a região próxima aos 151 keV, podemos perceber que há um pico estreito, de largura 100 eV^[49], indicando que a probabilidade de a reação nuclear ocorrer é no mínimo duas ordens de grandeza maior para prótons incidentes com essa energia ressonante - 151 keV - em comparação com energias próximas não ressonantes, como 150,5 keV ou 152 keV.

É sabido que à medida que um feixe de partículas penetra na matéria e interage com ela, as partículas do feixe perdem energia. O poder de freamento (*stopping power*) define essa perda de energia, e é característico de cada material, dependendo também da partícula incidente e de sua energia. Para prótons com a energia de 151 keV, o poder de freamento do dióxido de silício já foi amplamente

investigado, sendo próximo de 110 eV/nm ^[49,50]. Já para prótons com 730 keV, foi utilizado o programa SIMNRA^[51] para determinar que o poder de freamento no dióxido de silício é $8,054 \text{ eV.cm}^2 \cdot 10^{-15} \text{ át}$, equivalente a $1,82 \text{ eV/nm}$. Se analisarmos um filme fino com uma reação nuclear cuja energia corresponda a um platô na curva de seção de choque (como a região abaixo de 730 keV na reação em questão), teremos que a perda de energia devido à interação do feixe com a amostra não será suficiente para acarretar numa variação significativa na seção de choque. Ou seja, todos os núclídeos reativos do filme teriam probabilidade semelhante de sofrer a reação nuclear independente de sua profundidade na amostra. Em contrapartida, se analisarmos o mesmo filme fino com uma energia correspondente a um pico estreito (151 keV na reação anterior), teremos que a perda de energia que o feixe sofre ao penetrar e interagir com a amostra acarreta numa grande diminuição da probabilidade de a reação nuclear ocorrer. Ou seja, somente os núclídeos reativos de uma fina camada em profundidade do filme fino estarão sujeitos a uma grande probabilidade de sofrer reação nuclear. Dessa forma podemos aumentar gradativamente a energia do feixe incidente para sondar camadas mais profundas do filme fino da amostra sem a necessidade de desbastar a amostra passo a passo, como ocorre com outras técnicas de perfilometria.

A região de platô (730 keV) dá origem à técnica de NRA, enquanto a energia ressonante (151 keV) permite a realização da técnica de NRP, que serão detalhadas nas subseções que seguem.

4.3.1.a. Análise por Reação Nuclear (NRA)

Como comentado anteriormente, esta técnica permite determinar a quantidade total de átomos de ^{18}O presentes na amostra. Para ilustrar isso, suponhamos que o platô da curva de seção de choque da reação nuclear em questão seja constante de 715 a 730 keV, e considerando o poder de freamento calculado para o SiO_2 , apresentado no início desta subseção, temos que filmes de Si^{18}O_2 com até $1,8 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$ (ou seja, $1,2 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$ de ^{18}O , pois somente 2/3 dos átomos de SiO_2 são átomos de oxigênio) apresentam todos os seus ^{18}O com a mesma probabilidade de realizar a reação nuclear. Por esse aspecto, as

quantidades totais de ^{18}O presente nos filmes finos do presente trabalho mostram-se válidas, uma vez que não foi determinada incorporação maior que $3 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$.

Determinar a densidade superficial de ^{18}O é um dado importante, pois está diretamente relacionado à espessura do filme fino formado. Supondo que o filme fino crescido termicamente possua uma densidade homogênea de $2,2 \text{ g/cm}^3$, podemos usar a eq. (6) para determinar a sua espessura em nanômetros^[52]. Com essa relação, foi determinado que a espessura máxima que um filme fino de SiO_2 pode ter para ser analisável por essa técnica é de 270 nm, considerando um platô de 15 keV de extensão.

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

A aquisição de dados desta análise consiste em comparar o número de detecções das partículas α gerados pelas reações nucleares das amostras, com o número de detecções gerado pela análise de um padrão que contém quantidade pré-determinada de ^{18}O . Um exemplo do espectro obtido em uma medida está apresentado na Fig. 22a, e a montagem do aparato está esquematizada no detalhe (Fig. 22b).

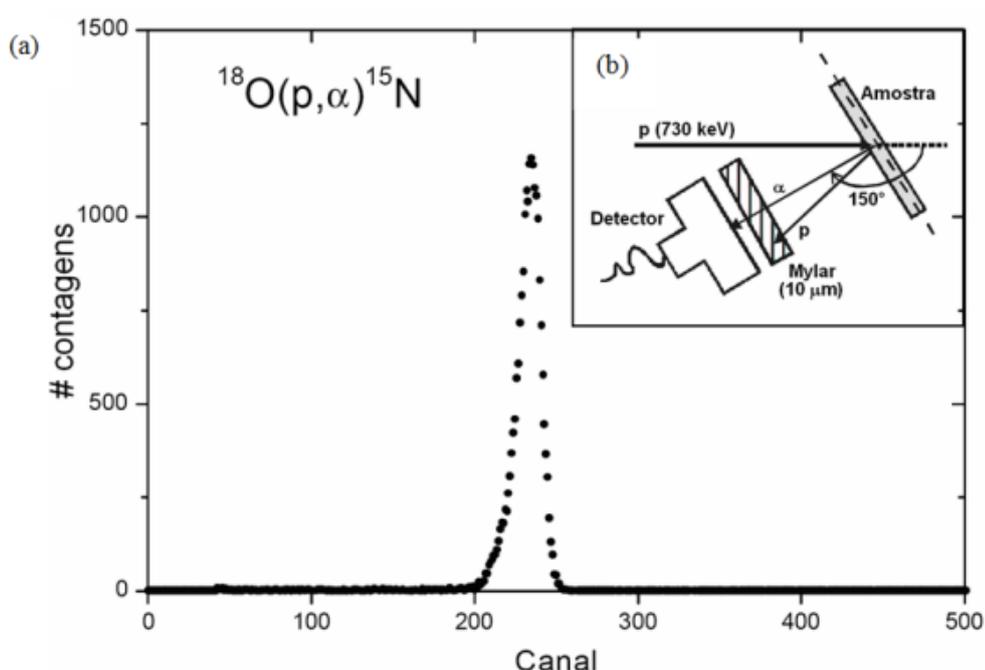


Fig. 22 - Apresentação de um espectro típico obtido numa análise por NRA de uma amostra que contém $^{18}\text{O}_2$ (a), e esquema da montagem experimental (b).

A maior parte das partículas incidentes não gera reação nuclear e é espalhada elasticamente pelos núcleos atômicos do alvo (amostra). Sendo assim, é necessário filtrar a radiação que será efetivamente contada na análise. Como as partículas retroespalhadas possuem energia menor do que as emitidas na reação nuclear, coloca-se um filme aluminizado de Mylar com 10 μm na frente do detector semiconductor tipo diodo. Nessa espessura, o filme aluminizado é permeável às partículas α , provenientes da reação nuclear, mas absorve as partículas retroespalhadas, o que filtra o sinal de interesse. Foi utilizado o acelerador HVEE[®] Tandetron 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS para realizar as análises por NRA.

4.3.1.b. Perfilometria por Reação Nuclear (NRP)

Esta técnica permite determinar o perfil de concentração do ^{18}O presente no filme fino da amostra. Como comentado na subseção introdutória de análises por reação nuclear, utiliza-se a energia de ressonância de 151 keV para que os núclídeos de ^{18}O contidos somente em um estreito intervalo de espessura do filme fino tenha alta probabilidade de reação nuclear.

Tomamos como princípio a perda de energia do feixe devido à sua interação com a matéria. Então, um feixe de íons com a energia de ressonância (no caso, 151 keV) gerará um sinal relacionado majoritariamente às primeiras camadas atômicas, pois tão logo penetra na amostra, sua energia é reduzida e a probabilidade de reação ocorrer diminui drasticamente (veja Fig. 21). Da mesma forma, para uma energia do feixe de íons mais elevada, fazemos com que o mesmo atinja a energia de ressonância em uma camada mais profunda da amostra, gerando um sinal correspondente majoritariamente a essa camada. Lembre que a probabilidade de ocorrer reação nuclear é baixa tanto para íons com energia maior quanto menor do que a energia de ressonância. Sendo assim, podemos aumentar a energia do feixe passo a passo, de forma a sondar progressivamente camadas mais profundas da amostra, obtendo, por fim, uma curva de excitação que carrega informações sobre o perfil de concentração de oxigênio no filme fino. A imagem a seguir ilustra como a energia do feixe afeta a profundidade da análise.

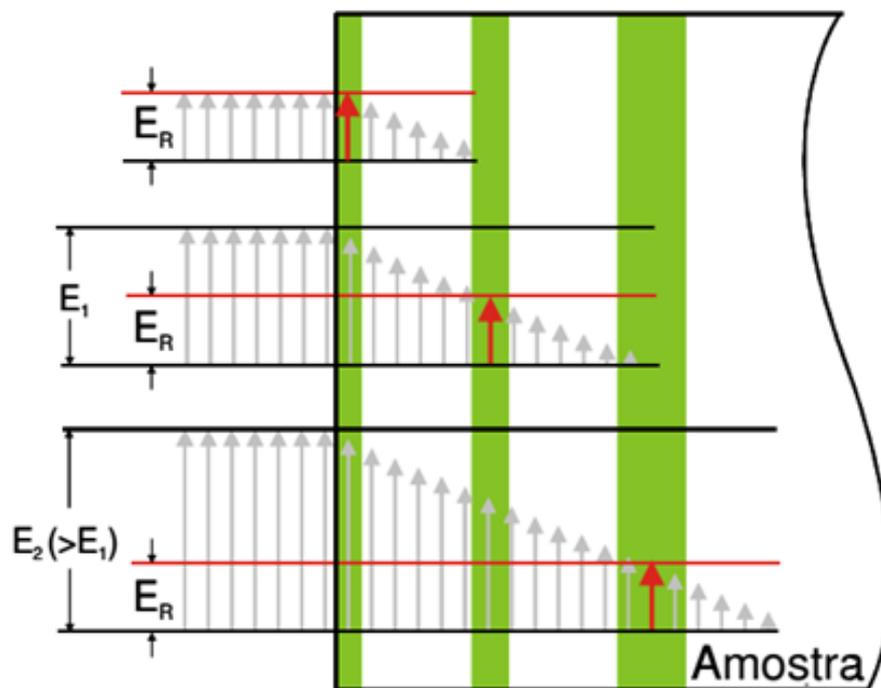


Fig. 23 - Representação esquemática da alteração na energia do feixe de íons e sua relação com a energia ressonante numa análise por NRP. Na figura, E_R é a energia ressonante (151 keV), enquanto E_1 e E_2 são as energias do feixe nos passos subsequentes. As regiões em verde indicam o volume da amostra que está sujeito à grande probabilidade de que a reação nuclear ocorra dada uma energia do feixe incidente. Podemos observar que quando o feixe possui energia igual a E_R , somente a camada superficial está sujeita a grande probabilidade de reação nuclear. Mas, conforme aumentamos a energia do feixe para $E_1 > E_R$, temos que uma camada mais profunda é sondada. O mesmo acontece quando a energia do feixe é aumentada para $E_2 > E_1 > E_R$. O alargamento das regiões verdes representa a perda de resolução em profundidade conforme a energia ressonante é atingida em regiões mais internas da amostra. Isso ocorre devido às flutuações na perda de energia dos íons em seus trajetos individuais.

O resultado obtido de uma análise por NRP consiste em uma relação de contagens obtidas em função da energia do feixe, e é chamado de curva de excitação. O programa FLAUTS 3.0 BETA^[53], foi utilizado para simular as curvas de excitação a partir de um suposto perfil de concentração de ^{18}O , definido manualmente, num processo de tentativa e erro, até que a curva de excitação simulada reproduza a curva de excitação obtida experimentalmente. Além de fatores relacionados à geometria (como o ângulo sólido do detector) e propriedades do detector (como eficiência na detecção), na simulação da curva de excitação são considerados fatores que não podem ser controlados experimentalmente, e requerem um grau de aproximação. Aproxima-se a forma da ressonância, por exemplo, por uma lorentziana com largura à meia altura de 100 eV; enquanto a dispersão em energia do feixe e o efeito Doppler devido à agitação térmica dos

nuclídeos da amostra, são considerados como distribuições gaussianas com larguras a meia altura de 100 e 50 eV, respectivamente. O acelerador HVEE[®] Single-ended 500 kV do LII-UFRGS foi utilizado para a realização das análises por NRP.

4.3.2. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Com esta técnica, obtém-se informações de composição e quantidade de cada elemento pela análise da energia das partículas advindas do feixe de íons que são retroespalhadas pela amostra. Geralmente utilizam-se íons leves (de hidrogênio ou hélio) com energias da ordem de MeV, para que interações elásticas no campo nuclear ocorram entre os íons do feixe e os nuclídeos presentes na amostra. Com a interação, parte da energia inicial do íon incidente (E) é transferida para o nuclídeo da amostra, de maneira que a energia do íon retroespalhado (E_0) seja uma função da massa do nuclídeo com o qual interagiu, como mostra a eq. (7).

$$E = KE_0 \quad \text{eq. (7)}$$

Na eq. (7), K é chamado de fator cinemático. Considerando o espalhamento elástico entre dois corpos, pode-se utilizar o formalismo de mecânica clássica para chegar na seguinte expressão para K ^[54].

$$K = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad \text{eq. (8)}$$

Na eq. (8), m_1 é a massa do íon-projétil do feixe de íons, m_2 é a massa do átomo da amostra que espalhou o íon incidente e θ é o ângulo do espalhamento em relação ao feixe de íons. Observando a equação para o fator cinemático, podemos perceber que, para uma dada massa m_1 de um íon-projétil, temos que a energia desse íon após a colisão com os nuclídeos presentes na amostra é maior se a massa do alvo

for maior. Um espectro RBS pode ser esquematizado de maneira simples como segue:

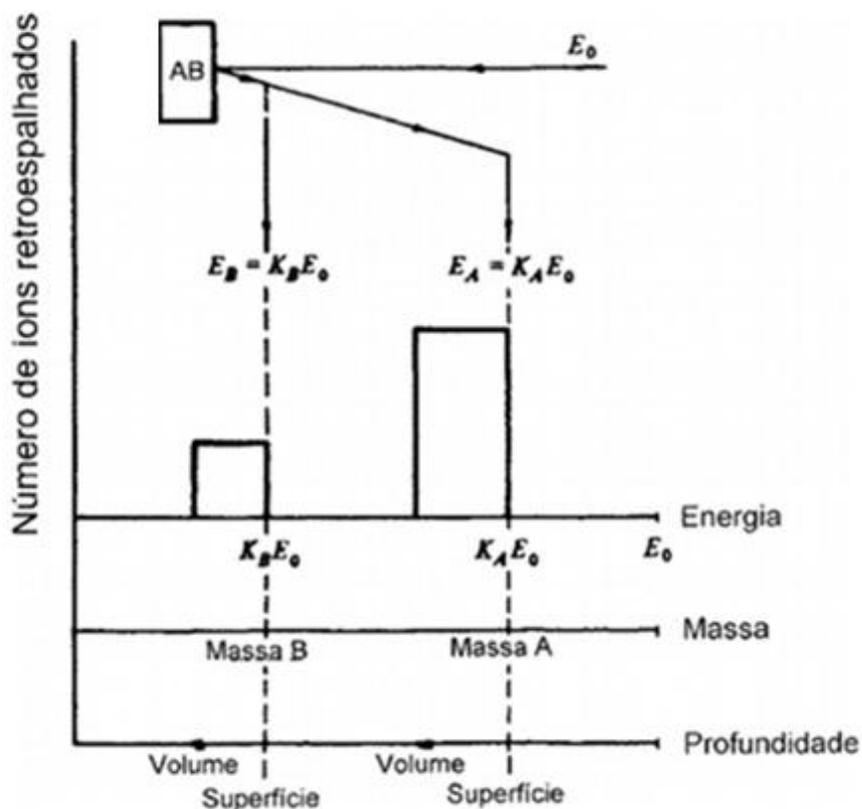


Fig. 24 - Representação esquemática simplificada de um espectro RBS. No experimento hipotético, um filme fino autossustentado composto pelos elementos A e B, sendo que a massa de A é maior que a massa de B, gera um espectro em que a energia dos íons retroespalhados é maior para o elemento mais massivo. Adaptado da ref.[55].

