

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

SILMA ALBERTON CORRÊA

**Efeitos da interação de vapor d'água, de nitrogênio e  
de hidrogênio com estruturas dielétrico/SiC<sup>♦</sup>**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em  
Microeletrônica

Profa. Dra. Fernanda Chiarello Stedile  
Orientadora

Porto Alegre, julho de 2013

♦ O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - Brasil.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de expressar minha gratidão a todos que contribuíram para que essa Tese fosse desenvolvida.

Ao meu Deus, que me capacitou e sustentou e que colocou pessoas maravilhosas em meu caminho, as quais me ajudaram pessoal e profissionalmente na conclusão desta etapa importante na minha vida.

À minha família que sempre me proporcionou carinho e apoio incondicionais.

Aos meus amigos e aos meus companheiros de pequenos grupos, por todo o suporte emocional e pela compreensão dedicados, mesmo nos momentos em que fui ausente ou negligente.

À Fernanda, que me introduziu neste campo de pesquisa e me acompanhou durante as etapas de minha formação.

Aos colegas da equipe: Eduardo, Luana, Nicolau, Ivan, Guilherme, Taís e Samuel, vocês tornam o ambiente de trabalho um local muito mais agradável e divertido. Em especial, gostaria de expressar minha gratidão ao Gabriel e ao Cláudio, por sua amizade e companheirismo ao longo desta jornada.

Aos funcionários da Universidade, em particular, aos do Laboratório de Implantação Iônica, que viabilizaram a realização dos experimentos com feixes de íons.

Aos nossos colaboradores, que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

A todos eles meu mais profundo e sincero agradecimento.

## LISTA DE PUBLICAÇÕES DA AUTORA

### Publicações em Revistas Científicas:

\*CORRÊA, S.A.; SOARES, G.V.; TANNER, P.; HAN, J.; DIMITRIJEV, S.; STEDILE, F.C. Hydrogen incorporation dependence on the thermal growth route in dielectric/SiC structures. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 2, n. 8, p. N3041-N3044, Jun. 2013.

PITTHAN, E.; LOPES, L.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S.A.; SOARES, G.V.; BOUDINOV, H.I.; STEDILE, F.C. Influence of thermal growth parameters on the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interfacial region. **APL Materials**, v. 1, n. 2, p. 022101, Ago. 2013.

PITTHAN, E.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S.A.; SOARES, G.V.; BOUDINOV, H.I.; STEDILE, F.C. The Role Played in the Improvement of the SiO<sub>2</sub>/SiC Interface by a Thin SiO<sub>2</sub> Film Thermally Grown Prior to Oxide Film Deposition. **ECS Solid State Letters**, v. 2, p. P8-P10, Jan. 2013.

\*CORRÊA, S.A.; SOARES, G.V.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. Unraveling the role of SiC or Si substrates in water vapor incorporation in SiO<sub>2</sub> films thermally grown using ion beam analyses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 273, p. 139-141, Fev. 2012.

PITTHAN, E.; CORRÊA, S.A.; PALMIERI, R.; SOARES, G.V.; BOUDINOV, H.I.; STEDILE, F.C. Effect of Reoxidations and Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide in the SiO<sub>2</sub>/SiC Interfacial Region. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, n. 9, p. H368-H370, Jun. 2011.

\*SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. H Quantification and Profiling in SiO<sub>2</sub>/SiC Submitted to Annealing in Water Vapor. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n.11, p. G95-G97, Ago. 2010.

\*SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. Water vapor interaction with silicon oxide films thermally grown on 6H-SiC and on Si. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 19, p. 191912, Nov. 2009.

CORRÊA, S.A.; MARMITT, G.G., BOM; N.M.; da ROSA, A.T.; STEDILE, F.C.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; KRUG, C.; GOBBI, A.L.; Enhancement of interface robustness regarding thermal oxidation in nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited on 4H-SiC. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 5, p. 051916, Ago. 2009.

---

\* Trabalhos diretamente relacionados a esta Tese.

CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I.J.R.; DIMITRIJEV, S.; HAN, J.; HOLD, L.; KONG, F.; STEDILE, F.C. Effects of nitrogen incorporation on the interfacial layer between thermally grown dielectric films and SiC. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 25, p. 251909, Jun. 2009.

CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; KRUG, C.; STEDILE, F.C. Presence and Resistance to Wet Etching of Silicon Oxycarbides at the SiO<sub>2</sub>/SiC Interface. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.11, n. 9, p.H258-H261, Jul. 2008.

### **Publicações em Livros de Circulação Internacional com Árbitros:**

STEDILE, F.C.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; PITTHAN, E.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S.A. SiO<sub>2</sub>/SiC Interfacial Region: Presence of Silicon Oxycarbides and Effects of Hydrogen Peroxide and Water Vapor Thermal Treatments. In. DEVATY, R.P.; DUDLEY, M.; CHOW, T.P.; NEUDECK, P.G. (Eds.) **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2012, v. 717-720, p. 747-752.

PITTHAN, E.; CORRÊA, S.A.; PALMIERI, R.; SOARES, G.V.; BOUDINOV, H.I.; STEDILE, F.C. Improvement in the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC Interfacial Region by Thermal Treatments with Hydrogen Peroxide. In. DEVATY, R.P.; DUDLEY, M.; CHOW, T.P.; NEUDECK, P.G. (Eds.) **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2012, v. 717-720, p. 753-756.

STEDILE, F.C.; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I.J.R.; SOARES, G.V.; KONG, F.; HAN, J.; HOLD, L.; DIMITRIJEV, S. Consequences of NO thermal treatments in the properties of dielectric films/SiC structures. In. BAUER, A.J.; FRIEDRICHS, P.; KRIEGER, M.; PENSL, G.; RUPP, R.; SEYLLER, T. (Eds.) **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2010, v. 645-648, p. 689-692.

### **Patente Depositada:**

PITTHAN, E; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; STEDILE, F.C. BR102012026044-1: Processo de Síntese de Padrões de Oxigênio-18 com Barreira Passivadora em um Substrato. Outubro/2012.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS

**#21<sup>st</sup> International Conference on Ion Beam Analysis, Seattle, EUA, Junho/2013.**

**Título:** Ion beam analyses allowing to tracing the incorporation of water in SiO<sub>2</sub>/SiC structures (oral). **Autores:** S.A. Corrêa, E. Pitthan, G.V. Soares, F.C. Stedile.

**21<sup>st</sup> International Conference on Ion Beam Analysis, Seattle, EUA, Junho/2013.**

**Título:** Standards for nuclear reaction analysis: synthesis and applications (painel). **Autores:** F.C. Stedile, E. Pitthan, S.A. Corrêa, C. Radtke, G.V. Soares.

**#XI Brazilian Materials Research Society Meeting, Florianópolis (SC), Setembro/2012. Título:** Hydrogen incorporation in dielectric films thermally grown on SiC (oral). **Autores:** S.A. Corrêa, C. Radtke, G.V. Soares, J. Han, S. Dimitrijević, F.C. Stedile.

**XI Brazilian Materials Research Society Meeting, Florianópolis (SC), Setembro/2012. Título:** SiO<sub>2</sub> films thermally grown and deposited on SiC aiming at interface electrical passivation (oral). **Autores:** E. Pitthan, R. Palmieri, S.A. Corrêa, G.V. Soares, H.I. Boudinov, F.C. Stedile.

**#The 9<sup>th</sup> European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Saint-Petersburg, Russia, Setembro/2012. Título:** Influence of the Pt electrode in the incorporation of D in dielectric films on SiC obtained by annealing in O<sub>2</sub> and/or NO (oral). **Autores:** S.A. Corrêa, C. Radtke, G.V. Soares, J. Han, S. Dimitrijević, F.C. Stedile.

**The 9<sup>th</sup> European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Saint-Petersburg, Russia, Setembro/2012. Título:** Effects of thermal growth parameters in the kinetics of oxide film growth and in the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interfacial region (painel). **Autores:** F.C. Stedile, E. Pitthan, L.D. Lopes, S.A. Corrêa, R. Palmieri, G.V. Soares, H.I. Boudinov.

**#Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, EUA, Abril/2012. Título:** Effects of NO and H<sub>2</sub> Post-oxidation Annealing on Dielectric Films Thermally Grown on SiC (oral). **Autores:** S.A. Corrêa, G.V. Soares, J. Han, S. Dimitrijević, F.C. Stedile.

**#International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Cleveland, EUA, Setembro/2011. Título:** Effects of combining NO and D<sub>2</sub> thermal treatments in the characteristics of dielectric/SiC structures (painel). **Autores:** S.A. Corrêa, G.V. Soares, J. Han, S. Dimitrijević, F.C. Stedile.

---

# Trabalhos apresentados pela autora, relacionados com a Tese.

**International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Cleveland, EUA, Setembro/2011. Título:** Modifications in the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interfacial region by thermal treatments with hydrogen peroxide (painel). **Autores:** E. Pitthan, S.A. Corrêa, R. Palmieri, G.V. Soares, H.I. Boudinov, F.C. Stedile.

**International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Cleveland, EUA, Setembro/2011. Título:** Presence of silicon oxycarbides in the SiO<sub>2</sub>/SiC interface region and its consequence on the dielectric film characteristics (convidada). **Autores:** F.C. Stedile, G.V. Soares, S.A. Corrêa, E. Pitthan, C. Radtke, R. Palmieri.

**#20<sup>th</sup> International Conference on Ion Beam Analysis, Itapema (SC), Abril/2011. Título:** Unraveling the role of SiC or Si substrates in water vapor incorporation in SiO<sub>2</sub> films thermally grown by using on beam analyses (oral). **Autores:** S.A. Corrêa, G.V. Soares, C. Radtke, F.C. Stedile.

