

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA FÍSICA

PAULA SILVEIRA

**DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE CRESCIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DIELÉTRICOS CRESCIDOS
SOBRE CARBETO DE SILÍCIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

PORTO ALEGRE
2020

PAULA SILVEIRA

**DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE CRESCIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DIELÉTRICOS CRESCIDOS
SOBRE CARBETO DE SILÍCIO**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Bacharelado em Engenharia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Fernanda Chiarello Stedile
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Coorientadora: Rita Maria Cunha de Almeida
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

PORTO ALEGRE
2020

Dedico este trabalho aos que mais amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço as professoras Fernanda e Rita, pela orientação e exemplo de como uma mulher pode se tornar uma grande cientista.

Ao Gustavo, por ajudar sempre.

Ao professor Henri Boudinov, por ceder o laboratório de Microeletrônica, e seu tempo, ao ensinar como lidar com o equipamento. Também, ao Julio e ao Antônio Marcos por cederem o laboratório de Nanomateriais para as medidas de XRR.

A todos os responsáveis pelo laboratório de Implantação lônica, pelo uso do equipamento para as análises por RBS.

Agradecimentos ao CNPq, pela concessão de bolsas de iniciação científica.

Aos meus amigos, pela ajuda e suporte constante durante todo esse tempo.

E, principalmente, aos meus pais e à minha irmã, que sempre me incentivaram a perseguir meus sonhos.

*Close your eyes and surrender to your darkest
dreams/ Purge your thoughts of the life you
knew before
Close your eyes, let your spirit start to soar/
And you'll live as you've never lived before
(The Music of the Night, Andrew Lloyd Weber,
1997).*

RESUMO

SILVEIRA, Paula. Determinação do mecanismo de crescimento e caracterização de filmes dielétricos crescidos sobre Carbetto de Silício. 2020. 51 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso II – Bacharelado em Engenharia Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

Neste trabalho, foi investigado um material semiconductor usado como substituto para o silício (Si) em aplicações com alta potência, frequência e temperatura: o carbetto de silício (SiC). Sua principal característica de interesse é a formação de um filme de dióxido de silício (SiO₂) através da oxidação térmica. Foi feita a oxidação úmida (O₂ borbulhado em água deionizada) de amostras de SiC à temperatura de 1100°C e 900°C, durante diferentes intervalos de tempo com o objetivo de formar filmes dielétricos. Foram empregadas técnicas de análise de materiais como Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (c-RBS), Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS) e Refletometria de Raios X (XRR) a fim de investigar a cinética do processo, a quantidade de oxigênio incorporado na região interfacial SiO₂/SiC em função da temperatura e do tempo de oxidação, o ambiente químico dos átomos envolvidos, bem como obter uma estimativa da espessura, densidade volumétrica e rugosidade dos filmes formados. Além disso, foi obtida uma simulação da incorporação de oxigênio em amostras de SiC, de acordo com as condições iniciais fornecidas, tendo como base a equação da difusão.

Palavras-chave: Carbetto de silício. Oxidação em vapor d'água. Semicondutores. Filme fino. Análise de materiais. RBS. XPS. XRR. Simulação.

ABSTRACT

SILVEIRA, Paula. Determination of growth mechanism and characterization of dielectrics films grown on Silicon Carbide. 2020. 51 pages. Trabalho de Conclusão de Curso II – Bacharelado em Engenharia Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

In this monography was discussed a semiconductor material used as a substitute for silicon (Si) in applications that involve high power, frequency and temperature: silicon carbide (SiC). Its most interesting feature is the formation of a silicon dioxide (SiO₂) film through thermal oxidation. The wet oxidation (O₂ bubbled in deionized water) of SiC samples was performed at the temperatures 1100°C and 900°C over different time intervals to form the dielectric film. Material analysis techniques such as Rutherford Backscattering Spectrometry in channeling geometry (c-RBS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray Reflectometry (XRR) were employed to investigate the kinetics of the process and the amount of oxygen incorporated to the SiO₂/SiC interfacial region as a function of temperature and oxidation time, the chemical environment of the atoms involved, as well as to obtain an estimate of the thickness and volumetric density of the formed films. In addition, a simulation of the incorporation of oxygen in SiC samples, according to the initial conditions provided, based on the diffusion equation was presented.

Keywords: Silicon carbide. Water vapor oxidation. Semiconductors. Thin films. Material analysis. RBS. XPS. XRR. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da lei de Moore. Gráfico da contagem de transistores de 1971 até 2019.	1
Figura 2 – Figura ilustrativa mostrando a estrutura cristalina tetraédrica do SiC.	4
Figura 3 – Figura ilustrativa mostrando os três politipos mais comuns do SiC. Nota-se que a face Si é oposta à face C em relação ao eixo c.	5
Figura 4 – Figura ilustrativa do modelo de emissão de Si e C.	7
Figura 5 – Figura ilustrativa mostrando um eixo horizontal, dividido em 3 blocos. O caminhante aleatório no centro tem probabilidade de dar um passo Δx para a esquerda ou direita.	9
Figura 6 – Foto com escala de uma amostra de 5x5 mm ² de c-SiC após limpeza. Face C para cima, marcada com um L.	14
Figura 7 – Desenho esquemático do porta amostra usado em todas as oxidações, permite que ambas as faces da amostra estejam sujeitas às mesmas condições de oxidação, uma vez que a amostra é suspensa pelas bordas, como testado previamente em trabalhos anteriores.	15
Figura 8 – Desenho esquemático do reator utilizado para as oxidações em via úmida	16
Figura 9 – Representação esquemática da geometria experimental de uma análise de XRR.	17
Figura 10 – Representação esquemática dos raios X incidente e refletido em uma amostra contendo um filme fino.	17
Figura 11 – Exemplo esquemático de um refletograma.	18
Figura 12 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico.	19
Figura 13 – Curva universal do caminho livre médio inelástico.	20
Figura 14 – Representação esquemática da geometria da técnica de RBS.	21
Figura 15 – Representação da trajetória dos íons que sofrem canalização nos espaços vazios da rede monocristalina. A maioria dos íons não é retroespalhado, diminuindo as contagens devido ao substrato monocristalino.	22
Figura 16 – Imagem do gráfico gerado pelo controlador do multicanal. O vale indicando a presença de um canal na amostra está posicionado em $-2,0^\circ$ no eixo X e $-0,2^\circ$ no eixo Y. Cada ponto no gráfico indica o número de contagens pelo ângulo de inclinação da amostra.	23
Figura 17 – Quantidade de oxigênio incorporado em cada amostra de SiC analisada em função do tempo de oxidação. No eixo vertical do lado direito, uma estimativa da espessura dos filmes formados. Amostras oxidadas a 1100°C estão representadas pelos pontos pretos, enquanto as oxidadas a 900°C estão representadas pelos pontos vermelhos.	24

Figura 18 – Espectro de XRR da amostra oxidada por 120 minutos a 1100°C. Dados simulados destacados em vermelho, dados experimentais representados pelos pontos pretos.	25
Figura 19 – Espectros de XPS do orbital Si 2p de amostras oxidadas por 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos a 1100°C, face Si. Os pontos em preto representam os dados experimentais. A linha azul é referente ao substrato de SiC; a linha cinza, à camada interfacial composta por oxicarbeto de silício; a linha magenta, ao filme de SiO ₂ e, por último, a linha cinza escuro, que corresponde à soma das componentes.	27
Figura 20 – Evolução temporal da densidade superficial de SiC em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.	30
Figura 21 – Evolução temporal da densidade superficial de O ₂ em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.	31
Figura 22 – Evolução temporal da densidade superficial de SiO ₂ em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.	32
Figura 23 – Evolução temporal da densidade superficial de SiC _u O _v em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.	33
Figura 24 – Evolução temporal da densidade superficial de espécies voláteis formadas durante a reação (aqui chamadas de "gás") em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.	34
Figura 25 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para todas as espécies participantes da reação de oxidação por via seca (SiC, O ₂ , SiO ₂ , SiC _u O _v e gás) nos tempos 1, 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.	42
Figura 26 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para todas as espécies participantes da reação de oxidação por via seca (SiC, O ₂ , SiO ₂ , SiC _u O _v e gás) nos tempos 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos.	43
Figura 27 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para todas as espécies participantes da reação de oxidação por via seca (SiC, O ₂ , SiO ₂ , SiC _u O _v e gás) nos tempos 90, 100, 110, 120, 130 e 140 minutos.	44
Figura 28 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para espécies participantes da reação de oxidação por via seca (O ₂ , SiO ₂ , SiC _u O _v e gás) nos tempos 1, 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.	45

Figura 29 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para espécies participantes da reação de oxidação por via seca (O_2 , SiO_2 , SiC_uO_v e gás) nos tempos 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos.	46
Figura 30 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para espécies participantes da reação de oxidação por via seca (O_2 , SiO_2 , SiC_uO_v e gás) nos tempos 90, 100, 110, 120, 130 e 140 minutos. . .	47
Figura 31 – Método de Euler simples	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do SiC	5
--	---

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
c-RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry in channeling geometry
XRR	X-Ray Reflectivity
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
MOSFET	Metal-oxide semiconductor field-effect transistor
FET	Field effect transistor
MOS	Metal oxide semiconductor
FinFET	Fin field effect transistor
TSMC	Taiwan Semiconductor Manufacturing Company
RCA	Radio Corporation of America
ESA	European Space Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

f	Frequência de radiação eletromagnética
λ	Comprimento de onda de radiação eletromagnética
h	Constante de Plank
eV	Unidade de medida de energia, elétron-Volt
MeV	Unidade de medida de energia, mega elétron-Volt
E_g	intervalo de energia da banda proibida
e	Número de Euler

LISTA DE ALGORITMOS

Algoritmo 1 – Simulação da incorporação de oxigênio em substrato de carbetto de silício. 13

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	2
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 CARACTERÍSTICAS DO CARBETO DE SILÍCIO	4
2.1.1 CARACTERÍSTICAS DO MONOCRISTAL	4
2.1.2 PROPRIEDADES FÍSICAS	5
2.2 MODELOS DE INCORPORAÇÃO	6
2.2.1 MODELOS DE INCORPORAÇÃO PARA OXIDAÇÃO TÉRMICA POR VIA SECA	6
2.2.2 MODELOS DE INCORPORAÇÃO PARA OXIDAÇÃO TÉRMICA POR VIA ÚMIDA	8
2.3 SIMULAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE OXIGÊNIO NO SUBSTRATO DE SiC	8
2.3.1 COEFICIENTE DE DIFUSÃO	9
2.3.2 CÓDIGO DA SIMULAÇÃO	12
3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	14
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	14
3.2 REATOR E OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA	15
3.3 REFLETOMETRIA DE RAIOS X (XRR)	16
3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)	18
3.5 ESPECTROSCOPIA RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)	20
4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	24
4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	24
4.2 RESULTADOS TEÓRICOS	29
5 – CONCLUSÃO	35
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
5.2 TRABALHOS FUTUROS	36
Referências	37

Apêndices	40
APÊNDICE A–Resultados teóricos	41
Anexos	48
ANEXO A–Método de Euler	49
ANEXO B–Cadeias de Markov	51

1 INTRODUÇÃO

Em 1965, a partir de observações das tendências tecnológicas emergentes da época, Gordon Moore (cofundador da empresa *Fairchild Semiconductors* e CEO da Intel) previu que a computação aumentaria exponencialmente em potência e diminuiria em custo relativo. Mais especificamente, que o número de transistores em um circuito integrado dobraria a cada dois anos (posteriormente, descobriu-se que dobrariam a cada 18 meses) (INTEL, 2019). Este *insight* ficou conhecido como lei de Moore e tornou-se regra de ouro para a indústria eletrônica, impulsionando um avanço tecnológico em ritmo frenético até os dias de hoje.

Esse avanço está diretamente relacionado à diminuição da escala (miniaturização) dos transistores MOS (MOSFET¹-Transistores de efeito campo de metal-óxido semiconductor). Quanto menor for o transistor, maior quantidade deles pode ser incorporada em um circuito integrado, o que resulta em um computador menor (mais compacto) e com maior velocidade de processamento. Hoje, os menores MOSFETs já fabricados são os semicondutores FinFET² de 5 nm, produzidos pela *Samsung Electronics* e pela TSMC.

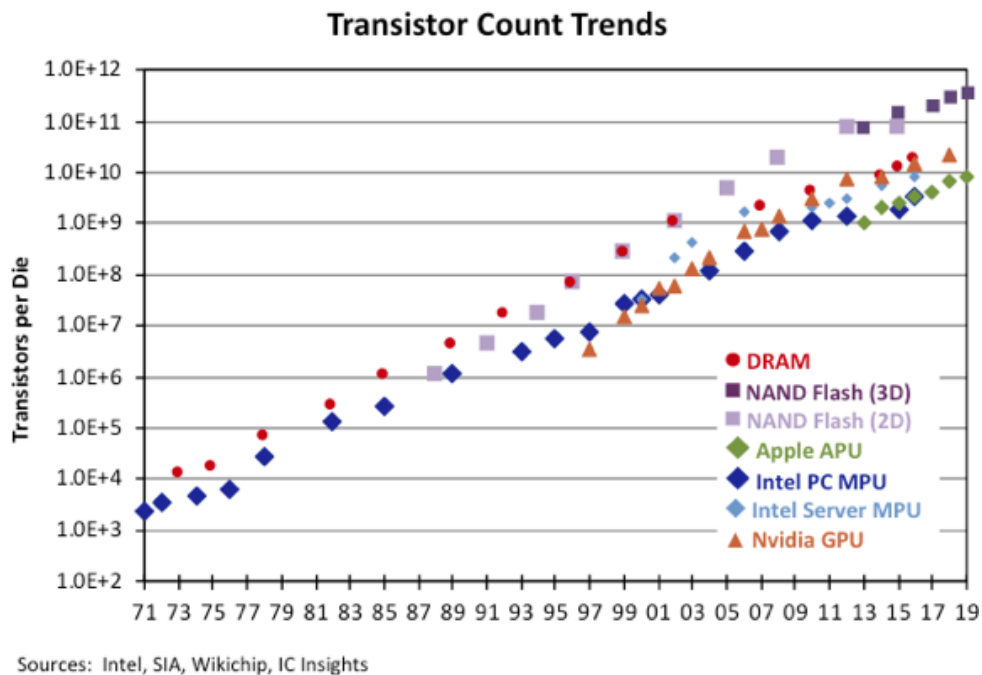


Figura 1 – Representação da lei de Moore. Gráfico da contagem de transistores de 1971 até 2019.

Fonte: (ICINSIGHTS, 2020)

Porém, há dificuldades no processo de miniaturização dos MOSFET, geralmente relacionadas com o processo de fabricação, que se torna mais caro e complicado. A diminuição

¹Do inglês *metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*, ou *MOS transistors*

²FinFET são transistores de efeito campo do tipo barbatana (do inglês *fin*). São dispositivos MOSFET multiportas. Recebem este nome pois a região de base/dreno forma 'barbatanas' na superfície do silício.

do comprimento do canal e da espessura do filme dielétrico causam problemas como diminuição da tensão de ruptura de ruptura e aumento da corrente de fuga. Além disso, uma maior quantidade de transistores em um circuito tende a aumentar a geração de calor, gerando erros de processamento e impactando o tempo de vida útil do circuito. Devido a essas limitações, a pesquisa direcionada à busca de novos materiais semicondutores vem crescendo (SIA, 2020). Um possível substituto para o silício na fabricação de dispositivos MOSFET, principalmente para o uso em aplicações que requerem alta potência, frequência e/ou temperatura (como carros elétricos, sensores ou transmissão de energia), é o carbeto de silício (SiC).

O carbeto de silício foi descoberto em 1891 por Edward G. Acheson, e entre suas principais características, destaca-se uma alta banda proibida (em comparação ao silício, com E_g de aproximadamente 1,1 eV) de cerca de 3 eV (que varia de acordo com o politipo) e alta condutividade térmica. Outra propriedade que justifica seu uso na fabricação de diodos e transistores é o crescimento térmico de um filme amorfo de dióxido de silício (SiO_2), permitindo a adaptação da tecnologia de fabricação de dispositivos à base de silício (IZHEVSKYI et al., 2000) (OPILA, 1997).

Entretando, quando é feita a oxidação térmica em SiC, além da formação do filme de SiO_2 , observa-se também a formação de uma camada composta por carbono (C), silício (Si) e oxigênio (O), os chamados oxicarbeto de silício (ÖNNEBY, 1998). Essa camada interfacial pode conter defeitos eletricamente ativos, como elétrons desemparelhados, que acabam por afetar as características elétricas do dispositivo, como aumento da resistividade elétrica e diminuição da mobilidade dos portadores de carga.

Acredita-se que essas características da camada interfacial estejam ligadas ao processo de crescimento térmico do filme dielétrico, o que leva ao tema principal deste trabalho: investigação dos mecanismos de incorporação de oxigênio em SiC em atmosfera úmida durante a oxidação térmica. A escolha da oxidação de SiC em oxigênio borbulhado em água permitirá a comparação de resultados obtidos em trabalhos anteriores do grupo de oxidação seca, ou seja, em ambiente contendo somente gás O_2 (DARTORA, 2018).

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a investigação das etapas iniciais da formação de filmes finos dielétricos sobre um substrato de carbeto de silício (SiC) através de oxidação em atmosfera úmida (O_2 borbulhado em água deionizada) utilizando técnicas de análise de materiais como RBS, XRR e XPS, que fornecem informações sobre a quantidade de oxigênio incorporado de acordo com tempo e temperatura de oxidação, densidade volumétrica, espessura das camadas, sua rugosidade e ambiente químico dos átomos. Paralelamente, uma simulação na linguagem de programação C++ da incorporação de oxigênio em SiC de acordo com condições iniciais obtidas dos resultados de análises experimentais em ambiente seco (contendo apenas O_2), tendo como base as equações de difusão das espécies oxidantes, irá auxiliar o entendimento das etapas de oxidação.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A seguir, na fundamentação teórica, são apresentadas as características físicas do monocristal de carbeto de silício, os modelos de oxidação do SiC bem como as deduções das equações de difusão das espécies oxidantes que participam na formação do filme fino de dióxido de silício. No capítulo referente a metodologia, estão as descrições de preparo das amostras, do reator e das condições de oxidação em via úmida, além da descrição das técnicas de análise de materiais utilizadas. Após, são apresentados os resultados obtidos, a conclusão do trabalho e por fim, os próximos passos do projeto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão descritos os fundamentos teóricos dos processos e técnicas realizados no decorrer do trabalho. O conteúdo está organizado de forma que começa com uma seção contendo as características do material a ser estudado, seguido de uma seção que descreve os modelos de incorporação presentes na literatura, e por fim, uma seção sobre a simulação da incorporação de oxigênio em um substrato de SiC.

2.1 CARACTERÍSTICAS DO CARBETO DE SILÍCIO

Nesta seção, serão apresentadas as características e propriedades físicas do carbetto de silício (SiC).

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DO MONOCRISTAL

A estrutura cristalina do carbetto de silício é tetraédrica, um átomo de silício se une a quatro átomos de carbono através de ligações covalentes e vice-versa, de acordo com a figura abaixo.