Na Fig. 24, consideramos um filme formado pelos elementos hipotéticos A e B, sendo que a massa de A (m_A) é maior que a massa de B (m_B). Como $m_A > m_B$, teremos que o fator cinemático associado ao elemento A será maior do que o fator cinemático associado ao elemento B, ou seja, $K_A > K_B$. Sendo assim, para uma dada energia do feixe incidente E_0 , teremos que os íons espalhados pelo elemento A terão maior energia do que os íons espalhados pelo elemento B, ou seja, $E_A > E_B$, conforme descrito pela eq. (7).

Considerando íons He^+ com energias da ordem de MeV, podemos desconsiderar a blindagem dos elétrons nos núcleos dos átomos presentes na amostra dado que a distância mínima entre esses núcleos e os íons incidentes é da

ordem de 10^{-12} m, muito menor do que o raio da eletrosfera. Note também que a distância mínima entre o íon incidente e o núcleo é muito maior do que as dimensões nucleares (~ 10 fm). Assim, uma interação coulombiana entre o núcleo do íon incidente e o núcleo do alvo pode ser utilizada para o cálculo da seção de choque. A seção de choque é caracterizada pela fórmula de Rutherford^[54]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_0 Z_B e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{M_0}{M_B} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{M_0}{M_B} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2}} \right\}^2$$

eq. (9)

Onde e é a carga do elétron, θ é o ângulo de detecção, Z indica o número atômico e M a massa dos núcleos dos elementos envolvidos. O subíndice ' O ' diz respeito ao íon incidente, enquanto o subíndice ' B ' diz respeito ao elemento alvo no substrato.

Com as seções de choques conhecidas, pode-se relacionar os sinais referentes a diferentes núclídeos em espectros obtidos para diferentes amostras. Sendo assim, ao medir uma amostra com uma quantidade conhecida de um elemento, ou seja, um padrão, podemos relacionar o sinal gerado pelo elemento de quantidade conhecida presente no padrão com o sinal gerado por outro elemento qualquer presente numa amostra e determinar a sua quantidade, bastando considerar as seções de choque dos elementos em questão.

$$Q_B = \frac{N_B}{N_P} \frac{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B}$$

eq. (10)

Na eq. (10), Q_B é a quantidade do elemento B a ser determinada na amostra, N_B e N_P são as contagens normalizadas pela carga do feixe obtidas para o elemento da amostra e o elemento do padrão, e Q_P é a quantidade conhecida do elemento

padrão. As seções de choque possuem o subscrito 'P' para o elemento contido no padrão e 'B' para o elemento da amostra e são calculadas conforme a eq. (9).

Assim, com essa técnica torna-se possível não só identificar, mas também quantificar elementos em filmes finos, desde que esses sejam mais massivos que o substrato. Entretanto, neste trabalho é necessário determinar a quantidade de oxigênio presente em filmes finos de dióxido de silício sobre carbeto de silício. Conferindo as propriedades dos átomos de Si e O, percebemos que o elemento a ser detectado, no caso, o oxigênio, é menos massivo que o elemento do substrato (silício). Ou seja, o sinal RBS proveniente do oxigênio fica com baixa intensidade, superposto ao sinal do silício contido no substrato, dificultando a análise e quantificação do mesmo.

Desse modo, é necessário recorrer à técnica de canalização, que consiste em alinhar o feixe de íons com uma direção cristalina (no caso, a direção $\langle 0001 \rangle$) do substrato monocristalino, de modo que grande parte dos íons incidentes movam-se nos 'espaços vazios' da rede monocristalina do substrato ao invés de serem espalhados pelos átomos do mesmo, e gerar um intenso sinal de Si e de C. Dessa forma, o sinal gerado pelos elementos do substrato é significativamente reduzido, tornando possível quantificar elementos menos massivos sobre substratos mais massivos, como o oxigênio presente em um filme fino sobre um substrato que contém silício, com melhor razão sinal/fundo. Determinando a quantidade de oxigênio incorporado, podemos calcular a espessura do filme fino formado utilizando a eq. (6), conforme apresentado na subseção 4.3.1.a. A Fig. 25 representa o processo de canalização, onde grande parte do feixe de íons incidentes está adentrando um canal da rede cristalina, sem sofrer retroespalhamento, representado por setas e linhas sólidas (lado esquerdo). As consequências dessa canalização estão apresentadas no lado direito da figura, onde vê-se que a canalização reduziu em 100 vezes o sinal referente ao volume de um monocristal de tungstênio^[56].

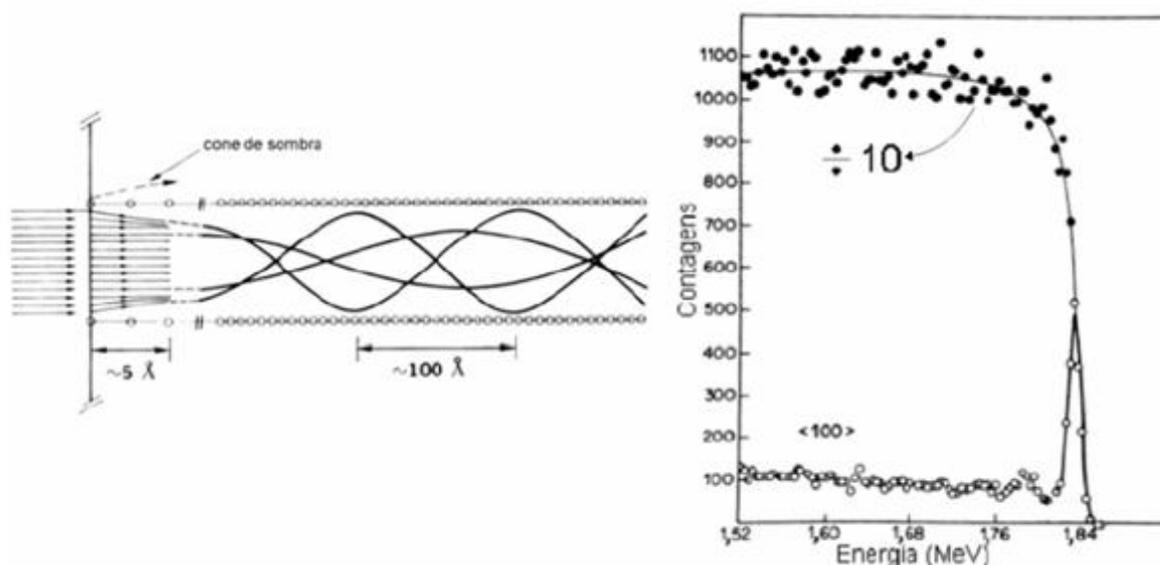


Fig. 25 - À esquerda: representação esquemática da trajetória dos íons que sofrem canalização nos espaços vazios da rede cristalina. Note que a maioria dos íons não são retroespalhados e, por isso, geram menos contagens referentes ao volume do substrato. À direita: comparação entre um espectro RBS não canalizado (círculos preenchidos) e um espectro RBS canalizado (círculos vazados) em um monocristal de tungstênio. Note que a redução das contagens do volume do cristal é reduzida por um fator 10^2 . Adaptado da ref.[56].

O procedimento experimental para que um canal seja encontrado consiste em realizar uma varredura nos ângulos de incidência do feixe, monitorando as contagens obtidas. Quando o ângulo de incidência do feixe for tal que o feixe esteja alinhado com um canal do cristal, o número de contagens será reduzido, apresentando um vale na curva que relaciona as contagens obtidas com o ângulo de inclinação da amostra em relação ao feixe. Para alterar o ângulo de incidência do feixe, é necessário a utilização de um porta-amostras acoplado a um goniômetro. O goniômetro utilizado permite rotações em torno do eixo de incidência do feixe (eixo Z), e dois eixos perpendiculares a ele e mutuamente perpendiculares entre si (eixos X e Y). O goniômetro é controlado pelo programa *Multichannel Analyzer - PCA3 - PCL839* que é o mesmo programa que gerencia os multicanais. Na Fig. 26, é apresentada uma imagem do processo de canalização. Na parte inferior dessa figura está apresentada a interface de controle do goniômetro, enquanto na parte superior dessa figura está apresentado o gráfico de contagens obtidas em função do ângulo de incidência. Observe que o ângulo de rotação em torno do eixo Y foi varrido de -5 a 5° em passos de $0,2^\circ$; enquanto o ângulo de rotação em torno do eixo X foi mantido fixo em $-2,0^\circ$, valor proveniente de uma varredura prévia no eixo X. O vale

presente no gráfico indica que o processo de canalização está ocorrendo quando a amostra está inclinada cerca de $-2,0^\circ$ em torno do eixo X, e $-0,2^\circ$ em torno do eixo Y. Dada a particularidade de encontrar um canal, que depende inclusive do posicionamento da amostra no porta-amostras, o processo de canalização tem de ser realizado independentemente para cada amostra a ser medida.



Fig. 26 - Imagem do controlador do multicanal apresentando a visualização gráfica do processo de canalização. Cada ponto no gráfico indica o número de contagens obtidas para um dado ângulo de inclinação da amostra. Note que os pontos próximos a $-0,2^\circ$ apresentam muito menos contagens do que o obtido para demais inclinações, o que indica que o feixe está alinhando com um canal da rede cristalina do substrato.

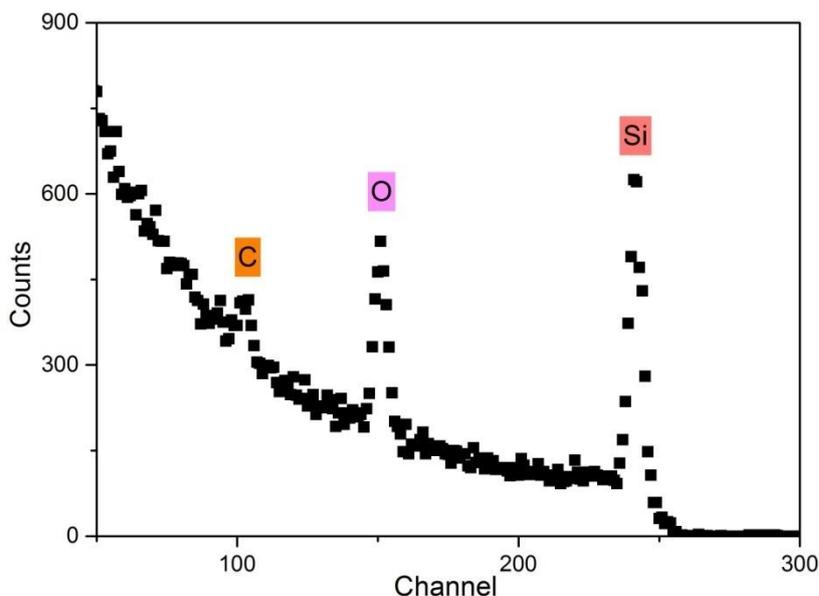


Fig. 27 - Gráfico apresentando os dados brutos obtidos de uma medida por RBS em geometria de canalização. Os picos referentes a cada elemento presente na amostra estão indicados. Note que o sinal referente ao substrato de silício (canais 160~230, aproximadamente) apresenta um máximo da ordem de 150 contagens, enquanto o pico referente ao oxigênio presente no filme amorfo de SiO_2 apresenta um máximo em torno de 580 contagens, e o pico referente ao silício presente no filme de óxido amorfo apresenta um máximo em torno de 600 contagens.

Neste trabalho, foram realizadas medidas de RBS canalizado utilizando feixes de He^+ com 1 ou 2 MeV para determinar a quantidade total de oxigênio incorporada nos tratamentos térmicos realizados sem gases isotopicamente enriquecidos, ou seja, nas oxidações realizadas com $^{16}\text{O}_2$ e $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$. Assim, todas as amostras oxidadas em fluxo tiveram suas quantidades de oxigênio determinadas por essa técnica. As diferentes energias de feixe utilizadas - 1 e 2 MeV - possibilitam maior resolução em profundidade e em massa, respectivamente. As análises por RBS canalizado foram realizadas no mesmo acelerador utilizado para as análises por NRA (seção 4.3.1.a.).

4.4. Análises por Radiação Eletromagnética

Diferentemente das técnicas de análise por feixe de íons, as técnicas de análise por radiação eletromagnética não danificam a estrutura dos filmes finos presentes nas amostras, podendo ser usadas em diversas etapas de um processo de microfabricação, por exemplo, para verificar as características físico-químicas dos dispositivos micro e nanoeletrônicos.

Tratando-se da interação entre radiação eletromagnética e matéria, mais especificamente na região de energias dos raios X, observam-se três diferentes tipos de espalhamento^[57]:

- 4.a Espalhamento elástico do fóton por um elétron, onde pode-se considerar que o fóton é espalhado por um elétron sem alteração na sua energia, nomeado espalhamento Thomson;
- 4.b Espalhamento inelástico do fóton por um elétron, onde há transferência completa da energia do fóton para o elétron (absorção do fóton pelo elétron) com consequente ejeção do elétron e ionização do átomo, conhecido como efeito fotoelétrico^{iv};
- 4.c Espalhamento inelástico do fóton por um elétron, onde há transferência de parte da energia do fóton para o elétron, podendo ou não ocorrer a ionização do átomo, denominado espalhamento Compton^v.

O espalhamento Thomson, descrito brevemente no item 4.a torna possível a técnica de Refletometria de Raios X, enquanto o efeito fotoelétrico apresentado no item 4.b possibilita a execução da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons gerados por raios X. Ambos processos e técnicas são tratados com mais detalhes nas subseções que seguem.

4.4.1. Refletometria de Raios X (XRR)

A técnica de refletometria de raios X é amplamente utilizada na análise de filmes finos, pois permite a determinação de características dos filmes, como espessura e densidade, e das interfaces, como a rugosidade média^[58]. A técnica consiste em incidir raios X sobre a amostra em um ângulo rasante, e detectar a intensidade da radiação refletida elasticamente (espalhamento Thomson) pela amostra em um ângulo que seja igual ao ângulo de incidência (reflexão especular), conforme ilustra a Fig. 28.

^{iv} Albert Einstein recebeu o Prêmio Nobel de Física no ano de 1921 pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico.

^v Arthur Holly Compton recebeu o Prêmio Nobel de Física no ano de 1927 pela descoberta do espalhamento no qual a o conceito clássico de radiação eletromagnética não era suficiente para descrever o fenômeno.

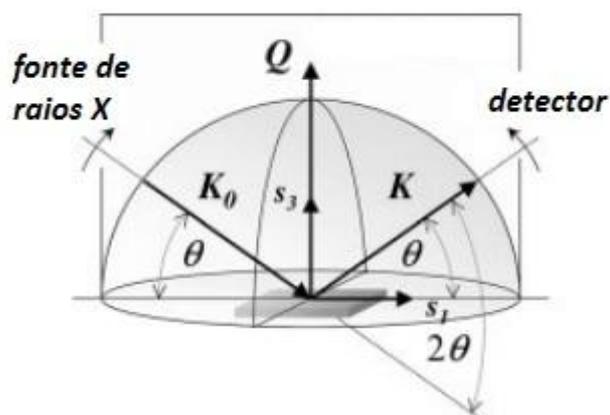


Fig. 28 - Representação da montagem geométrica para o experimento de XRR. Note que o ângulo de incidência dos raios X é o mesmo que o ângulo de detecção, com relação ao plano da amostra. Na figura, K_0 e K representam os vetores de onda da radiação incidente e refletida, respectivamente, Q é definido como o vetor deslocamento, e $s_{1,3}$ são os eixos perpendiculares no sistema de coordenadas da amostra. O vetor deslocamento caracteriza a variação no momentum do fóton, e é sempre perpendicular à superfície da amostra quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. Adaptado da ref.[57].