**#IX Brazilian Materials Research Society Meeting, Ouro Preto (MG), Outubro/2010. Título:** Improvement of the dielectric/SiC interface properties by NO thermal treatments (painel). **Autores:** S.A. Corrêa, G.V. Soares, C. Radtke, J. Han, S. Dimitrijević, F.C. Stedile.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE PUBLICAÇÕES DA AUTORA .....</b>	<b>3</b>
<b>TRABALHOS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>18</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>19</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>21</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>1.1 O Carbetto de Silício (SiC).....</b>	<b>27</b>
1.1.1 Aspectos Históricos do SiC .....	27
1.1.2 Estrutura Cristalina e Polítipos do SiC .....	28
1.1.3 Propriedades Físico-Químicas do SiC .....	30
<b>1.2 Dispositivos MOSFET.....</b>	<b>32</b>
<b>1.3 A interface SiO<sub>2</sub>/SiC .....</b>	<b>34</b>
1.3.1 Oxidação Térmica do SiC e Composição da Camada Dielétrica Formada .....	34
1.3.2 Problemas na Interface SiO <sub>2</sub> /SiC .....	37
<b>1.4 Parâmetros de Oxidação Térmica que Influenciam a Região Interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC .....</b>	<b>40</b>
<b>1.5 Métodos Utilizados na Passivação de Defeitos da Interface SiO<sub>2</sub>/SiC.....</b>	<b>42</b>
1.5.1 Utilização de H <sub>2</sub> .....	42
1.5.2 Utilização de N <sub>2</sub> O e NO.....	43
1.5.3 Utilização de Tratamentos Sequenciais em NO e em H <sub>2</sub> na Presença de Platina.....	48
<b>1.6 Papel das Impurezas na Geração de Instabilidades Elétricas no Sistema Dielétrico/SiC</b>	

<b>2</b>	<b>METODOLOGIA UTILIZADA .....</b>	<b>54</b>
2.1	Limpeza dos Substratos de SiC .....	54
2.2	Tratamentos Térmicos .....	55
2.3	Uso de Gases Enriquecidos Isotopicamente .....	57
2.4	Deposição de Filmes de SiO <sub>2</sub> por <i>Sputtering</i> .....	60
2.4.1	<i>Magnetron Sputtering</i> .....	62
2.5	Técnicas de Caracterização das Amostras .....	63
2.5.1	Análises por Reação Nuclear (NRA e NRP).....	63
2.5.1.1	Análise por Reação Nuclear Não-Ressonante (NRA).....	65
2.5.1.2	Análise por Reação Nuclear Ressonante (NRP).....	71
2.5.2	Obtenção de Perfis de D Utilizando Dissolução Química Passo a Passo e NRA .....	76
2.5.3	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	78
2.5.3.1	Canalização .....	82
2.5.4	Caracterização Elétrica por Curvas de Capacitância em Função da Tensão (C-V) .....	84
<b>3</b>	<b>INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA COM ESTRUTURAS SiO<sub>2</sub>/SiC E SiO<sub>2</sub>/Si .....</b>	<b>92</b>
3.1	Preparação das Amostras .....	93
3.2	Resultados e Discussão .....	94
3.3	Conclusões.....	98
<b>4</b>	<b>INTERAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA COM FILMES DE SiO<sub>2</sub> DEPOSITADOS SOBRE SiC E Si E A INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE UMA CAMADA DE ÓXIDO CRESCIDO TERMICAMENTE.....</b>	<b>100</b>
4.1	Preparação das Amostras .....	101
4.2	Resultados e Discussão .....	102
4.3	Conclusões.....	110
<b>5</b>	<b>INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM ESTRUTURAS SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC E Pt/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC .....</b>	<b>111</b>
5.1	Preparação das Amostras .....	112
5.2	Resultados e Discussão .....	113
5.3	Conclusões.....	123
<b>6</b>	<b>INTERAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA COM ESTRUTURAS SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiC E SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si.....</b>	<b>124</b>
6.1	Preparação das Amostras .....	125
6.2	Resultados e Discussão .....	126



<b>6.3</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>133</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>134</b>
	<b>ANEXO A .....</b>	<b>137</b>
	<b>ANEXO B .....</b>	<b>138</b>
	<b>ANEXO C .....</b>	<b>139</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>140</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARXPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X com detecção resolvida em ângulo ( <i>Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
CI	Circuito Integrado
c-RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização ( <i>channeling Rutherford Backscattering Spectrometry</i> )
C-V	Capacitância em função da tensão
CVD	Deposição química a partir da fase vapor ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
EELS	Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons ( <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> )
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica ( <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> )
FET	Transistor de efeito de campo ( <i>Field-Effect Transistor</i> )
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução ( <i>High-resolution Transmission Electron Microscopy</i> )
JFET	Transistores de Efeito de Campo de Junção ( <i>Junction Field-Effect Transistor</i> )
LED	Diodo Emissor de Luz ( <i>Light Emitting Diode</i> )
MOS	Metal-óxido-semicondutor ( <i>metal-oxide-semiconductor</i> )
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor ( <i>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor</i> )
NRA	Análise por Reação Nuclear ( <i>Nuclear Reaction Analysis</i> )
NRP	Perfilometria por Reação Nuclear ( <i>Nuclear Reaction Profiling</i> )
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford ( <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> )
RTP	Processamento térmico rápido ( <i>rapid thermal processing</i> )
SBD	Diodo de Barreira Schottky ( <i>Schottky Barrier Diode</i> )
SIMS	Espectrometria de massas de íons secundários ( <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> )

XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
XRR	Refletometria de raios X ( <i>X-Ray Reflectometry</i> ).
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
UHV	Ultra-alto-vácuo ( <i>Ultra High Vacuum</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n_i$	Concentração de portadores intrínsecos
$E_g$	Altura da banda proibida ( <i>Energy band gap</i> )
$D_{it}$	Densidade de estados da interface
$\mu$	Mobilidade dos portadores de carga
$\Gamma$	Largura a meia altura
$\Delta V_{fb}$	Deslocamento com relação à tensão de banda plana
$S$	Rendimento de <i>sputtering</i>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Concentração de portadores intrínsecos (<math>n_i</math>) em função da temperatura para Si, 6H-SiC e 2H-GaN. Adaptada de [21].</i>	25
<i>Figura 1.2: Arranjo dos tetraedros de C e de Si no SiC.</i>	29
<i>Figura 1.3: Sequência de empilhamento dos átomos para três politipos do SiC. Adaptado de [34].</i>	30
<i>Figura 1.4: Representação das faces (0001) Si, (1120) a e (0001) C em um cristal de SiC hexagonal.</i>	30
<i>Figura 1.5: Seção transversal de um SiC-MOSFET de canal n.</i>	33
<i>Figura 1.6: Representação esquemática dos defeitos possíveis na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Analogamente, ligações pendentes de C podem ocorrer na face C do SiC. Todos os átomos foram representados com o mesmo tamanho. Adaptada de [34].</i>	34
<i>Figura 1.7: Distribuição em energia dos estados de interface e próximos à interface comparados com a banda proibida para 3C, 6H e 4H-SiC originados de aglomerados de carbono pequenos (a), grandes (b) e armadilhas no óxido (c). O ponto zero de energia é o topo da banda de valência do SiC. As posições em energia dos fundos das bandas de condução também estão mostradas para fins de comparação, assim como a do Si. Adaptado de [34].</i>	39
<i>Figura 1.8: Influência da espessura de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente em diferentes tempos de oxidação térmica nas propriedades elétricas de estruturas MOS utilizando SiC. Adaptado de [70].</i>	41
<i>Figura 1.9: Estados de interface versus tensão aplicada no eletrodo em relação ao corpo doo substrato em capacitores MOS Al/dielétrico/6H-SiC (0001) tipo-n com filmes dielétricos obtidos via três rotas de crescimento por RTP. Adaptado de [75].</i>	45
<i>Figura 1.10: Quantidades de N em SiO<sub>2</sub>/4H-SiC após tratamentos térmico em 100 Torr de NO para temperaturas entre 1050 – 1175°C. As linhas são apenas para guiar os olhos. Reproduzida de [109].</i>	46
<i>Figura 1.11: Níveis de energia para aglomerados de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC (a) antes e (b) após passivação com NO. Reproduzido de [76].</i>	48
<i>Figura 1.12: Mobilidade no canal (quadrados cheios) e densidade de armadilhas na interface (triângulos vazados) em função da espessura da camada de transição. Os parâmetros foram determinados para MOSFETs a base de 4H-SiC. Reproduzida de [56].</i>	48

<i>Figura 1.13: Densidades de estados de interface para SiO<sub>2</sub>/4H-SiC (faces Si, C e a) após: (a) tratamentos em NO, em comparação com a face C sem tratamento passivador e (b) após tratamento sequencial em NO e em H<sub>2</sub>, em comparação com a face C apenas com tratamento em NO. Reproduzido de [121].</i>	49
<i>Figura 1.14: Mobilidade efetiva para um PMOSFET usando a face Si de 4H-SiC antes e após as passivações. A passivação com NO aumenta em ~ 8 vezes a mobilidade. O tratamento adicional em H<sub>2</sub> utilizando Pt como metal de porta proporciona um aumento adicional de 25-30% na mobilidade. Reproduzido de [61].</i>	49
<i>Figura 2.1: Representação esquemática do reator de atmosfera estática.</i>	56
<i>Figura 2.2: <b>Lado esquerdo:</b> esquema da garrafa contendo <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. <b>Lado direito:</b> esquema da recuperação de <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.</i>	59
<i>Figura 2.3: Ilustração da garrafa para vapor d'água enriquecido em D e <sup>18</sup>O.</i>	60
<i>Figura 2.4: Rendimento de sputtering em função da energia dos íons incidentes. Adaptado de [].</i>	61
<i>Figura 2.5: Esquema de um sistema de sputtering com configuração dc. Adaptado de [].</i>	62
<i>Figura 2.6: Representação lateral (a) e superior (b) do processo de magnetron sputtering. (c) imagem superior de um alvo em magnetron sputtering evidenciando a forma do plasma formado. Adaptado de [145,146].</i>	63
<i>Figura 2.7: Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N para dois ângulos de detecção: 90° e 135°. O ângulo de detecção é definido entre a direção de incidência do feixe e o eixo de detecção. Adaptada de [147].</i>	65
<i>Figura 2.8: Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N.</i>	66
<i>Figura 2.9: Alcance de partículas em Mylar® em função de sua energia de incidência. Adaptada de [148].</i>	67
<i>Figura 2.10: Espectro de partículas α detectadas da reação <sup>18</sup>O(p, α)<sup>15</sup>N após atravessarem um filme de Mylar® de 10 μm de espessura.</i>	68
<i>Figura 2.11: Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação D(<sup>3</sup>He,p)<sup>4</sup>He. No detalhe, o arranjo experimental utilizado.</i>	68
<i>Figura 2.12: Seção de choque total da reação D(<sup>3</sup>He,p)<sup>4</sup>He. Adaptado de [153].</i>	70
<i>Figura 2.13: Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas indica a energia do feixe de íons à medida que penetra na amostra. São representados os feixes de íons com três diferentes energias: E<sub>R</sub> (energia da ressonância), E<sub>1</sub> (&gt; E<sub>R</sub>) e E<sub>2</sub> (&gt; E<sub>1</sub>). Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada.</i>	72
<i>Figura 2.14: Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N obtidas de uma amostra de SiO<sub>2</sub> termicamente crescido sobre Si e reoxidado em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis</i>	