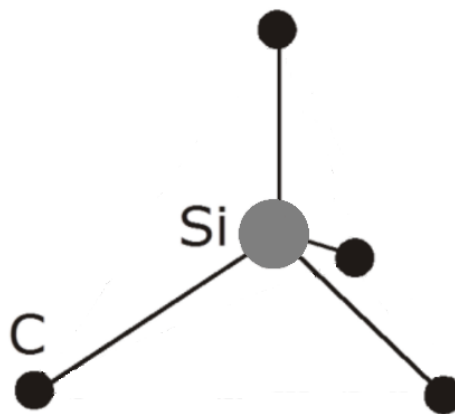


Figura 2 – Figura ilustrativa mostrando a estrutura cristalina tetraédrica do SiC.

Uma característica interessante do SiC é o politipismo. A estrutura cristalina apresenta diversas formas de empilhamento sem variações estequiométricas. Os monocristais assumem simetrias hexagonais ou trigonais. Ambas são constituídas por camadas perpendiculares aos eixos hexagonais ou trigonais (IZHEVSKYI et al., 2000).

Devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e silício, o SiC é um cristal polar, o que significa que as faces opostas do cristal apresentam características físico-químicas diferentes. É definido que a face (0001) é chamada de 'face Si' por ser terminada em átomos de silício e a face (000 $\bar{1}$) é chamada de 'face C', por ser terminada em átomos

de carbono ¹. Na figura a seguir, é possível observar os três politipos mais comuns do SiC. A nomenclatura dos politipos é composta por um número, indicando a cada quantos planos de tetraedros a estrutura se repete, e uma letra, indicando a estrutura (C indica estrutura cúbica e H, hexaédrica). O politipo 4H é o mais usado na indústria microeletrônica por possuir maior banda proibida, de 3,3 eV.

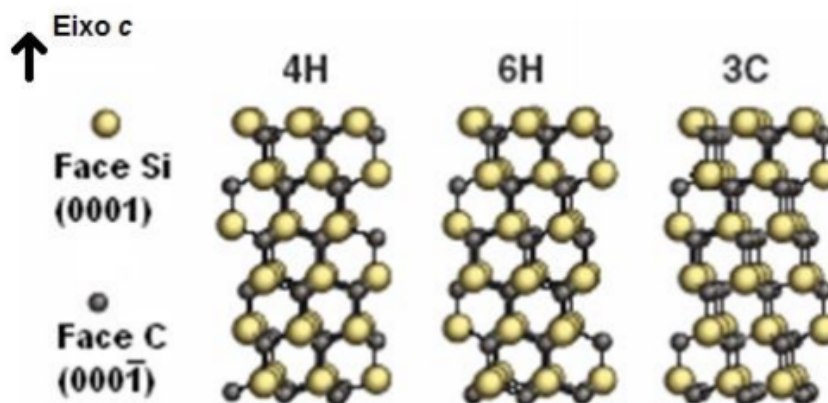


Figura 3 – Figura ilustrativa mostrando os três politipos mais comuns do SiC. Nota-se que a face Si é oposta à face C em relação ao eixo c.

Fonte: (BECHSTEDT et al., 1997)

2.1.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

O carbeto de silício é conhecido como um semicondutor com alta banda proibida (cerca de três vezes maior que a do Si) o que o faz uma boa opção para aplicações de alta potência e alta temperatura de operação, como mencionado anteriormente nesse trabalho. Na Tabela 1 é possível comparar algumas características do SiC com as do silício e do arseneto de gálio.

Tabela 1 – Propriedades físicas dos politipos mais comuns de SiC em comparação ao Si e GaAs.

Propriedade	Si	GaAs	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
Banda proibida (eV) ($T < 5K$)	1,12	1,43	2,40	3,02	3,26
Velocidade de saturação ($cm\ s^{-1}$)	1,0	2,0	2,5	2,0	2,0
Campo elétrico crítico de ruptura ($MV\ cm^{-1}$)	0,25	0,3	2,12	2,5	2,2
Condutividade térmica ($W\ cm^{-1}K^{-1}$)	1,5	0,5	3,2	4,9	3,7
Constante dielétrica	11,8	12,8	9,7	9,7	9,7
Estabilidade física	Boa	Média	Excelente	Excelente	Excelente

Fonte: (HAN et al., 2003)

¹Índices de Miller de estruturas H-SiC são definidos com base no sistema de simetria hexagonal.

Uma alta banda proibida significa que mais energia é necessária para que os elétrons passem da banda de valência para a banda de condução, gerando uma menor concentração de portadores de carga intrínsecos a dada temperatura (de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann) ou seja, menos elétrons têm energia suficiente para transpor a barreira de potencial, o que possibilita sua aplicação em ambientes com alta temperatura. Além disso, o SiC apresenta uma alta condutividade térmica², fazendo com que ocorra maior dissipação de calor.

Além disso, ele também apresenta inércia química (LARREA et al., 1997), o que é ideal em aplicações como sensores para medidas em ambientes quimicamente e fisicamente agressivos, como caldeiras, turbinas, exaustores, etc. A alta dureza (26,0 GPa na escala de dureza Vickers a 293K com densidade volumétrica de 3,21 g/cm³ e 0% de porosidade (MILMAN et al., 1999)) e condutividade térmica aliada ao baixo coeficiente de expansão térmica também faz com que o SiC seja usado como espelho em telescópios, como por exemplo, o Herschel Space Telescope (ESA, 2009).

2.2 MODELOS DE INCORPORAÇÃO

Nesta seção, serão discutidos os principais modelos de incorporação de oxigênio nas atmosferas seca e úmida, para posterior comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

2.2.1 MODELOS DE INCORPORAÇÃO PARA OXIDAÇÃO TÉRMICA POR VIA SECA

Em 1965, Deal e Grove (1965) propuseram um modelo de incorporação de oxigênio para oxidação térmica do silício que diz que o início da oxidação térmica é limitado pela reação de oxidação interfacial, e depois, conforme o processo for progredindo, passa a ser limitado pela difusão das espécies oxidantes em SiO₂.

Posteriormente, a partir do Modelo de Deal e Grove, Song, Dhar e Feldman (2004) construíram um modelo de oxidação térmica por via seca para SiC, conhecido como Modelo de Deal e Grove Modificado. Os autores propõem que a oxidação seca (em O₂) é dividida nas seguintes etapas, de acordo com a reação $SiC + 1,5O_2 \rightarrow SiO_2 + CO$:

1. Transporte de oxigênio molecular da atmosfera para a superfície do substrato;
2. Difusão do O₂ pelo filme de dióxido de silício.
3. Reação de oxidação na região interfacial SiC/SiO₂;
4. Difusão dos subprodutos gasosos (CO) pelo óxido até a superfície;
5. Remoção desses subprodutos da superfície.

A etapa limitante varia de acordo com a espessura do óxido. Para filmes muito finos, a etapa limitante é a reação química quando há saturação de O₂ na interface SiC/SiO₂. Conforme o filme se torna mais espesso, as etapas limitantes são as difusivas. O modelo linear-parabólico

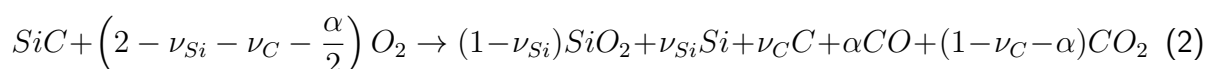
²Valores da Tabela 1 válidos para dopagem de 10¹⁷ cm⁻³ e temperatura de 300K.

pode ser descrito pela seguinte equação (válida para $\tau > 0$):

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad (1)$$

Onde X é a espessura do óxido, t é o tempo de oxidação, τ é um parâmetro relacionado com a espessura inicial do óxido. A e B são parâmetros relacionados ao mecanismo de oxidação.

Em 2009, Hijikata, Yaguchi e Yoshida (2009) propuseram um novo modelo de oxidação térmica, baseado na emissão de Si e C para SiC. Nesse modelo, os autores consideram que a tensão próxima à interface é quase idêntica ao caso de oxidação de Si, uma vez que a densidade de átomos de Si em amostras 4H-SiC ($4.80 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$) é quase igual a do Si ($5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$) e que é improvável que haja presença de C residual na interface SiC/SiO₂ nos primeiros estágios de oxidação. Dessa forma, é provável que a emissão atômica tanto de átomos de Si como de C devida à tensão contribua para a explicação da alta taxa inicial de oxidação e sua desaceleração. O modelo está esquematizado na Figura 4 e é descrito pela equação abaixo.



Onde α representa a taxa de produção de CO e ν_{Si} e ν_{C} representam as taxas de emissão interfacial do silício e do carbono, respectivamente. SiC , C , SiO_2 , Si , CO e CO_2 são as espécies que participam da reação de oxidação.

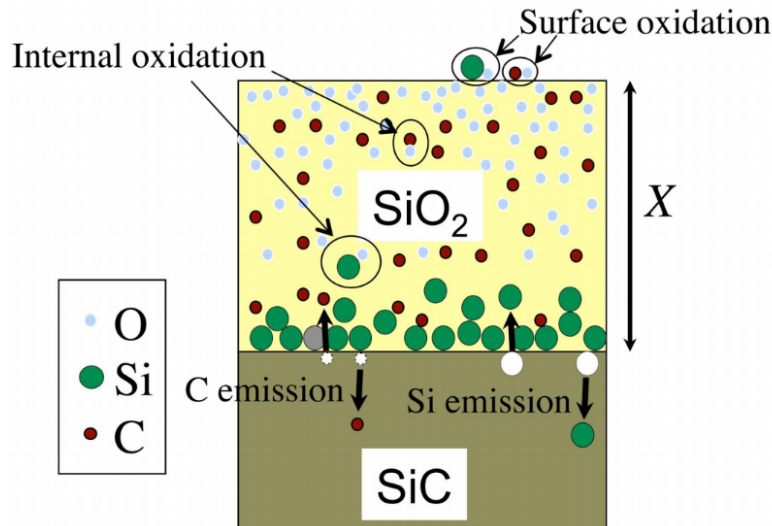


Figura 4 – Figura ilustrativa do modelo de emissão de Si e C.

Fonte: (HIJIKATA et al., 2013)

Como pode-se observar através da figura, átomos de Si e C são emitidos da superfície do substrato e difundem-se no óxido. Para que isso ocorra é necessário que ocorra uma expansão da rede cristalina. A diferença entre a densidade volumétrica do substrato ($3,21 \text{ g/cm}^3$) e do óxido ($2,2 \text{ g/cm}^3$) faz com que a região próxima à interface seja tensionada. Acredita-se que essa expansão contribua para a alta taxa de oxidação inicial. Átomos intersticiais de Si e C difundem através do óxido, e se acumulam na interface SiC/SiO₂, contribuindo para a

rápida desaceleração do processo. Uma vez que haja saturação dos átomos de Si e C no filme de SiO_2 , esses começam a se difundir pelo substrato. Como o carbono tem uma alta difusividade, a maior parte dos átomos que se acumulam na superfície do substrato são de silício. A taxa de crescimento do filme de SiO_2 diminui conforme esses átomos intersticiais de Si e C se acumulam na interface. Recentemente, Hijikata publicou um novo artigo intitulado '*Macroscopic simulations of the SiC thermal oxidation process based on the Si and C emission model*' onde apresenta simulações teóricas que validam a eficiência do modelo (HIJIKATA, 2019).

2.2.2 MODELOS DE INCORPORAÇÃO PARA OXIDAÇÃO TÉRMICA POR VIA ÚMIDA

De acordo com Song, Dhar e Feldman (2004) o Modelo de Deal e Grove Modificado também pode ser aplicado para os casos de oxidação de Si por via úmida (oxigênio borbulhado em vapor d'água), uma vez que a difusão de H_2 não faz parte da etapa limitante da reação $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$.

Os primeiros trabalhos sobre oxidação térmica de SiC em via úmida datam da década de 1960. JORGENSEN, WADSWORTH e CUTLER (1961), em seu trabalho intitulado '*Effects of Water Vapor on Oxidation of Silicon Carbide*', descrevem a oxidação úmida de amostras de SiC em forma de pó. Os autores utilizaram gás de arraste, nesse caso Argônio, borbulhado em recipiente contendo água e observaram uma relação logarítmica da taxa de oxidação em relação à pressão parcial de vapor d'água utilizada durante a oxidação.

Outra referência na literatura de oxidações térmicas em atmosfera úmida de SiC na forma de pó relata uma maior quantidade de óxido (SiO_2) formado, ou seja, um filme de SiO_2 mais espesso, em comparação com a oxidação por via seca, na mesma temperatura (por exemplo, para temperatura de oxidação de 850°C e tempo de oxidação de 4 horas, a espessura do filme de SiO_2 formado foi de 4,2 nm em atmosfera úmida e de 3,3 nm em atmosfera seca). Além disso, a etapa limitante foi definida como sendo a difusão das espécies oxidantes pelo filme dielétrico, em temperaturas no intervalo de 700°C a 850°C . A energia de ativação apresentou-se menor para amostras submetidas a oxidação úmida (100 ± 11 kJ/mol) do que para amostras submetidas à oxidação seca (138 ± 11 kJ/mol) (WITTBERG; WANG; HSU, 2003).

De modo geral, estudos mostram que o processo de oxidação de SiC em atmosfera úmida é mais acelerado que o processo em atmosfera seca, ou seja, a taxa de crescimento do filme dielétrico é mais rápida pois moléculas de água têm maior solubilidade em SiO_2 que O_2 , promovendo um maior número de espécies oxidantes próximas à superfície do substrato. (ROY et al., 2014), (BENFDILA; ZEKENTES, 2010), (YOSHIMURA; KASE; SOMIYA, 1986).

2.3 SIMULAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE OXIGÊNIO NO SUBSTRATO DE SiC

Uma vez discutidos os modelos de incorporação de oxigênio em carbeto de silício (SiC) durante a oxidação térmica, nesta seção será apresentada uma solução numérica para esta

incorporação, ou seja, uma modelagem matemática da oxidação térmica por via seca, cuja saída será a densidade superficial das espécies que participam da reação de oxidação em função da espessura do filme de SiO_2 formado, a cada intervalo de tempo de oxidação. As condições iniciais usadas foram obtidas a partir de resultados experimentais obtidos anteriormente pelo grupo. A simulação, escrita na linguagem C++ resolve as equações da difusão deduzidas para o SiC através do método de Euler (Anexo A). Os gráficos foram feitos por um script escrito na linguagem python. Foi feita também uma animação para mostrar a evolução temporal dos perfis de densidade superficial obtidos.

2.3.1 COEFICIENTE DE DIFUSÃO

De acordo com [de Almeida e Baumvol \(2003\)](#) um dos métodos para definir o coeficiente de difusão de uma forma generalizada é descrevendo os fenômenos microscópicos que originam a difusão.

Considere um caminhante aleatório em uma dimensão, como o eixo horizontal $x \in (-\infty, +\infty)$, de acordo com a [Figura 5](#) abaixo.

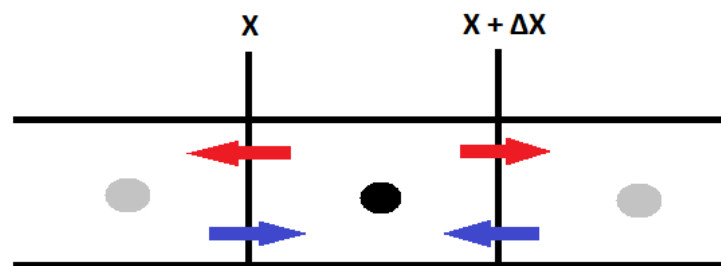


Figura 5 – Figura ilustrativa mostrando um eixo horizontal, dividido em 3 blocos. O caminhante aleatório no centro tem probabilidade de dar um passo Δx para a esquerda ou direita.

A cada intervalo de tempo Δt , o caminhante tem a probabilidade de dar um passo a uma distância fixa Δx para o lado esquerdo ou direito a partir de sua posição atual. Em um meio difusivo, a probabilidade de distribuição $\rho(x, t)$ evolui como uma cadeia de Markov (Anexo B), da forma:

$$\begin{aligned} \rho(x, t + \Delta t) = & \rho(x, t) + G(x + \Delta x, t)F(x, t)H(x + \Delta x, t)\rho(x + \Delta x, t) \\ & + G(x - \Delta x, t)F(x, t)H(x, t)\rho(x - \Delta x, t) - G(x, t)F(x + \Delta x, t)H(x + \Delta x, t)\rho(x, t) \\ & - G(x, t)F(x - \Delta x, t)H(x, t)\rho(x, t) \end{aligned} \quad (3)$$

Onde $G(x, t)$ é a probabilidade do caminhante sair da posição x , $F(x + \Delta x, t)$ é a probabilidade do caminhante ser aceito na posição $x + \Delta x$ e $H(x, t)$ é a probabilidade de não haver uma barreira ou impedimento da passagem do caminhante da posição x para a posição $x + \Delta x$. Neste caso considera-se $G(x, t)$ e $H(x, t)$ como sendo constantes no tempo. Assim,

englobando todas as probabilidades em uma só variável $W(x, t)$, ou seja, fazendo com que a mobilidade do caminhante dependa apenas da sua probabilidade de aceitação, tem-se:

$$\begin{aligned} \rho(x, t + \Delta t) - \rho(x, t) = & W(x, t)\rho(x + \Delta x, t) + W(x, t)\rho(x - \Delta x, t) - W(x + \Delta x, t)\rho(x, t) \\ & - W(x - \Delta x, t)\rho(x, t) + 2W(x, t)\rho(x, t) - 2W(x, t)\rho(x, t) \end{aligned} \quad (4)$$

Observa-se que o acréscimo dos dois últimos termos não influenciam na equação original. Porém, agrupando os termos, a equação 4 pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \rho(x, t + \Delta t) - \rho(x, t) = & W(x, t)[\rho(x + \Delta x, t) - \rho(x, t)] - W(x, t)[\rho(x, t) - \rho(x - \Delta x, t)] \\ & - \rho(x, t)[W(x + \Delta x, t) - W(x, t)] + \rho(x, t)[W(x, t) - W(x - \Delta x, t)] \end{aligned} \quad (5)$$

A partir daí obtém-se:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial x^2}{\partial t} \left[W(x, t) \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - \rho(x, t) \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (6)$$

Substituindo $\frac{\partial x^2}{\partial t} W(x, t)$ pelo coeficiente de difusão $D(x, t)$, e considerando espaço e tempo contínuos tem-se a expressão:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D(x, t) \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - \rho(x, t) \frac{\partial^2 D(x, t)}{\partial x^2} \quad (7)$$

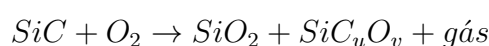
Onde $D(x, t)$ é a probabilidade que o caminhante aleatório tem de dar um passo atravessando a barreira de seu vizinho em um intervalo de tempo Δt . Sua unidade de medida é comprimento²/tempo. A generalização da equação 7 em três dimensões fica na forma:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = D(\vec{r}, t) \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) - \rho(\vec{r}, t) \nabla^2 D(x, t) \quad (8)$$

Analisando a equação 6, considerando $W(x, t)$ constante no tempo e espaço, obtém-se a equação 9 abaixo, conhecida como a segunda lei de Fick.