No espalhamento Thomson, considera-se que o comprimento de onda λ da radiação incidente (aproximadamente 0,154 nm para a linha $K\alpha$ do cobre) é muito maior que o raio clássico do elétron (~ 3 fm). Isso permite aproximar o elétron como um dipolo de Hertz, que, na presença do campo elétrico oriundo da radiação eletromagnética incidente, é acelerado e oscila na mesma frequência que ele. Sendo assim, o elétron torna-se uma nova fonte de radiação (radiação de dipolo), que possui comprimento de onda igual ao da radiação incidente. Por simplificação, para a técnica de XRR pode-se considerar que o fóton incidente foi espalhado elasticamente pelo elétron, e segue com o mesmo comprimento de onda após a interação.

É importante perceber que a intensidade da radiação refletida é dependente da densidade de elétrons do meio no qual a radiação incide. Como diferentes materiais possuem diferentes densidades eletrônicas, considera-se como planos de reflexão todas as interfaces presentes: a superfície do filme fino, as interfaces entre os filmes finos e a interface do filme fino com o substrato. Os diferentes planos de reflexão estão representados na Fig. 29. Acompanhando os processos de interação que geram espalhamento, há interação entre os fótons e o momento angular orbital dos elétrons, que gera o fenômeno de refração. A refração é bem descrita pela lei de

Snell-Descartes, apresentada na eq. (11), e será responsável pela diferença de fase das ondas refletidas nos diferentes planos. Na lei de Snell-Descartes, n e n_1 representam os índices de refração dos meios que contém o raio incidente e refratado, enquanto θ e θ_1 são os ângulos de incidência e refração, respectivamente.

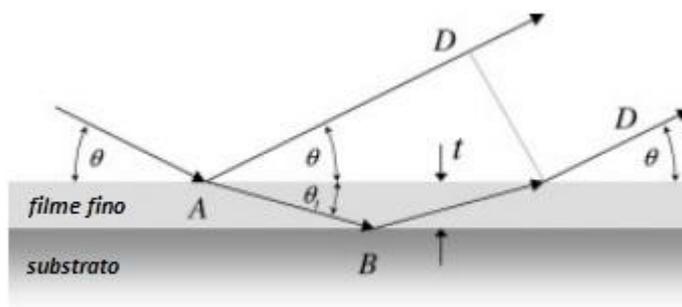


Fig. 29 - Representação esquemática da incidência e reflexão de raios X em uma amostra contendo um filme fino. As letras A e B indicam as interfaces onde a radiação sofre reflexão, t indica a espessura do filme fino e D indica a radiação refletida que chegará ao detector. Adaptado da ref.[57].

$$n \cos \theta = n_1 \cos \theta_1 \quad \text{eq. (11)}$$

Os raios refletidos nas diferentes interfaces sofrerão interferência construtiva ou destrutiva, dependendo da diferença de caminho óptico, e o padrão de interferência será registrado pelo detector, gerando um refletograma, isto é, um gráfico que relaciona a intensidade da radiação refletida com o ângulo de detecção (2θ). Um refletograma esquemático está apresentado na Fig. 30.

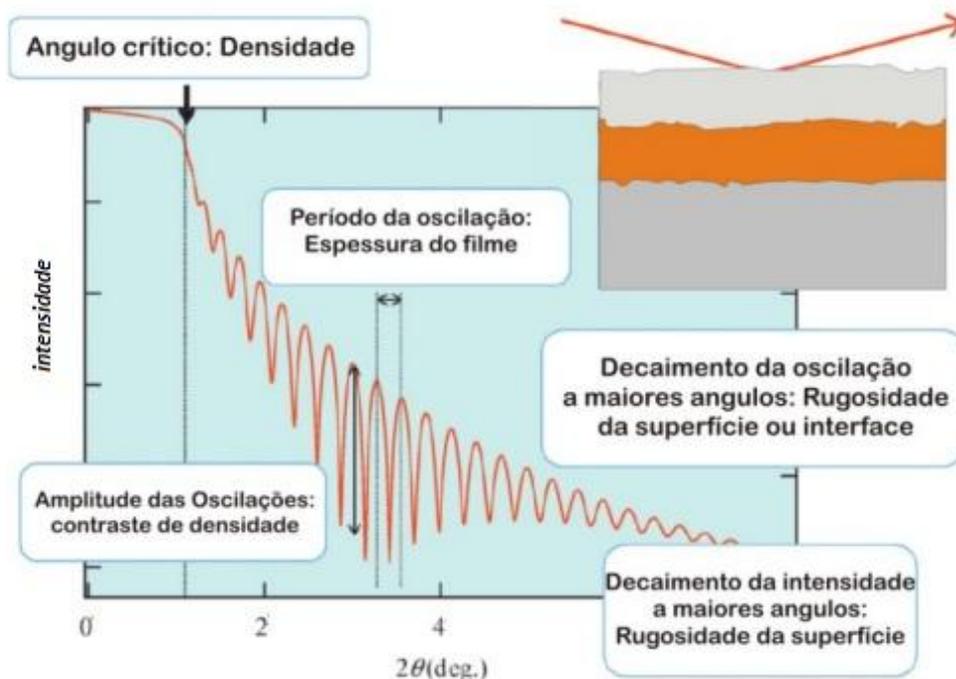


Fig. 30 - Representação de um refletograma com indicações de quais grandezas físicas alteram o padrão de refletividade. Adaptado da ref.[59].

Na representação do refletograma, pode-se notar que os parâmetros físicos da amostra influenciam em diferentes características no perfil de intensidades da radiação refletida. Do ângulo crítico e do período das oscilações são obtidas as características do filme mais relevantes para este trabalho: densidade e espessura dos filmes crescidos. Foi utilizado o difratômetro D8 Advance da Bruker, disponível no Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS com a linha $K\alpha$ do Cu com 8,047 keV ($\lambda \approx 0,154$ nm), sem monocromador, para realizar as análises por XRR.

4.4.2. Espectroscopia de Fotoelétrons gerados por Raios X (XPS)

Com esta técnica, é possível obter informações sobre a camada superficial da amostra a ser analisada, como composição e ambiente químico dos átomos que a compõem. O funcionamento da técnica baseia-se em ejetar elétrons de camadas internas dos átomos da amostra por meio do efeito fotoelétrico, e em seguida, determinar a energia desses elétrons ejetados. Pelo princípio de conservação de energia, torna-se possível obter a energia da ligação, dependente do orbital do qual

o fotoelétron fazia parte, permitindo a determinação de quais são os elementos ligados ao átomo que originou o fotoelétron, ou seja, seu ambiente químico.

O efeito fotoelétrico consiste em incidir radiação eletromagnética sobre um material, de modo que a energia dessa radiação seja maior do que a energia de ligação dos elétrons de um dado orbital ao núcleo dos átomos que compõem o material em questão. A Fig. 31 ilustra essa situação, onde temos a representação de um átomo de oxigênio no qual incide uma radiação eletromagnética (fóton) com energia $h\nu$ maior do que a energia de ligação dos elétrons 1s ao núcleo do oxigênio. O fóton é absorvido por um elétron do orbital 1s, que, então, é ejetado do átomo como um fotoelétron.

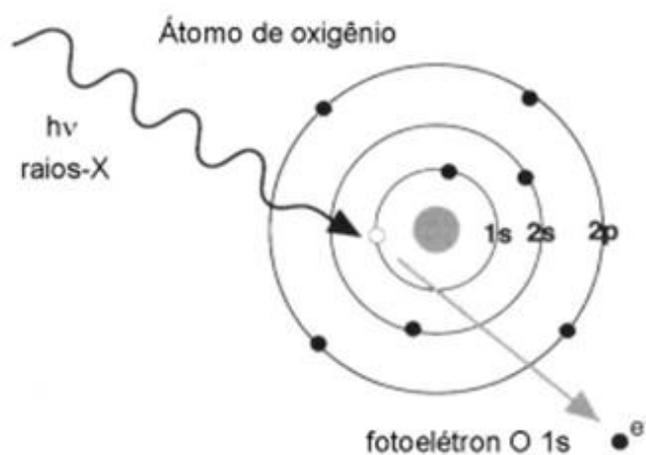


Fig. 31 - Representação esquemática que ilustra o efeito fotoelétrico. Um fóton de energia $h\nu$ é absorvido por um elétron do orbital 1s do oxigênio e é ejetado do átomo como um fotoelétron. A energia do fóton é maior do que a energia de ligação do elétron ao seu orbital.

Levando em conta o princípio de conservação de energia, obtêm-se a eq. (12), conhecida como equação de Einstein, que relaciona a energia de ligação do fotoelétron ejetado com a sua energia cinética após a ejeção e a energia do fóton absorvido.

$$B_E = h\nu - K_E - \Phi_M \quad \text{eq. (12)}$$

Na equação de Einstein, B_E é a energia de ligação do elétron ao seu orbital, K_E é a energia cinética do fotoelétron após sua ejeção da amostra, e Φ_M é a energia de ligação do elétron à amostra sólida como um todo, interpretada como a função

trabalho do material. A quantidade B_E permite determinar não somente o átomo do qual o fotoelétron foi originado, mas também se os elementos ao qual ele está ligado são mais eletronegativos, ou menos eletronegativos que ele^[60].

A determinação da energia de ligação está intrinsecamente ligada à determinação experimental da energia cinética dos fotoelétrons ejetados da amostra. Sendo assim, é necessário garantir que o caminho livre médio dos fotoelétrons ejetados da amostra seja maior ou igual à distância da amostra até o detector de elétrons. Para tal, é necessário que as medidas ocorram em ultra alto vácuo, com pressões da ordem de 10^{-10} mbar. O aparato experimental utilizado está esquematizado na Fig. 32.

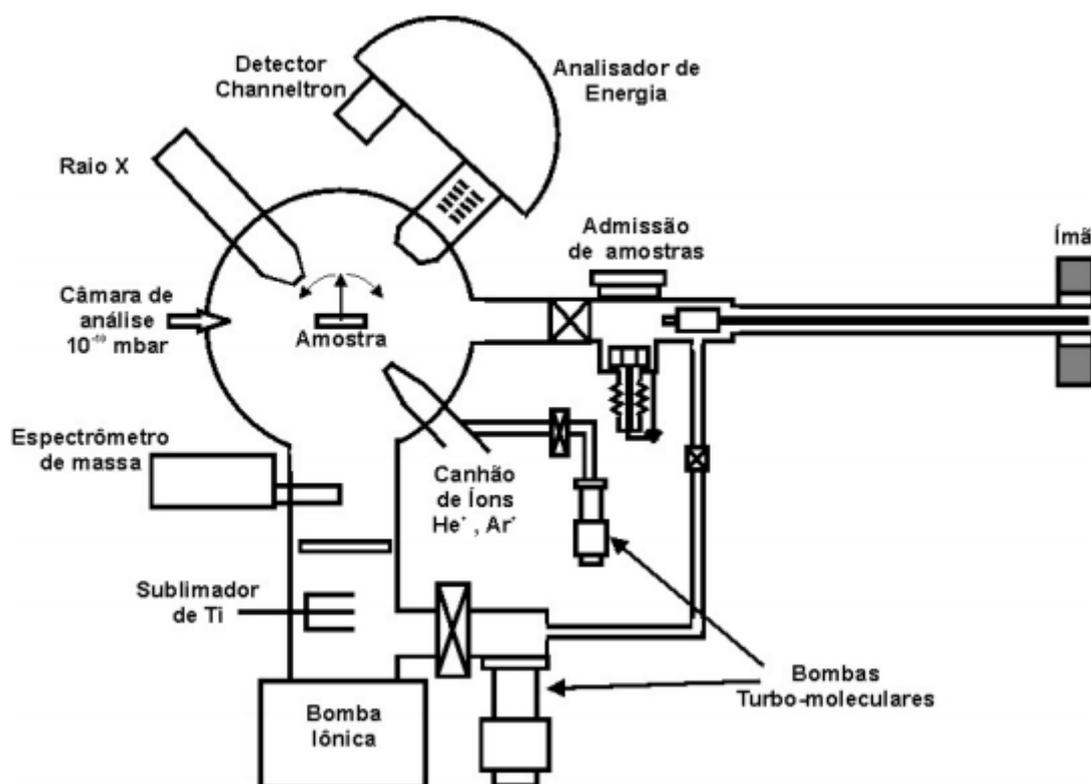


Fig. 32 - Representação esquemática do equipamento utilizado para análises de XPS. Além do sistema de vácuo, que consiste em bombas de membrana, turbomoleculares, iônica e sublimador de Ti, existem acoplados à câmara de análises a fonte de raio X, o sistema de detecção de elétrons, canhão de íons e espectrômetro de massa.

O equipamento conta com bombas de membrana, bombas turbomoleculares, bombas iônicas e sublimadores de titânio, que juntos são os responsáveis por atingir a pressão necessária tanto para o funcionamento correto da técnica quanto para evitar descargas elétricas da fonte de raios X para a amostra. Além disso, o equipamento possui um espectrômetro de massa, para verificação dos componentes

do gás residual na câmara de análise, um canhão de íons para limpeza da superfície das amostras e um canhão de elétrons para compensação de carga em amostras isolantes, todos acoplados à câmara de análise. O sistema de detecção de elétrons consiste em um analisador hemisférico (CHA - *Concentric Hemispherical Analyzer*), com 125 mm de raio médio, responsável por selecionar a energia dos fotoelétrons a serem detectados, acoplado a sete detectores do tipo *channeltron*, que, por 'efeito cascata', permitem a amplificação do sinal em cerca de 10^8 vezes.

Um CHA consiste em duas calotas hemisféricas de diferentes raios, fixadas concêntricamente, onde a calota externa é mantida em um potencial elétrico menor do que a calota interna. A Fig. 33 ilustra a construção do analisador.

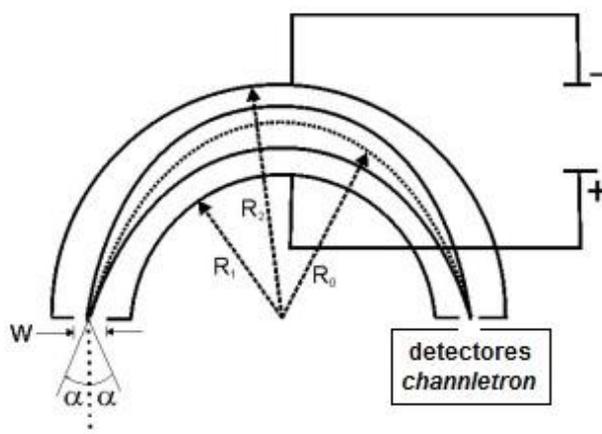


Fig. 33 - Representação esquemática de um CHA com os detectores do tipo *channeltron*. Na imagem, R_1 e R_2 são os raios das calotas interna e externa, respectivamente, R_0 é o raio médio das calotas, W é a abertura e α o ângulo de aceitação para a entrada de elétrons no detector *channeltron*.

A escolha da diferença de potencial entre as calotas hemisféricas permite que somente elétrons com uma dada energia cinética percorram o caminho entre as calotas sem colidir com as mesmas, da abertura W até a outra extremidade. Assim, o analisador funciona como um filtro de energia de elétrons que chegarão aos detectores *channeltron*. Nas análises, o CHA é polarizado de modo a varrer um certo intervalo de energias dos fotoelétrons. Adotou-se uma polarização e geometria de modo a permitir passos de energia equivalentes a 0,1 eV na realização de todas as medidas de XPS.