mostrados no interior de cada figura. <b>Lado esquerdo:</b> a concordância da curva teórica não é adequada. <b>Lado direito:</b> há concordância adequada da curva teórica. Adaptada de [].	75
Figura 2.15: Esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .	76
Figura 2.16: Representação do efeito no tempo de ataque químico em solução de HF para filmes de $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Conforme o tempo de ataque aumenta, a espessura do filme de $\text{SiO}_2$ diminui.	77
Figura 2.17: Perfis de concentração de D nos filmes de $\text{SiO}_2$ em estruturas (a) $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ (0001) e (b) $\text{Pt/SiO}_2/4\text{H-SiC}$ (0001) obtidas por dissolução química passo a passo do filme de $\text{SiO}_2$ crescido termicamente e NRA. Adaptada de [151].	78
Figura 2.18: Representação esquemática da análise por RBS, identificando as posições do feixe incidente, ângulo de espalhamento e posicionamento do detector.	79
Figura 2.19: Análise esquemática por RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B. Adaptado de [].	80
Figura 2.20: <b>Lado esquerdo:</b> Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido e canalizadas ao longo do cristal. <b>Lado direito:</b> Espectro do espalhamento de íons de $\text{He}^+$ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de W alinhado na direção (100) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos cheios). O espectro de pontos sólidos teve suas contagens divididas por um fator 10. Adaptada de [166].	83
Figura 2.21: Representação básica de um capacitor MOS.	84
Figura 2.22: Estágios de uma curva C-V: (a) estado de acumulação, (b) estado de depleção e (c) estado de inversão.	85
Figura 2.23: Curva C-V típica de uma estrutura MOS ideal (livre de defeitos), com um semicondutor tipo-p.	86
Figura 2.24: Tipos de cargas presentes em uma estrutura MOS real. Adaptado de [].	88
Figura 2.25: Deslocamento da curva ideal (sem cargas) em curvas C-V devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-p.	90
Figura 2.26: Deformação da curva C-V devido a presença de $Q_{it}$ na região interfacial $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ do tipo-p.	90
Figura 3.1: Esquema de preparação das amostras	94
Figura 3.2: Quantidades totais de oxigênio: $^{18}\text{O}$ , $^{16}\text{O}$ e $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ em função da temperatura de tratamento em $\text{D}_2^{18}\text{O}$ para filmes amostras de $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ (acima) e de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ (abaixo). As linhas são apenas para guiar os olhos.	95
Figura 3.3: Perfis de incorporação de D em filmes de $\text{SiO}_2$ (espessura inicial de 6 nm) crescidos termicamente sobre (a) $\text{SiC}$ e sobre (b) $\text{Si}$ após tratamento térmico em $\text{D}_2^{18}\text{O}$ a $600^\circ\text{C}$ e $1000^\circ\text{C}$ . As posições das novas interfaces $\text{SiO}_2/\text{substrato}$ após tratamento em $\text{D}_2^{18}\text{O}$ a $1000^\circ\text{C}$ estão indicadas. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas.	96
Figura 3.4: Quantidades totais de D em filmes de $\text{SiO}_2$ crescidos termicamente sobre (a) $\text{SiC}$ e (b) $\text{Si}$ como função da espessura inicial dos filmes de $\text{SiO}_2$ para temperaturas	

de tratamento em  $D_2^{18}O$  de 20, 600 e 1000°C. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas. As linhas são apenas para guiar os olhos. .... 97

Figura 3.5: Perfis de  $^{18}O$  obtidos a partir das curvas de excitação para filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre  $SiC$  (à esquerda) e  $Si$  (à direita) submetidos a tratamentos em  $D_2^{18}O$  a 20°C (acima) e 1000°C (abaixo).  $4 \times 10^{22} \text{ }^{18}O.cm^{-3}$  corresponde à concentração de  $^{18}O$  em um filme de  $Si^{18}O_2$  estequiométrico. .... 98

Figura 4.1: Esquema de preparação das amostras ..... 102

Figura 4.2: Espectro de RBS de uma amostra de substrato de  $C$  com filme de  $SiO_2$  depositado por sputtering por 2000 s. Feixe de  $He^+$  com 1 MeV de energia. Ângulo de detecção de 110° ..... 103

Figura 4.3: Quantidades totais de  $D$  em filmes de 20,5 nm de  $SiO_2$  depositados sobre  $4H-SiC$  (triângulos cheios) e sobre  $Si$  (círculos vazados) como função da temperatura de tratamento em  $D_2^{18}O$ . Barras de incerteza de 10% foram adicionadas..... 105

Figura 4.4: (a) Curvas de excitação (símbolos) obtidos pela reação nuclear  $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$  próximo da energia de ressonância de 151 keV e suas correspondentes simulações (linhas) para filmes de  $SiO_2$  com espessuras iniciais de 20,5 nm depositados sobre  $4H-SiC$  (triângulos e linha contínua) e  $Si$  (círculos e linha tracejada) após serem submetidos a tratamentos em  $D_2^{18}O$  a 800°C. (b) Perfis de concentração de  $^{18}O$  obtidos pelas simulações das curvas de excitação.  $4 \times 10^{22} \text{ }^{18}O.cm^{-3}$  corresponde à concentração de  $^{18}O$  em um filme de  $Si^{18}O_2$  estequiométrico. .... 106

Figura 4.5: Quantidades totais de  $D$  como função da temperatura de tratamento em  $D_2^{18}O$  para amostras de  $4H-SiC$  submetidas à oxidação térmica em 100 mbar de  $O_2$  a 1100°C por diferentes tempos: 5 min (círculos cheios), 1 h (triângulos cheios) e 4 h (quadrados cheios) e seguidas pela deposição de filmes de 20,5 nm de  $SiO_2$ . Barras de incerteza de 10% foram adicionadas. .... 107

Figura 4.6: Curvas de densidades de corrente (I-V) (a) e de capacitâncias (C-V) (b) em função da tensão aplicada em estruturas  $Al/SiO_2/4H-SiC$  (0001). Amostra com o óxido crescido em 100 mbar de  $^{18}O_2$  a 1100°C por 5 minutos seguido por deposição por sputtering de um filme de  $SiO_2$  de ~ 23 nm (linha tracejada e pontilhada); amostra com um filme  $Si^{18}O_2$  de ~ 14 nm obtido por oxidação em 100 mbar de  $^{18}O_2$  a 1100°C (linha pontilhada) e amostra com o filme de ~ 23 nm de  $SiO_2$  depositado diretamente sobre  $4H-SiC$  (linha tracejada). As curvas C-V estão normalizadas pela capacitância máxima e comparadas com a curva ideal (linha contínua). Adaptado de [175]. .... 108

Figura 4.7: Quantidades totais de  $D$  como função da temperatura de tratamento em  $D_2^{18}O$  para amostras de  $4H-SiC$ : com o óxido crescido em 100 mbar de  $O_2$  a 1100°C por 5 minutos seguido por deposição por sputtering de um filme de 20,5 nm (círculos semipreenchidos); com um filme  $SiO_2$  de 14,4 nm obtido por oxidação em 100 mbar de  $O_2$  a 1100°C (triângulos vazados) e com o filme de 20,5 nm de  $SiO_2$  depositado diretamente sobre  $4H-SiC$  (quadrados cheios). Barras de incerteza de 10% foram adicionadas..... 109

Figura 5.1: Esquema de preparação das amostras. .... 113

Figura 5.2: Quantidades totais de  $D$  para as amostras de dielétrico/ $SiC$  com e sem eletrodos de platina. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas. .... 116



*Figura 5.3: Curvas C-V para capacitores MOS Pt/dielétrico/4H-SiC (0001) com filmes dielétricos crescidos em O<sub>2</sub>, NO e O<sub>2</sub>/NO. A sequência de tratamentos e os símbolos correspondentes estão indicados no detalhe. A curva ideal (linha sólida) foi apresentada para fins de comparação. A tensão de banda plana ideal é de + 2,56 V. 122*

*Figura 6.1: Esquema da preparação de amostras. .... 126*

*Figura 6.2: Quantidades totais de D em filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e Si como função da espessura inicial determinada por c-RBS para os filmes de SiO<sub>2</sub> para temperaturas de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O de 20 (triângulos) e 200°C (quadrados). Barras de incerteza de acordo com a estatística de contagens foram adicionadas. As linhas são apenas para guiar os olhos. .... 129*

*Figura 6.3: Quantidades totais de D incorporadas através de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 200°C em filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e Si antes e após serem tratados termicamente em NO, como função da espessura dos filmes de SiO<sub>2</sub> determinadas por c-RBS. .... 130*

*Figura 6.4: Quantidades totais de D incorporadas após tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 200°C em amostras de SiC: com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente (quadrados), com filmes crescidos termicamente e tratados em NO (círculos) e, com filmes crescidos termicamente e tratados em Ar (triângulos invertidos) como função da espessura inicial dos filmes de SiO<sub>2</sub>. Barras de incerteza de acordo com a estatística de contagens foram adicionadas. As linhas são apenas para guiar os olhos. .... 132*

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1-1: Propriedades físicas do 4H e 6H-SiC comparadas com as do Si.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 5-1: Densidades superficiais de <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O determinadas por NRA e c-RBS, respectivamente, e espessuras aproximadas calculadas para cada rota de crescimento dos filmes dielétricos.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 5-2: Quantidades totais de D incorporadas em filmes de Pt de diferentes espessuras.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 5-3: As quantidades totais de D nos filmes dielétricos foram determinadas por NRA para cada uma das rotas de crescimento térmico. A presença do eletrodo de Pt durante os tratamentos em D<sub>2</sub> está indicada (2<sup>a</sup> coluna). Quantidades totais de D incorporado em toda a espessura do filme dielétrico (3<sup>a</sup> coluna), após a redução da espessura dos filmes para ~ 4 nm (4<sup>a</sup> coluna) e após a remoção dos filmes dielétricos por meio de longos períodos de ataque químico em solução de HF (5<sup>a</sup> coluna).....</i>	<i>118</i>
<i>Tabela 6-1: Espessuras desejadas para os filmes dielétricos crescidos termicamente sobre 4H-SiC e sobre Si, submetidos ou não a tratamento térmico em NO, e espessuras obtidas por elipsometria e calculadas a partir das quantidades de <sup>16</sup>O determinadas por c-RBS.....</i>	<i>127</i>