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D(x, t) \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

Partindo-se da reação de oxidação, onde o oxigênio vai sendo incorporado no substrato de carbetto de silício formando não apenas o filme de dióxido de silício, mas também uma camada interfacial com espécies de oxicarbeto como SiC_2O_2 e SiC_1O_3 (aqui representadas por SiC_uO_v uma vez que não houve disponibilidade de equipamentos com capacidade de resolução entre estas espécies) e espécies como CO ou CO_2 que acabam difundindo-se para a atmosfera (aqui representadas como gás):



Foi possível escrever as equações de difusão para cada composto atuante na oxidação de SiC:

$$\frac{\partial \rho_{SiC}(x, t)}{\partial t} = -k \cdot \rho_{SiC}(x, t) \cdot \rho_{O_2}(x, t) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{O_2}(x, t)}{\partial t} = & -k \cdot \alpha \cdot \rho_{SiC}(x, t) \cdot \rho_{O_2}(x, t) + D_{O_2}(x, t) \cdot [\rho_{O_2}(x - \Delta x, t) \\ & + \rho_{O_2}(x + \Delta x, t) - 2 \cdot \rho_{O_2}(x, t)] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho_{SiO_2}(x, t)}{\partial t} = +k \cdot \beta \cdot \rho_{SiC}(x, t) \cdot \rho_{O_2}(x, t) \quad (12)$$

$$\frac{\partial \rho_{SiC_uO_v}(x, t)}{\partial t} = +k \cdot \gamma \cdot \rho_{SiC}(x, t) \cdot \rho_{O_2}(x, t) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{gas}(x, t)}{\partial t} = & +k \cdot \delta \cdot \rho_{SiC}(x, t) \cdot \rho_{O_2}(x, t) + D_{gas}(x, t) \cdot [\rho_{gas}(x - \Delta x, t) \\ & + \rho_{gas}(x + \Delta x, t) - 2 \cdot \rho_{gas}(x, t)] \end{aligned} \quad (14)$$

Essas equações descrevem a variação no tempo da densidade superficial de SiC que reage com uma quantidade fixa de O_2 que se difunde no meio e também a variação das densidades superficiais das espécies formadas. Cada uma das reações é regida por uma constante k e coeficientes α , β , γ e δ que são a taxa de reação e os coeficientes estequiométricos das reações, respectivamente.

Inicialmente ($t = 0$) temos uma quantidade fixa de SiC ($\rho_{SiC}(x, 0) = 1$ se $x > 0$) e uma quantidade também fixa de O_2 ($\rho_{O_2}(x, 0) = \rho_0$ se $x = 0$ e $\rho_{O_2}(x, 0) = 0$ se $x > 0$), espécie móvel, igual à pressão de oxidação (pressão de 100 mbar, mantida constante no tempo durante todo o processo) e não há produto formado (nenhuma molécula de produto formada por unidade de área ou volume), ou seja, as densidades superficiais das espécies SiO_2 , SiC_uO_v e 'gás' são zero. Conforme o tempo passa, a quantidade inicial de SiC diminui, pois reage com o O_2 que está se difundindo no meio. Simultaneamente, há a formação de produtos, e a densidade superficial de SiO_2 , SiC_uO_v e 'gás' aumentam proporcionalmente com incorporação de oxigênio. Matematicamente, o processo chega ao fim quando todo o SiC disponível for consumido. Neste trabalho, o procedimento experimental é tal que um tempo de oxidação é definido para cada amostra. Ao final deste tempo, elas são retiradas do ambiente contendo O_2 , e isso indica o fim do processo de incorporação. A espécie aqui designada por gás é móvel e difunde-se para a atmosfera. Assim, no final do processo, o que se tem é um filme fino composto por SiO_2 e uma camada interfacial SiC/SiO₂ composta por espécies SiC_uO_v crescida sobre um substrato de SiC, cuja espessura do filme é um fator dependente do tempo e da temperatura de oxidação, supondo pressão (100 mbar) constante durante todo o processo.

A partir das condições iniciais descritas acima e dos resultados experimentais é possível calcular numericamente o resultado das equações de difusão das espécies oxidantes e, dessa

forma, construir um modelo da incorporação de oxigênio em um substrato de carbetto de silício e formação de um filme dielétrico. A simulação fornece como saída a evolução da densidade superficial de cada espécie em função da espessura do filme, para cada intervalo de tempo.

2.3.2 CÓDIGO DA SIMULAÇÃO

O programa descrito nesta seção foi escrito por mim em C++, uma linguagem de programação de alto nível com compilador (transformação do código escrito em código executável antes de ser rodado pelo computador) e sintaxe flexível, o que agiliza a resolução das equações dentro dos *loops*, para um grande número de passos. O sistema operacional utilizado foi Linux e o editor de texto utilizado foi o Gedit.

A estrutura do código é relativamente simples e consiste basicamente de 5 etapas: declaração de variáveis, definição das condições iniciais, *loop* temporal, *loop* em x (variação da distância) e saída direcionada. A seguir, pode-se ver uma versão simplificada do código em [Algoritmo 1](#).

Analisando etapa por etapa do código, vê-se que, no início, é necessário declarar todas as variáveis que serão utilizadas no programa. Entre elas estão todas as constantes como contadores temporais e de distância mínimo e máximo; coeficientes estequiométricos e de difusão, taxa de reação e as densidades superficiais de cada espécie oxidante para o tempo t e $t - 1$, definidas como *double* (variáveis do tipo ponto flutuante, com precisão dupla).

A seguir são escritas as condições iniciais do processo, anteriormente descritas na seção 2.3.1.

A partir daí, foram criados dois *loops*. O primeiro descreve a evolução no tempo tanto da densidade superficial das espécies que participam da reação de oxidação quanto da espessura do filme dielétrico. Dentro deste *loop* os valores de densidade superficial são atualizados a cada ciclo de x . Já o segundo é onde as equações de densidade superficial de cada espécie oxidante são de fato resolvidas numericamente. Para tanto, foi usado o método de Euler (Anexo A). A convergência dos valores estimados pelo método com a solução analítica depende do tamanho dos passos, ou seja, quanto menor o intervalo entre os passos, menor será o erro de arredondamento.

Por fim, definiu-se como saída uma matriz de valores de densidade superficial em função da espessura do filme (x) para cada intervalo de tempo. Desta forma, é possível obter gráficos correspondentes para cada um dos compostos que participaram da reação e convertê-los em um arquivo de mídia. Para obter os gráficos, foi escrito um programa na linguagem Python, também executado no sistema operacional Linux.

Algoritmo 1: Simulação da incorporação de oxigênio em substrato de carbetto de silício.

Input: inteiros tempo t , tempo máximo T , caminho x , caminho máximo X ;
doubles taxa de reação k e coeficientes estequiométricos, densidade atual e densidade anterior (em $t-1$) para cada espécie atuante na oxidação.

condições iniciais:

while $t = 0$ **do**

$\rho_{-O_2} = 0.1$;
 $\rho_{-SiC} = 1.0$;
 $\rho_{-SiO_2} = 0.0$;
 $\rho_{-SiC_uO_v} = 0.0$;
 $\rho_{-gás} = 0.0$;

end

while $x > 0$ **do**

$\rho_{-O_2} = \rho_{-O_2}(t=0)$;
 $\rho_{-SiC} = 0.0 \forall t$;

end

primeiro loop (temporal):

for $t=0$; $t=tempo\ máximo$; $t++$ **do**

$\rho_{-O_2}(x,t-1) = \rho_{-O_2}(x,t)$;
 $\rho_{-SiC}(x,t-1) = \rho_{-SiC}(x,t)$;
 $\rho_{-SiO_2}(x,t-1) = \rho_{-SiO_2}(x,t)$;
 $\rho_{-SiC_uO_v}(x,t-1) = \rho_{-SiC_uO_v}(x,t)$;
 $\rho_{-gás}(x,t-1) = \rho_{-gás}(x,t)$;

segundo loop (caminho):

for $x=0$; $x=caminho\ máximo$; $x++$ **do**

$\rho_{-SiC}(x,t) = \rho_{-SiC}(x,t-1) - k * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t)$;
 if $x < x\ máximo$ **then** $\rho_{-O_2}(x,t) = \rho_{-O_2}(x,t-1) - k * \alpha * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t) + D(x,t) * [\rho_{-O_2}(x-1,t-1) + \rho_{-O_2}(x+1,t-1) - 2 * \rho_{-O_2}(x,t-1)]$;
 else $\rho_{-O_2}(x,t) = \rho_{-O_2}(x,t-1) - k * \alpha * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t) + D(x,t) * [\rho_{-O_2}(x-1,t-1) - 2 * \rho_{-O_2}(x,t-1)]$;
 $\rho_{-SiO_2}(x,t) = \rho_{-SiO_2}(x,t-1) + k * \beta * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t)$;
 $\rho_{-SiC_uO_v}(x,t) = \rho_{-SiC_uO_v}(x,t-1) + k * \gamma * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t)$;
 if $x < x\ máximo$ **then** $\rho_{-gás}(x,t) = \rho_{-gás}(x,t-1) + k * \delta * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t) + D(x,t) * [\rho_{-gás}(x-1,t-1) + \rho_{-gás}(x+1,t-1) - 2 * \rho_{-gás}(x,t-1)]$;
 else $\rho_{-gás}(x,t) = \rho_{-gás}(x,t-1) + k * \delta * \rho_{-SiC}(x,t) * \rho_{-O_2}(x,t) + D(x,t) * [\rho_{-gás}(x-1,t-1) - 2 * \rho_{-gás}(x,t-1)]$;

end

end

Output: Matriz com valores de densidade atualizada a cada intervalo de x , Δx , para cada intervalo de tempo, Δt .

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada a metodologia do projeto, ou seja, a descrição dos procedimentos realizados e equipamentos utilizados durante cada etapa do trabalho, bem como os programas utilizados para tratamento dos dados experimentais.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram usados como substratos lâminas de carbeto de silício monocristalino (c-SiC) de politipo 4H de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ polidas tanto na face C quanto na face Si adquiridas da empresa norte americana CREE Inc. De modo a poder distinguir as faces C e Si, elas foram marcadas com um 'L' no lado inferior esquerdo da face carbono, usando-se uma ponta de diamante como ilustrado na [Figura 6](#).

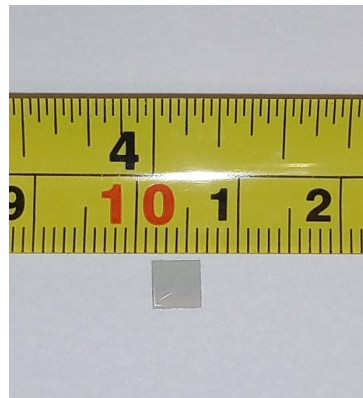


Figura 6 – Foto com escala de uma amostra de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ de c-SiC após limpeza. Face C para cima, marcada com um L.

Todas as amostras utilizadas foram submetidas a um tratamento químico de limpeza a fim de garantir que estivessem livres de impurezas na sua superfície, como resíduos orgânicos ou íons metálicos, uma vez que eles podem interferir no processo de oxidação. Foi feita a imersão das amostras nas seguintes soluções (em ordem) por 10 minutos com a chapa de aquecimento a aproximadamente 80°C , seguidos de enxágue em água deionizada no laboratório de Traçadores Isotópicos (LTI).

Solução piranha, utilizada para remoção de compostos orgânicos:

- H_2SO_4 (95%), H_2O_2 (30%) na proporção 4:1.

Limpeza RCA, procedimento de limpeza padrão industrial, desenvolvida nos anos 70 pela empresa *Radio Corporation of America*. A primeira solução, RCA 1, tem como objetivo remover contaminantes metálicos e orgânicos e a segunda, RCA 2, remover íons alcalinos e hidróxidos:

- H_2O , NH_4OH (25%), H_2O_2 (30%), na proporção 4:1:1.

- H_2O , HCl (37%), H_2O_2 (30%), na proporção 4:1:1.

A última etapa do processo consiste na Limpeza HF. As amostras foram submersas na solução somente por 1 minuto em temperatura ambiente. Essa etapa foi realizada logo antes da oxidação, no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, e serve para remover qualquer remanescente de dióxido de silício da superfície:

- H_2O , HF (50%), na proporção 9:1

Em seguida as amostras foram secas por um jato de nitrogênio gasoso e inseridas no porta amostra de quartzo. Então, foi feita a oxidação úmida (vapor d'água obtido borbulhando O_2 em água deionizada a $98^\circ C$) dessas amostras a $1100^\circ C$ e $900^\circ C$, com a face Si voltada para cima.

3.2 REATOR E OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA

As amostras mencionadas deste trabalho foram oxidadas em atmosfera úmida no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, de acordo com as orientações do professor Henri Boudinov. No laboratório, é utilizada a sala de processos químicos, onde é realizada a limpeza das amostras com HF, e a sala dos fornos, onde é usado o forno de oxidação úmida a fim de incorporar oxigênio nas amostras de SiC.

Logo após a limpeza HF, a amostra foi inserida no porta amostra de quartzo (também submetido a limpeza HF), de acordo com a [Figura 7](#). Este porta amostra, por ter o formato parecido com o de uma canoa, permite que a amostra seja suspensa pelas bordas, fazendo com que ambas as faces (Si e C) estejam sujeitas a mesma condição de oxidação.

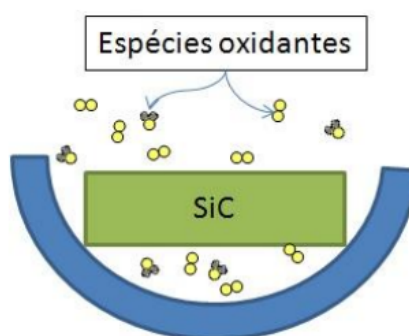


Figura 7 – Desenho esquemático do porta amostra usado em todas as oxidações, permite que ambas as faces da amostra estejam sujeitas às mesmas condições de oxidação, uma vez que a amostra é suspensa pelas bordas, como testado previamente em trabalhos anteriores.

Fonte: ([DARTORA, 2018](#))

O porta amostra foi inserido no forno (já aquecido) com o uso de um bastão de quartzo. O reator consiste em um tubo de quartzo envolto por resistências fixas que o aquecem por efeito Joule. A extremidade anterior (frente), por onde a amostra é inserida, é aberta para

a atmosfera. A outra extremidade contém um sistema de admissão de gases com controlador de fluxo. O tubo contém três zonas de aquecimento distintas, previamente calibradas a fim de manter estabilidade de temperatura de aproximadamente 5°C na zona central para um fluxo de 0,5 L/min. Com o forno já aquecido (o que demora cerca de uma hora e meia para atingir as temperaturas almeçadas), oxigênio natural é borbulhado em um balão volumétrico que contém água deionizada a 98°C. O gás oxigênio torna-se então saturado em vapor d'água e passa a atuar como gás de arraste, carregando esse vapor d'água em fluxo laminar para o tubo, entrando em contato com a amostra na zona central de aquecimento. Após o tempo desejado, a amostra é retirada do tubo também com o auxílio do bastão de quartzo.

O esquema do reator pode ser observado na [Figura 8](#).

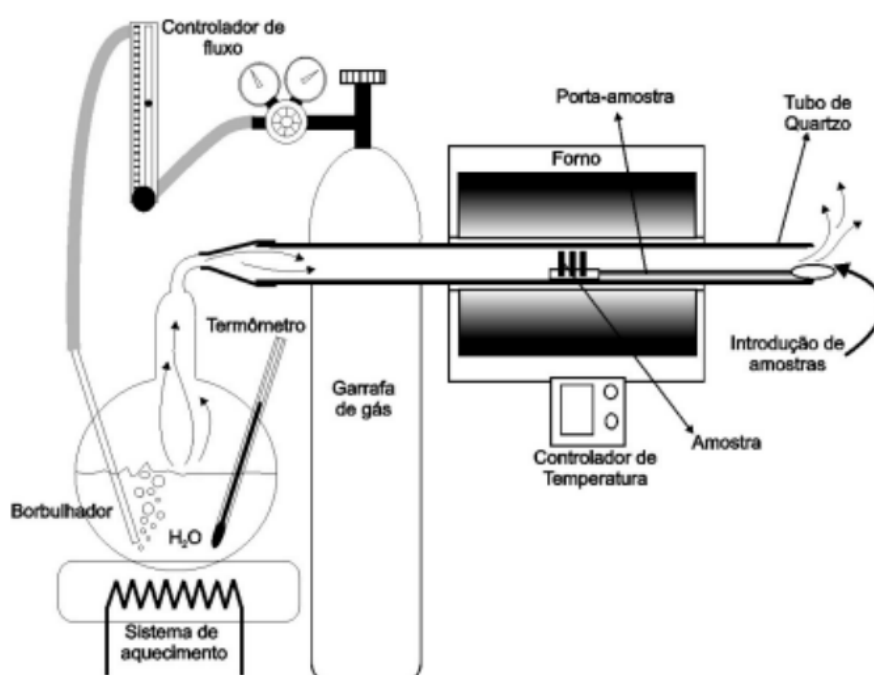


Figura 8 – Desenho esquemático do reator utilizado para as oxidações em via úmida

Fonte: ([DARTORA, 2018](#), p.32)

3.3 REFLETOMETRIA DE RAIOS X (XRR)

Refletometria de raios X (XRR) é uma técnica de análise de materiais não destrutiva e amplamente usada na caracterização de filmes finos com resolução em nível atômico, fornecendo informações como espessura, densidade volumétrica e rugosidade. O princípio da técnica é baseado no espalhamento Thomson e consiste em irradiar uma amostra com um feixe de energia no intervalo de raios X em ângulos rasantes (aproximadamente de 0° a 5°). A radiação eletromagnética é refletida elasticamente pela amostra em um ângulo igual ao de incidência e detectada, gerando um gráfico que relaciona a intensidade da radiação refletida com o ângulo

de incidência (COLOMBI et al., 2008)(BIRKHOLZ, 2005), como ilustrado no esquema abaixo, onde o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão θ , K_0 e K representam os vetores de onda de radiação incidente e refletida e Q representa o vetor deslocamento.

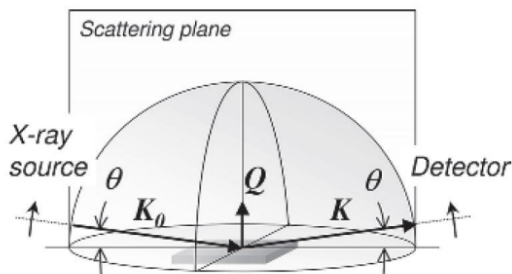


Figura 9 – Representação esquemática da geometria experimental de uma análise de XRR.

Fonte: (BIRKHOLZ, 2005)

Para ângulos menores que o ângulo crítico (θ_c , dependente da densidade eletrônica de determinado material) de reflexão externa total, os raios X penetram apenas alguns nanômetros na superfície da amostra. Os raios X penetram a uma maior profundidade conforme o ângulo aumenta, ocorrendo um aumento na absorção da radiação incidente e consequente diminuição da radiação refletida. A cada interface da amostra em que há uma mudança da densidade eletrônica (Figura 10) os raios refletidos por cada plano sofrem interferência construtiva ou destrutiva, de acordo com a diferença de fase entre eles.

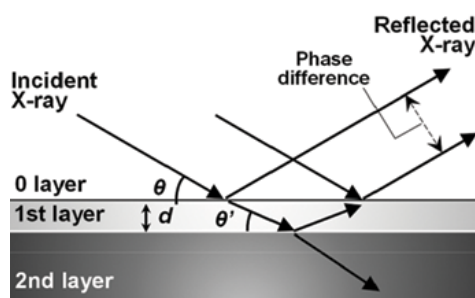


Figura 10 – Representação esquemática dos raios X incidente e refletido em uma amostra contendo um filme fino.

Fonte: (OGAWA; TAKAHASHI, 2017, p. 117)

Esse padrão de interferência gerado é detectado e fornece um gráfico conhecido como refletograma (Figura 11), que relaciona a intensidade da radiação refletida com o ângulo de detecção 2θ .