O detector *channeltron* é um multiplicador de elétrons. Os elétrons primários colidem em sua parede e geram elétrons secundários, que são acelerados para a

parede do detector e, ao colidirem, geram mais elétrons e assim sucessivamente. Uma ilustração esquemática está apresentada na Fig. 34.

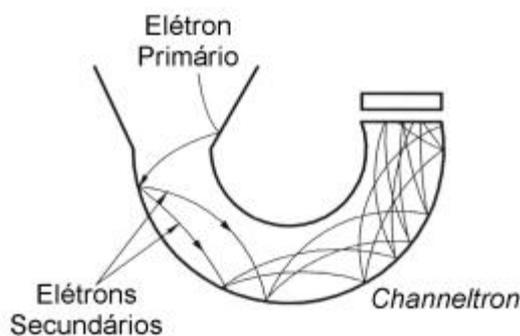


Fig. 34 - Ilustração esquemática do detector *channeltron*. Note que um único elétron primário gera inúmeros elétrons ao final do detector.

Como estamos interessados em ejetar fotoelétrons de camadas internas dos átomos contidos nas amostras (C, O e Si), faz-se necessária uma fonte de radiação eletromagnética com energia suficiente para ionizar as camadas internas relevantes de todos esses átomos. Sendo assim, são necessárias energias maiores do que ~533 eV, que é a maior energia de ligação esperada para os orbitais que desejamos observar, correspondente aos elétrons 1s do oxigênio presente em SiO_2 ^[61]. Então, utilizou-se radiação proveniente da linha $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1.486,6 eV e largura de linha de 0,85 eV, para que haja a garantia de que todas as camadas internas tenham probabilidade de serem ionizadas. As análises por XPS foram realizadas num equipamento para análises de superfícies da Omicron[®] disponível no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do instituto de Física da UFRGS.

5. Resultados e discussões

Para ressaltar a diferença entre os dois processos de oxidação, a análise dos dados será feita separadamente para as amostras oxidadas em via seca e via úmida. Posteriormente, a comparação entre os dois processos de oxidação será realizada.

5.1. Oxidações em via seca ($^{18}\text{O}_2$)

Para facilitar a análise dos dados, as amostras oxidadas em via seca foram agrupadas conforme a pressão de $^{18}\text{O}_2$ que foi utilizada na realização das oxidações. O grupo P100 corresponde a 100 mbar, P150 a 150 mbar e P200 a 200 mbar. Essas pressões foram medidas à temperatura ambiente, com variação de no máximo 3 mbar entre as diferentes oxidações pertencentes a um mesmo grupo. Como a pressão efetiva de tratamento é dependente da temperatura, só será possível fazer uma análise qualitativa da influência da pressão na oxidação térmica seca do SiC. Cada grupo possui amostras oxidadas nas faces C e Si em diferentes temperaturas (900, 1000, 1100 e 1150°C) e diferentes durações (~4, 30, 45, 60 e 150 min). A notação '~4 min' corresponde ao tempo necessário para a amostra ir da temperatura ambiente até a temperatura do tratamento, que é 3 min para os tratamentos realizados a 900°C e 4,5 min para os tratamentos realizados a 1150°C. Para os outros tempos, o tempo nominal foi contado a partir do momento em que o reator foi arrastado, deixando a amostra centrada no platô de temperatura, até o final do tratamento térmico. A limpeza química, oxidação e análises por reação nuclear das amostras utilizadas nessa seção, assim como uma análise parcial dos dados, fizeram parte do trabalho de conclusão de curso da graduação do presente autor^[62].

Para verificar experimentalmente se ambas faces da mesma amostra estavam sendo oxidadas sob as mesmas condições em um único tratamento térmico, foi preparado um grupo de controle, consistindo em 3 amostras posicionadas com diferentes orientações em relação ao porta-amostras. Uma delas foi colocada com a face C voltada para cima, outra com a face Si voltada para cima e a outra foi deixada na posição vertical, em um sulco moldado no porta-amostras para essa finalidade. Essas amostras sofreram oxidação simultânea, num tratamento térmico realizado a 1000°C, com 150 mbar de $^{18}\text{O}_2$, e duração de 150 min. Uma representação do posicionamento das amostras está apresentada na Fig. 35, juntamente com as densidades superficiais determinadas por NRA em cada face de cada amostra.

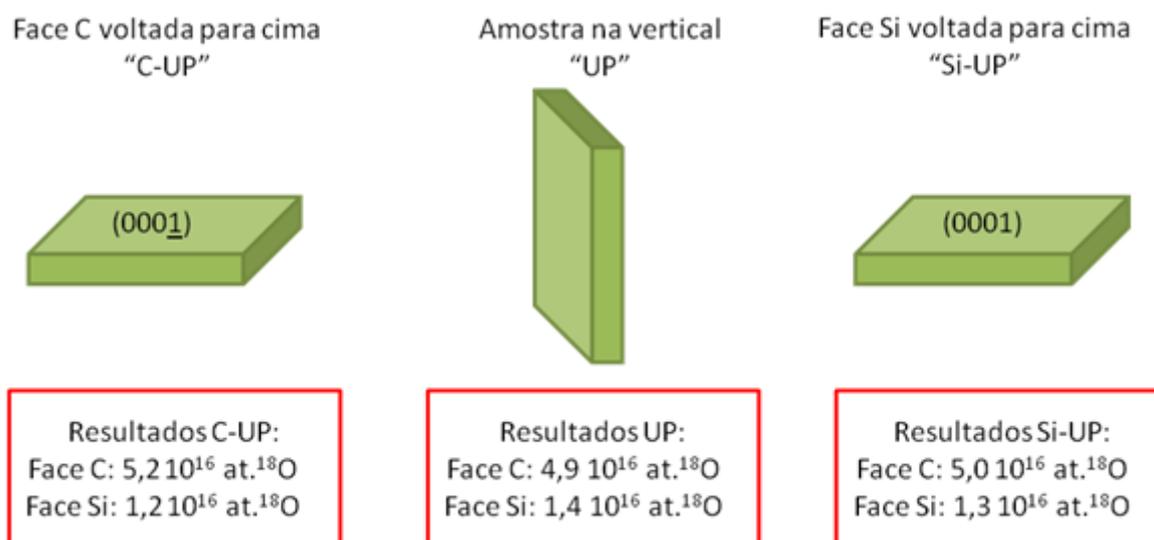


Fig. 35 – Representação da montagem do grupo de controle e apresentação dos resultados experimentais obtidos.

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

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

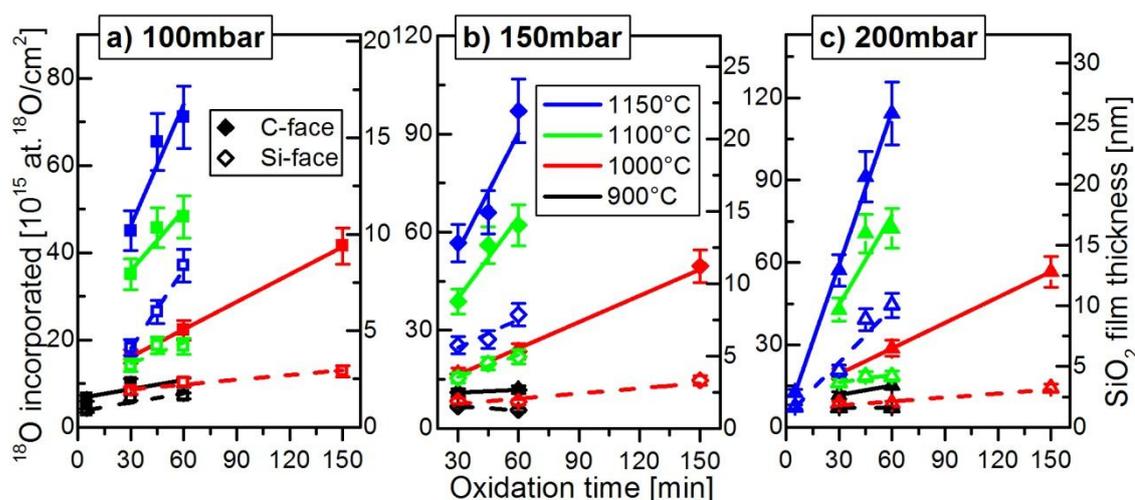


Fig. 36 - Dados experimentais de incorporação de oxigênio obtidos para as oxidações realizadas em pressões de $^{18}\text{O}_2$ de **a)** 100 mbar (quadrados), **b)** 150 mbar (losangos) e **c)** 200 mbar (triângulos) em diferentes temperaturas indicadas na legenda de cores. Os símbolos fechados com linhas contínuas indicam dados relacionados à face carbono enquanto os símbolos abertos com linhas tracejadas indicam dados relacionados à face silício. O eixo vertical da direita indica a espessura dos filmes crescidos supondo que o oxido é SiO $_2$ com densidade uniforme de 2,2g/cm 3 . Note que todos os

conjuntos de amostras são bem descritos por uma relação linear entre a incorporação de oxigênio e a duração de oxidação. As barras indicam uma incerteza experimental de 10%. Dados experimentais obtidos da ref.[62]

Nos gráficos acima, podemos ver que a incorporação de ^{18}O variou de $1,7 \times 10^{15}$ até $1,2 \times 10^{17}$ átomos/cm², relacionados a filmes com espessuras entre ~1 e ~27 nm. É importante ressaltar que as espessuras dos filmes de óxido foram obtidas, considerando um filme de SiO₂ estequiométrico com densidade uniforme de 2,2g/cm³, conforme a eq. (6). Note que essa densidade é semelhante à densidade determinada para o SiO₂ por XRR (Fig. 37) e à densidade de filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre Si^[63]. Apesar de essa conversão ser uma aproximação, uma vez que é sabido que a densidade de filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre SiC não é uniforme (veja Fig. 37 e refs. 44 e 64), as análises de dados a partir da densidade superficial de oxigênio são válidas absolutamente, pois a cinética de oxidação está diretamente relacionada à incorporação de oxigênio.

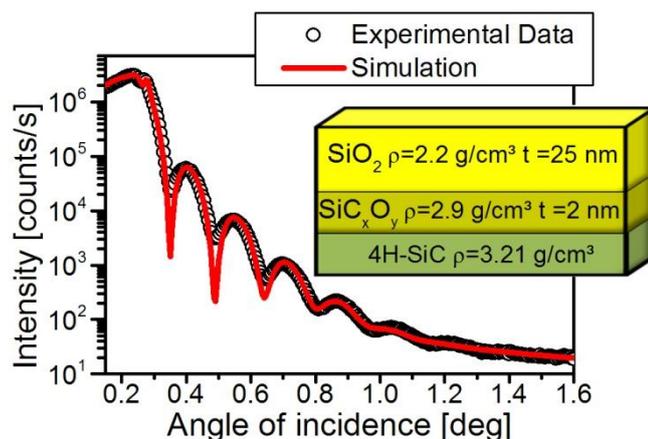


Fig. 37 - Análise de XRR do filme crescido termicamente em 200 mbar de $^{18}\text{O}_2$ por 60min a 1150°C na face C do substrato. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a linha vermelha representa a curva simulada. No detalhe, temos os parâmetros utilizados na simulação dos resultados (composição do filme, densidade e espessura). Note a existência de uma região interfacial de composição e densidade intermediária entre o filme de SiO₂ e o substrato de SiC.

Uma investigação mais profunda dessa região interfacial entre o filme de óxido estequiométrico e o substrato está apresentada na Fig. 38, que mostra as curvas de excitação obtidas a partir de análises de NRP nos óxidos crescidos em 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ por 60 min na face Si e os perfis de concentração de ^{18}O utilizados para simular as mesmas.

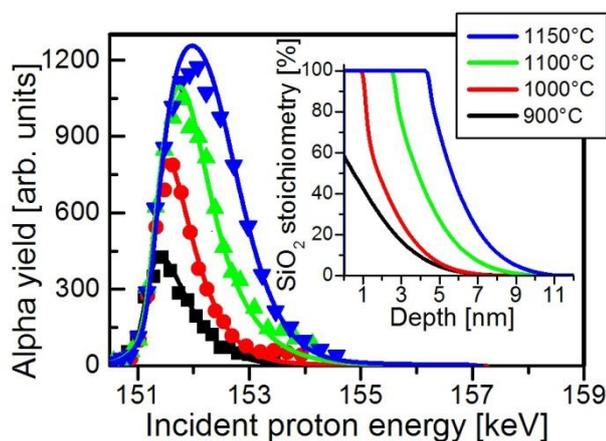


Fig. 38 - Curvas de excitação obtidas através das análises por NRP dos óxidos crescidos na face Si em 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ por 60 min nas temperaturas indicadas pelas cores. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os dados simulados com base nos perfis de concentração apresentados no detalhe. Note que a espessura da região de transição entre o óxido estequiométrico e o substrato é aproximadamente a mesma para todas as amostras com óxido estequiométrico.

É importante notar que a região interfacial apresenta um gradiente de concentração de ^{18}O , e atinge uma espessura máxima de aproximadamente $\sim 4\text{ nm}^{\text{vi}}$, independente da espessura total do filme. Esse resultado está de acordo com trabalhos anteriores^[65]. Se levarmos em conta o modelo de emissão de Si e C para a oxidação do SiC (seção 2.3.1.b.), temos que a oxidação é auxiliada pela emissão de átomos do substrato para a região interfacial, que vem como consequência da expansão necessária para que a rede cristalina do SiC adeque-se à estrutura do óxido amorfo. Com o crescimento do filme de óxido, os átomos emitidos do substrato acabam por se alojar nos interstícios do óxido amorfo, o que reduz a taxa de oxidação do substrato. Se isso é verdade, a emissão de átomos do substrato deve estar intrinsecamente relacionada à formação da região interfacial de oxicarbetos de silício entre o filme de óxido estequiométrico e o substrato. Sendo assim, as regiões de transição observadas na Fig. 37 e na Fig. 38 possivelmente foram originadas pela

^{vi} Desconsideramos a região de concentrações menores que 10% na determinação da largura da região interfacial a fim de obter uma quantificação mais consistente, que independe da região final nas curvas de concentração.

emissão de átomos do substrato. A saturação da espessura dessa região de transição parece estar relacionada com a diminuição dessa emissão de átomos. A emissão de átomos do substrato, por sua vez, é reduzida como consequência da diminuição da tensão na região interfacial, dado que a gradual acumulação de átomos emitidos acarreta na suavização da transição da densidade do SiC para o SiO₂. Essa hipótese está de acordo com um trabalho recente publicado por Li *et al.*^[34], que revela que a tensão presente no óxido é maior nos estágios iniciais da oxidação e tende a se reduzir conforme o filme de óxido fica mais espesso.

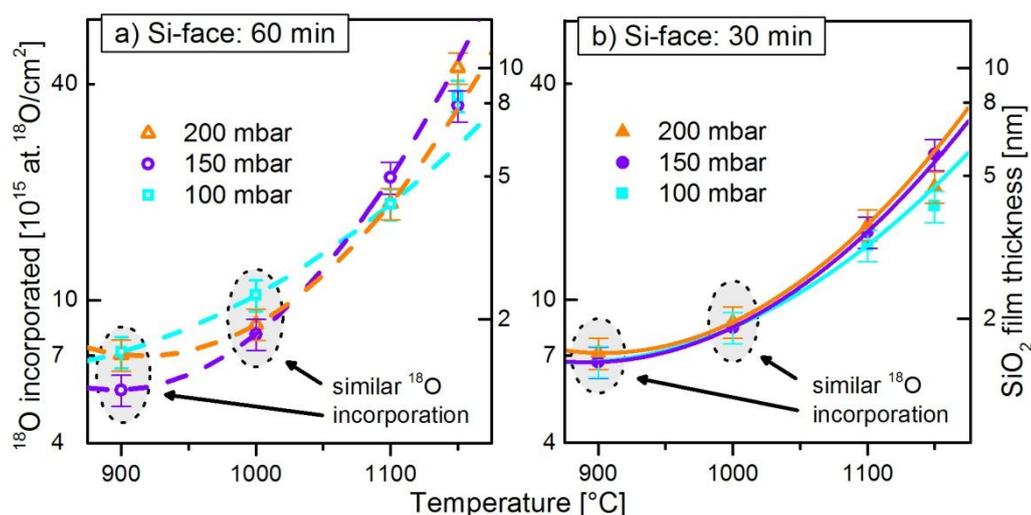


Fig. 39 - Dependência da temperatura na incorporação de oxigênio para os filmes de óxido crescidos na face Si. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas são as curvas de ajuste relacionadas a **a)** amostras oxidadas por 60 min e **b)** amostras oxidadas por 30 min. As curvas de ajuste servem somente para guiar os olhos. Elipses sombreadas indicam as amostras que incorporaram quantidades similares de oxigênio durante o tratamento térmico.