## RESUMO

No presente trabalho, foram investigados os efeitos de tratamentos térmicos em vapor d'água, em óxido nítrico e em hidrogênio nas propriedades físico-químicas e elétricas de filmes dielétricos crescidos termicamente e/ou depositadas por *sputtering* sobre lâminas de carbetto de silício. A caracterização foi realizada antes e após tratamentos térmicos nesses ambientes através de técnicas que utilizam feixes de íons. Em alguns casos, a caracterização elétrica também foi realizada. A investigação da incorporação e distribuição em profundidade de hidrogênio e oxigênio após tratamentos de SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si em vapor d'água mostrou que há diferenças marcantes na interação da água com as duas estruturas. Observou-se maior incorporação de oxigênio no filme pré-existente de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC do que em SiO<sub>2</sub>/Si, evidenciando uma maior concentração de defeitos nos filmes sobre SiC. A incorporação de hidrogênio também foi maior nas estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC, sendo observada em todas as regiões do filme de SiO<sub>2</sub> crescido sobre SiC. Nos filmes crescidos sobre Si, no entanto, a incorporação deu-se, principalmente, na região da superfície do filme de óxido. A interação do vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si com filmes depositados por *sputtering* também foi investigada. Foi constatada uma incorporação distinta da observada para essas estruturas quando seus óxidos foram crescidos termicamente. A incorporação de hidrogênio do vapor d'água em estruturas com filmes de SiO<sub>2</sub> depositados por *sputtering* sobre SiC e sobre Si ocorre, principalmente, na interface SiO<sub>2</sub>/substrato. A distribuição em profundidade de oxigênio após a exposição a vapor d'água a 800°C revelou que ele é incorporado em toda a espessura dos óxidos depositados sobre ambos os substratos, evidenciando a alta mobilidade dos átomos de oxigênio nesses filmes de óxido. O crescimento térmico antes da deposição de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC levou à incorporação de menores quantidades de hidrogênio, quando comparadas com as estruturas relativas a filmes apenas depositados. No entanto, à medida que o tempo de oxidação térmica foi aumentado, observou-se maior incorporação de hidrogênio, o que foi atribuído à formação de defeitos no filme de óxido susceptíveis à interação com o mesmo. O crescimento térmico por um tempo curto seguido pela deposição de SiO<sub>2</sub> e o crescimento térmico não seguido de outro tratamento levaram a menores incorporações de D do que a deposição não seguida de outro tratamento, o que pode ser correlacionado com as melhores características elétricas observadas nessas estruturas. Outro tema abordado foi a incorporação de hidrogênio através de tratamento térmico em <sup>2</sup>H<sub>2</sub>, com e sem a presença de um eletrodo de platina, em filmes dielétricos crescidos em atmosfera de O<sub>2</sub>, NO e via tratamento térmico sequencial nesses dois gases. Quando o crescimento térmico em O<sub>2</sub> foi seguido de tratamento em NO, foi observada uma forte troca isotópica entre o oxigênio da fase gasosa e o oxigênio do filme de SiO<sub>2</sub>, evidenciando a alta mobilidade dos átomos de oxigênio nesses filmes. A incorporação de hidrogênio mostrou-se fortemente dependente da rota utilizada no crescimento do filme dielétrico.

Sem a presença do eletrodo de platina, o crescimento do filme dielétrico direto em NO foi a rota que apresentou a maior incorporação de hidrogênio. A presença de platina, por sua vez, promoveu um aumento na incorporação de hidrogênio nos filmes dielétricos obtidos através das três rotas de crescimento. Em todos os casos, observou-se que a incorporação de hidrogênio ocorre, principalmente, na região da interface entre o filme dielétrico e o SiC. A incorporação de maiores quantidades de hidrogênio foi associada com a presença de N previamente incorporado. A atmosfera reativa utilizada no crescimento térmico dos filmes dielétricos também mostrou influência nas características elétricas das estruturas analisadas. A caracterização por curvas C-V mostrou um aumento no deslocamento da tensão de banda plana após tratamentos térmicos em  $^2\text{H}_2$ , indicando o aumento e/ou formação de carga positiva. Por fim, a interação de vapor d'água em estruturas de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  com filmes crescidos termicamente e tratadas em NO foi investigada. Observou-se que as estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  que foram submetidas a tratamentos térmicos em NO apresentaram menor incorporação de hidrogênio, devido à exposição a vapor d'água. Esse efeito também foi observado em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  quando o pós-tratamento em NO foi substituído por um pós-tratamento em argônio na mesma temperatura e tempo, indicando que a temperatura de tratamento é a responsável pelas menores incorporações de hidrogênio, não a reatividade do gás empregado.

**Palavras-Chave:** Carbetto de silício, vapor d'água, óxido nítrico, hidrogênio molecular, platina, filmes dielétricos, traçagem isotópica, análises por feixes de íons.

## Effects of the interaction of water vapor, of nitrogen and of hydrogen with dielectric/SiC structures

### ABSTRACT

In the present work, effects of thermal treatments in water vapor, in nitric oxide, and in hydrogen in the physicochemical and in the electrical properties of dielectric films thermally grown and/or deposited by sputtering on silicon carbide were investigated. The characterization was performed using ion beam analyses before and after thermal treatments in these atmospheres. In some cases, the electrical characterization was also performed. The investigation of the incorporation and depth distribution of hydrogen and oxygen after annealing of SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si in water vapor evidenced that there are striking differences regarding water interaction with these two structures. It was observed larger oxygen incorporation in the pre-existent SiO<sub>2</sub> film on SiC than in the SiO<sub>2</sub>/Si, which evidences higher concentration of defects in oxide films on SiC. The incorporation of hydrogen was also larger in SiO<sub>2</sub>/SiC structures, being observed in all regions of the dielectric film. In oxide films grown on Si, however, the incorporation occurred mainly in the surface region of the oxide. The interaction of water vapor with SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si structures, whose films were deposited by sputtering, was also investigated. A distinct incorporation was observed when comparing results from structures whose oxides were thermally grown. The incorporation of hydrogen from water vapor in structures in which SiO<sub>2</sub> films were deposited by sputtering on SiC and on Si, occurred mainly in the SiO<sub>2</sub>/substrate interface. The oxygen depth distribution after exposure to water vapor at 800°C revealed that it was incorporated in all depths of the oxides that were deposited on both substrates, evidencing the high mobility of oxygen atoms in these oxide films. The thermal growth prior to SiO<sub>2</sub> deposition on SiC led to the incorporation of smaller amounts of hydrogen, compared with structures with films that were only deposited. Nevertheless, as the thermal oxidation time increases, a larger incorporation of hydrogen was observed, which was attributed to the formation of defects in the oxide film that are more likely to interact with hydrogen. The thermal growth for short time followed by the deposition of SiO<sub>2</sub> and the thermal growth not followed by any other treatment led to lower amounts of hydrogen, when compared with the deposition not followed by another treatment, which can be correlated with the improvement in the electrical characteristics observed in these structures. Another subject investigated was the incorporation of hydrogen by <sup>2</sup>H<sub>2</sub> anneal, with and without the presence of platinum, in dielectric films thermally grown in O<sub>2</sub>, NO, and in sequential thermal treatments in these two atmospheres. In the case of thermal growth in O<sub>2</sub> followed by NO anneal, it was observed a notable isotopic exchange between oxygen from the gas phase and oxygen from the SiO<sub>2</sub> film, evidencing that oxygen atoms are highly mobile in these films. The incorporation of hydrogen was showed to be highly dependent on the route employed in the dielectric film growth, being the direct growth of dielectric films in NO the one that presented larger incorporation

without the presence of Pt electrode. The presence of this metal increases the incorporation of hydrogen in all dielectric films. In all cases, it was observed that the incorporation of hydrogen occurred mainly in the interface region between the dielectric film and the SiC. The incorporation of larger amounts of hydrogen was associated with the presence of N that was previously incorporated. The reactive atmosphere employed in the thermal growth of dielectric films also was observed to affect electrical characteristics in analyzed structures. The characterization by C-V measurements evidenced an increase in the flatband voltage shift after annealing in  $^2\text{H}_2$ , indicating the increase and/or the formation of positive charge. Finally, the interaction of water vapor in  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures with dielectric films thermally grown and annealed in NO was investigated. It was observed that  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  structures that were submitted to NO anneal presented less hydrogen incorporation due to exposure to water vapor. This behavior was also observed in  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  structures when the NO anneal was replaced by an annealing in Ar at the same temperature and time, indicating that the temperature of the annealing was responsible by the less incorporation of hydrogen instead of the reactivity of the gas employed.

**Keywords:** Silicon carbide, water vapor, nitric oxide, molecular hydrogen, platinum, dielectric films, isotopic tracing, ion beam analyses.

# 1 INTRODUÇÃO

O transistor é o bloco básico de construção de um circuito integrado (CI), sendo onipresente nos sistemas eletrônicos modernos. A classificação mais fundamental dos tipos de transistores usa como critério o tipo de portadores de carga utilizado no transporte de corrente. Sob esse ponto de vista, existem dois tipos de transistores: os bipolares e os unipolares. Enquanto nos bipolares elétrons e lacunas são os portadores de carga, nos transistores unipolares, só elétrons ou só lacunas são os portadores de carga. Dentre os transistores unipolares, o transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, na sigla em inglês) tem tido interesse especial por mais de 40 anos como a configuração mais eficiente na realização de uma série de funções lógicas. Esse tipo de transistor foi proposto por Lilienfeld em 1928 [1]. Porém, todas as primeiras tentativas de realizá-lo em diferentes materiais semicondutores, incluindo as de Shockley e Pearson, no *Bell Telephone Laboratories*, falharam, devido aos defeitos na interface entre o semicondutor e a camada dielétrica [2]. O avanço veio em 1960 quando Kahng [3] produziu um FET baseado na interface entre o silício (Si) e o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Embora outros semicondutores apresentem propriedades de transporte superiores às do silício (Ge, GaAs, InGaAs, por exemplo), FETs baseados em Si dominam a indústria eletrônica devido à baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/Si. A qualidade dessa interface tem sido essencial para o desempenho dos MOSFETs baseados em Si [4,5]. Essa característica e a capacidade de miniaturização possibilitaram melhorias exponenciais no desempenho do MOSFET, fazendo com que eles sejam aplicados de forma tão ampla em sistemas eletrônicos. Além disso, o MOSFET é um componente-chave para a próxima geração de eletrônicos “verdes”, pois sua característica de estado normal desligado permite um menor consumo de energia [6].

Contudo, condições de operação envolvendo alta potência e/ou alta frequência requerem, muitas vezes, funcionamento em alta temperatura. A maioria dos dispositivos baseados em Si só pode operar, de forma segura, em temperaturas de até 150°C [7,8]. Portanto, quando um desses dispositivos precisa ser usado para monitorar/controlar um ambiente que será submetido a temperaturas mais elevadas, ele deverá ser colocado em regiões mais frias ou instalado fisicamente afastado das regiões muito quentes, prejudicando sua funcionalidade, ou utilizando refrigeração ativa com ar ou algum líquido refrigerante [9]. A adição de partes extras no sistema na forma de conexões, fios e/ou sistemas de refrigeração são indesejáveis do ponto de vista das dimensões, peso e/ou preço final do dispositivo.

A limitação física fundamental para a utilização de Si nessas aplicações é que, na temperatura ambiente, a concentração de portadores intrínsecos ( $n_i$ ) do Si, que tem altura de banda proibida ( $E_g$ ) de 1,1 eV, fica em torno de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , que é desprezível comparada com a concentração usual de dopantes, entre  $10^{14}$  e  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [10,11]. Porém, para temperaturas em torno dos 300°C, a concentração de portadores intrínsecos torna-se tão alta quanto a dos portadores introduzidos pelos dopantes. Desse modo, há transporte em concentrações comparáveis de portadores de carga através de regiões dopadas e não-dopadas, levando à perda no controle do chaveamento do MOSFET. No caso de semicondutores com maior banda proibida ( $E_g \sim 3 \text{ eV}$ ), como o SiC [12,13], os diamantes semicondutores [14] e os compostos do grupo XIII-nitretos (AlN, GaN e InN) [15], o valor de  $n_i$  é ordens de grandeza inferior ao do Si. Dessa forma, a geração térmica de portadores intrínsecos para esses materiais só representa um problema para temperaturas superiores aos 700°C [16], conforme pode ser observado na Figura 1.1.