A cada ângulo de incidência do feixe, é calculada a intensidade refletida, a partir da combinação das amplitudes refletida e transmitida, camada por camada, por toda profundidade da amostra. A densidade eletrônica é determinada a partir da massa e número atômico dos

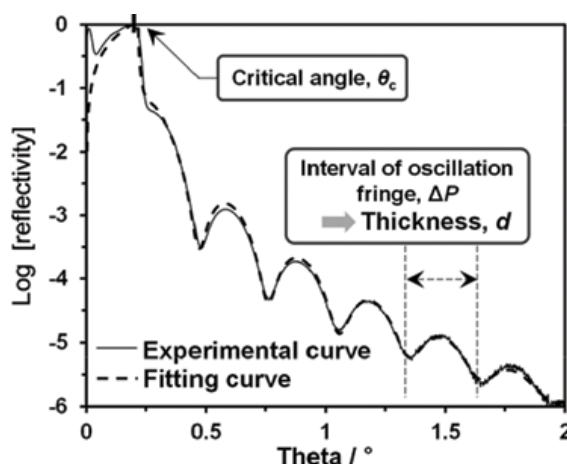


Figura 11 – Exemplo esquemático de um refletograma.

Fonte: (OGAWA; TAKAHASHI, 2017, p. 117)

elementos que compõem o material. Vale ressaltar que, nessa técnica, as camadas são consideradas homogêneas e paralelas a superfície (a informação em profundidade é unidimensional). Para cada camada, são definidos valores de espessura e densidade volumétrica, com possibilidade de incluir parâmetros de rugosidade para as interfaces (PARRAT, 1954)(PANALYTICAL; ALMELO, 2004).

Foi realizada a análise por XRR de duas amostras na face Si, ambas oxidadas por 120 minutos, uma a 1100°C e a outra a 900°C, pelo laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com o equipamento D8 Advance - Bruker, sob supervisão do professor Antônio Marcos H. Andrade. As configurações de medida foram as seguintes: linha K_{α} do cobre com 8 keV, sem monocromador, sob pressão e temperatura ambientes. Foi possível obter o refletograma apenas da amostra oxidada na temperatura de 1100°C, por apresentar um filme de SiO_2 mais espesso. A simulação dos dados obtidos foi feita com o software X'Pert Reflectivity, propriedade da empresa Malvern PANalytical.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)

Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) é uma técnica de análise de materiais baseada no efeito fotoelétrico (Figura 12) amplamente usada para analisar a composição e ambiente químico de materiais.

A técnica consiste em irradiar com fótons de raios X com energia " hf " a superfície de uma amostra inserida em uma câmara de ultra alto vácuo (10^{-10} mbar). Os fótons transferem energia fazendo com que os elétrons escapem da região superficial do sólido com uma energia cinética (E_k):

$$E_k = hf - E_B - \phi \quad (15)$$

Onde h é a constante de Planck f é a frequência do fóton incidente, E_B é a energia de ligação

do elétron e ϕ é a função trabalho, medida da barreira de potencial que deve ser vencida para que o elétron escape do material, definida como a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo.

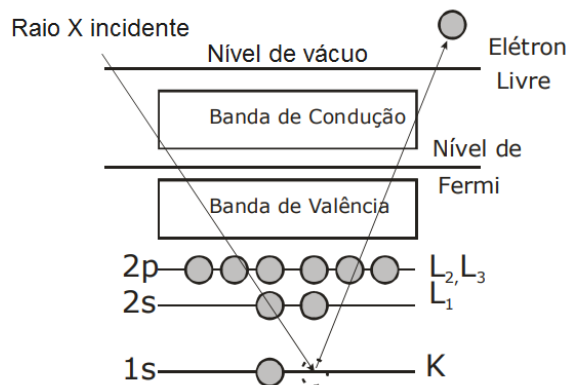


Figura 12 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico.

Fonte: (CORRÊA, 2009, p.43)

Os elétrons que são ejetados com energia suficiente e escapam do material são detectados. A partir disso, obtêm-se espectros das contagens em função da energia cinética. Os sinais observados nesse espectro dependem do ambiente químico de cada elemento, pois, conhecendo o valor da energia incidente e da energia cinética do elétron emitido, pode-se determinar a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo, que é característica do átomo sondado. A quantidade de fotoelétrons, por sua vez, está diretamente relacionada com a concentração do átomo emissor na amostra. As energias dos sinais dos espectros e seu deslocamento químico (quanto mais eletronegativo é o átomo ligado ao elemento de interesse, maior a energia de ligação) são comparados com padrões existentes na literatura, possibilitando a identificação dos átomos que compõem a amostra e sua vizinhança química.

Fotoelétrons que sofrem perdas de energia ao deixar a amostra não contribuem para as contagens de sinal, mas sim para as contagens de fundo. A probabilidade de ocorrência de um espalhamento inelástico é função da energia de ligação do fotoelétron e do material. A Equação (16), conhecida como lei de Beer, fornece a quantidade de elétrons que foram ejetados de uma profundidade x do material, onde $\lambda(E_k, Z)$ é o caminho livre médio inelástico, θ é o ângulo de emissão dos fotoelétrons em relação a normal da superfície da amostra, I_0 é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra e $I(x)$ é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia no espalhamento.

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(E_k, Z) \cos(\theta)}\right)} \quad (16)$$

O caminho livre médio é da ordem de nanômetros, o que justifica o alcance da técnica ser apenas nas primeiras camadas do material. 95% do sinal observado dá-se à profundidade de até 3λ . A Figura 13 mostra o caminho livre médio dos elétrons em função da energia cinética.

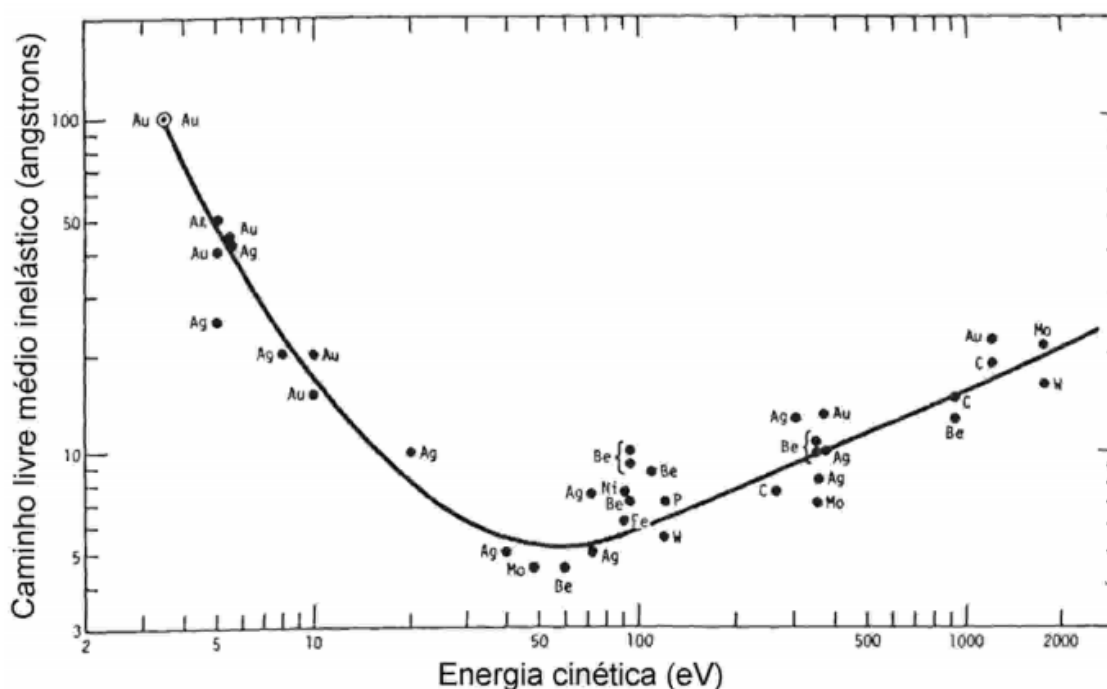


Figura 13 – Curva universal do caminho livre médio inelástico.

Fonte: (SEAH; BRIGGS, 1996)

Foi analisado por XPS o orbital 2p do silício de oito amostras oxidadas por via úmida a 1100°C pelos tempos de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos na face Si. Para tanto, foi utilizado o equipamento para análise de superfícies da Omicron, disponibilizado pelo Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do Instituto de Física da UFRGS. A fim de que as camadas internas do átomo de Si fossem ionizadas, foi utilizada como radiação eletromagnética a linha K_{α} do alumínio com energia de 1486,6 eV, largura de linha de 0,85 eV. A energia de passagem foi de 50 eV. O tratamento dos dados e análise dos espectros foi realizada pelo software Casa XPS, propriedade da empresa Casa Software Ltd. A fim de fazer o ajuste dos espectros, foi subtraído um fundo *Shirley* de todas as regiões e, além disso, foi feita a calibração em energia a partir do carbono de contaminação, cuja energia de ligação é 284,6 eV. Os gráficos foram feitos com o software Origin.

3.5 ESPECTROSCOPIA RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)

A técnica RBS é amplamente usada na análise elementar qualitativa e quantitativa de materiais, fornecendo informações sobre composição elementar e a quantidade relativa de cada elemento da amostra, assim como sua distribuição em profundidade.

O seu princípio consiste em um feixe de íons leves (He^{+}) incidir numa amostra. Parte desses íons é retroespalhada elasticamente pelo núcleo dos átomos que compõem o material da amostra em diferentes ângulos. Na colisão, parte da energia é transferida da partícula incidente

para o átomo da amostra. A energia do íon retroespalhado é função da massa da partícula com a qual colidiu, de acordo com a equação abaixo.

$$E = K \cdot E_0 \quad (17)$$

Onde E é a energia do íon espalhado, E_0 é a energia inicial do íon incidente e K é o fator cinemático.

$$K = \left(\frac{M_1 \cos(\theta_1) \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2(\sin(\theta_1))^2}}{M_1 - M_2} \right)^2 \quad (18)$$

Acima, M_1 é a massa do íon do projétil, M_2 é a massa do elemento do alvo e θ_1 é o ângulo de espalhamento do feixe incidente. O íon retroespalhado é, então, detectado a um ângulo θ em relação ao feixe incidente, emitindo um sinal elétrico proporcional à sua energia, gerando um espectro. São típicos feixes de íons com 1-2 MeV He^+ , adequados para ter boa resolução em profundidade e em massa, respectivamente.

Analisando as equações, conclui-se que, para uma dada massa do íon incidente M_1 , quanto maior a massa M_2 do elemento alvo, maior será a energia do íon após a colisão.

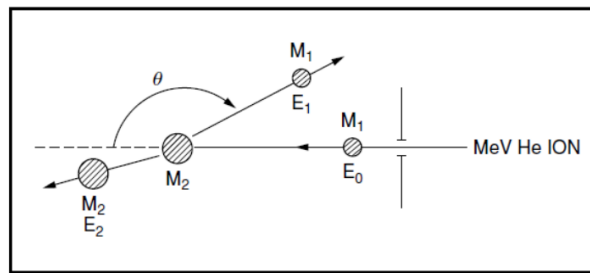


Figura 14 – Representação esquemática da geometria da técnica de RBS.

Fonte: (FELDMAN; ALFORD; MAYER, 2007)

Considerando um feixe incidente de He^+ com energia na faixa de MeV e também que a distância mínima entre o íon incidente e o núcleo dos átomos da amostra é muito maior que as dimensões nucleares (aproximadamente 10 fm), a probabilidade de ocorrer um evento de espalhamento é descrito pela seção de choque diferencial, cuja fórmula está explícita abaixo:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \left\{ \frac{[1 - ((M_1/M_2)\sin(\theta))^2]^{1/2} + \cos(\theta)}{[1 - ((M_1/M_2)\sin(\theta))^2]^{1/2}} \right\}^2 \quad (19)$$

Na Equação (19) Z_1 se refere ao número atômico do íon incidente, Z_2 ao número atômico do elemento alvo, e a carga do elétron, θ ao ângulo de detecção, M_1 a massa do núcleo do íon incidente e M_2 a massa do núcleo do elemento alvo.

Uma vez que se tenha as seções de choque da amostra que se quer analisar e de uma amostra padrão, com densidade superficial de átomos conhecida, é possível relacionar os sinais referentes a amostra e ao padrão e assim calcular a quantidade de um elemento qualquer

presente na amostra através da equação abaixo:

$$Q_B = \frac{N_B}{N_P} \cdot \frac{Q_P \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_P} \right)}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_B} \quad (20)$$

Onde Q_B é a quantidade do elemento presente na amostra, o qual deseja-se determinar, Q_A a quantidade conhecida de um elemento padrão, N_B e N_A são o número de partículas espalhadas pelo elemento presente na amostra e pelo elemento padrão, respectivamente.

Neste trabalho, o elemento que se desejou investigar foi o oxigênio presente no filme dielétrico, sobre um substrato de SiC. Como o silício é mais massivo que o oxigênio, o espectro obtido tem o sinal do oxigênio sobreposto ao do silício, ou seja, tem-se uma baixa razão sinal/fundo de oxigênio, o que dificulta a quantificação desse elemento. A fim de aumentar a razão sinal/fundo de oxigênio, foi feito RBS em geometria de canalização (c-RBS). Foram analisadas pela técnica c-RBS um total de 22 amostras na face Si: 9 delas oxidadas por via úmida a 900°C pelos tempos de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 100 e 120 minutos. As 13 amostras restantes foram oxidadas por via úmida a 1100°C pelos tempos de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 80, 100 e 120 minutos. Para tanto, foi utilizado feixe de He^+ com 1 MeV de energia (para obter melhor resolução em profundidade, como mencionado anteriormente). Essas medidas foram realizadas com o acelerador HVVEE Tandetron 3MV, disponibilizado pelo laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

Na canalização, a direção de incidência do feixe de íons é alinhada com um certo eixo da estrutura monocristalina da amostra. Dessa forma, o número de partículas retroespalhadas por átomos do substrato monocristalino é menor, uma vez que os íons incidentes se movem pelos espaços vazios do cristal (como ilustrado na Figura 15), gerando menos contagens de Si e C. O filme de SiO_2 é amorfo e suas contagens não são alteradas pela canalização. Como consequência, a razão sinal/fundo é aumentada, permitindo maior sensibilidade na detecção da quantidade de oxigênio incorporada durante a oxidação térmica por via úmida.

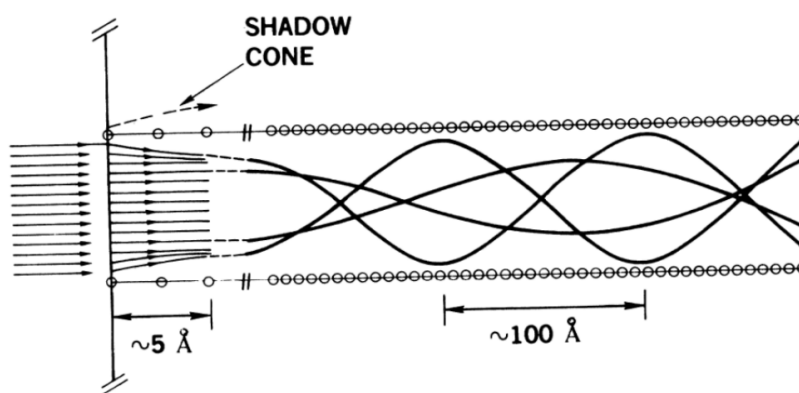


Figura 15 – Representação da trajetória dos íons que sofrem canalização nos espaços vazios da rede monocristalina. A maioria dos íons não é retroespalhado, diminuindo as contagens devido ao substrato monocristalino.

O procedimento prático para encontrar um canal no substrato monocristalino consiste em realizar uma varredura em função do ângulo do feixe incidente. Quando o feixe estiver alinhado com um canal, as contagens diminuem. Para tanto, é necessário utilizar um porta-amostra associado a um goniômetro (permite rotações em torno do eixo do feixe incidente, Z, e em dois eixos perpendiculares a ele, X e Y). Na imagem abaixo é possível visualizar um gráfico de contagens por ângulo de incidência, bem como a janela de controle do goniômetro. Observa-se um vale nas contagens, o que indica a presença de um canal na amostra nas posições $X = -2,0^\circ$ e $Y = -0,2^\circ$. Nesse caso, a amostra foi varrida em passos de $0,2^\circ$ no eixo X (de $-5,0^\circ$ a $5,0^\circ$). Fixou-se o valor de $-2,0^\circ$ e então realizou-se o mesmo padrão de varredura no eixo Y (perpendicular a X).

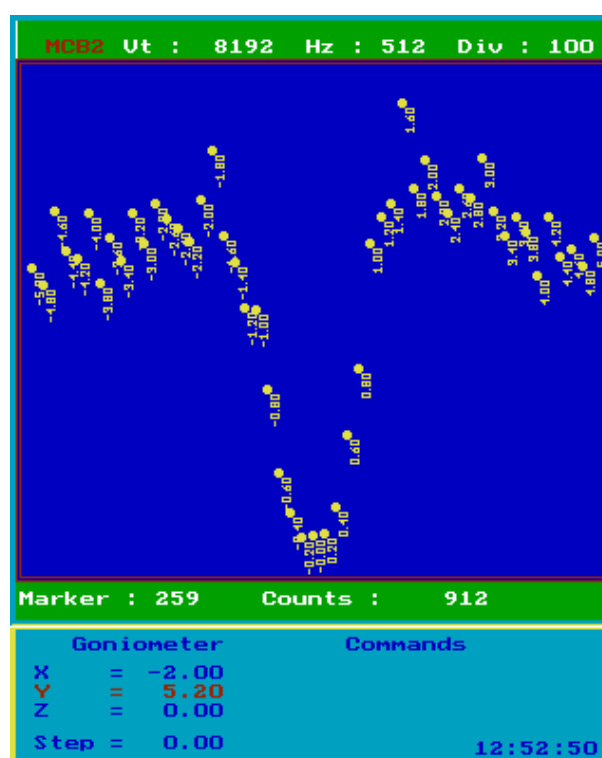


Figura 16 – Imagem do gráfico gerado pelo controlador do multicanal. O vale indicando a presença de um canal na amostra está posicionado em $-2,0^\circ$ no eixo X e $-0,2^\circ$ no eixo Y. Cada ponto no gráfico indica o número de contagens pelo ângulo de inclinação da amostra.

Parte do tratamento dos dados obtidos foi feito com o software Origin, como os gráficos dos espectros e o ajuste dos sinais de oxigênio. Os cálculos de seção de choque (equação 19), quantidade relativa de oxigênio incorporado em cada amostra (equação 20), bem como a estimativa das espessuras (calculadas a partir da densidade volumétrica do filme de SiO_2 de amostras oxidadas por via seca, de $2,26 \text{ g/cm}^3$), foram realizados por um programa escrito por mim, na linguagem Python.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de análise descritas anteriormente neste trabalho, bem como sua comparação com resultados de trabalhos anteriores realizados pelo grupo. Também serão apresentados os resultados referentes à simulação da incorporação de oxigênio em substratos de SiC.

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Uma vez realizada a análise dos dados obtidos pela técnica de RBS das amostras oxidadas em atmosfera úmida (face Si), foi possível criar o gráfico a seguir, que relaciona a quantidade de oxigênio incorporada em cada amostra, de acordo com tempo e temperatura de oxidação.