A Fig. 39 apresenta a relação entre a temperatura de oxidação e a espessura do óxido para os filmes crescidos na face Si. Note que uma relação não-linear é observada nesse gráfico logarítmico-linear, o que indica que a quantidade de oxigênio incorporado não depende exponencialmente da temperatura. Como indica a equação de Arrhenius (eq. (4)), processos ativados somente pela temperatura deveriam apresentar uma relação exponencial com a mesma. Sendo assim, a relação não-exponencial observada serve como um novo indício de que um mecanismo de ativação diferente da energia térmica, como a tensão mecânica gerada na região interfacial, está agindo nas etapas iniciais da oxidação do SiC.

De acordo com Kouda *et al.*^[25], a redução na emissão de átomos do substrato, que reduz a taxa inicial de oxidação, ocorre até que a região interfacial

atinja o seu máximo desenvolvimento. Se observarmos na Fig. 38 os dados referentes aos filmes na face Si oxidados a 900 e 1000°C, notamos que esse é o intervalo onde o óxido começa a atingir a estequiometria de SiO₂, significando que a região interfacial atingiu o seu desenvolvimento máximo. Essa situação é análoga à descrita pela equipe de Kouda, sugerindo que existe uma variação gradual no mecanismo de oxidação conforme os átomos emitidos vão gradualmente se acumulando nos interstícios do óxido. Como apresentado na seção 2.4.1. , a equação de Arrhenius relaciona a velocidade e a temperatura que um processo ocorre com a energia de ativação associada à etapa limitante do mesmo. O gráfico de Arrhenius para os óxidos crescidos na face Si está apresentado na Fig. 40, e indica que a variação no mecanismo de oxidação é de fato gradual. Note que os pontos presentes no gráfico não apresentam uma relação linear, mas sim uma relação parabólica. Isso sugere que a energia de ativação está aumentando gradativamente, conforme o óxido fica mais espesso, possivelmente como consequência da acumulação de átomos na região interfacial.

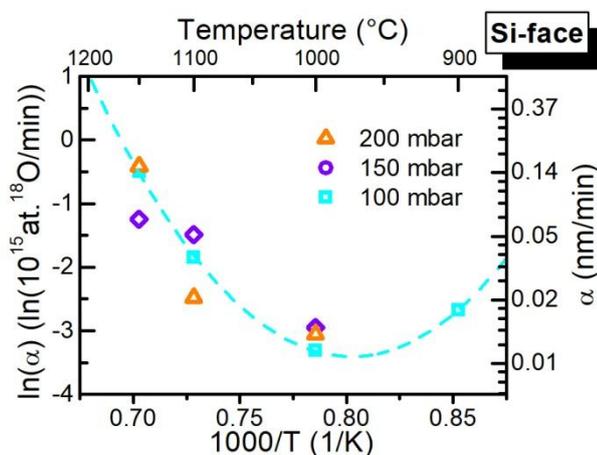


Fig. 40 - Gráfico de Arrhenius para os filmes de óxido crescidos na face Si. As energias de ativação não puderam ser determinadas, pois os dados experimentais apresentam-se de forma não-linear. A parábola de ajuste serve somente para guiar os olhos. Note que mesmo com o aumento da temperatura, ocorre uma redução na taxa de crescimento das amostras oxidadas a 900 e 1000°C em 100 mbar.

Além disso, se considerarmos que a emissão de átomos do substrato está tendo grande influência nos estágios iniciais da oxidação do SiC, a alta taxa de oxidação inicial pode ser relacionada com o 'modo de oxidação ativo'^[66], onde o crescimento do óxido acontece na superfície do mesmo, ao invés de ocorrer na interface. A Fig. 39 evidencia que a influência da pressão de oxigênio utilizada para a oxidação não altera significativamente a incorporação de oxigênio nas etapas

iniciais da oxidação (ou seja, quando o filme de óxido ainda é muito fino), sugerindo que mesmo com pressões tão baixas quando 100 mbar, ainda há oxigênio suficiente para reagir com os átomos emitidos. Esse comportamento já foi observado em outros trabalhos^[25], e corrobora a hipótese que a etapa limitante da oxidação não é a falta de espécie oxidante, mas sim a emissão de átomos do substrato, em filmes de óxido onde a região interfacial ainda não atingiu seu máximo desenvolvimento (ou seja, filmes com menos de ~4 nm).

A incorporação de oxigênio na face C é aproximadamente uma ordem de grandeza maior quando comparada à incorporação de ^{18}O na face Si. Isso é refletido na velocidade da reação de oxidação α para cada face (eq. (3)), que pode ser extraída da inclinação das retas de ajuste presentes na Fig. 36. A Tabela 2 apresenta as velocidades de reação extraídas para a face Si, e a Tabela 3 apresenta esses dados para a face C das amostras com filmes de óxido crescidos em atmosfera estática seca.

Tabela 2 - Taxas de incorporação de oxigênio e o correspondente crescimento do filme de óxido para as oxidações realizadas na face Si em atmosfera estática seca em diferentes temperaturas. O crescimento em nm/min foi calculado a partir da taxa de incorporação de oxigênio considerando um filme de SiO_2 estequiométrico com densidade uniforme de 2.2g/cm^3 .

Temperatura	Taxa de incorporação de oxigênio (10^{15} átomos. cm^{-2} . min^{-1})			Crescimento do óxido (nm. min^{-1})		
	100mbar	150mbar	200mbar	100mbar	150mbar	200mbar
900°C	0,07	-*	-*	0,01	-*	-*
1000°C	0,04	0,05	0,05	<0,01	0,01	0,01
1100°C	0,16	0,23	0,08	0,04	0,05	0,02
1150°C	0,61	0,29	0,66	0,14	0,07	0,15

*as taxas de crescimento não puderam ser determinadas dada a incerteza experimental

Tabela 3 - Taxas de incorporação de oxigênio e o correspondente crescimento do filme de óxido para as oxidações realizadas na face C em atmosfera estática seca em diferentes temperaturas. O crescimento em nm/min foi calculado a partir da taxa de incorporação de oxigênio considerando um filme de SiO_2 estequiométrico com densidade uniforme de 2.2g/cm^3 .

Temperatura	Taxa de incorporação de oxigênio (10^{15} átomos. cm^{-2} . min^{-1})			Crescimento do óxido (nm. min^{-1})		
	100mbar	150mbar	200mbar	100mbar	150mbar	200mbar
900°C	0,07	0,03	0,12	0,01	0,01	0,03
1000°C	0,21	0,27	0,31	0,05	0,06	0,07
1100°C	0,46	0,83	1,09	0,11	0,19	0,25
1150°C	0,93	1,20	1,87	0,21	0,27	0,42

A Fig. 41 apresenta as taxas de incorporação presentes na Tabela 3 em função do inverso da temperatura, na forma de um gráfico de Arrhenius para os filmes crescidos na face carbono em atmosfera estática seca.

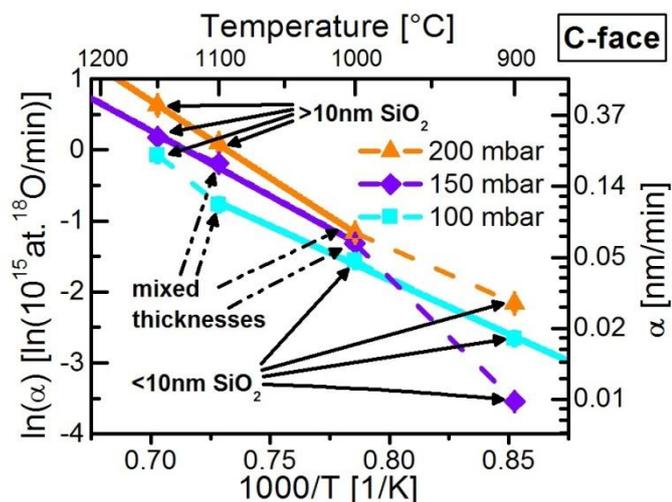


Fig. 41 – Gráfico de Arrhenius para as amostras analisadas na face C. As energias de ativação foram calculadas a partir das linhas sólidas, sendo elas 1,8 eV para as amostras oxidadas em 200 mbar (triângulos laranjas), 1,5 eV para as amostras oxidadas em 150 mbar (losangos roxos) e 1,2 eV para as amostras oxidadas em 100 mbar (quadrados ciano). As linhas tracejadas indicam alterações no mecanismo de oxidação. As setas indicam as espessuras da maior parte dos filmes utilizados para calcular as taxas de oxidação. As barras de erro representam uma incerteza experimental de 10%. Dados experimentais obtidos da ref.[62].

Podemos observar que o gráfico de Arrhenius para a face C apresenta comportamento linear para todos os conjuntos de amostras. Entretanto, foram encontradas duas relações lineares (indicadas pelas linhas contínuas e tracejadas) em cada conjunto de amostras. Isso sugere que em todos os conjuntos de amostras está ocorrendo uma alteração no mecanismo de oxidação. Sabendo que o crescimento do óxido é dependente da espessura do mesmo^[7, 24], podemos observar na Fig. 36 que a mudança no mecanismo de oxidação ocorre quando o filme de óxido possui aproximadamente 10 nm. Essa situação está mais bem ilustrada na Fig. 42, que apresenta a relação entre a incorporação de oxigênio e a temperatura para os filmes de óxido crescidos em diferentes pressões de $^{18}\text{O}_2$ por 30 e 60 minutos. Nela, podemos ver não só que as amostras que apresentam filme de óxido com mais de 10 nm de espessura possuem uma relação diferente com a temperatura se comparadas com as demais, mas também que a relação entre os

pontos não é exponencial para a maioria dos conjuntos de amostras, caso análogo ao observado anteriormente na face Si (Fig. 39).

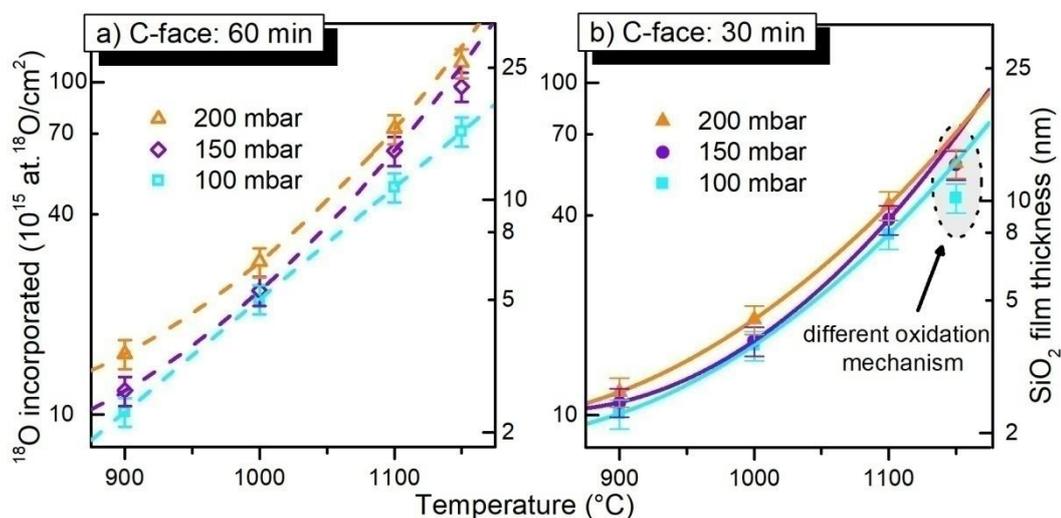


Fig. 42 - Relação entre a temperatura e a incorporação de oxigênio para os filmes de óxido crescidos na face C. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas são as curvas de ajuste relacionadas a **a)** amostras oxidadas por 60 min e **b)** amostras oxidadas por 30 min. As curvas de ajuste servem somente para guiar os olhos. A elipse sombreada ressalta as amostras que apresentam diferentes mecanismos de oxidação.

Sendo assim, a energia de ativação calculada para as amostras oxidadas em 200 mbar (1,8 eV) foi obtida a partir de filmes com espessuras geralmente maiores que ~10 nm, enquanto que para as amostras oxidadas em 100 mbar, a energia de ativação calculada (1,2 eV) diz respeito a filmes que são na maior parte menos espessos que ~10 nm. Para as amostras oxidadas em 150 mbar, as taxas de incorporação de oxigênio (taxas de oxidação) foram extraídas de conjuntos de amostras com quantidades similares de filmes mais espessos do que 10 nm e de filmes menos espessos do que 10 nm, gerando uma energia de ativação equivalente a 1,5 eV, que é um valor intermediário entre as outras duas energias de ativação obtidas. A equação empírica de Massoud proposta para a oxidação do Si^[67], foi utilizada por Yamamoto e colaboradores para descrever o crescimento inicial de filmes de SiO₂ sobre SiC^[68]. Essa equação contempla um importante parâmetro chamado de "comprimento característico", que, de acordo com Goto e colaboradores, indica a espessura do óxido na qual a acumulação de átomos intersticiais se equilibra com a oxidação dos mesmos (ou seja, a saturação da emissão de átomos do substrato)^[24]. Valores desse parâmetro estão disponíveis na literatura^[24, 69] e estão de acordo com a espessura de óxido aproximada na qual foi observada a troca de mecanismo de oxidação neste trabalho (~10 nm para a face

C). Dessa forma, a troca de mecanismo de oxidação observada nos filmes da face C nas amostras do presente trabalho pode ser atribuída à saturação da emissão de átomos do substrato, que ocorre quando a espessura do óxido é próxima ao 'comprimento característico' da equação de Massoud (~10 nm para a oxidação da face C do SiC). Sendo assim, a energia de ativação de 1,2 eV encontrada para as amostras com espessuras majoritariamente menores que ~10 nm está intrinsecamente relacionada à emissão interfacial de átomos. Por outro lado, uma vez que a saturação da emissão interfacial de átomos já foi atingida em filmes com espessuras maiores que 10 nm, a energia de ativação de 1,8 eV encontrada para tais filmes diz respeito principalmente à reação química do SiC com o oxigênio. O valor de 1,5 eV parece indicar uma situação onde tanto a emissão interfacial de átomos quanto a reação do SiC com o oxigênio estão ocorrendo simultaneamente em quantidades comparáveis, evidenciando uma transição não abrupta entre um crescimento de óxido governado pela emissão de átomos e o crescimento governado pela reação de oxidação do SiC. É importante ressaltar que todas as energias de ativação encontradas são menores que a energia de ativação encontrada por Song *et al.* para a constante parabólica B (referente ao regime de crescimento parabólico, limitado pela difusão do O_2 pelo SiO_2), caracterizada como 1,99 eV para a face C^[26], o que está de acordo com o esperado para filmes com menor espessura.