Dentre os materiais de grande altura de banda proibida, o carbeto de silício (SiC), tem despertado considerável interesse no campo dos dispositivos eletrônicos de potência. Além de apresentar condutividade térmica e campo elétrico de ruptura superiores aos do Si, ele é o único desses outros semicondutores que pode ser oxidado termicamente para a formação de um filme de SiO<sub>2</sub> amorfo [17,18], de maneira similar ao caso do Si [4,19]. Desse modo, parte da tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO<sub>2</sub> em dispositivos a base de Si pode ser adaptada para os dispositivos à base de SiC. Devido aos recentes avanços na tecnologia do SiC, desde 2011 módulos de potência utilizando 4H-SiC estão disponíveis comercialmente. Esses módulos incluem,



além de MOSFETs, diodos de barreira Schottky (SBDs) e transistores de efeito de campo de junção (JFETs) e podem operar em condições de alta tensão (1,2 – 1,7 keV) [20].

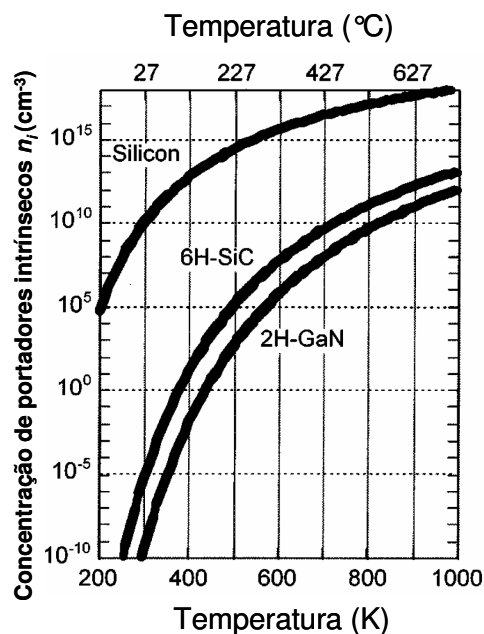


Figura 1.1: Concentração de portadores intrínsecos ( $n_i$ ) em função da temperatura para Si, 6H-SiC e 2H-GaN. Adaptada de [21].

Os avanços na tecnologia do SiC, que viabilizaram sua aplicação comercial, incluem aspectos relativos ao substrato, com melhorias na qualidade dos monocristais e das camadas epitaxiais e também a otimização nas etapas de projeto e fabricação de dispositivos. Porém, o maior sucesso do MOSFET baseado em Si, que é a baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , ainda é um campo que concentra muitos esforços de pesquisa e desenvolvimento relativos ao SiC, tanto nos meios acadêmico quanto na indústria. Em relação à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , diversos tratamentos térmicos em diferentes ambientes gasosos têm sido empregados em busca do processo mais adequado para o crescimento térmico do filme dielétrico de modo a melhorar as características da interface formada. Dentre os tratamentos térmicos passivadores propostos para a interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , o óxido nítrico (NO) e o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) apresentam melhorias com relação à redução da densidade de estados de interface. Entretanto, a real compreensão dos fenômenos envolvidos na passivação por eles proporcionada ainda permanece como uma questão em aberto e, por essa razão, foi um dos tópicos investigados neste Doutorado.

Outro aspecto relevante do crescimento térmico de filmes dielétricos sobre SiC é a interação do vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC. Na indústria, os dispositivos microeletrônicos são processados e transportados em salas limpas com umidade controlada, porém existente. Essa umidade pode induzir uma série de efeitos nos dispositivos, que até hoje não são totalmente compreendidos mesmo na tão estabelecida tecnologia do Si. A interação d'água em estruturas dielétrico/SiC pode, por exemplo, ter implicações na estabilidade e na confiabilidade dos dispositivos fabricados. Entretanto, as interações físico-químicas do vapor d'água com os filmes dielétricos ainda precisavam ser investigadas, o que foi realizado durante este Doutorado, para filmes dielétricos crescidos termicamente sobre SiC e Si, para comparação.

Em suma, nesta Tese foram investigados tratamentos térmicos de estruturas filmes de SiO<sub>2</sub>/SiC em vapor d'água, em NO e em H<sub>2</sub>. Em cada caso, ferramentas analíticas que permitem a caracterização desses sistemas antes e após o tratamento térmico de interesse foram utilizadas, de modo a inferir sobre processos que ocorrem durante os mesmos. Os resultados apresentados neste texto foram obtidos através de análise por feixes de íons: reações nucleares (NRA e NRP) e espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS) e por meio de caracterização elétrica, utilizando curvas de capacitância em função da tensão (C-V).

O texto a seguir começa apresentando as principais características do SiC, principalmente aquelas relevantes do ponto de vista de sua utilização como material semicondutor. Além disso, a formação e as propriedades da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, os modelos propostos para os defeitos nela encontrados, os métodos utilizados para passivar eletricamente essa interface e as instabilidades que podem ser causadas pela presença de impurezas serão descritos. Na sequência, as técnicas de preparação e caracterização das amostras utilizadas serão descritas. Após, serão apresentados os resultados obtidos e sua discussão, assim como suas respectivas conclusões. Finalmente, as conclusões e perspectivas desta Tese serão apresentadas.

## 1.1 O Carbeto de Silício (SiC)

### 1.1.1 Aspectos Históricos do SiC

A história do carbeto de silício (SiC) remonta ao século XIX, quando, em 1824, o cientista sueco Berzelius [22] publicou a descoberta de um novo composto com estequiometria Si:C = 1:1. No entanto, embora seja um composto estável e seus elementos fundamentais abundantes, nunca foram encontrados grandes depósitos desse material em nosso planeta. Só em 1905, o SiC foi identificado, por Moissan, em um meteorito [23,24], motivo pelo qual o mineral é chamado de moissanita. Mas, quem primeiro descobriu a importância do SiC e estabeleceu um processo de fabricação em grande escala foi Acheson. No processo [25] desenvolvido por ele, o SiC era fabricado a partir de uma mistura de areia e carbono sob temperaturas elevadas (até 2550°C). A partir disso, o SiC passou a ser utilizado como material abrasivo, tendo até hoje aplicações como material para corte e polimento devido a sua extrema dureza (9 – 9,5 na escala Mohs). Porém, foi a partir da construção do primeiro LED (do inglês Diodo Emissor de Luz) de SiC em 1907 [26] que outras propriedades desse material passaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos. Contudo, para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de estado sólido, materiais semicondutores monocristalinos de alta qualidade devem estar disponíveis.

Em 1955, Lely [27] desenvolveu um método para o crescimento de monocristais de SiC a partir de uma “semente” de um monocristal de SiC. Porém, o tamanho do cristal era limitado e, na maioria das vezes, um único politipo era formado, o 6H. Aprimoramentos nessa técnica começaram a ser feitos no fim dos anos 70 [28], reduzindo os problemas de baixo rendimento. No entanto, a nova técnica trouxe novos problemas na forma de uma elevada densidade de defeitos no monocristal, sendo o principal deles, a presença de microtubos (do inglês *micropipes*). Os microtubos formam-se no cristal durante seu crescimento, sendo cilindros ocos de 0,5 a 10 µm de diâmetro que percorrem quase toda a extensão em profundidade da lâmina de SiC. Minimizar a formação desses defeitos é essencial, pois eles podem degradar as propriedades elétricas de dispositivos, o que se tornou um obstáculo para o sucesso na comercialização de SiC para aplicações eletrônicas. Entretanto, o desenvolvimento do “método de Lely modificado” [29,30] possibilitou que monocristais de SiC passassem a

ser disponíveis comercialmente no começo dos anos 90 com densidades de microtubos da ordem de  $20 \text{ cm}^{-2}$  [31]. Atualmente, lâminas de 4H-SiC de 100 mm de diâmetro já estão disponíveis comercialmente com densidades de microtubos  $\leq 15 \text{ cm}^{-2}$ . Contudo, ainda é um tópico de pesquisa e desenvolvimento a busca não só de baixa densidade de microtubos, mas, da habilidade de produzir em escala comercial lâminas de SiC de 100 mm de diâmetro com uma densidade menor do que 10 microtubos por lâmina [32].

Para crescer camadas epitaxiais sobre os substratos de SiC, que são necessárias na construção de dispositivos por apresentarem menor densidade de defeitos e permitirem uma maior concentração de dopantes, o método mais utilizado é a deposição química a partir da fase vapor (CVD, na sigla em inglês). Essa técnica proporciona uma boa qualidade estrutural e um excelente controle de dopagem, embora com baixas taxas de crescimento ( $\sim 3\text{-}5 \mu\text{m/h}$ ). Assim, para obter substratos de SiC com camada epitaxial (tipicamente entre  $5\text{-}10 \mu\text{m}$ ), longos tempos de processamento são necessários, elevando os elevados. Por essa razão, substratos com camada epitaxial só foram utilizados neste Doutorado quando as amostras seriam submetidas à caracterização elétrica.

### **1.1.2 Estrutura Cristalina e Politipos do SiC**

O SiC é o único composto estável do sistema silício-carbono, tendo ligações altamente covalentes ( $\sim 80\%$ ), com hibridização  $sp^3$ . Ele apresenta grande versatilidade estrutural, podendo ser encontrado em mais de 200 formas diferentes, chamadas politipos [24,28]. O principal bloco de construção para os politipos é um tetraedro constituído de um átomo de C ligado a quatro átomos de Si e vice-versa (Figura 1.2). A distância entre dois átomos de silício vizinhos ou de dois átomos de carbono vizinhos é de aproximadamente  $3,08 \text{ \AA}$ , enquanto a ligação entre o C e o Si é de aproximadamente,  $1,89 \text{ \AA}$ .

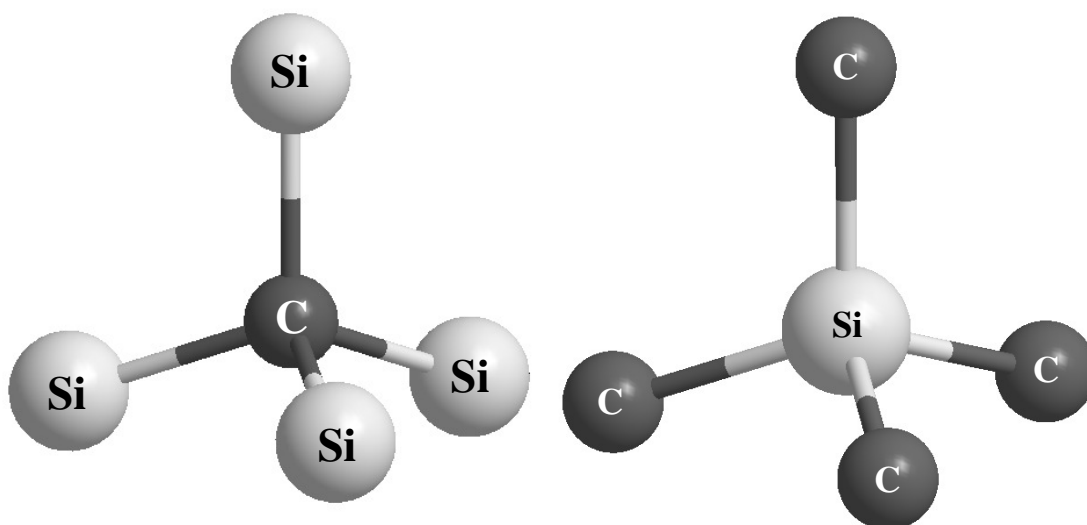


Figura 1.2: Arranjo dos tetraedros de C e de Si no SiC.