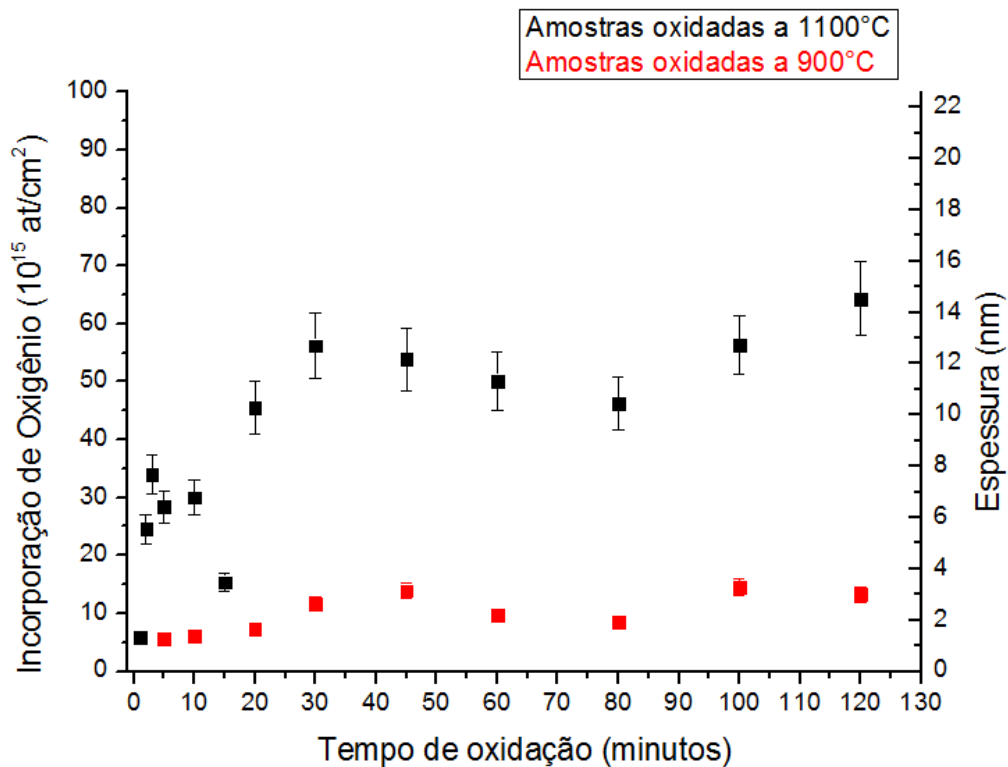


Figura 17 – Quantidade de oxigênio incorporado em cada amostra de SiC analisada em função do tempo de oxidação. No eixo vertical do lado direito, uma estimativa da espessura dos filmes formados. Amostras oxidadas a 1100°C estão representadas pelos pontos pretos, enquanto as oxidadas a 900°C estão representadas pelos pontos vermelhos.

Observando o gráfico, pode-se verificar que as amostras oxidadas à temperatura de 1100°C incorporam mais oxigênio do que as oxidadas a temperatura de 900°C. Para amostras oxidadas a temperatura de 1100°C, observa-se um regime de alta taxa de incorporação de oxigênio nos tempos iniciais (de 1 a 5 minutos aproximadamente), seguido de um regime de

incorporação linear, com menor taxa de oxidação se comparado com o regime inicial e então, uma aparente saturação, uma vez que a amostra oxidada por 30 minutos parece ter incorporado uma quantidade de oxigênio similar a amostras oxidadas por mais tempo (60, 80 e 100 minutos). Os regimes de incorporação linear e de saturação na incorporação de oxigênio em filmes mais espessos também pode ser observado no grupo de amostras oxidadas a 900°C, porém, sem a taxa de incorporação acelerada para os tempos iniciais. A amostra oxidada por 120 minutos a 1100°C parece ter incorporado a maior quantidade de oxigênio do grupo, mas o mesmo não ocorre para a amostra oxidada por 120 minutos a 900°C, que evidencia uma saturação.

De acordo com trabalhos anteriores do grupo (DARTORA, 2018), (RADTKE et al., 2004), a oxidação de amostras de SiC em ambiente contendo apenas oxigênio (atmosfera seca, nas temperaturas de 1100°C e 1150°C) também apresenta uma etapa inicial com alta taxa de oxidação. Comparando ambos os tipos de oxidações (seca e úmida), pode-se pensar que, para tempos iniciais, o mecanismo de oxidação pode ser parecido. Dessa forma, a taxa de oxidação inicial pode estar relacionada ao fato de átomos do substrato serem ejetados na interface SiC/SiO₂, de acordo com o modelo de emissão de Hijikata, Yaguchi e Yoshida (2009).

Das duas amostras oxidadas por 120 minutos analisadas pela técnica de XRR, foi possível obter o refletograma apenas da amostra oxidada a 1100°C, pois o filme era espesso o suficiente. Abaixo, pode-se ver a simulação dos dados obtidos para essa amostra.

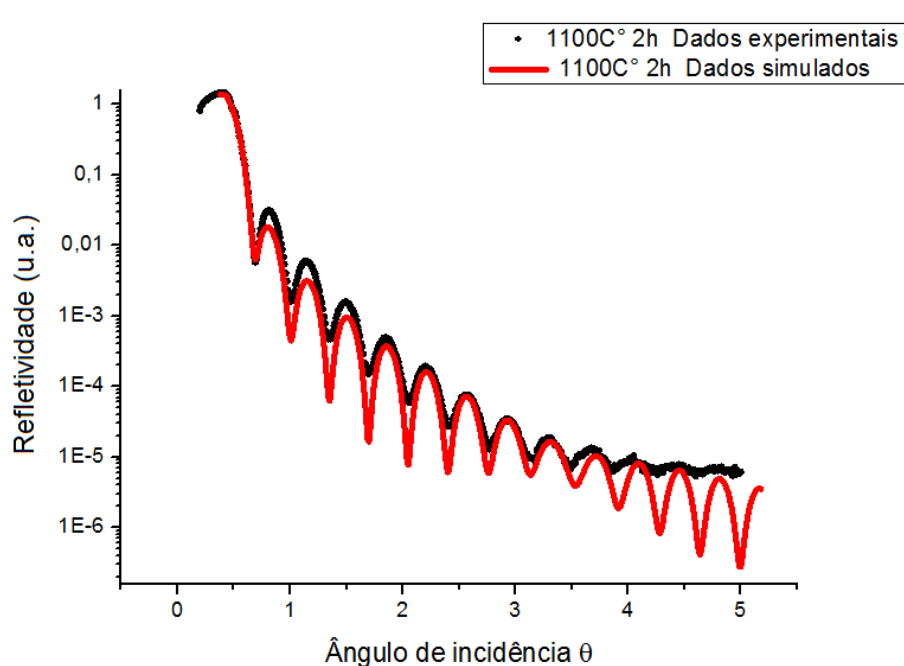


Figura 18 – Espectro de XRR da amostra oxidada por 120 minutos a 1100°C. Dados simulados destacados em vermelho, dados experimentais representados pelos pontos pretos.

A partir da simulação, foi possível determinar a espessura do filme de SiO₂ de 11,96 nm e a espessura da camada interfacial composta por SiC_uO_v de 1,37 nm. A espessura total (espessura do filme de dióxido de silício somada à espessura da camada interfacial) foi de 13,33

nm, o que está próximo do valor estimado pelos dados obtidos com RBS (de 14,53 nm, no total). A rugosidade do filme e da camada interfacial foram estimadas em 0,05 nm e 0,12 nm, respectivamente. A densidade volumétrica da camada interfacial foi de 2,21 g/cm³. A densidade volumétrica do filme de SiO₂ foi de 2,08 g/cm³, tendo sido calculada a partir da razão entre a quantidade total de oxigênio incorporada, obtida pela técnica de RBS e a espessura obtida pela simulação de XRR. A densidade volumétrica tanto do filme de SiO₂ quanto da camada interfacial SiC/SiO₂ são menores do que as obtidas para amostras submetidas a oxidação em atmosfera seca (2,21 g/cm³ e 2,90 g/cm³ respectivamente). Além disso, a camada interfacial composta por oxicarbetos de silício formada durante a oxidação por via úmida parece ser menos espessa do que a camada interfacial formada durante oxidações por via seca (cerca de 4 nm) (DARTORA, 2018).

Na Figura 19, são apresentados os espectros obtidos a partir dos dados de XPS do orbital 2p do silício de 8 amostras oxidadas por via úmida a 1100°C por diferentes tempos.

Analisando os espectros referentes ao grupo de amostras oxidadas por via úmida a 1100°C, observa-se que o sinal referente ao filme de SiO₂, representado pela linha magenta, aumenta de intensidade conforme os tempos de oxidação aumentam, indicando que cada vez mais oxigênio é incorporado à amostra, conforme o esperado.

O sinal referente à camada interfacial composta por oxicarbetos de silício (representado pela linha cinza), tende a diminuir em relação ao sinal referente ao filme de SiO₂, até que as contagens referentes a essa componente tornam-se parte do fundo a partir do tempo de oxidação de 60 minutos.

Já o sinal representado pela linha azul, referente ao substrato de SiC, tende a diminuir conforme o tempo de oxidação das amostras aumenta, deixando de ser perceptível a partir da amostra oxidada por 30 minutos.

Esse comportamento deve-se ao fato de que, conforme o filme de SiO₂ vai aumentando em espessura, os fotoelétrons que são ejetados de átomos de camadas mais profundas da amostra (neste caso o substrato e a camada interfacial) perdem energia cinética devido a interações com os átomos constituintes do filme de SiO₂ durante o percurso. Assim, acabam sendo contabilizados como contagens de fundo.

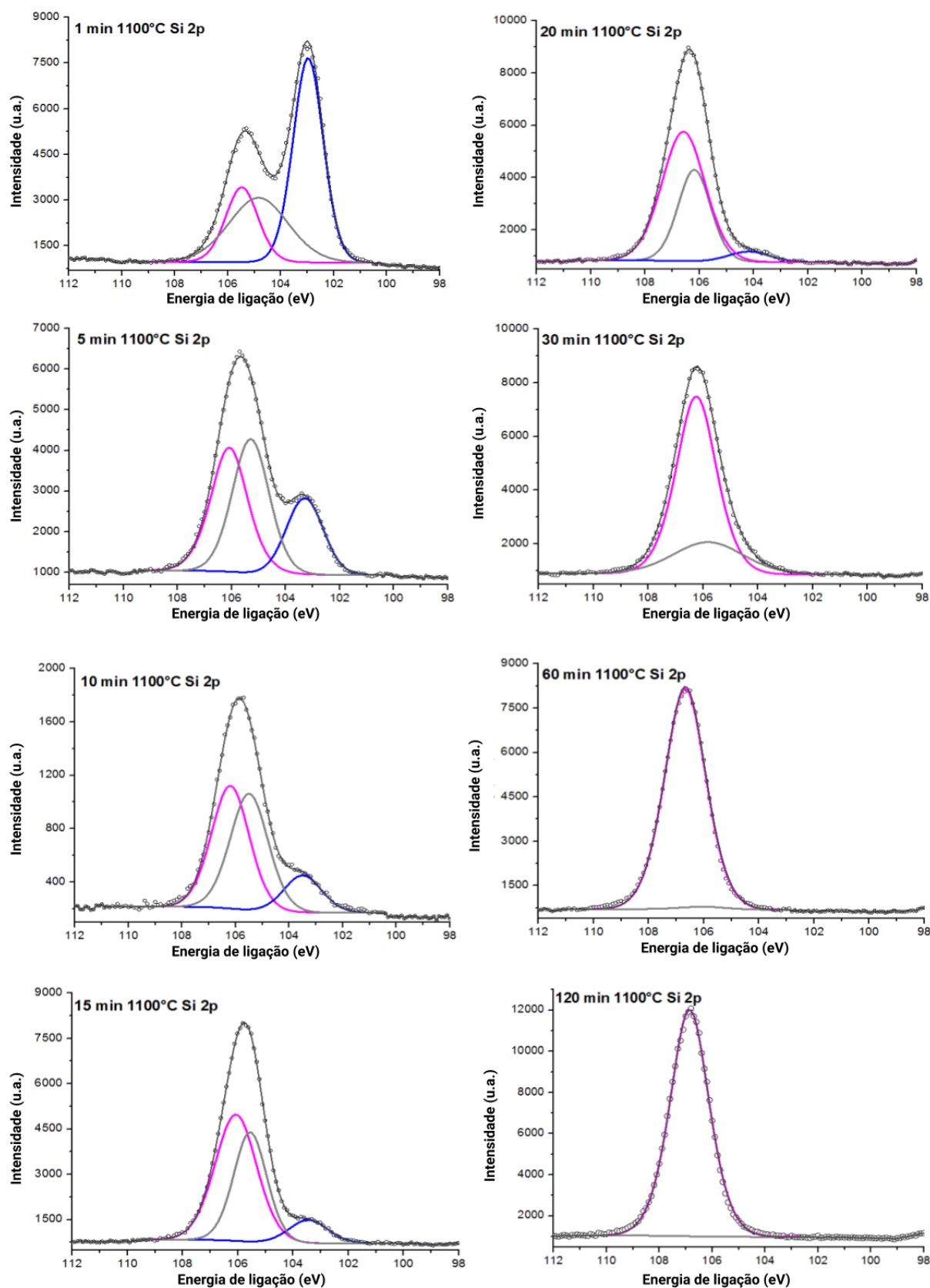


Figura 19 – Espectros de XPS do orbital Si 2p de amostras oxidadas por 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos a 1100°C, face Si. Os pontos em preto representam os dados experimentais. A linha azul é referente ao substrato de SiC; a linha cinza, à camada interfacial composta por oxicarbeto de silício; a linha magenta, ao filme de SiO₂ e, por último, a linha cinza escuro, que corresponde à soma das componentes.

De modo geral, analisando os resultados obtidos com as três técnicas simultaneamente, parece que, durante a etapa inicial de crescimento, o oxigênio reage com os átomos do substrato formando um filme de dióxido de silício e uma camada interfacial composta por oxicarbeto de silício. Para tentar explicar a formação dessa região interfacial e a alta taxa de incorporação de oxigênio inicial em ambientes contendo O_2 e vapor d'água pode-se levar em conta o modelo de emissão, mencionado anteriormente no [Capítulo 2](#). De acordo com [Hijikata, Yaguchi e Yoshida \(2009\)](#), existe tensão próxima à interface substrato/óxido durante os primeiros estágios de oxidação, decorrente da diferença entre a densidade volumétrica do substrato e do filme de SiO_2 . Isso faz com que a rede cristalina do substrato se expanda, emitindo átomos de Si e C, contribuindo para uma alta taxa de oxidação inicial. Os átomos de Si e C acabam por ocupar posições nos interstícios do óxido amorfo, reagindo com outras espécies participantes da reação de oxidação e contribuindo para a formação da camada interfacial composta por oxicarbeto de silício. Essa camada composta por SiC_uO_v faz com que a tensão entre o substrato cristalino e o filme de SiO_2 diminua. Assim, a diminuição da tensão entre o substrato e o filme amorfo formado, bem como o acúmulo de átomos intersticiais na interface SiC/SiO_2 resultam na redução da emissão de átomos do substrato e, conseqüentemente, na diminuição da taxa de incorporação de oxigênio ([HIJIKATA et al., 2013](#)), ([HIJIKATA, 2019](#)).

Conforme a espessura do filme de SiO_2 aumenta, as moléculas de água difundem através do filme de SiO_2 e da camada interfacial SiC/SiO_2 , reagindo com as demais espécies participantes da oxidação formando espécies voláteis como SiO , CO , H_2 e CO_2 que acabam por sair das amostras e não contribuem para a formação do filme ([PHAM et al., 2019](#)). Nesse processo, a camada interfacial composta por oxicarbeto de silício diminui em espessura e densidade volumétrica. Apesar disso, nota-se que essa camada não é completamente removida mesmo para maior temperatura e tempo de oxidação. Esse é um resultado interessante, uma vez que amostras oxidadas em ambiente contendo apenas H_2O ou que passaram por tratamento térmico em ambiente contendo H_2O após o processo de oxidação, não têm tendência a apresentar uma camada interfacial SiC/SiO_2 . Observações anteriores do grupo mostram que para amostras primeiramente oxidadas em atmosfera seca e que passaram por um tratamento térmico posterior em atmosfera contendo vapor d'água enriquecido isotopicamente (D_2O^{18}), a camada interfacial foi removida ([PITTHAN et al., 2014](#)). Em seu artigo intitulado 'Oxidation of silicon carbide by O_2 and H_2O : A ReaxFF reactive molecular dynamics study', [Newsome et al. \(2012\)](#) realizaram simulações que modelam a formação de ligações químicas entre as espécies que participam da reação de oxidação do SiC , em ambientes contendo H_2O e/ou O_2 . Os autores observaram que, para um ambiente contendo uma mistura de H_2O e O_2 , a reação de oxidação ocorre em duas etapas: o O_2 reage com carbeto de silício formando SiO_2 e, então, moléculas de água reagem com átomos de oxigênio e do substrato formando espécies compostas majoritariamente por átomos de C, O e H. Já em simulações onde foi considerado um ambiente contendo apenas H_2O , a quantidade de espécies SiC_uO_v formadas foi insignificante. O fato dessa camada interfacial continuar presente nas amostras analisadas nesse trabalho pode ser

um dos motivos da aparente saturação de incorporação de oxigênio, uma vez que, para filmes de SiO₂ mais espessos, a reação entre átomos de oxigênio com átomos do substrato pode ser limitada pela difusão das espécies oxidantes através da camada interfacial SiC/SiO₂.

Comparando os resultados obtidos nesse trabalho em oxidações por via úmida com resultados obtidos em trabalhos anteriores do grupo em oxidação por via seca, nota-se que a espessura dos filmes de dióxido de silício obtidas para ambos os conjuntos de amostras são parecidos (sob condições de tempo e temperatura de oxidação aproximados: para as oxidações por via seca na face Si, à 1100°C, de 100 mbar até 200 mbar, foram observados filmes com espessuras variando entre 3 nm e 7 nm; já à 900°C, espessuras entre 1 nm a 3 nm, durante os tempos de oxidação de 30 a 60 minutos). Além disso, sabe-se que a energia de ativação determinada para amostras oxidadas em ambiente contendo apenas oxigênio, com espessura do filme dielétrico abaixo de 10 nm, é de 1,2 eV, enquanto que a energia de ativação calculada para amostras submetidas a oxidação em ambiente contendo oxigênio e vapor d'água é muito próximo, de 1,1 eV (DARTORA, 2018). Analisando esses dados, pode-se inferir que o processo que governa a alta taxa de incorporação inicial de oxigênio é similar para ambos os tipos de oxidação, ou seja, a emissão de átomos do substrato.

4.2 RESULTADOS TEÓRICOS

O oxigênio reage com o substrato monocristalino de carbeto de silício formando um filme fino de dióxido de silício, uma camada interfacial SiC/SiO₂ composta por oxicarbeto de silício (identificada como SiC_uO_v) e espécies voláteis como CO e CO₂ (identificadas como 'gás'). Foi possível simular a evolução temporal da densidade superficial das espécies participantes da oxidação do SiC por via seca (ambiente contendo apenas O₂) em função da profundidade do filme dielétrico formado a partir da equação de difusão de cada espécie participante da reação.