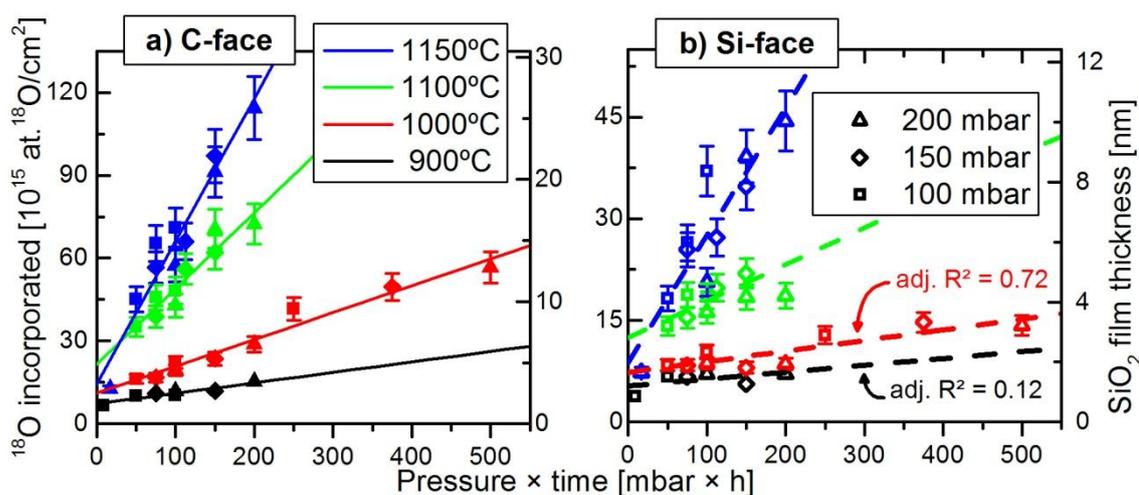


Fig. 43 - Relação entre a incorporação de oxigênio e o produto da pressão de oxidação com a duração da oxidação para **a)** face C e **b)** face Si. As legendas de símbolos servem para ambos gráficos **a)** e **b)**, assim como as unidades presentes nos eixos. Note que o coeficiente de determinação ajustado indica um ajuste não satisfatório nos casos de 900 e 1000°C em **b)**.

Além disso, nosso grupo já mostrou em trabalhos anteriores^[65] que a incorporação de oxigênio possui uma relação linear com o produto da pressão de oxigênio utilizada e a duração da oxidação ($p \times t$), em filmes de óxido com densidades superficiais de oxigênio entre 10^{16} e $1,1 \times 10^{17}$ átomos/cm². A Fig. 43 apresenta esse tipo de gráfico para os dados obtidos no presente trabalho. Podemos notar que a relação linear está presente em todos os grupos de amostras exceto naqueles indicados na Fig. 43(b). Esses conjuntos de pontos estão relacionados aos óxidos crescidos em 900 e 1000°C na face Si, e não foram considerados como tendo uma relação linear, pois o coeficiente de correlação ajustado obtido referente ao ajuste linear dos dados experimentais não foi satisfatório. Isso sugere que essa relação ($p \times t$) não é válida para filmes de espessura menor que ~4 nm crescidos na face Si. Essa espessura aproximada corresponde à largura máxima da região interfacial, como observado pelas análises de NRP apresentadas na Fig. 38. Novamente, isso evidencia que os mecanismos de formação inicial da região interfacial são diferentes daqueles que governam o crescimento futuro do óxido, podendo esses estar relacionados com emissão de átomos do substrato e o modo de oxidação ativo, descritos na seção 2.3.1.b. Os resultados apresentados nessa seção foram publicados na forma de um artigo científico durante a vigência deste Mestrado^[70].

5.2. Oxidações em via úmida (O₂ + H₂O)

As amostras oxidadas em via úmida, ou seja, em fluxo de $O_2 + H_2O$, foram divididas em dois grupos distintos, referentes às temperaturas de oxidação. Diferentemente das amostras oxidadas em atmosfera estática seca, esses novos grupos de amostras foram oxidados com a face Si voltada para cima, e, apesar de terem sofrido o tratamento térmico com o porta-amostras que permite oxidação de ambas faces, não puderam ter as análises realizadas na face C pois o óxido presente nesta face teve suas propriedades alteradas durante a remoção da fita de cobre necessária para fixação e aterramento das amostras durante as análises de XPS. A figura abaixo apresenta as quantidades de oxigênio incorporado na face Si de cada amostra, que foram determinadas por c-RBS.

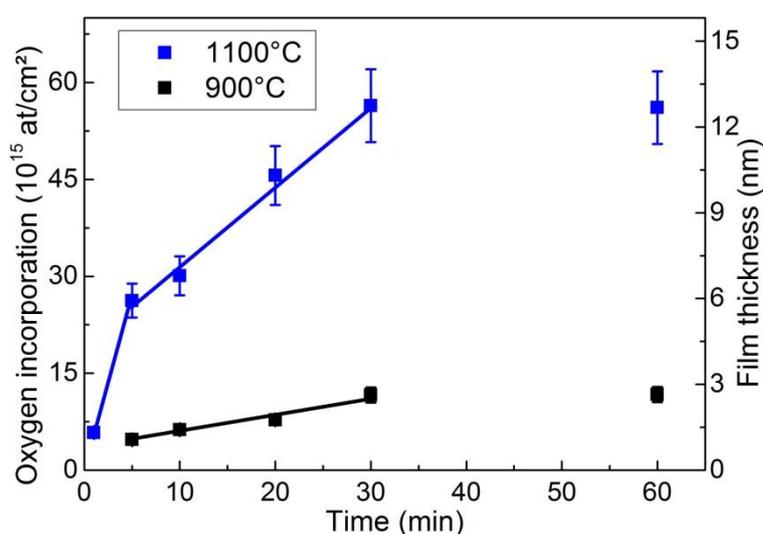


Fig. 44 - Quantidades de oxigênio determinadas por c-RBS para as amostras oxidadas em fluxo de O_2 e H_2O em diferentes temperaturas e por diferentes durações. No eixo vertical da direita está apresentado o valor correspondente à espessura em nanômetros, considerando um filme de SiO_2 de densidade $2,2g/cm^3$. Note que a quantidade de oxigênio incorporada nas amostras oxidadas por 30 e 60 minutos é similar para uma dada temperatura. As linhas indicam diferentes regiões de crescimento linear. A taxa de oxidação pode ser extraída do coeficiente angular das mesmas. As barras de erro indicam uma incerteza experimental de 10%.

No gráfico, podemos observar que ambos conjuntos de amostras apresentam características semelhantes ao padrão de oxidação linear-parabólico. Para o conjunto de amostras oxidadas a $1100^\circ C$, nota-se também que existe um regime de alta incorporação de oxigênio, que ocorre até os 5 minutos de oxidação. Após isso, observamos um regime de incorporação distinto, com taxa de oxidação menor se comparado àquela etapa inicial. Esses dois regimes, de diferentes taxas de incorporação de oxigênio, estão indicados no gráfico com as linhas azuis de diferentes coeficientes angulares (diferentes inclinações). Nas amostras mais

espessas, observamos uma saturação na incorporação de oxigênio, uma vez que as amostras oxidadas por 30 minutos apresentaram aproximadamente a mesma quantidade de oxigênio que as amostras oxidadas por 60 minutos. O conjunto de amostras oxidado a 900°C também apresentou um regime linear de incorporação de oxigênio seguido de saturação, porém sem a etapa inicial de incorporação acelerada. A presença de uma etapa inicial com alta taxa de oxidação também foi observada nas amostras cujos óxidos foram crescidos em atmosfera seca. Essa semelhança entre os dois processos oxidativos (seco e úmido) parece ser consequência de uma das duas seguintes hipóteses: 1) existe uma relação entre a alta taxa de oxidação inicial e a reação química do substrato com o oxigênio, e não com o vapor d'água; ou 2) a alta taxa de oxidação inicial provém de um mecanismo de oxidação característico dessa etapa e que independe da espécie oxidante. No caso da primeira hipótese ser verdadeira, é sugerido que, em uma mistura de oxigênio e vapor d'água, o oxigênio é o maior responsável pela oxidação inicial dos substratos. Entretanto, só conseguimos observar isso nos dados relacionados às amostras oxidadas em 1100°C, sugerindo que outro mecanismo de oxidação pode estar presente em tratamentos térmicos de temperatura mais baixa (por exemplo 900°C). Já no caso de a segunda hipótese ser verdadeira, teríamos a possibilidade de a emissão de átomos da interface ser o mecanismo de oxidação que governa o crescimento dos óxidos em ambas temperaturas, e a diferença na taxa de incorporação de oxigênio estaria relacionada ao acúmulo de átomos emitidos do substrato na região interfacial. A validade dessas hipóteses será avaliada conforme as demais análises das presentes amostras vão sendo apresentadas.

As análises por XPS do grupo de amostras oxidado a 1100°C estão apresentadas na Fig. 45 e revelam que existe a formação de oxicarbeto de silício durante a oxidação térmica também em oxidações onde existe a mistura de vapor d'água com oxigênio. Esse é um resultado interessante pois apresenta certo contraste com o observado em trabalhos anteriores^[44], onde verificou-se que tratamentos térmicos em vapor d'água tendem a eliminar os oxicarbeto presentes na região interfacial.

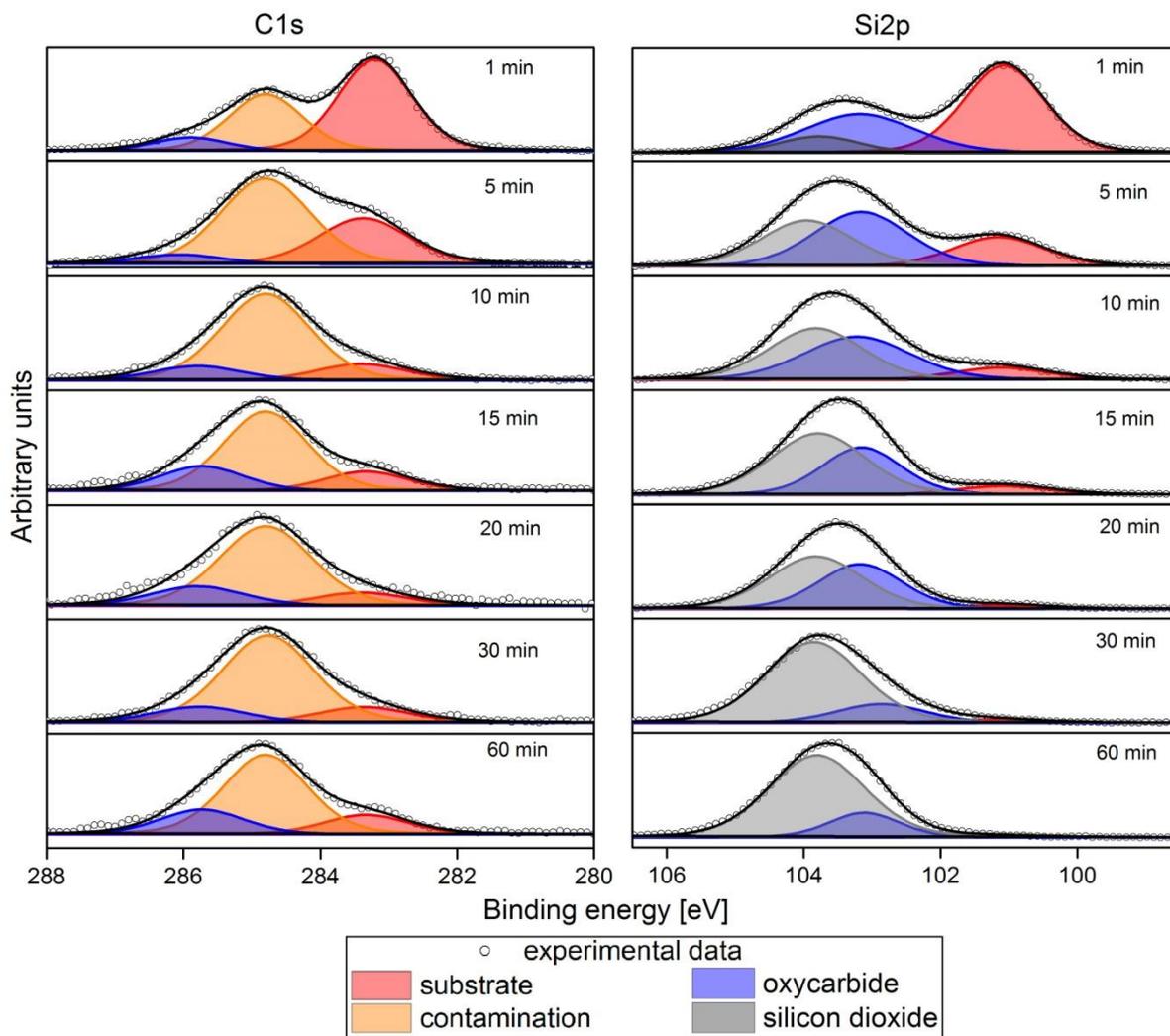


Fig. 45 - Análises de XPS dos fotoelétrons advindos dos orbitais 1s do carbono (esquerda) e 2p do silício (direita) do grupo de amostras oxidado a 1100°C. Note que o pico referente ao dióxido de silício aumenta conforme os sinais referentes ao substrato e os oxicarbeto diminuem.

A Fig. 46 apresenta graficamente as informações de posição e área relativa de cada uma das curvas apresentadas na Fig. 45. A partir dessas análises, torna-se evidente que o sinal de XPS referente aos oxicarbeto de silício continua presente mesmo nas amostras mais espessas, onde o sinal referente ao substrato já não é mais significativo (substratos oxidados por 30 e 60 min). A diminuição do sinal do substrato ocorre devido à barreira que o filme de óxido forma, fazendo que os fotoelétrons ejetados de átomos de camadas atômicas mais profundas na amostra tenham parte de sua energia cinética perdida em interações com os átomos constituintes do filme do óxido em seu caminho de saída da amostra. Como os fotoelétrons que interagem têm sua energia cinética reduzida, acabam por ser detectados com menores energias do que os fotoelétrons que não interagem (como

os fotoelétrons emitidos das primeiras camadas atômicas da amostra), contribuindo não para as contagens do pico, mas para as contagens de fundo do espectro.

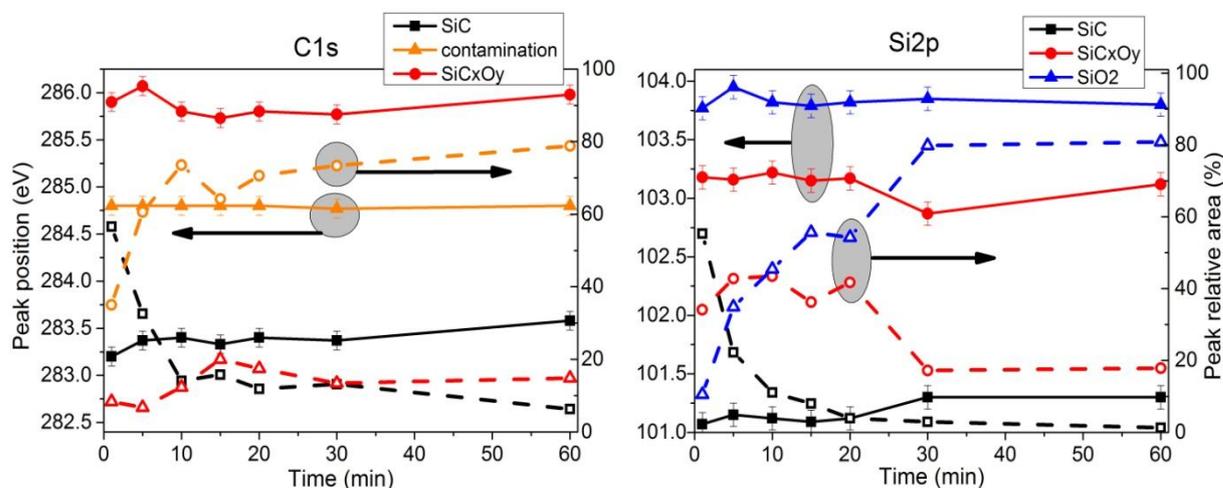


Fig. 46 - Posições (símbolos fechados com linhas contínuas) e áreas relativas (símbolos vazados com linhas tracejadas) das curvas obtidas na simulação dos espectros de XPS para o C1s (esquerda) e para o Si2p (direita). Em ambos gráficos, os eixos verticais da esquerda estão relacionados aos símbolos fechados com linhas contínuas, enquanto os eixos verticais da direita referem-se aos símbolos abertos com linhas tracejadas.