Nos monocristais, os tetraedros estão dispostos de tal forma que os átomos de cada elemento estão em planos paralelos. Os diferentes politipos são determinados pelas diferentes sequências de empilhamento, sempre intercalando planos de Si e de C. A sua diferenciação é feita pela posição de empilhamento dos planos considerando-se apenas os de um elemento. Dessa forma, a repetição de planos de átomos de Si (ou de C) em um único eixo dá origem aos diferentes politipos, que podem ser: cúbico, cuja notação é 3C-SiC; hexagonais, com notações 2H-, 4H-, 6H-SiC, etc; e romboédricos, 15R-, 21R-, 27R-SiC. A Figura 1.3 ilustra as posições de empilhamento dos átomos para três politipos do SiC. Atualmente, lâminas de até 100 mm de diâmetro desses dois politipos estão disponíveis comercialmente [31,33], entretanto, as lâminas utilizadas neste Doutorado foram de 4H ou 6H-SiC de 75 mm de diâmetro.

Ao ser cortado na forma de lâminas, um monocristal de SiC pode apresentar diferentes terminações em sua superfície. No SiC hexagonal, a face (0001) apresenta terminação com átomos de silício, enquanto a face oposta (000 $\bar{1}$ ) tem terminação com átomos de C. A face (11 $\bar{2}$ 0), que é a forma mais comum de face *a*, apresenta terminação com 50% de átomos de Si e 50% de átomos de C, conforme representado na Figura 1.4. No SiC cúbico, as faces Si e C são (111) e ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), respectivamente.

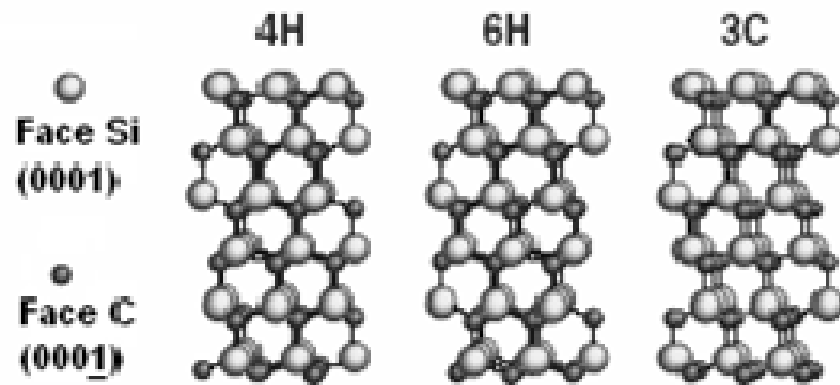


Figura 1.3: Sequência de empilhamento dos átomos para três polítipos do SiC.  
Adaptado de [34].

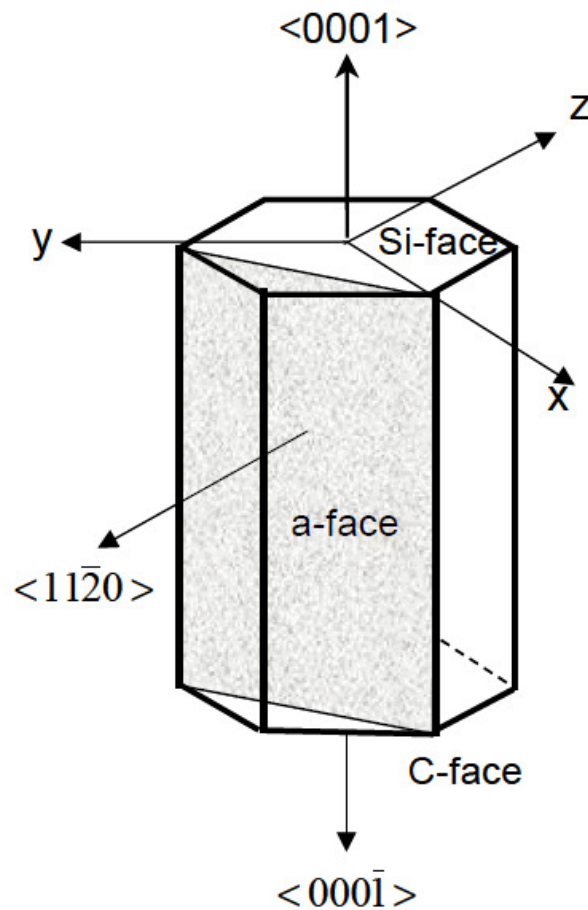


Figura 1.4: Representação das faces (0001) Si,  $(11\bar{2}0)$  a e  $(000\bar{1})$  C em um cristal de SiC hexagonal.

### 1.1.3 Propriedades Físico-Químicas do SiC

As propriedades físicas do SiC fazem dele um excelente material semiconductor para a aplicação em dispositivos eletrônicos submetidos à alta temperatura, alta frequência,

alta potência e à radiação ionizante. Um resumo dessas propriedades, em comparação com o Si, é apresentado na Tabela 1-1, para os politipos 4H e 6H.

Tabela 1-1: Propriedades físicas do 4H e 6H-SiC comparadas com as do Si. Dados obtidos das referências [11,13,15,24,35,36,37].

Propriedade	Si	4H-SiC		6H-SiC	
		a	c	a	c
Parâmetros de rede (Å)	a = 5,43	3,073	10,05	3,083	15,11
Altura da banda proibida (eV)	1,1	3,26		3,02	
Densidade de portadores intrínsecos (cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	1,45 × 10 <sup>10</sup>	8,2 × 10 <sup>-9</sup>		2,0 × 10 <sup>-6</sup>	
Constante dielétrica (ε <sub>r</sub> )	11,9	9,7		9,7	
Mobilidade das lacunas (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	471	115		101	
Mobilidade dos elétrons (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1400	1000		400	
Condutividade térmica (W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	1,5	3,7		4,9	
Velocidade de saturação dos elétrons (m s <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	1,0 × 10 <sup>7</sup>	2,0 × 10 <sup>7</sup>		2,0 × 10 <sup>7</sup>	
Resistência no estado ligado (relativo ao Si)	1	3 × 10 <sup>-3</sup>		4 × 10 <sup>-4</sup>	
Campo elétrico de ruptura (M V cm <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	0,6	3,0		3,2	

<sup>a</sup> Medida à temperatura de 300 K.

<sup>b</sup> Válida para uma dopagem de 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> e temperatura de 300 K.

<sup>c</sup> Paralela ao eixo *c* e para níveis de dopagem de até 4,8 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>.

<sup>d</sup> Válido para uma dopagem de 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>.

A grande altura de banda proibida e o elevado campo elétrico de ruptura, aliados à alta condutividade térmica (maior do que qualquer metal à temperatura ambiente) tornam a aplicação de SiC em temperaturas e potências elevadas muito promissora. Em virtude da grande altura de banda proibida e, portanto, da baixa densidade de portadores intrínsecos, baixas densidades de correntes de fuga em altas temperaturas podem ser obtidas. O SiC pode resistir a um campo elétrico mais de cinco vezes maior do que o Si ou o GaAs sem sofrer ruptura, o que permite a fabricação de dispositivos de

potência. A alta velocidade de saturação dos portadores permite operações na região das radiofrequências e das micro-ondas. Dentre as propriedades do SiC, também podem ser citadas: alta estabilidade térmica, sendo infusível à pressão atmosférica e resistência a ambientes químicos hostis (devido a sua inércia química, advinda da relativamente grande energia da ligação Si-C) [11,15,24]. Finalmente, o SiC é o único semiconductor composto no qual filmes de dióxido de Si ( $\text{SiO}_2$ ) podem ser crescidos termicamente, de maneira análoga ao que ocorre para o Si. O conjunto dessas características atesta o seu grande potencial como semiconductor alternativo ao Si em dispositivos MOS para uma grande variedade de aplicações.

## 1.2 Dispositivos MOSFET

A geração de uma camada de óxido é a etapa inicial na fabricação de estruturas MOS, que formam o centro operacional de um MOSFET. A Figura 1.5 mostra uma seção transversal de um MOSFET, composto pelo substrato de SiC, sobre o qual é crescido ou depositado um filme dielétrico, neste caso  $\text{SiO}_2$ . Esse filme é chamado de dielétrico de porta ou óxido de porta, que tem como principal função isolar eletricamente o substrato semiconductor do eletrodo de porta – ou metal de porta – que fica sobre o óxido de porta [38,39].

A seguir, encontra-se uma breve descrição do princípio de funcionamento do MOSFET de canal tipo- $n$  ou NMOSFET mostrado na Figura 1.5. A explicação para o PMOSFET é análoga, porém, nesse caso, uma vez que as dopagens do substrato, da fonte e do dreno serão invertidas, o sinal das tensões aplicadas também o será.



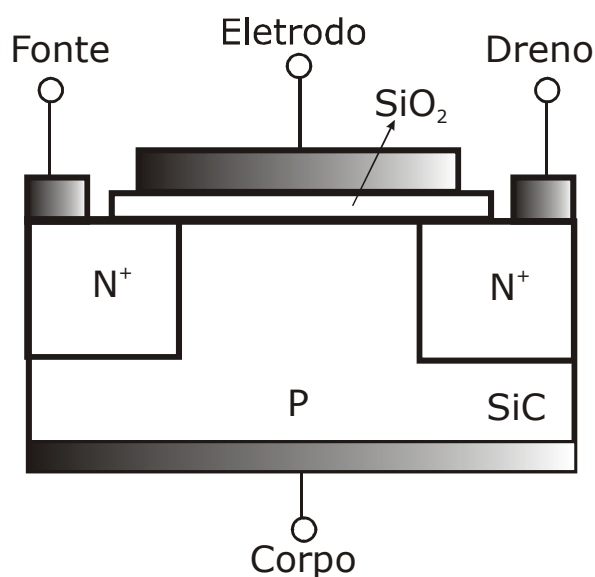


Figura 1.5: Seção transversal de um SiC-MOSFET de canal  $n$ .