A fim de poder comparar resultados experimentais com os obtidos pela simulação, foram usados os seguintes parâmetros: a taxa de incorporação de oxigênio de $0,16 \times 10^{15}$ átomos.cm⁻².min⁻¹ e a taxa de formação de SiO₂ de 0,04 nm.min⁻¹, que foram calculadas a partir de uma energia de ativação de 1,2 eV, supondo o filme dielétrico uniforme e estequiométrico, temperatura de 1100°C e pressão de 100 mbar (DARTORA, 2018).

Abaixo, são apresentados os gráficos (criados através de um programa escrito na linguagem Python) dos dados obtidos com a simulação. As curvas foram calculadas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.

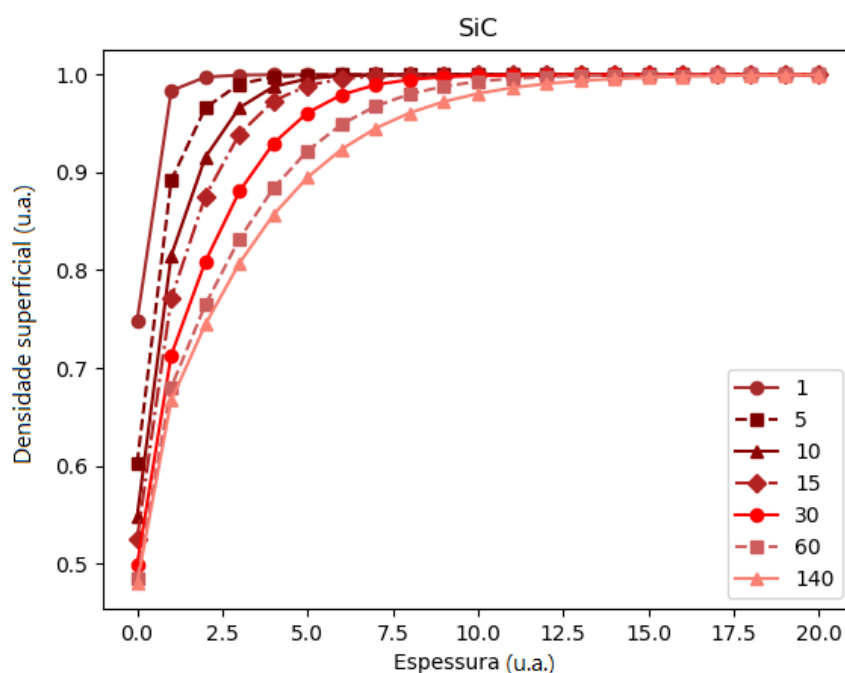


Figura 20 – Evolução temporal da densidade superficial de SiC em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.

O gráfico acima refere-se à evolução temporal da densidade superficial de SiC em função da profundidade da amostra. Em tempos iniciais (de 1 a 10 minutos, aproximadamente) observa-se claramente uma brusca diminuição da densidade de SiC na superfície do filme de SiO_2 formado. Isso está relacionado ao início da reação de oxidação, ou seja, à taxa inicial acelerada de incorporação de oxigênio observada experimentalmente. Nos primeiros estágios de oxidação, há uma alta taxa de reação entre os átomos de oxigênio e do substrato, devido à emissão de átomos de Si e C do substrato (discutido anteriormente na seção 4.1). Conforme o tempo de oxidação aumenta e o filme dielétrico cresce, a taxa de incorporação de oxigênio tende à diminuir (estágio de incorporação linear seguido de saturação), bem como a densidade de SiC próxima à superfície. Para maiores profundidades do filme, a densidade superficial de SiC permanece constante em relação ao tempo de oxidação.

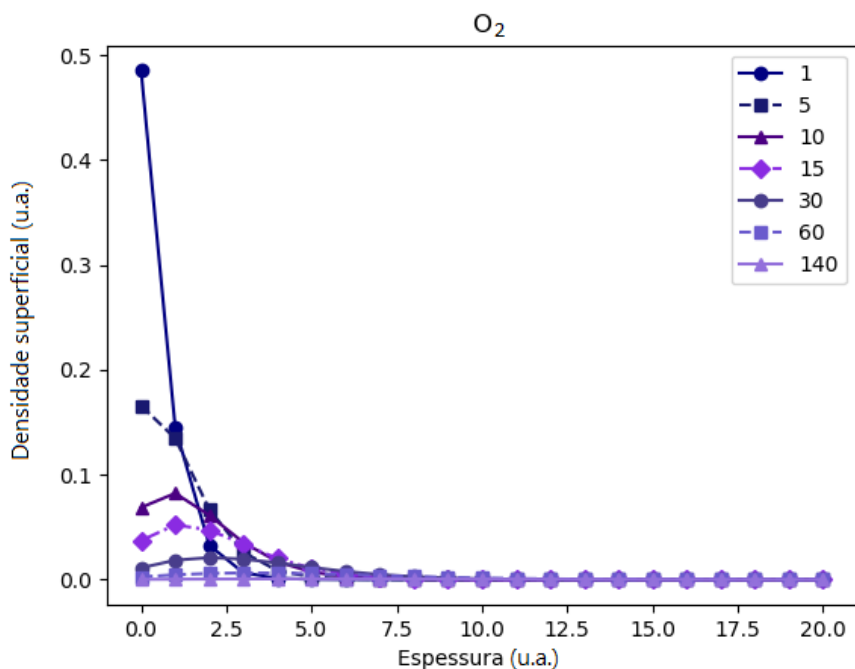


Figura 21 – Evolução temporal da densidade superficial de O_2 em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.

Em relação ao gráfico acima, correspondente ao O_2 , percebe-se que, inicialmente, existe uma alta densidade de O_2 na superfície. Em um pequeno intervalo de tempo (1 a 5 minutos) nota-se uma queda abrupta, devido à alta taxa inicial de incorporação de oxigênio. Ou seja, as moléculas de oxigênio presentes em abundância na superfície da amostra reagem com os átomos do substrato, formando o filme de SiO_2 . Conforme o tempo de oxidação aumenta, a taxa de oxidação diminui e as moléculas de oxigênio difundem pelo filme, reagindo e formando uma camada interfacial composta por oxicarbeto de silício. Além disso, espécies de O_2 presentes na interface SiC/SiO_2 reagem com átomos de carbono, formando compostos voláteis. A densidade superficial de O_2 torna-se zero a uma maior profundidade da amostra, como esperado.

A seguir, vemos os gráficos referentes aos produtos formados pela reação de oxidação do SiC . A Figura 22 ilustra a formação do filme de SiO_2 . Inicialmente (1 a 5 minutos), uma grande quantidade de SiO_2 é formada. Conforme o tempo de oxidação aumenta, a quantidade de SiO_2 continua aumentando na superfície, mas a uma taxa menor, o que condiz com os resultados experimentais. A densidade superficial do filme de SiO_2 tende à zero para maiores profundidades, o que está relacionado com a transição da camada de óxido amorfo para o substrato de SiC . Ou seja, a quantidade de espécies de SiO_2 diminui conforme uma maior quantidade de espécies SiC_uO_v vai sendo formada na região da interface SiC/SiO_2 .

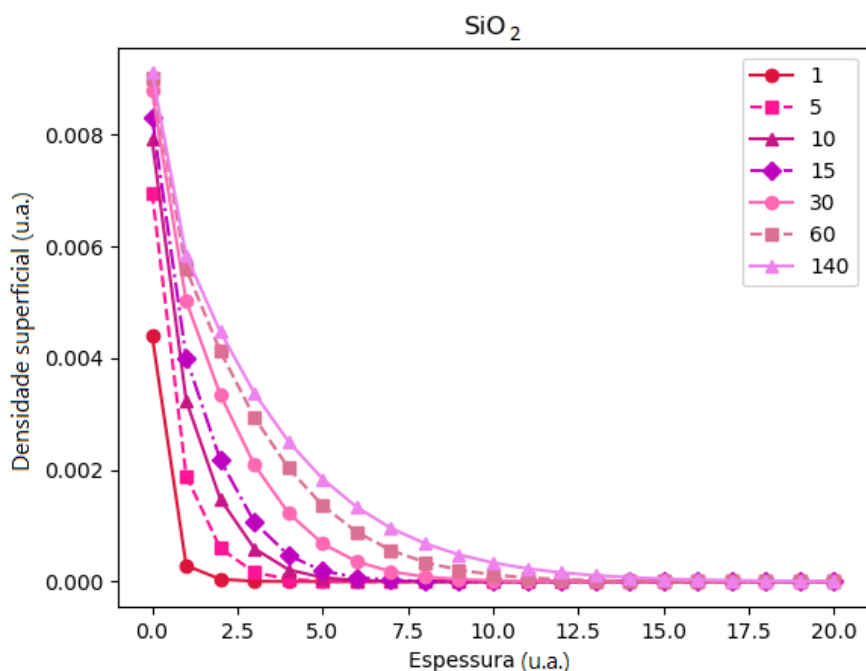


Figura 22 – Evolução temporal da densidade superficial de SiO_2 em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.

Um comportamento similar pode ser observado na [Figura 23](#), que ilustra a evolução temporal da densidade superficial da camada interfacial composta por oxicarbeto de silício em relação à profundidade da amostra. No entanto, a densidade superficial dessa camada é muito menor do que a densidade superficial de SiO_2 para o mesmo intervalo de tempo e espessura. Na simulação pode-se observar que apesar da taxa de formação de espécies SiC_uO_v diminuir consideravelmente com o aumento do tempo de oxidação, elas continuam sendo formadas durante o processo de oxidação. Assim, a camada interfacial não atinge um limite de profundidade específico. Foi observado experimentalmente que a camada interfacial SiC/SiO_2 atinge uma espessura máxima em cerca de 4 nm independente da espessura total do filme de SiO_2 crescido em ambiente contendo apenas O_2 ([DARTORA, 2018](#)) (sob pressão de 100 mbar, tempo de oxidação de 60 minutos e temperaturas de oxidação de 900°C à 1150°C). Esse fenômeno observado no modelo teórico pode ser consequência de que a emissão de átomos de Si e C do substrato não tenha sido contemplada nessa simulação, uma vez que o limite de espessura dessa camada interfacial parece estar relacionado com a diminuição da emissão de átomos do substrato ([HIJIKATA; YAGUCHI; YOSHIDA, 2009](#)). Nesse caso, para reproduzir os resultados experimentais, seria necessário reescrever o código da simulação, levando em conta a emissão de átomos de Si e C no modelo. Outra possibilidade é que de fato não exista um limite de espessura específico da camada interfacial, e uma quantidade muito pequena de espécies SiC_uO_v continue sendo formada. Dessa forma, talvez os equipamentos utilizados nos experimentos não tenham resolução suficiente para detectar essas espécies SiO_uC_v presentes

no filme dielétrico.

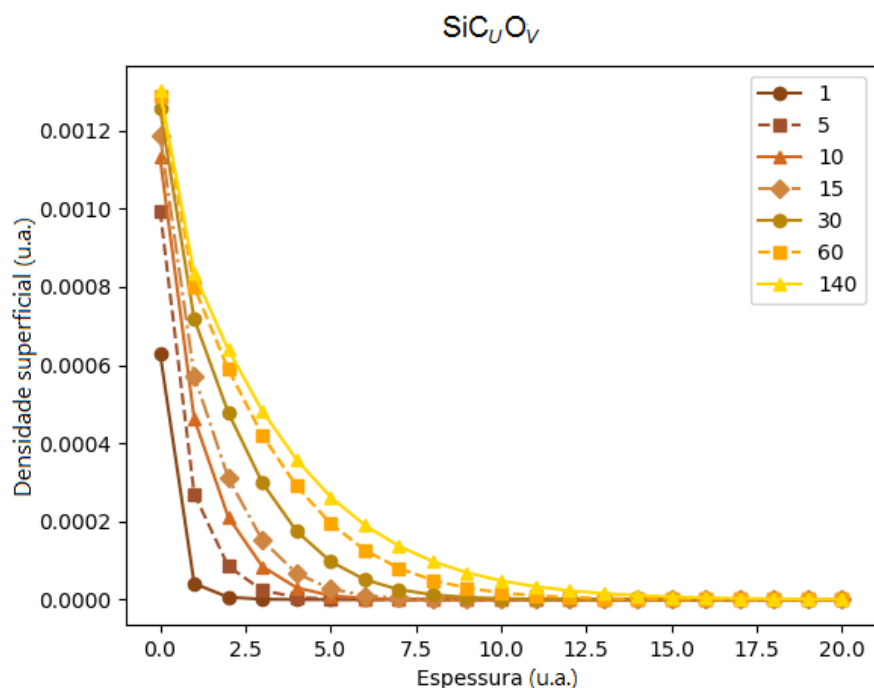


Figura 23 – Evolução temporal da densidade superficial de SiC_uO_v em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.

Por fim, pode-se observar a [Figura 24](#), que mostra a evolução temporal da formação de espécies voláteis durante o processo de oxidação. Durante a oxidação, espécies de O_2 reagem com átomos de carbono presentes na região de interface SiC/SiO_2 , formando as espécies voláteis CO e CO_2 . Essas espécies, aqui denominadas como 'gás', difundem através do filme dielétrico e acabam por deixar a amostra. Analisando o gráfico abaixo, nota-se que sua densidade é extremamente baixa próxima à superfície, ou seja, elas não contribuem para a formação do filme de SiO_2 . Além disso, sua densidade superficial também é baixa à maiores profundidades da amostra. A densidade volumétrica do substrato de SiC ($3,2 \text{ g/cm}^3$) é maior que a da camada interfacial composta por oxicarbeto de silício ($2,9 \text{ g/cm}^3$) e que a do filme de SiO_2 ($2,2 \text{ g/cm}^3$), o que explica o porquê de uma menor quantidade dessas espécies voláteis se encontrarem em regiões mais profundas. O fato dessas espécies continuarem sendo formadas durante maiores tempos de oxidação corrobora a ideia de que elas contribuem para a saturação da incorporação de oxigênio.

Os resultados obtidos pela simulação de incorporação de oxigênio em amostras de SiC estão de acordo com os resultados experimentais obtidos anteriormente pelo grupo ([RADTKE et al., 2004](#)), ([DARTORA, 2018](#)). No [Apêndice A](#) são apresentados gráficos comparando simultaneamente a evolução temporal de todas as espécies participantes da reação de oxidação.

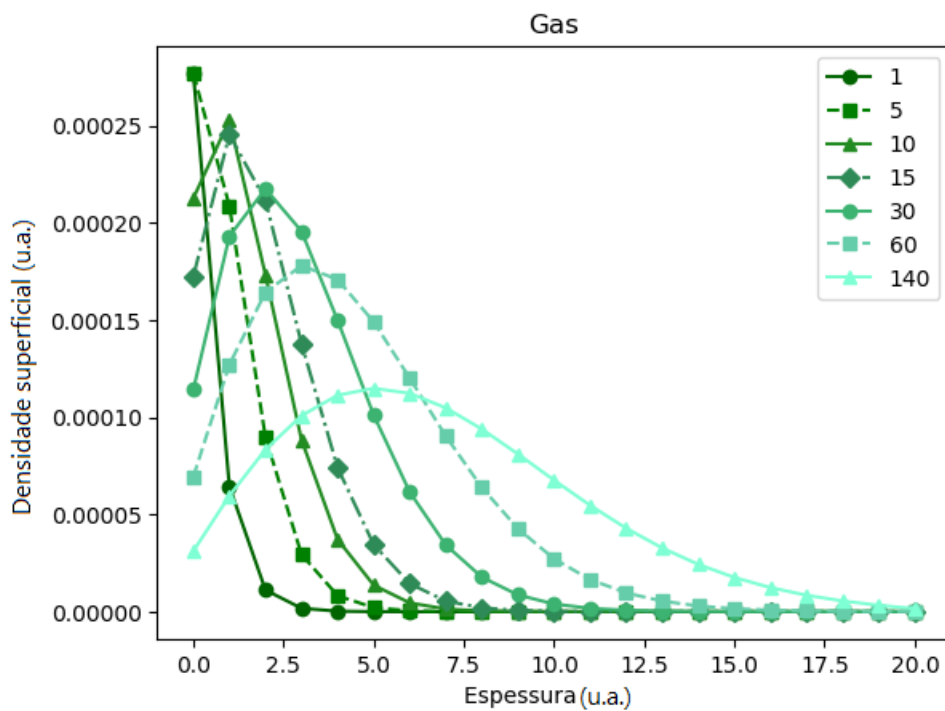


Figura 24 – Evolução temporal da densidade superficial de espécies voláteis formadas durante a reação (aqui chamadas de "gás") em função da profundidade do filme dielétrico crescido por oxidação térmica via seca. Curvas obtidas para os tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60 e 140 minutos.

5 CONCLUSÃO

Nesse capítulo, apresentam-se as últimas conclusões do trabalho proposto e realizado, bem como a previsão de trabalhos futuros.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizado o preparo e a oxidação por via úmida (O_2 e vapor d'água) de um total de 22 amostras de SiC por diferentes intervalos de tempo. Essas amostras foram divididas em dois grupos, um oxidado na temperatura de 1100°C e outro na temperatura de 900°C . Foram empregadas três técnicas distintas de análise de materiais a fim de investigar a formação de um filme fino de SiO_2 e suas características. Observou-se a formação de uma camada interfacial SiC/ SiO_2 composta por oxicarbeto de silício. Os resultados obtidos pelas técnicas de RBS, XRR e XPS foram comparados com resultados obtidos em trabalhos anteriores do grupo em oxidação de amostras de SiC em atmosfera seca (O_2). Concluiu-se que, para temperaturas mais altas de oxidação úmida, tanto a camada interfacial, quanto o filme de SiO_2 formado têm uma densidade volumétrica menor do que a obtida para amostras oxidadas por via seca. Além disso, a camada interfacial composta por $SiC_{u,v}$ obtida nas oxidações por via úmida foi menos espessa que a obtida por oxidações por via seca. Observou-se também três regimes distintos de incorporação de oxigênio para as amostras do grupo oxidado à 1100°C : um inicial de alta taxa de incorporação, um intermediário, de incorporação linear, e o último, uma aparente saturação na incorporação de oxigênio. Tais regimes também foram observados em oxidações por via seca. Acredita-se que a alta taxa de oxidação inicial e a formação da camada interfacial SiC/ SiO_2 estejam relacionadas com o modelo de emissão de átomos do substrato (HIJIKATA; YAGUCHI; YOSHIDA, 2009). Conforme a temperatura e o tempo de oxidação aumentam, o filme dielétrico se torna mais espesso. Moléculas de água difundem pelo filme e pela região interfacial, reagindo e formando espécies voláteis, que acabam por difundir e deixar a amostra. Tanto a presença de uma camada interfacial SiC/ SiO_2 quanto a formação de espécies voláteis podem estar associadas à saturação da incorporação de oxigênio observada.

Foi feita uma simulação da incorporação de oxigênio que calcula numericamente o resultado das equações de difusão para todas as espécies que participam da reação de oxidação de SiC em ambiente contendo O_2 . Foram obtidos perfis de densidade superficial das espécies oxidantes em razão da espessura do filme dielétrico formado para diferentes tempos de oxidação, coincidindo qualitativamente com os resultados experimentais obtidos previamente a este trabalho (DARTORA, 2018).