Podemos notar que o sinal referente aos fotoelétrons originados no substrato (quadrados pretos) diminui continuamente com o aumento no tempo de oxidação. Entretanto, o mesmo não ocorre como sinal referente aos oxicarbeto de silício (círculos vermelhos). Essa diferença na evolução desses sinais é um resultado interessante, pois, se considerarmos as oxidações em atmosfera seca (seção 5.1.), observamos que os oxicarbeto estão localizados entre o filme de óxido estequiométrico e o substrato, no que chamamos de região interfacial, como indica a Fig. 38. Estando os oxicarbeto próximos ao substrato, esperaríamos ver uma redução no sinal dos oxicarbeto juntamente com a redução do sinal do substrato. Somado a isso, sabemos, de investigações anteriores, que amostras oxidadas em ambientes secos submetidas posteriormente a um tratamento térmico realizados em atmosfera de vapor d'água tendem a eliminar a região interfacial de oxicarbeto^[44]. Isso sugere que quando há O_2 reagindo quimicamente com o SiC, a região interfacial de oxicarbeto tende a se formar. Por outro lado, quando temos H_2O reagindo quimicamente com o SiC, a região interfacial tende a se dissipar. No caso das presentes amostras, os processos de formação e dissipação da região interfacial atuam simultaneamente, visto que possuímos ambos O_2 e H_2O agindo como oxidantes durante o tratamento térmico. O fato de o sinal referente aos

oxicarbeto continuar visível, mesmo com o sinal relacionado ao substrato perdendo sua intensidade, sugere que os oxicarbeto não estão localizados majoritariamente próximos ao substrato, mas sim em uma região interfacial mais extensa entre o substrato e o filme de óxido estequiométrico mais superficial.

Em se tratando da comparação dos espectros XPS gerados para as regiões de energia do C1s e do Si2p, percebemos que, no caso do Si2p, a área relativa referente à curva relacionada ao substrato (quadrados pretos vazados) diminui conforme aumenta a área relativa referente à curva relacionada ao filme de SiO₂ (triângulos azuis vazados), enquanto a área relativa referente à curva dos oxicarbeto de silício (círculos vermelhos vazados) começa alta e diminui significativamente. Já no caso do C1s, a área relativa referente à curva dos oxicarbeto (triângulos vermelhos vazados) começa baixa e aumenta sutilmente. Dado que os oxicarbeto são compostos por silício, carbono e oxigênio, surge a seguinte questão: como pode a variação da quantidade relativa de oxicarbeto ser diferente nos espectros do C1s e Si2p originados de uma mesma amostra? Uma consideração importante a se fazer é que, como a energia da radiação incidente é fixa (linha K α do alumínio) e as energias de ligação dos elétrons nos dois tipos de orbitais são diferentes, as energias cinéticas dos fotoelétrons ejetados não são equivalentes (ver eq. (12)). Isso implica que, analisando simultaneamente diferentes orbitais, a profundidade da análise não é a mesma, pois o caminho livre médio dos fotoelétrons é dependente da energia dos mesmos. A Fig. 47 apresenta a curva universal para o caminho livre médio de elétrons em função de sua energia cinética.

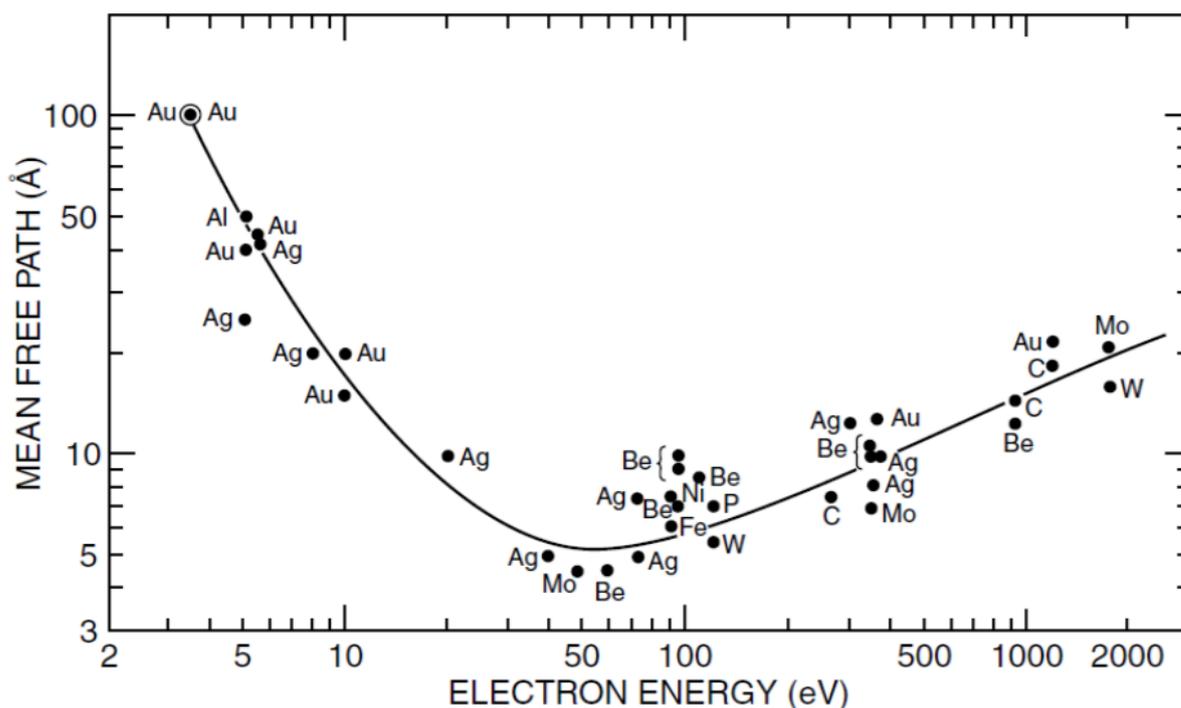


Fig. 47 – Curva universal do livre caminho médio para elétrons em função de sua energia cinética. Adaptada da ref.[71].

As diferentes larguras dos sinais referentes aos oxicarbeto (curvas azuis na Fig. 45) indicam que esses compostos apresentam estequiometria variável. Como o equipamento utilizado não possui resolução suficiente para diferenciar, por exemplo, um composto SiC_2O_2 de um composto SiC_1O_3 , os sinais independentes referentes a esses estados químicos acabam por ficar não-resolvidos, gerando um pico único de largura maior quando o espectro é simulado pela soma das componentes. Analisando o caso das amostras oxidadas por 30 e 60 min, onde a incorporação de oxigênio foi similar, mesmo com uma amostra sendo oxidada pelo dobro do tempo que a outra, podemos nos perguntar: onde está o oxigênio que deveria ter sido incorporado na amostra? Se observarmos a Fig. 46, vemos que para essas amostras tanto a posição quanto a área relativa de cada pico é muito semelhante, indicando que os filmes crescidos são química e estequiometricamente equivalentes. Entretanto, a largura a meia altura do pico relacionado aos oxicarbeto é reduzida, passando de 1,5 na amostra de 30 min para 1,2 na amostra de 60 min. Isso sugere que o processo de oxidação está fazendo com que existam menos estados oxidativos distintos entre os componentes desses oxicarbeto. O fato de o deslocamento ocorrer para maiores energias de ligação indica que os oxicarbeto apresentam maior número de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio, em

comparação com o número de átomos de silício ligados a átomos de carbono. Além disso, existe o indício de que essa etapa de oxidação esteja gerando uma parcela significativa compostos voláteis, como SiO, CO ou CO₂, de modo que parte dos átomos de oxigênio que poderiam estar sendo incorporados no filme de SiO₂ estão, também, reagindo e gerando outros compostos que deixam a amostra.

Em se tratando dos mecanismos responsáveis pela formação do filme de óxido, é importante avaliar a velocidade em que a reação de oxidação ocorre, pois, de acordo com a eq. (4), a velocidade da oxidação está intrinsecamente relacionada com a energia de ativação do processo. Sendo assim, as taxas de incorporação de oxigênio foram extraídas dos coeficientes angulares das retas de ajustes na Fig. 44, de maneira similar ao que foi feito na seção 5.1. As taxas de incorporação de oxigênio para ambos grupos de amostras oxidadas em via úmida estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 4 - Apresentação das taxas de incorporação de oxigênio e o correspondente crescimento do filme de óxido para os diferentes regimes de crescimento observados nas oxidações úmidas. O crescimento em nm/min foi calculado a partir da taxa de incorporação de oxigênio considerando-se um filme de SiO₂ estequiométrico com densidade uniforme de 2.2g/cm³.

Grupo	Taxa de incorporação de oxigênio (10 ¹⁵ átomos.cm ⁻² .min ⁻¹)		Crescimento do óxido (nm.min ⁻¹)	
	1-5 min	5-30 min	1-5 min	5-30 min
900°C	--	0,25	--	0,06
1100°C	5,10	1,23	1,15	0,28

Comparando os dados presentes na Tabela 4, referentes à oxidação úmida, com aqueles na Tabela 2, referentes à oxidação seca, nota-se um aumento significativo na taxa de incorporação de oxigênio. Esse aumento é dado em parte pela participação de vapor d'água como espécie oxidante, mas também pelo aumento da pressão dos gases durante o tratamento térmico, que no caso das oxidações em fluxo, ocorre com pressão atmosférica (aproximadamente 1.000 mbar). Entretanto, na equação de Arrhenius (eq. (4)), a influência da pressão está contida no termo pré-exponencial *A*. Isso significa que, apesar de a pressão influenciar na velocidade da reação de oxidação, ela não altera a energia de ativação que caracteriza a etapa limitante desse processo. Sendo assim, podemos obter uma aproximação da energia de ativação dos mecanismos que governam o crescimento inicial dos filmes

crescidos termicamente em atmosfera úmida, e, apesar das diferentes pressões entre os dois processos oxidativos, essa energia de ativação poderá ser comparada com as energias de ativação previamente calculadas para o caso das amostras oxidadas em atmosfera estática seca. Mais do que isso: como sabemos que a influência da pressão está contida no termo pré-exponencial, poderemos determinar se a utilização de H_2O como espécie oxidante acarreta em uma alteração no mecanismo de oxidação, ou se ele permanece o mesmo que foi determinado para a oxidação em atmosfera seca (O_2 puro). Em um procedimento análogo ao que foi feito na seção 5.1. , utilizamos a forma linearizada da equação de Arrhenius (eq.(5)) para calcular o valor da energia de ativação dos processos que governam o crescimento do filme de óxido em atmosfera úmida, fazendo uso dos valores de taxa de incorporação de oxigênio obtidos no intervalo de 5 a 30 minutos de oxidação de ambos grupos de amostras (apresentados na Tabela 4). O valor de energia de ativação obtido para o caso das amostras oxidadas em atmosfera úmida foi aproximadamente 1,1 eV. Note que esse valor de energia de ativação está muito próximo ao que foi determinado para as amostras oxidadas em atmosfera seca que possuíam menos de 10 nm de espessura de óxido (1,2 eV). Isso sugere que o mecanismo que governa as etapas iniciais do crescimento térmico do óxido em atmosfera úmida é o mesmo que governa o crescimento térmico do óxido em atmosfera seca, que é a emissão interfacial de átomos. Além disso, as espessuras das amostras oxidadas a $1100^\circ C$ em atmosfera úmida (de aproximadamente 6 nm até pouco mais de 12 nm) são comparáveis às espessuras das amostras oxidadas em atmosfera seca que compartilham o mesmo mecanismo de oxidação. Isso corrobora a hipótese de que o mecanismo de oxidação inicial é independente das espécies oxidantes (considerando O_2 e H_2O), e de que as etapas de crescimento do filme de óxido podem ser classificadas pela espessura do mesmo. Se essa hipótese for verdadeira, o crescimento inicial acelerado observado nas amostras oxidadas em atmosfera úmida pode ter as mesmas causas que o crescimento acelerado observado nas amostras oxidadas em atmosfera seca. Ou seja, tanto o modo de oxidação ativo quanto a oxidação assistida pela tensão presente na região interfacial podem ser responsáveis pelas etapas iniciais do crescimento térmico do filme de óxido em atmosfera úmida e atmosfera seca.

6. Conclusões e Perspectivas de Continuação do Trabalho

Nesta dissertação, foram abordados diversos aspectos da oxidação térmica do carbetto de silício, subdividindo-a em oxidações em atmosfera de oxigênio puro (seca), e em oxidações em atmosfera de oxigênio com vapor d'água (úmida).

Sobre a oxidação em atmosfera seca, foi mostrado que diferentes mecanismos de oxidação tomam parte na formação dos primeiros nanômetros dos filmes de óxido de silício. Esses mecanismos foram discutidos em termos das reações químicas que ocorrem na geração do óxido, da tensão mecânica gerada na região interfacial em decorrência da diferença estrutural e de densidade entre o substrato cristalino e o filme de óxido amorfo e da emissão de átomos do substrato para a região interfacial. Foi observado um crescimento inicial acelerado nos filmes de óxidos crescidos na face Si, que foi associado ao modo de 'oxidação ativa', onde a incorporação de oxigênio ocorre majoritariamente na superfície do filme de óxido ao invés de reagir com o substrato e crescer na região interfacial entre o óxido e o substrato. Também foi mostrado que a região interfacial entre o SiO_2 e o SiC consiste em uma camada de oxicarbeto de silício com aproximadamente ~ 4 nm, independente da espessura total do filme de óxido. É sugerido que a emissão de C e Si do substrato parece estar fortemente relacionada com o parâmetro do 'comprimento característico', que marca o início da etapa de oxidação governada pela reação química de oxidação na região interfacial. A partir das presentes amostras, foi determinado que esse 'comprimento característico' do óxido está próximo dos 10 nm para a face carbono. Em concordância com os demais resultados, foi observado que a pressão utilizada em tratamentos de atmosfera estática não influencia, ou apresenta influência mínima no crescimento inicial do óxido em ambas faces C e Si. Foi possível calcular as energias de ativação para os processos de emissão de átomos do substrato para a região interfacial e para a reação de oxidação do SiC, sendo elas 1,2 e 1,8 eV respectivamente.

Já para a oxidação em atmosfera úmida, também foram observados diferentes regimes de incorporação de oxigênio. O primeiro deles sendo de altíssima incorporação, o segundo de incorporação linear e o terceiro sem incorporação aparente. Considerando-se o regime de incorporação linear, foi possível calcular a energia de ativação associada aos processos que governam o mesmo. O valor

encontrado foi 1,1 eV, sendo este semelhante ao encontrado para a etapa limitada pela emissão de átomos do substrato para a região interfacial no caso das oxidações realizadas em atmosfera seca.

Sendo assim, foi possível inferir que os dois processos de oxidação utilizados geram resultados muito semelhantes e independem da espécie oxidante utilizada. Em tratamento análogo ao das amostras oxidadas em atmosfera seca, o regime inicial de altíssima incorporação de oxigênio observado nas amostras oxidadas em atmosfera úmida parece estar relacionado ao modo de 'oxidação ativa'. Além disso, foi possível mostrar que existem oxicarbeto de silício mesmo em oxidações que têm vapor d'água como espécie oxidante. Diferentemente da oxidação em atmosfera seca, os oxicarbeto formados em oxidação de atmosfera úmida aparentam não estar restritos à uma estreita região interfacial próxima ao substrato, mas sim difusos em uma extensa região interfacial entre o substrato e o óxido estequiométrico da superfície.