Quando uma tensão positiva é aplicada no eletrodo de porta em relação ao corpo do MOSFET, o campo elétrico gerado penetra através do óxido e repele as lacunas da região  $p$  do semiconductor na direção do eletrodo do corpo. Se a tensão aplicada for maior que a tensão de limiar, temos a inversão<sup>1</sup> de portadores majoritários em uma camada fina (da ordem do nm) do semiconductor tipo- $p$ , próxima ao óxido de porta, formando nessa interface uma região chamada de canal, que se comporta como uma pequena região tipo- $n$  dentro do substrato tipo- $p$ . Adjacentes à extremidade do canal, temos as regiões de fonte e dreno que são fortemente dopadas tipo- $n$ <sup>2</sup>, de modo que agora há um caminho condutor de elétrons entre a fonte e o dreno. Aplicando uma tensão positiva no dreno em relação à fonte, um fluxo de elétrons flui da fonte, através do canal, para o dreno, o que caracteriza o estado ligado do transistor. Sendo o campo elétrico aplicado entre a porta e o corpo o responsável por formar o canal entre fonte e dreno, esse dispositivo é chamado de transistor de efeito de campo. Assim, o MOSFET pode funcionar como uma chave em estado ligado ou desligado, ou como um resistor controlado pela tensão na porta. Nota-se, portanto, a importância da interface dielétrico/semiconductor no funcionamento desse dispositivo, pois é nessa região em que será formado o canal do transistor. Na Figura 1.6 estão representados alguns dos

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

<sup>2</sup> O sinal + nas regiões tipo- $n$  da Figura 1.5 indica que as regiões são fortemente dopadas.

defeitos presentes na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , responsáveis pelas suas características elétricas inferiores às da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e que serão explicados mais profundamente ao longo deste texto.

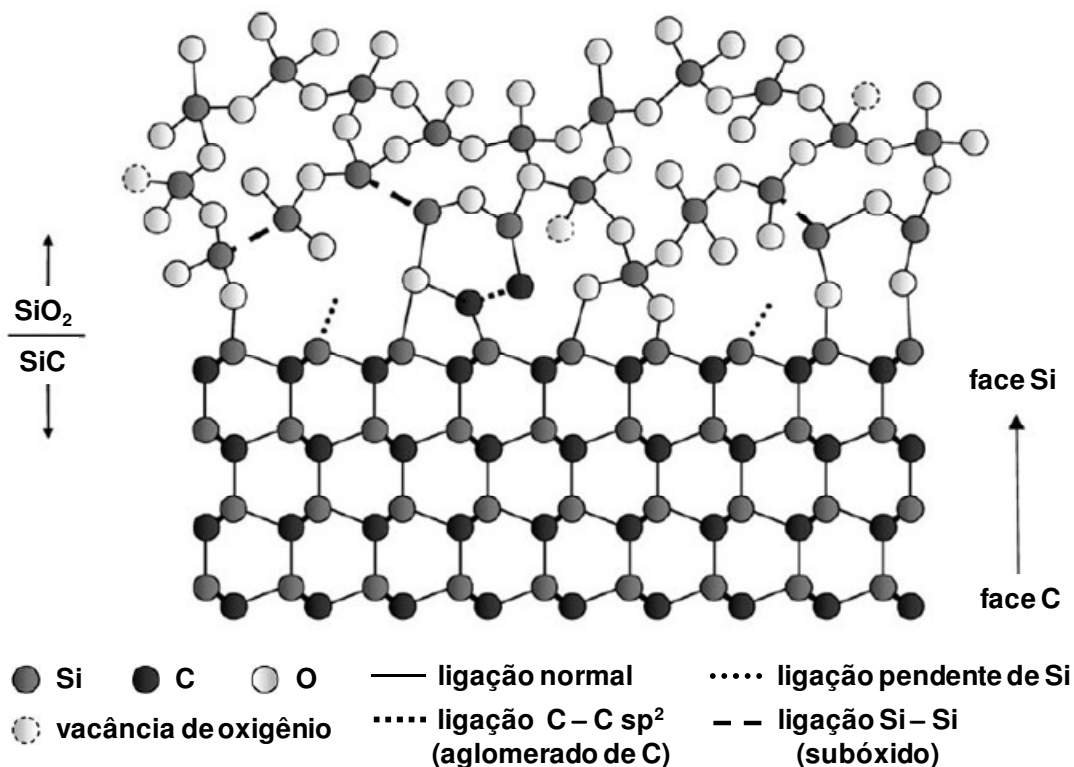


Figura 1.6: Representação esquemática dos defeitos possíveis na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Analogamente, ligações pendentes de C podem ocorrer na face C do SiC. Todos os átomos foram representados com o mesmo tamanho. Adaptada de [34].

Em virtude de a operação de um MOSFET ser baseada nos fenômenos que ocorrem na região da interface entre o filme dielétrico e o semicondutor, a etapa de formação desse filme é uma etapa crítica na construção desse tipo de dispositivo. A metodologia mais empregada pela indústria microeletrônica na obtenção desses filmes é o crescimento térmico. Métodos como a deposição química ou física a partir de vapor são evitados porque geram um número maior de defeitos eletricamente ativos na interface, além de um custo maior de produção quando comparados com os óxidos térmicos [10].

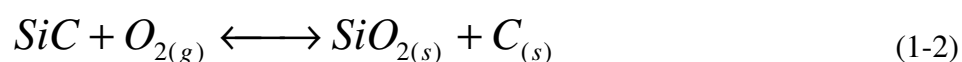
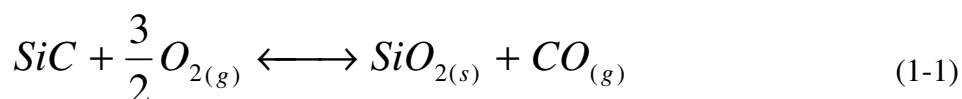
## 1.3 A interface $\text{SiO}_2/\text{SiC}$

### 1.3.1 Oxidação Térmica do SiC e Composição da Camada Dielétrica Formada

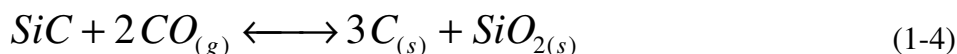
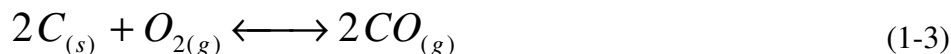
A oxidação térmica pode ser realizada tanto em atmosfera de  $\text{O}_2$ , dita oxidação seca, quanto em atmosfera contendo  $\text{H}_2\text{O}$ , dita oxidação úmida. Uma vez que o SiC é

extremamente inerte quimicamente, o processo de oxidação requer temperaturas elevadas sendo, sob as mesmas condições de oxidação, o crescimento térmico sobre o SiC mais lento do que sobre o Si [40]. Por isso, a oxidação térmica do SiC para a fabricação de estruturas MOS é normalmente realizada em temperaturas entre 1100 – 1300°C. Parâmetros como o politipo, a concentração de dopantes no semiconductor, a face terminal do cristal e a pressão parcial de oxigênio utilizados [40,41,42] também influenciam o seu processo de oxidação térmica. Por essa razão, muitos trabalhos referentes às reações que ocorrem durante a oxidação térmica do SiC, sua cinética de oxidação e as condições empregadas no crescimento de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre esse substrato podem ser encontrados na literatura [40,41,42,43,44,45].

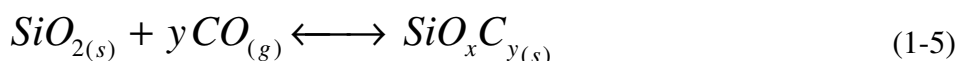
A presença de C na estrutura do SiC torna sua oxidação térmica um processo muito mais complexo do que no caso do Si. Durante esse processo, ligações Si–C são quebradas na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, gerando CO e C, além de SiO<sub>2</sub>. No caso da oxidação seca, que foi o procedimento inicial nos trabalhos descritos neste documento, cinco etapas são sugeridas [45]: (i) transporte de oxigênio molecular do meio gasoso para a superfície do óxido; (ii) difusão da molécula de oxigênio da interface gás/óxido para dentro do filme de óxido; (iii) reação com o SiC na interface SiO<sub>2</sub>/SiC; (iv) difusão dos produtos gasosos (CO, por exemplo) para fora do filme de óxido; e (v) remoção dos produtos gasosos da superfície do óxido. Na oxidação térmica do Si, as duas últimas etapas não estão envolvidas e sua cinética tem sido compreendida com base no modelo proposto por Deal e Grove [19] em 1965. No caso do SiC, entretanto, a presença de um terceiro elemento, o C, dá origem a essas duas etapas adicionais. Um modelo cinético que descreva completamente o crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre SiC ainda não está estabelecido com consenso na literatura, embora muitos esforços tenham sido dirigidos para esse propósito. As principais reações químicas que ocorrem nessa interface [41,43] são descritas por (1.1) e (1.2).



Os produtos das reações (1.1) e (1.2), por sua vez, podem reagir com o substrato de SiC, com as moléculas de oxigênio ou com a camada de óxido já formada, dando origem às reações secundárias (1.3), (1.4) e (1.5) [41,46].



A maior parte do C reage com o oxigênio e forma CO que difunde para fora do óxido, enquanto uma pequena parte acumula-se na região interfacial. Se, no entanto, ao difundir, o CO reagir com a camada de óxido já formada, outras reações podem ocorrer, como exemplificado em (1.5). Nessa reação,  $x$  e  $y$  refletem a estequiometria variável desses compostos contendo Si, O e C, denominados oxicarbeto de silício [46,47,48].



A caracterização de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC por meio de espectroscopias e técnicas que utilizam feixes de íons evidenciaram que, na maioria das profundidades do filme, o SiO<sub>2</sub> é estequiométrico. Entretanto, inúmeras observações experimentais diretas e indiretas relataram a presença de excesso de carbono na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC [41,49,50]. Mais recentemente, membros de nossa equipe [51] identificaram a presença de C também no volume do SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre o SiC, enquanto a hipótese normalmente aceita era de um óxido completamente livre de C. Elétrons desemparelhados ou ligações pendentes de carbono (do inglês *dangling bonds*) também foram observados, utilizando ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [52,53]. Com relação à existência de oxicarbeto de silício, há diversos trabalhos na literatura utilizando diferentes técnicas de análise que a corroboram [47,54,55]. Hornetz *et al.* [54] investigaram a oxidação térmica de 6H-SiC (faces Si e C) em fluxo de O<sub>2</sub>. Utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X com detecção resolvida em ângulo (ARXPS, na sigla em inglês), identificaram três componentes para a região dos fotoelétrons provenientes do orbital 2p do Si, atribuídas a ligações do Si nas configurações SiO<sub>2</sub>, SiC e Si<sub>4</sub>C<sub>4-x</sub>O<sub>2</sub> ( $x \leq 2$ ). Essa última, correspondendo a uma camada interfacial com espessura de aproximadamente 1 nm, mais espessa do que os ~ 0,3 nm observados no caso da interface SiO<sub>2</sub>/Si, o que foi sugerido como responsável

pela maior densidade de estados de interface observados para SiO<sub>2</sub>/SiC. Também com análise por XPS, Önnby e Pantano [47] observaram a formação de oxicarbeto de silício com diferentes estequiometrias (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) sobre amostras de SiC exposto ao ar em temperatura ambiente e a formação de SiO<sub>2</sub> após longos tempos de exposição (60 dias). Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta-Resolução (HRTEM, na sigla em inglês) [50] e Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons (EELS, na sigla em inglês) também revelaram [56] a existência de uma camada interfacial (~ 4 nm) entre o SiO<sub>2</sub> crescido termicamente e o SiC, atribuída à formação da fase ternária SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Além disso, cálculos teóricos demonstraram que a formação de uma camada interfacial é termodinamicamente favorável [57,58] e geometricamente inevitável na transição entre o SiC e o SiO<sub>2</sub> [59]. Além da formação de oxicarbeto de silício, o carbono gerado no processo de oxidação térmica também é capaz de formar uma ligação estável com outros átomos de C, originando um complexo estável na forma de aglomerado [41,60]. É importante notar que mesmo uma densidade de defeitos da ordem de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, sendo eles eletricamente ativos, é de extrema importância do ponto de vista da construção de dispositivos, apesar de que tais defeitos sejam de difícil detecção dados os limites de detecção da maioria das técnicas analíticas.