Os tópicos e conceitos discutidos neste trabalho foram, em sua maioria, apresentados em disciplinas como Métodos Computacionais, Físico-Química, Técnicas de Análise de Materiais, Química Nuclear e Radioquímica, entre outras, durante a graduação. De maneira geral, acredito

que este trabalho relaciona conhecimentos interdisciplinares da área de física e engenharia, obtidos no decorrer do curso de graduação em Engenharia Física.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Os próximos passos deste trabalho consistem na:

- Modificação do código da simulação de incorporação de oxigênio em amostras oxidadas por via seca considerando a emissão de átomos do substrato a fim de tentar reproduzir os resultados experimentais obtidos anteriormente pelo grupo.
- Simulação de incorporação de oxigênio em amostras oxidadas com vapor d'água, a partir da manipulação das equações de difusão das espécies participantes da reação.
- Produção de transistores de SiC, com filmes de SiO₂ crescidos por oxidação via seca e úmida, medida de suas características elétricas (como resistividade e curvas características de tensão em função da corrente entre terminais) e comparação de resultados.

Referências

- ALMEIDA, R. de; BAUMVOL, I. **Reaction-diffusion in high-k dielectrics on Si**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Elsevier Science, 2003. v. 49. 144 p. Citado na página 9.
- BECHSTEDT, F. et al. Polytypism and properties of silicon carbide. **physica status solidi (b)**, v. 202, julho 1997. Citado na página 5.
- BENFDILA, A.; ZEKENTES, K. On silicon carbide thermal oxidation. **African Physical Review**, v. 4, julho 2010. Citado na página 8.
- BIRKHOLZ, M. **Thin film analysis by X-ray scattering**. Weinheim: Verlag GmbH Co. KGaA, 2005. Citado na página 17.
- COLOMBI, P. et al. Reproducibility in xray reflectometry: results from the first worldwide roundrobin experiment. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, janeiro 2008. Citado na página 17.
- CORRÊA, S. A. **Propriedades Físico-Químicas de estruturas dielétricos/SiC e da camada interfacial formadas**. 2009. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Citado na página 19.
- DARTORA, G. **Investigação dos processos de crescimento térmico de dióxido de silício sobre carbeto de silício**. 2018. 80 p. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Citado 9 vezes nas páginas 2, 15, 16, 25, 26, 29, 32, 33 e 35.
- DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, The Royal Society of Chemistry, v. 36, p. 1323–1332, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1713945>>. Citado na página 6.
- DEVRIES, P. L.; HASBUN, J. E. **A first course in computational physics**. United States of America: John Wiley and Sons Inc, 1994. v. 1. 435 p. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- ESA, E. S. A. The largest telescope mirror ever put into space. 2009. Disponível em: <http://www.esa.int/Science_Exploration/Space_Science/The_largest_telescope_mirror_ever_put_into_space>. Acesso em: 10 de novembro de 2019. Citado na página 6.
- FELDMAN, L. C.; ALFORD, T. L.; MAYER, J. W. Fundamentals of nanoscale film analysis. **Springer Science**, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- HAN, R. et al. Development of bulk SiC single crystal grown by physical vapor transport method. **Optical materials**, n. 23, p. 415–420, 2003. Citado na página 5.
- HIJIKATA, Y. Macroscopic simulations of the SiC thermal oxidation process based on the Si and C emission model. **Elsevier**, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570, Japan, v. 92, fevereiro 2019. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 28.
- HIJIKATA, Y. et al. Thermal oxidation mechanism of silicon carbide. **InTech**, v. 36, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 28.

- HIJIKATA, Y.; YAGUCHI, H.; YOSHIDA, S. A kinetic model of silicon carbide oxidation based on the interfacial silicon and carbon emission phenomenon. **Applied Physics Express**, IOP Publishing, v. 2, p. 021203, fevereiro 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143%2Fapex.2.021203>>. Citado 5 vezes nas páginas 7, 25, 28, 32 e 35.
- ICINSIGHTS. **The McClean Report**. 2020. Disponível em: <<https://www.icinsights.com/services/mcclean-report/report-contents/>>. Acesso em: 02 de maio de 2020. Citado na página 1.
- INTEL. Over 50 years of Moore's law. 2019. Disponível em: <<https://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/moores-law-technology.html>>. Acesso em: 27 de outubro de 2019. Citado na página 1.
- IZHEVSKYI, V. A. et al. Review article: Silicon carbide. structure, properties and processing. **SciELO**, n. 297, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 4.
- JORGENSEN, P. J.; WADSWORTH, M. E.; CUTLER, I. B. Effects of water vapor on oxidation of silicon carbide. **Journal of The American Ceramic Society**, EUA, v. 44, junho 1961. Citado na página 8.
- LARREA, T. et al. Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom**, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 1323–1332, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/A702875J>>. Citado na página 6.
- MILMAN, Y. V. et al. Temperature dependence of hardness in silicon-carbide ceramics with different porosity. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 17, p. 361–368, abril 1999. Citado na página 6.
- NEWSOME, D. A. et al. Oxidation of silicon carbide by O₂ and H₂O: A ReaxFF reactive molecular dynamics study, part i. **The Journal of Physical Chemistry**, USA, v. 116, julho 2012. Citado na página 28.
- NOGUEIRA, F. Modelagem e simulação - cadeias de Markov. **Universidade Federal de Juiz de Fora**, 2009. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/epd042/files/2009/02/cadeiaMarkov1.pdf>>. Acesso em: 11 de novembro de 2019. Citado na página 51.
- OGAWA, S.; TAKAHASHI, I. Glass transition of ultrathin sugar films probed by xray reflectivity. **IntechOpen**, v. 1, n. 3, p. 117, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- OPILA, R. H. E. Paralineer oxidation of SiC in water vapor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, Janeiro 1997. Citado na página 2.
- PANALYTICAL; ALMELO, B. V. **Quick Start Guide - Manual X'Pert Reflectivity**. [S.l.], 2004. Citado na página 18.
- PARRAT, L. G. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. **Physical Review**, v. 95, janeiro 1954. Citado na página 18.
- PHAM, H. V. et al. Oxidation kinetics of silicon carbide in steam at temperature range of 1400 to 1800°C studied by laser heating. **Journal of Nuclear Materials**, v. 259, novembro 2019. Citado na página 28.

PITTHAN, E. et al. SiO₂/SiC structures annealed in D₂¹⁸O: Compositional and electrical effects. **Appl. Phys. Lett.**, Brasil, v. 104, março 2014. Citado na página 28.

RADTKE, C. et al. Oxygen transport and incorporation mechanisms in the dry thermal oxidation of 6h-sic. **Applied Physics Reviews**, Brasil, v. 85, outubro 2004. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 33.

ROY, J. et al. Oxidation behaviour of silicon carbide - a review. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, Índia, v. 38, dezembro 2014. Citado na página 8.

SEAH, M.; BRIGGS, D. **Practical Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. [S.l.]: John Wiley, 1996. Citado na página 20.

SIA. **2020 STATE OF THE U.S. SEMICONDUCTOR INDUSTRY**. 2020. Disponível em: <<https://www.semiconductors.org/wp-content/uploads/2020/06/2020-SIA-State-of-the-Industry-Report.pdf>>. Acesso em: 11 de agosto de 2020. Citado na página 2.

SONG, Y.; DHAR, S.; FELDMAN, L. C. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. **Journal of Applied Physics**, The Royal Society of Chemistry, v. 95, p. 1323–1332, maio 2004. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 8.

WITTBERG, T. N.; WANG, P. S.; HSU, S. M. Surface oxidation kinetics of SiC powders in wet and dry air studied by x-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited auger electron spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, John Wiley Sons, Ltd., United States of America, v. 35, maio 2003. Citado na página 8.

YOSHIMURA, M.; KASE, J. ichiro; SOMIYA, S. Oxidation of SiC powder by high-temperature, high-pressure H₂O. **J. Mater. Res.**, Japão, v. 1, janeiro 1986. Citado na página 8.

ÖNNEBY, C. G. P. C. Silicon oxycarbide formation on sic surfaces and at the SiC/SiO₂ interface. **Journal of Vacuum Science Technology**, v. 16, Junho 1998. Citado na página 2.

Apêndices

APÊNDICE A – Resultados teóricos

A seguir, serão apresentados os gráficos obtidos com a simulação da incorporação de oxigênio por via seca, supondo uma temperatura de oxidação de 1100°C e pressão de 100 mbar constantes. É possível comparar a evolução temporal da densidade superficial em função da profundidade no filme dielétrico de todas as espécies participantes na oxidação. Nas figuras 25, 26 e 27, pode-se observar simultaneamente a comparação entre todas as espécies participantes da reação que foram consideradas na simulação (SiC , O_2 , SiO_2 , SiC_uO_v e gás). Já nas figuras 28, 29 e 30, pode-se observar, alterando os limites das ordenadas dos gráficos, detalhes da evoluções das espécies formadas como produto da reação (SiO_2 , SiC_uO_v e gás).

Como detalhado na seção 4.2 referente aos resultados teóricos, pode-se observar, de modo geral, que:

1. As curvas referentes ao SiC , em tempos iniciais, apresentam uma diminuição da densidade superficial, o que está relacionado ao início da reação de oxidação. Conforme o tempo de oxidação aumenta, a densidade de SiC na superfície tende a diminuir devido à formação do filme dielétrico, porém, permanece constante à maiores profundidades.
2. As curvas referentes ao O_2 mostram uma alta densidade de O_2 na superfície, porém, em um pequeno intervalo de tempo, ocorre uma queda, devido à alta taxa de reação de moléculas de oxigênio com átomos do substrato na etapa inicial de oxidação. À maiores profundidades, a densidade superficial de O_2 tende a zero.
3. Nas curvas referentes ao SiO_2 , inicialmente observa-se uma grande quantidade desse produto sendo formado. Conforme o tempo de oxidação aumenta, espécies de SiO_2 continuam sendo formadas, mas à uma taxa menor.
4. Já nas curvas que se relacionam à densidade das espécies de SiC_uO_v , notamos um comportamento similar ao das curvas referentes ao SiO_2 , mas com uma densidade superficial muito menor. Nota-se também que não há um limite específico de profundidade no qual as espécies SiC_uO_v param de se formar.
5. Por fim, pode-se observar, nas curvas que se referem às espécies voláteis formadas durante a oxidação (gás), uma densidade muito baixa tanto na superfície quanto à maiores profundidades da amostra. Ou seja, essas espécies tendem a se formar na região interfacial e difundir, não contribuindo para a formação do filme dielétrico.

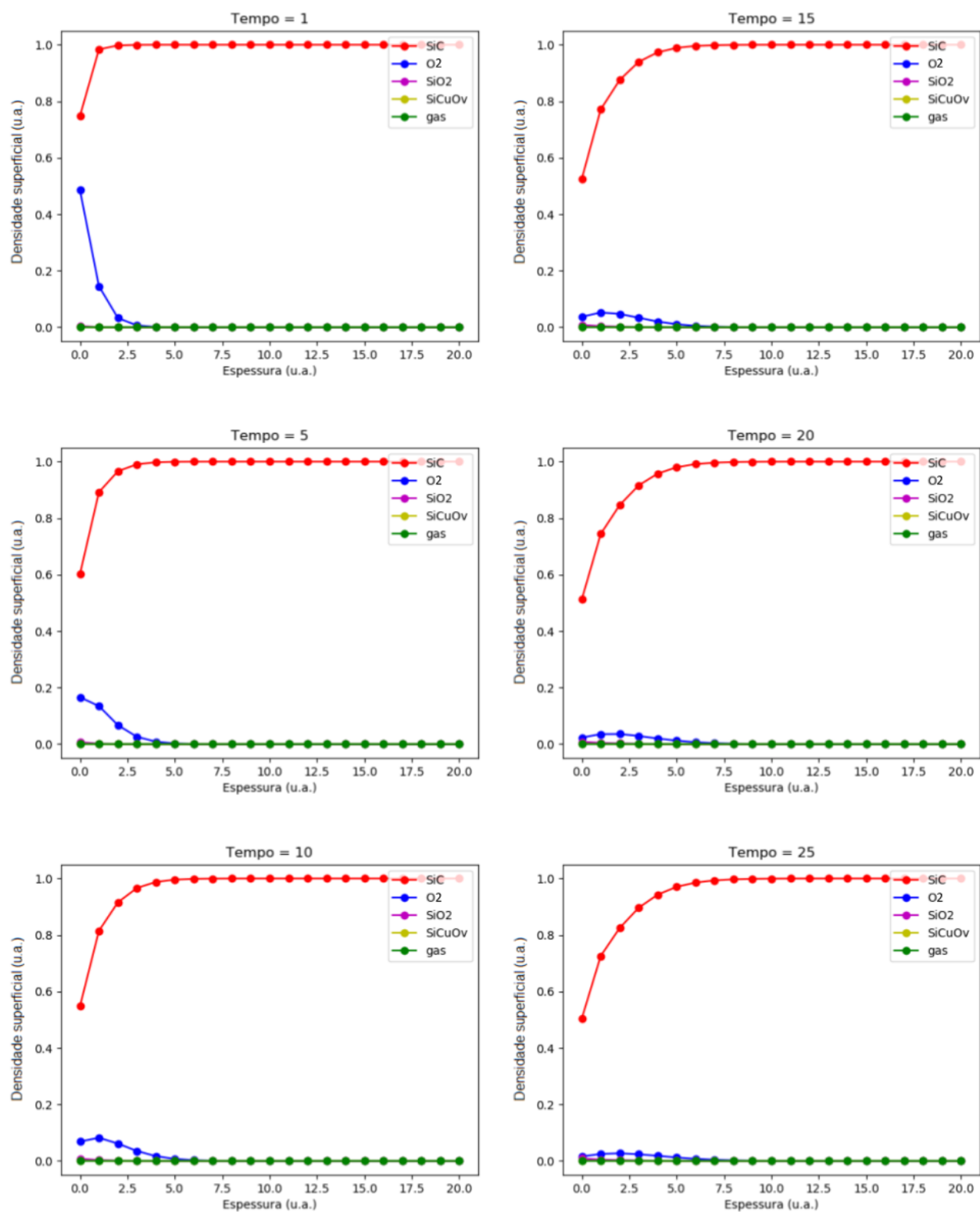


Figura 25 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para todas as espécies participantes da reação de oxidação por via seca (SiC, O₂, SiO₂, SiCuO_v e gás) nos tempos 1, 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.

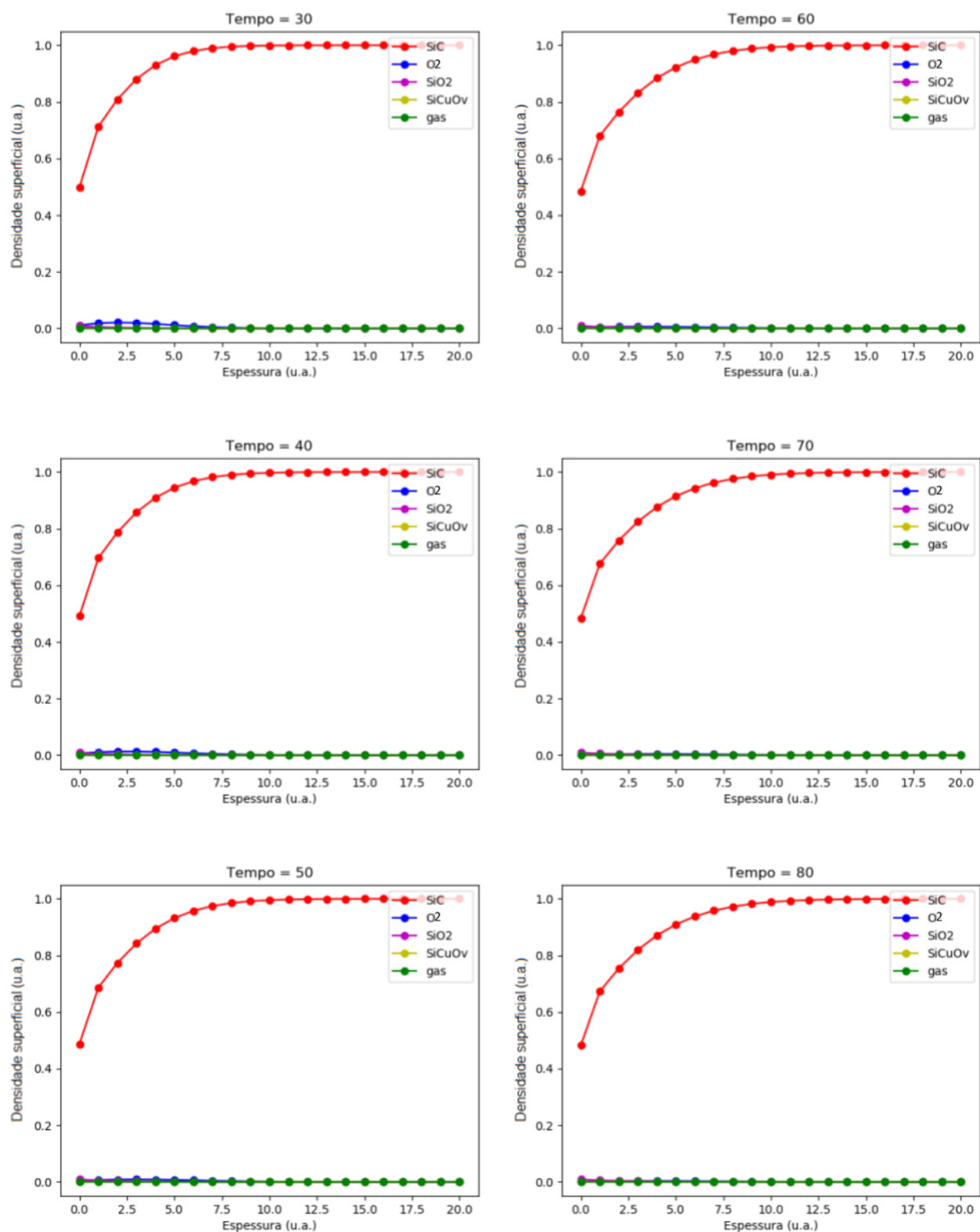


Figura 26 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para todas as espécies participantes da reação de oxidação por via seca (SiC , O_2 , SiO_2 , SiCuO_v e gás) nos tempos 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos.