Das questões em aberto deste trabalho ficam:

1) a investigação mais detalhada de como se apresenta a distribuição dos oxicarbeto gerados pela oxidação em atmosfera úmida em função da profundidade do filme de óxido; 2) a investigação das causas e motivos para a saturação na incorporação de oxigênio após 30 minutos de oxidação nas condições realizadas.

Abordagens futuras do primeiro problema poderiam ser a realização de medidas de refletometria de raios X (XRR), que permitiriam extrair não só a densidade dos filmes mas também se existem transições na composição do mesmo, e também medidas de XPS resolvidas em ângulo (ARXPS), que possibilitam determinar o ambiente químico em diferentes profundidades do filme.

Para futura investigação do segundo problema, oxidações de duração maior que 60 min poderiam ser realizadas, juntamente com a quantificação do oxigênio incorporado e análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS), para verificar se a incorporação atingiu de fato uma saturação, ou se o oxigênio que deveria estar sendo incorporado no filme de óxido está gerando compostos voláteis e saindo da amostra. Além disso, medidas de XPS utilizando luz síncrotron, ou com o novo detector que esperamos que seja adquirido para o nosso equipamento de XPS

através do Projeto CT-Infra, poderiam ser utilizadas para resolver os sinais referentes aos diferentes estados oxidativos do silício e do carbono constituintes dos oxicarbeto de silício.

7. Referências

-
- 1 - MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. **Electronics**, 38, 8 114 (1965)
 - 2 - CASADY, J. B. e JOHNSON, R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review. **Solid-State Electronics**, 39, 1409 (1996)
 - 3 - ZETTERLING, C.-M. **Process Technology for Silicon Carbide Devices**. London: INSPEC, 2002
 - 4 - Disponível em: <https://www.infineon.com/cms/en/product/power/wide-band-gap-semiconductors-sic-gan/silicon-carbide-sic/> (acesso em 14/08/2018)
 - 5 - Disponível em: <https://www.rohm.com/products/sic-power-devices> (acesso em 14/08/2018)
 - 6 - DEAL, B.E. e GROVE, A.S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. **J. Appl. Phys.** 36, 3770 (1965)
 - 7 - GOTO, D. e HIJIKATA, Y. Unified theory of silicon carbide oxidation based on the Si and C emission model. **J. Phys. D.: Appl. Phys.** 49, 255103 (2016)
 - 8 - SHENOY, J. N.; CHINDALORE, G. L.; MELLOCH, M. R.; COOPER JR., J. A.; PALMOUR, J.W. e IRVINE, K. G. Characterization and optimization of the SiO₂/SiC metal-oxide semiconductor interface. **Journal of Electroic Materials**, 24, 4 303 (1995)
 - 9 - YANO, H.; KATAFUCHI, F.; KIMOTO, T. e MATSUNAMI H. Effects of wet oxidation/anneal on interface properties of thermally oxidized SiO₂/SiC MOS system and MOSFET's. **IEEE Transactions on Electron Devices**, 46, 3 504 (1999)
 - 10 - CHUNG, G. Y.; TIN, C. C.; WILLIAMS, J. R.; MCDONALD, K.; CHANANA, R. K.; WELLER, R. A.; PANTELIDES, S. T. e FELDMAN, L. C. Improved inversion channel mobility for 4H-SiC MOSFETs following high temperature anneals in nitric oxide. **IEEE Electron Device Letters**, 22, 4, 176 (2001)
 - 11 - EKOUÉ, A.; RENAULT, O.; BILLON T.; DI CIOCCIO L. e GUILLOT, G. Study of the Wet Re-Oxidation Annealing of SiO₂/4H-SiC (0001) Interface Properties by AR-XPS Measurements. **Materials Science Forum**, 433, 555 (2003)
 - 12 - FUKUDA, K.; W. CHO, J.; ARAI, K.; SUZUKI, S.; SENZAKI, J. e TANAKA T. Effect of oxidation method and post -oxidation annealing on interface properties of metal-oxide-semiconductor structures formed on n -type 4H-SiC C (0001) face. **Applied Physics Letters**, 77, 866 (2000)

-
- 13 - WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 116, 305 (1996)
- 14 - LAMBRECHT, W. R. L.; LIMPIJUMNONG, S.; RASHKEEV, S. N. e SEGALL, B. Electronic Band Structure of SiC Polytypes: A Discussion of Theory and Experiment. **Phys. Stat. Sol. (b)**, 202, 1, 5 (1997)
- 15 - GUINIER, A.; BOKU, G. B.; BOLL-DORNBERGER K.; COWLEY, J. M.; DUROVIC, S.; JAGDOZINSKI, H.; KRISHNA, P.; DE WOLFF, P. M.; SVYAGIN, B. B.; COX, D. E.; GOODMAN, P.; HAHN, T.; KUCHITSU, K. e ABRAHAMS, S. C. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. **Acta Crystallographica A**, 40, 4 399 (1984)
- 16 - BECHSTEDT, F.; KACKELL, P.; ZYWIETZ, A.; KARCH, K.; ADOLPH, B.; TENELSEN, K. e FURTHMULLER, J. **Phys Stat. Sol. (b)**, 202, 35, 1997
- 17 - Disponível em: <http://staff.csc.fi/~raback/sic/thesis/node6.html> (acesso em 02/jun/2016)
- 18 - LANNI, L.; MALM, B. G.; ÖSTLING, M. e ZETTERLING, C.-M., Influence of Passivation Oxide Thickness and Device Layout on the Current Gain of SiC BJTs, **Materials Science Forum**, 821-823, 910 (2015)
- 19 - GOLDBERG, Y.; LEVINSHTEIN, M. E. e RUMYANTSEV, S. L., "**Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, BN, SiC, SiGe**", New York: John Wiley & Sons Inc., 2001
- 20 - RABKOWSKI, J.; PEFTITSIS, D. e NEE, H.-P, Design Steps Toward a 40-kVA SiC JFET Inverter With Natural-Convection Cooling and an Efficiency Exceeding 99.5% **IEEE Trans. Industry Applications**, 49, 1589 (2013)
- 21 - BIELA, J.; SCHWEIZER, M.; WAFFLER, S. e KOLAR, J. W., SiC versus Si — Evaluation of Potentials for Performance Improvement of Inverter and DC–DC Converter Systems by SiC Power Semiconductors **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, 58, 7, 2872 (2011)
- 22 - Disponível em: <https://www.kth.se/blogs/wov/about/> acesso em 08/05/2018
- 23 - BUR, C.; REIMANN, P.; ANDERSSON, M.; SCHUTZE, A. e SPETZ, A. L. Increasing the Selectivity of Pt-Gate SiC Field Effect Gas Sensors by Dynamic Temperature Modulation. **IEEE Sensors Journal**, 12, 6, 1906 (2012)
- 24 - GOTO, D.; HIJIKATA, Y.; YAGI, S. e YAGUCHI, H. Differences in SiC thermal oxidation process between crystalline surface orientations observed by in-situ spectroscopic ellipsometry. **J. Appl. Phys.**, 117, 095306 (2015)
- 25 - KOUDA, K.; HIJIKATA, Y.; YAGI, S.; YAGUCHI, H. e YOSHIDA, S. Oxygen partial pressure dependence of the SiC oxidation process studied by in-situ spectroscopic ellipsometry. **J. Appl. Phys.**, 112, 024502 (2012)

-
- 26 - SONG, Y.; DHAR, S.; FELDMAN, L. C.; CHUNG, G. e WILLIAMS, J. R. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. **J. Appl. Phys.**, 95, 4953 (2004)
- 27 - VICKRIDGE, I.C.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J.-J.; RIGO, S.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I.J.R. e STEDILE, F.C., Limiting Step Involved in the Thermal Growth of Silicon Oxide Films on Silicon Carbide. **Phys. Rev. Lett.**, 89, 256102 (2002)
- 28 - KIKUCHI, R. H. e KITA, K. Interface-reaction-limited growth of thermal oxides on 4H-SiC (0001) in nanometer-thick region. **Appl. Phys. Lett.**, 104, 052106 (2014)
- 29 - KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. e UEMATSU, M. Universal Theory of Si Oxidation Rate and Importance of Interfacial Si Emission. **Jpn. J. Appl. Phys.**, 38, 9A/B (1999)
- 30 - HIJIKATA, Y.; YAGUCHI, H. e YOSHIDA, S. A Kinetic Model of Silicon Carbide Oxidation Based on the Interfacial Silicon and Carbon Emission Phenomenon. **Appl. Phys. Express**, 2, 021203 (2009)
- 31 - HIJIKATA, Y.; ASAFUJI, R.; KONNO, R.; AKASAKA, Y. e SHINODA, R., Si and C emission into the oxide layer during the oxidation of silicon carbide and its influence on the oxidation rate. **AIP Advances**, 5, 067128 (2015)
- 32 - GOMES DE MESQUITA, A. H. Refinement of the crystal structure of SiC type 6H. **Acta Crystallogr.** 23, 610 (1967)
- 33 - HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 92^a ed.. Boca Raton: [s.n.], 2011
- 34 - LI, X.; ERMAKOV, A.; AMARASINGHE, V.; GARFUNKEL, E.; GUSTAFSSON, T. e FELDMAN, L. C. Oxidation induced stress in SiO₂/SiC structures. **Applied Physics Letters**, 110, 141604 (2017)
- 35 - HIYOSHI, T. e KIMOTO, T. Elimination of the major deep levels in n-and p-type 4H-SiC by two-step thermal treatment. **Appl. Phys. Express**, 2, 091101 (2009)
- 36 - HIJIKATA, Y.; AKASAKA, Y.; YAGI, S. e YAGUCHI, H. Si emission into the oxide layer during oxidation of silicon carbide. **Mat. Sci. Forum**, 778-780, 553-556 (2014)
- 37 - HIJIKATA, Y.; YAGI, S.; YAGUCHI, H. e YOSHIDA, S. Model calculations of SiC oxide growth rates at sub-atmospheric pressures using the Si and C emission model. **Mat. Sci. Forum**, 740-742, 833-836 (2013)
- 38 - JORGENSEN, P. J.; WADSWORTH, M. E. e CUTLER, I. B. Effects of water vapor on oxidation of silicon carbide. **Journal of The American Ceramic Society**, 44, 6 259 (1961)
- 39 - CAPPELEN, H.; JOHANSEN, K. H. e MOTZFELDT, K. Oxidation of silicon carbide in oxygen and in water vapor at 1500° C. **Acta Chemica Scandinavica A**, 35, 247 (1981)

-
- 40 - MAEDA, M.; NAKAMURA, K. e OHKUBO, T. Oxidation of silicon carbide in a wet atmosphere. **Journal of Materials Science**, 23, 3933 (1988)
- 41 - OPILA, E. J. Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**, 77, 3 730 (1994)
- 42 - OPILA , E. J. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, 82, 3 625 (1999)
- 43 - CHANG K.-C.; PORTER, L. M.; BENTLEY, J.; LU, C.-Y. e COOPER JR., J., Electrical, structural, and chemical analysis of silicon carbide-based metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors. **Journal of Applied Physics**, 95, 12 (2004)
- 44 - PITTHAN, E.; CORREA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I. e STEDILE, F. C. SiO₂/SiC structures annealed in D218O: Compositional and electrical effects. **Applied Physics Letters**, 104, 111904 (2014)
- 45 - PALMIERI, R.; RADTKE, C.; BOUDINOV, H. I. e da Silva, Jr., E. F. Improvement of SiO₂/4H-SiC interface properties by oxidation using hydrogen peroxide. **Applied Physics Letters**, 95, 113504 (2009)
- 46 - KERN, W. e PUOTINEN, D. A. Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology. **RCA Review**, 31, 187 (1970)
- 47 - IRENE, E. A. The effects of trace amounts of water on the thermal oxidation of silicon in oxygen. **J. Electrochem. Soc.**, 121, 1613 (1974)
- 48 - LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C. e RODNEY, W. S. The 18O (p, α) 15N reaction at stellar energies. **Nucl. Phys. A**, 313, 346-362 (1979)
- 49 - DRIEMEIER, C. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide–semiconductor structures. **Nucl. Instr. and Meth. B**, 279, 278 (2006)
- 50 - BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E. e VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in 18O (p, α) 15N near 150 keV: Application to isotopic tracing. High resolution depth profiling of 18O. **Nucl. Instr. and Meth. B**, 66, 1 (1992)
- 51 - Disponível em: <http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/index.html> (acesso em 02/jun/2018)
- 52 - BAUMVOL, I.J.R., Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. **Surface Science Reports**, 36, 1 (1999)
- 53 - Disponível em: <https://ionscattering.org/> (acesso em 02/mar/2018)
- 54 - CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. -A., **Backscattering spectrometry.**, New York: Academic Press, 1978

-
- 55 - GRANT, W. A., Rutherford backscattering spectrometry, cap.9, p. 299. In: WALLS, J.M. **Methods of Surface Analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989
- 56 - FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. **Materials analysis by ion channeling**. Academic Press, New York 1982.
- 57 - BIRKHOFF, M.; FEWSTER, P.; GENZEL, C. **Thin Film Analysis by X-ray Scattering**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- 58 - PARRATT, L. G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays. **Physical Review**, 95, 2 (1954)
- 59 - YASAKA, M. X-ray thin-film measurement techniques. **The Rigaku Journal**, 26, 2 (2010)
- 60 - WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. e MUILENBERG, G. E., **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy**. [S.l.]: Perkin-Elmer Corporation, 1979
- 61 - Disponível em: <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php> (acesso em 28/02/2018)
- 62 - DARTORA, G. H. S. **Investigação das Etapas Iniciais do Crescimento Térmico de Dióxido de Silício Sobre Carbetos de Silício** 2016. 41. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação Bacharelado em Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- 63 - HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 92nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN: 1439855110
- 64 - SZILAGYI, E.; PETRIK, P.; LOHNER, T.; KOOS, A. A.; FRIED, M. e BATTISTIG, G. Oxidation of SiC investigated by ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry. **J. Appl. Phys.**, 104, 014903 (2008)
- 65 - PITTHAN, E.; LOPES, L. D.; PALMIERI, R.; CORREA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I. e, STEDILE F. C. Influence of thermal growth parameters on the SiO₂/4H-SiC interfacial region. **APL Materials**, 1, 022101 (2013)
- 66 - JACOBSON, N. S. e MYERS, D. L. Active oxidation of SiC. **Oxid. Met.**, 75, 1 (2011)
- 67 - MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D. e IRENE, E. A. Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime. **Journal of Electrochemical Society**, 132, 2685 (1985)
- 68 - YAMAMOTO, T.; HIJIKATA, Y.; YAGUCHI, H. e YOSHIDA, S. Oxide growth rate enhancement of silicon carbide (0001) Si-faces in thin oxide regime. **Japanese Journal of Applied Physics**, 47, 10 7803 (2008)

69 - ŠIMONKA, V.; HÖSSINGER, A.; WEINBUB, J. e SELBERHERR, S. Growth rates of dry thermal oxidation of 4H-silicon carbide. **Journal of Applied Physics**, 120, 135705 (2016)

70 - DARTORA, G. H. S.; PITTHAN, E. e STEDILE, F. C. Unraveling the mechanisms responsible for the interfacial region formation in 4H-SiC dry thermal oxidation. **J. Appl. Phys**, 122, 215301 (2017)

71 - SOMERJAI, G. **Chemistry in Two Dimensions: Surfaces**. Ithaca: Cornell University Press, 1981