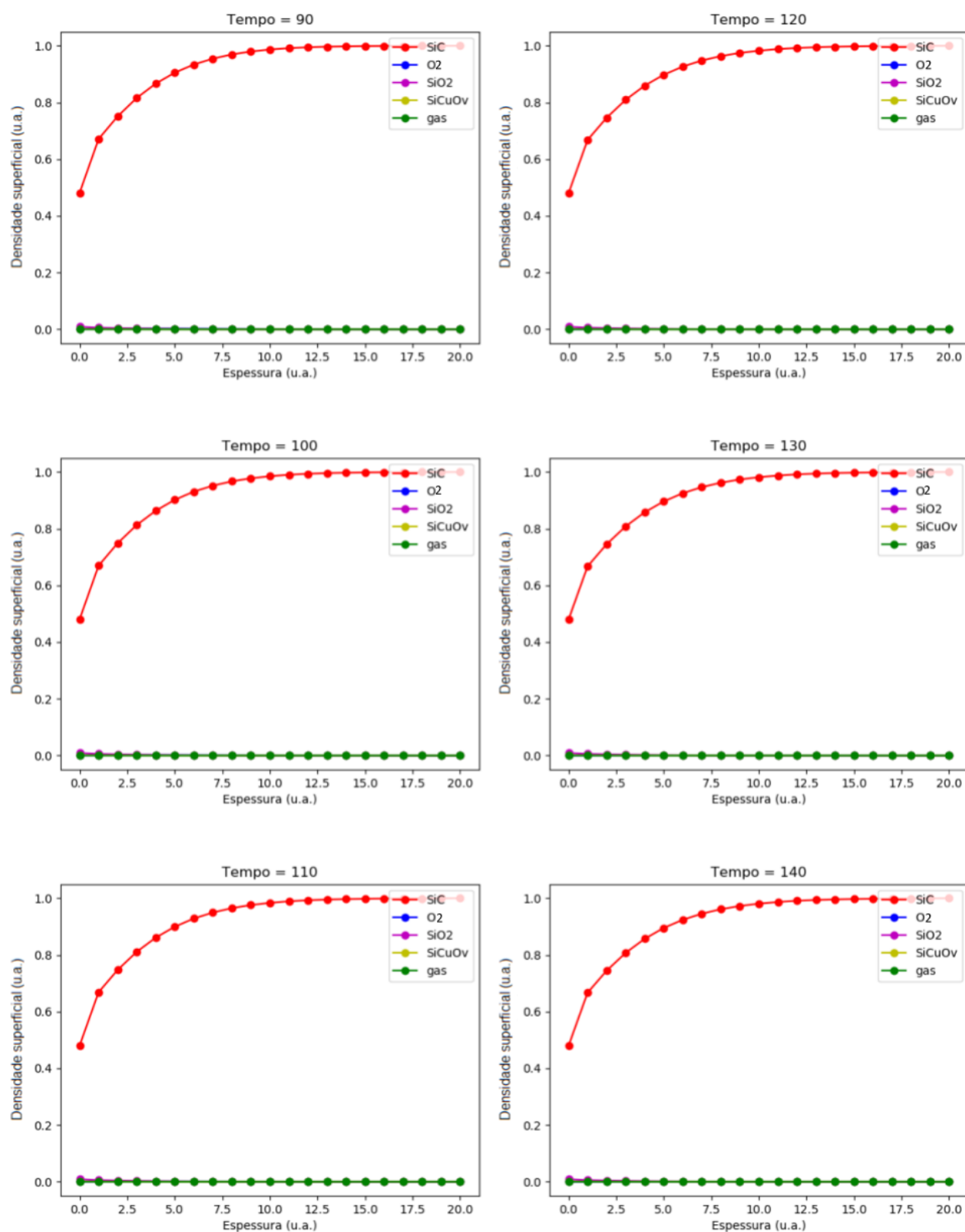


Figura 27 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para todas as espécies participantes da reação de oxidação por via seca (SiC , O_2 , SiO_2 , SiCuO_v e gás) nos tempos 90, 100, 110, 120, 130 e 140 minutos.

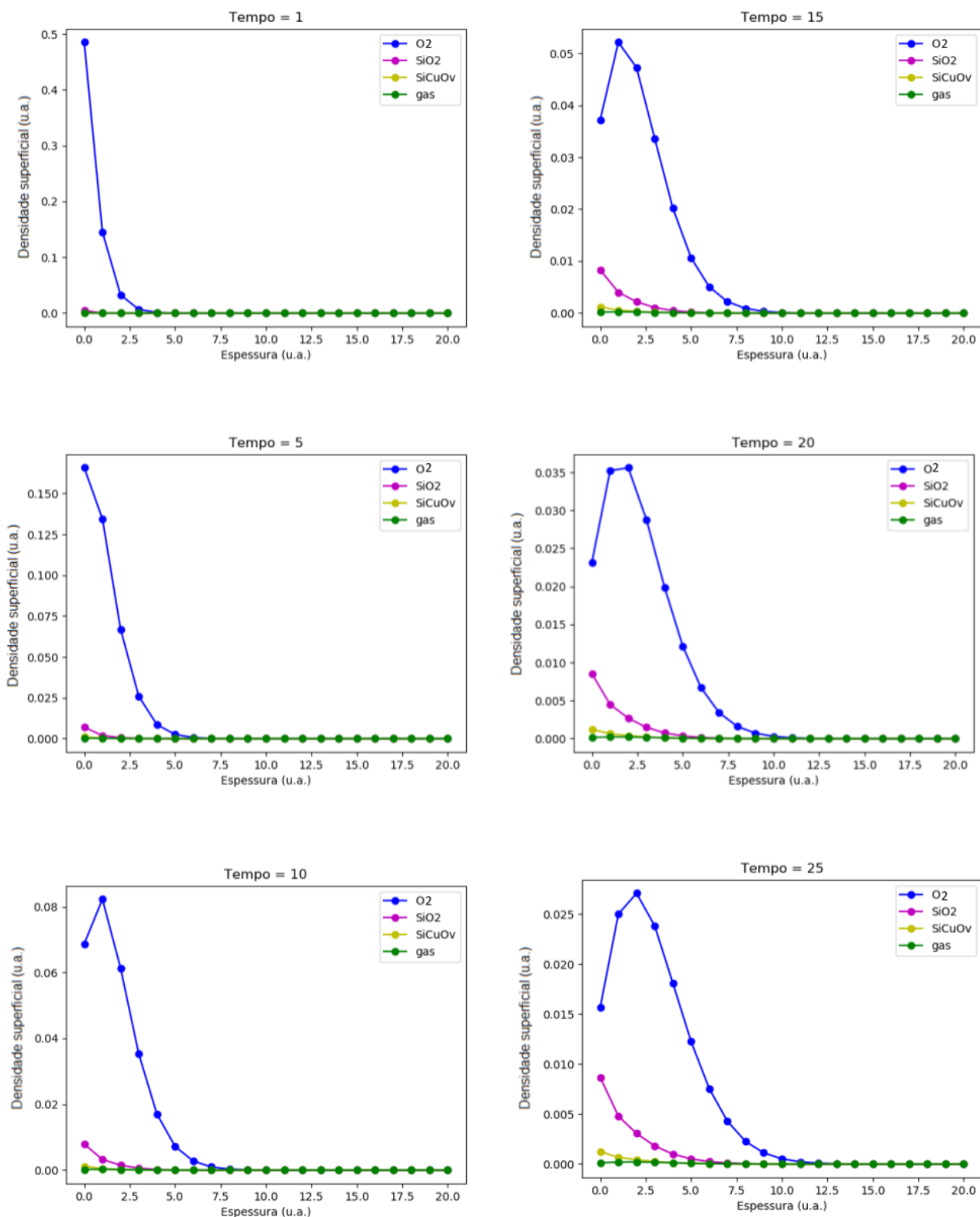


Figura 28 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para espécies participantes da reação de oxidação por via seca (O₂, SiO₂, SiCu_vO_v e gás) nos tempos 1, 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.

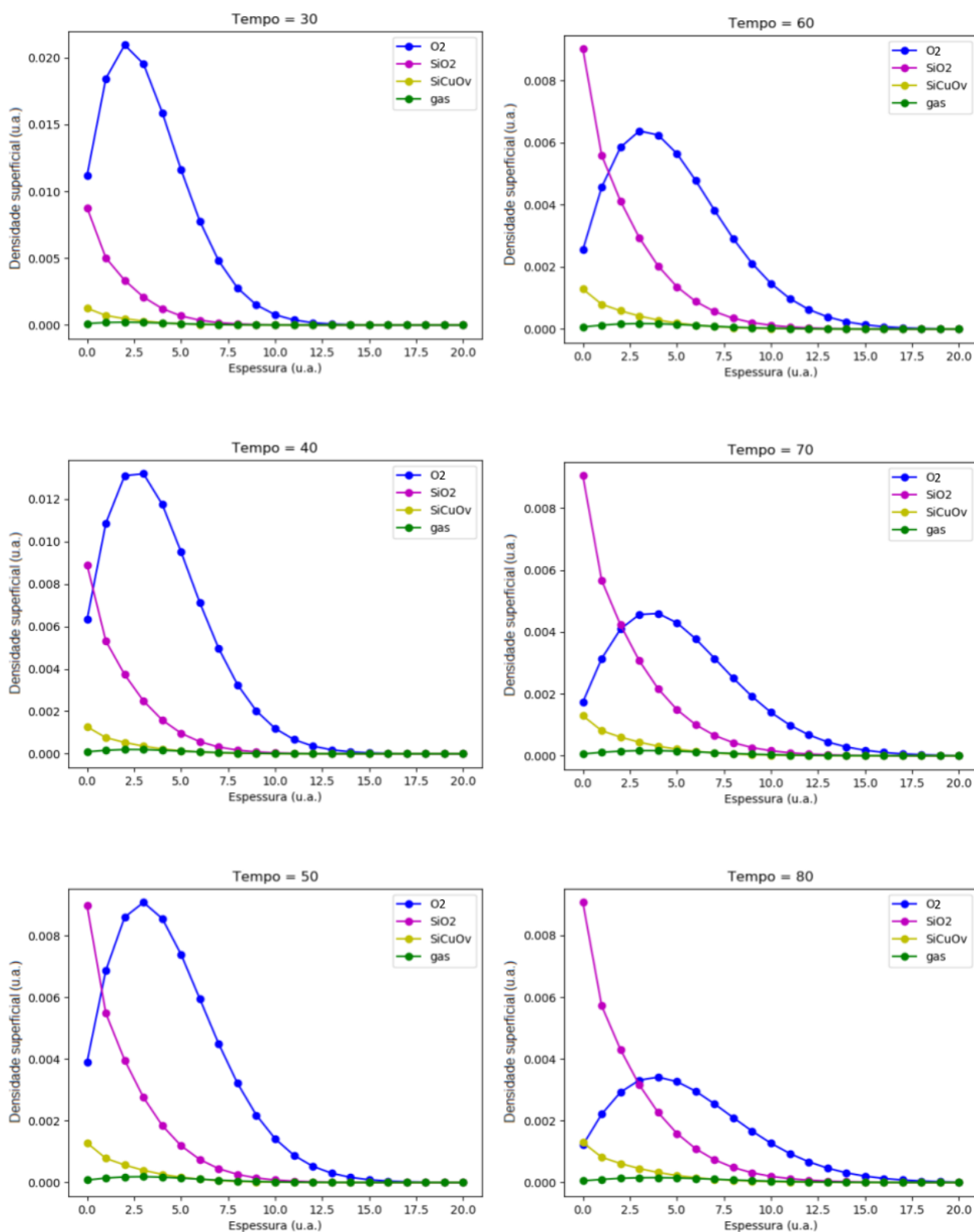


Figura 29 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para espécies participantes da reação de oxidação por via seca (O₂, SiO₂, SiCuO_v e gás) nos tempos 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos.

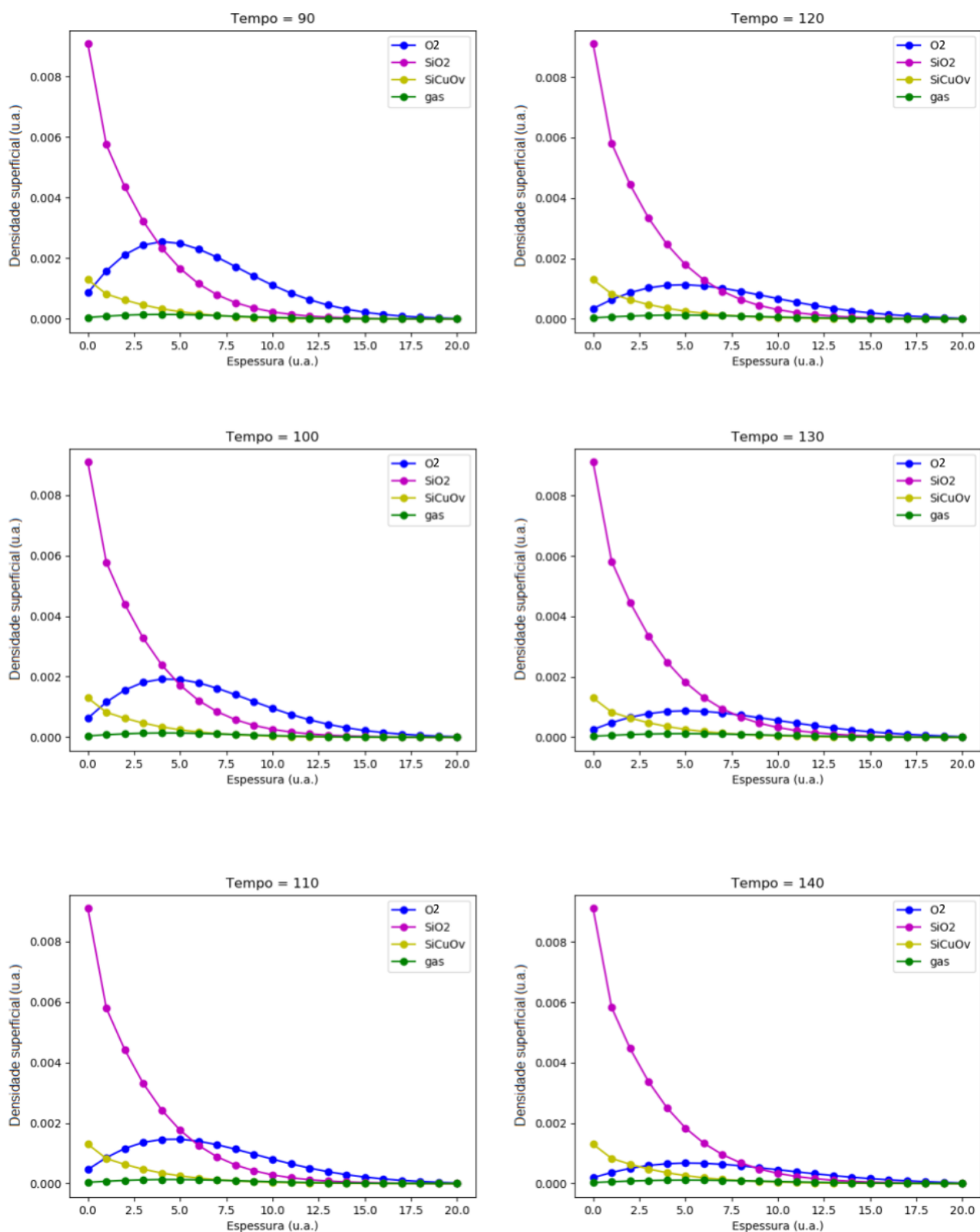


Figura 30 – Gráficos da densidade superficial em função da profundidade de filme dielétrico para espécies participantes da reação de oxidação por via seca (O₂, SiO₂, SiC_uO_v e gás) nos tempos 90, 100, 110, 120, 130 e 140 minutos.

Anexos

ANEXO A – Método de Euler

De acordo com Devries e Hasbun (1994, p. 207), na física, todas as equações diferenciais interessantes são ou triviais, ou incrivelmente difíceis de resolver analiticamente. Para resolver este tipo de equação, faz-se uso de métodos numéricos. Não existe um único método para resolver todas as equações de uma só maneira. É importante analisar qual método fornece uma solução correta para o tipo de cálculo que se quer realizar.

Leonhard Euler foi considerado um dos maiores matemáticos do século XVIII. Dentre suas inúmeras contribuições nos campos da matemática, física, e até mesmo astronomia e música, neste trabalho, foi utilizado um de seus métodos de resolução de equações diferenciais a fim de solucionar as equações de difusão das espécies participantes da oxidação do SiC.

Considere a equação diferencial abaixo:

$$y(x) = f(x, y) \quad (21)$$

A solução pela série de Taylor se dá na forma da expansão:

$$y(x) = y(x_0) + (x - x_0)y'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2!}y''(x_0) + \dots \quad (22)$$

A derivada segunda é:

$$y''(x) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \frac{dy}{dx} \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) + f(x, y) \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) \quad (23)$$

Nota-se que para derivadas de maior ordem, a equação se torna bastante complexa. A solução por série de Taylor fornece um bom padrão de comparação para outros métodos, e pode ser escrita na forma:

$$y(x) = y(x_0) + (x - x_0)f(x_0, y_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2!} \left[\frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x} + f(x_0, y_0) \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y} \right] + \frac{(x - x_0)^3}{3!} y'''(\xi) \quad (24)$$

A equação diferencial original dá a derivada y' em qualquer ponto, e dado um valor de y em algum ponto x_0 , a função pode ser aproximada pela série de Taylor truncada em dois termos:

$$y(x) \sim y(x_0) + (x - x_0)y'(x_0) \quad (25)$$

Definindo o tamanho do passo ($x-x_0$) como h , a equação anterior pode ser escrita na forma:

$$y(x_0 + h) = y(x_0) + hf(x_0, y(x_0)) = y(x_0) + hf_0 \quad (26)$$

Onde $y_0 = y(x_0)$ e $f_0 = f(x_0, y_0)$. Este é o método de Euler, que fornece a solução para cada passo h . O que se faz é dividir a integração em um número de passos de tamanho h , e quanto menor for o tamanho do passo, mais aproximada é a solução.

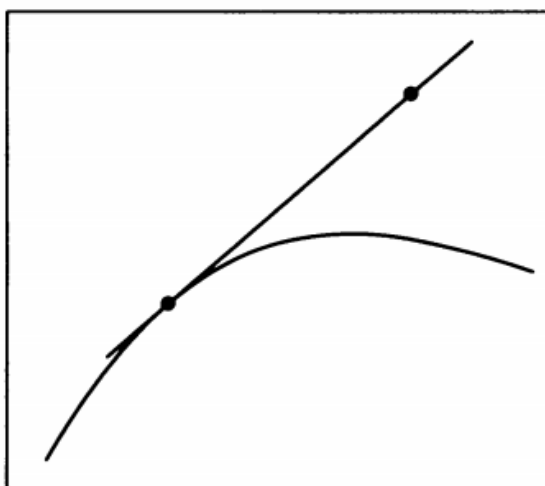


Figura 31 – Método de Euler simples

Fonte: (DEVRIES; HASBUN, 1994, p.209)

ANEXO B – Cadeias de Markov

Um processo estocástico é definido como um grupo de variáveis randômicas $X(t)$ que representam uma característica de interesse indexadas por um parâmetro t (geralmente tempo). $X(t)$ representa o estado do sistema no parâmetro, e é chamado de Espaço de Estados. Tanto $X(t)$ quanto t podem ser do tipo discreto (cadeia, finitos e enumeráveis) ou contínuo (sequência).

Cadeias de Markov (em homenagem ao matemático Andrei Andreyevich Markov) são um caso particular do tipo discreto, onde a probabilidade de ocorrência do próximo estado depende apenas do estado atual do sistema, e não dos estados anteriores. De acordo com a expressão:

$$\begin{aligned} P \{X(t_{k+1}) \leq x_{k+1} | X(t_k) = x_k, X(t_{k-1}) \leq x_{k-1}, \dots, X(t_1) \leq x_1, X(t_0) \leq x_0\} \\ = P \{X(t_{k+1}) \leq x_{k+1} | X(t_k) = x_k\} \end{aligned} \quad (27)$$

para $t_0 \leq t_1 \leq \dots \leq t_k \leq t_{k+1} = 0, 1, \dots$ e $k_0, k_1, \dots, k_{t-1}, k_t, k_{t+1}$.

Este tipo de processo é muitas vezes chamado de *memoryless process*, ou processo sem memória. As chamadas probabilidades de transição $P \{X(t_{k+1}) \leq x_{k+1} | X(t_k) = x_k\}$ representam a probabilidade do estado $X(t_{k+1})$ ser x_{k+1} no tempo t_{k+1} dado que o estado $X(t_k)$ é x_k no tempo t_k (NOGUEIRA, 2009).