### 1.3.2 Problemas na Interface SiO<sub>2</sub>/SiC

A mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ) no canal de um MOSFET é influenciada pelos processos de espalhamento que eles podem sofrer nessa região devido a defeitos estruturais e/ou composicionais na interface dielétrico/semicondutor. Se eletricamente ativos, esses defeitos também podem servir como armadilhas para os portadores e reduzir a confiabilidade dos dispositivos fabricados. Historicamente, MOSFETs de SiC apresentam baixos valores de mobilidade efetiva – tipicamente  $< 10 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ , que é aproximadamente 1/100 da mobilidade no volume. Essa situação pode ser comparada com a dos MOSFETs de Si, nos quais a mobilidade dos elétrons no canal pode ser de 40-50% do valor no volume [61]. Schorner *et al.* [62] foram os primeiros a sugerir que as baixas mobilidades observadas no 4H-SiC eram causadas por um grande número de defeitos na interface, os quais produziam estados de interface próximos da banda de condução (em torno de 2,9 eV acima do topo da banda de valência). Uma visão geral dos defeitos na região da interface que são suspeitos de provocar a alta

densidade de estados eletricamente ativos ( $D_{it} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  está mostrada na Figura 1.7.

A distribuição em energia da densidade de estados da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  foi determinada pela primeira vez por Afanas'ev *et al.* [60]. Os autores observaram que ela era similar para diferentes polítipos de SiC, indicando a natureza comum dos estados de interface. A partir dessas observações, eles propuseram o “modelo dos aglomerados de carbono” (do inglês *carbon cluster model*), que até hoje é o modelo mais aceito para explicar o elevado número de defeitos da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . De acordo com esse modelo, carbono com ligações- $\pi$  (hibridização  $sp^2$ ) em forma de aglomerados presentes na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e armadilhas no  $\text{SiO}_2$  são os principais responsáveis pelos altos valores da  $D_{it}$ . A estrutura e a maneira precisa como esses aglomerados de C estão ligados permanece em aberto, porém dois casos são os mais aceitos na literatura. Conforme a oxidação ocorre, ligações Si–C são quebradas na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , gerando CO e C, além de  $\text{SiO}_2$ . A maior parte deste C(s) reage com o oxigênio e forma CO(g) que difunde para fora do óxido conforme equação (1.3), enquanto uma pequena parte acumula-se na região interfacial, conforme reação (1.4). Se esse carbono acumulado ligar-se na forma de pequenos aglomerados, temos o primeiro caso, onde pequenos aglomerados de C com hibridização  $sp^2$  seriam formados na interface durante o processo de oxidação térmica. Esses pequenos aglomerados teriam características similares às de carbono amorfo hidrogenado (a:C-H), que tem características de um semiconductor de alta banda proibida ( $\sim 3 \text{ eV}$ ). Medidas elétricas de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre a:C-H [63] revelaram defeitos muito similares aos da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  corroborando essa hipótese, onde os estados da banda de valência do a:C-H estão localizados, do ponto de vista de energia, dentro da banda proibida do SiC, dando origem aos defeitos eletricamente ativos conforme mostrado na Figura 1.7(a). Se a concentração de átomos de C na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  aumentar, serão formados aglomerados de tamanho maior (segundo caso), onde a densidade de estados eletrônicos aproxima-se à do grafite, que é um condutor. Pela semelhança com o grafite, esses defeitos ficaram conhecidos como “aglomerados tipo grafite”. A Figura 1.7(b) mostra a distribuição de estados eletrônicos para um aglomerado tipo grafite dentro da banda proibida do SiC. Uma característica importante desse defeito é sua capacidade de capturar tanto elétrons quanto lacunas. Finalmente, o último tipo de defeito desse modelo refere-se a armadilhas no óxido

próximas à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , capazes de capturar elétrons. A natureza química dessas armadilhas ainda não foi esclarecida, porém sua origem pode ser uma deficiência de oxigênio no  $\text{SiO}_2$  próxima à interface do SiC [64], o que já foi observado na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [65]. Como a altura da banda proibida do Si é menor do que a do SiC, essas armadilhas acabam localizando-se dentro da banda de condução do Si, não afetando as características elétricas da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , conforme Figura 1.7(c). No entanto, no caso dos polítipos 4H e 6H do SiC, elas situam-se ainda na banda proibida, próximo ao fundo da banda de condução. Além disso, experimentos utilizando espectroscopia de aniquilação de pósitrons [66,67] mostraram a existência de espaços vazios na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , confirmando a suspeita de vacâncias de oxigênio.

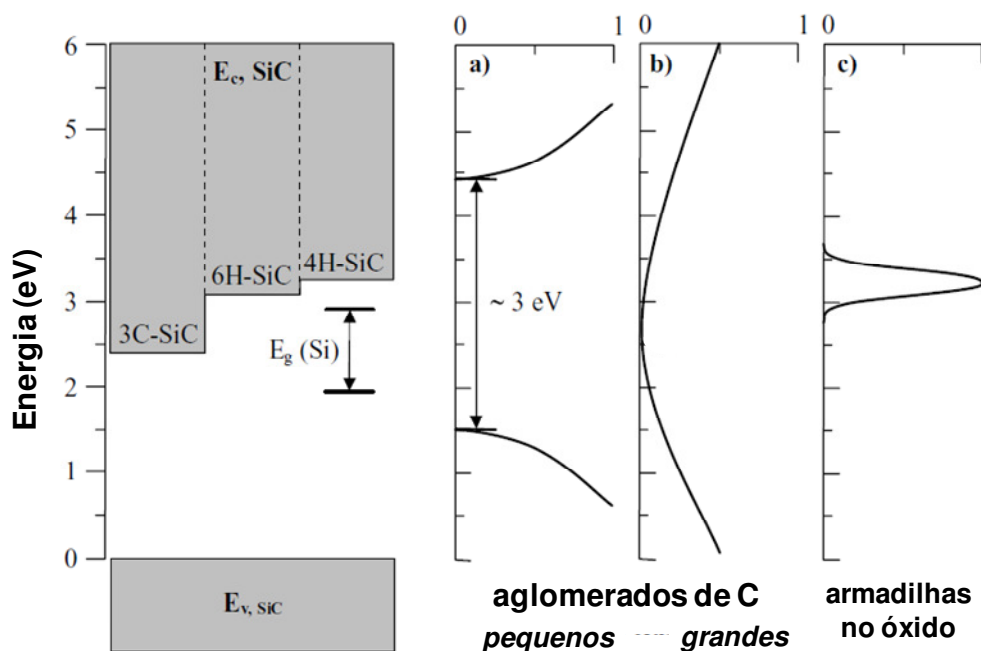


Figura 1.7: Distribuição em energia dos estados de interface e próximos à interface comparados com a banda proibida para 3C, 6H e 4H-SiC originados de aglomerados de carbono pequenos (a), grandes (b) e armadilhas no óxido (c). O ponto zero de energia é o topo da banda de valência do SiC. As posições em energia dos fundos das bandas de condução também estão mostradas para fins de comparação, assim como a do Si.

Adaptado de [34].

Embora esse modelo explique de maneira satisfatória a densidade de estados de interface observada na literatura, sua caracterização físico-química permanece um desafio. O principal motivo para tal é a densidade de defeitos em torno de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (aproximadamente 1/100 de uma monocamada), que está abaixo do limite de detecção de muitas técnicas utilizadas na determinação das quantidades de carbono, porém extremamente relevante do ponto de vista elétrico dos dispositivos. Uma observação

experimental desses defeitos foi realizada por Shürmann *et al.* [68], que, por meio de análises por XPS e difração de elétrons, observaram aglomerados de carbono em filmes ultrafinos de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre 4H-SiC. É importante mencionar que, para o caso da interface SiO<sub>2</sub>/Si, otimizações nas etapas de processamento permitiram que densidades de defeito da ordem de 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> fossem atingidas. Portanto, independentemente da origem ou do tipo de defeito observado no SiC, para que todo o seu potencial como semicondutor em dispositivos MOSFETs possa ser explorado, é essencial que valores ainda menores de  $D_{it}$  sejam obtidos.

## 1.4 Parâmetros de Oxidação Térmica que Influenciam a Região Interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC

Os parâmetros utilizados no crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC exercem grande influência nas propriedades elétricas e estruturais da região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC. Com relação à temperatura de oxidação, Kurimoto *et al.* [69] afirmam que oxidações do SiC a 1300°C, induzem uma menor formação de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, resultando em menores valores de  $D_{it}$  do que oxidações à temperaturas mais baixas. Cabe ressaltar que, para a realização de tratamentos térmicos em temperaturas acima de 1200°C, a utilização de tubos de quartzo (utilizados neste trabalho e também na indústria) torna-se inviável. Para tanto, utilizam-se tipicamente tubos de alumina, que resistem à temperatura de até 1750°C. Nesta Tese, visto que tubos de quartzo foram utilizados, os crescimentos térmicos em O<sub>2</sub> foram realizados a 1100°C.

O tempo de oxidação térmica é outro parâmetro que também exerce forte influência nas propriedades da região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC. Tempos de oxidação mais longos resultam em uma maior degradação das propriedades elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, observada como o aumento da concentração de cargas fixas e da  $D_{it}$ . Na Figura 1.8, que apresenta resultados para filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC com diferentes espessuras, obtidas variando-se o tempo de oxidação térmica, esse efeito pode ser observado [70]. Nesse caso, a degradação elétrica para tempos de oxidação mais longos foi atribuída a um aumento nos estados intermediários de oxidação do silício, isto é, compostos com estequiometria/composição diferente de SiO<sub>2</sub> [70]. Gupta *et al.* [71] também avaliaram o efeito do tempo de oxidação térmica nas propriedades elétricas de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC, tendo observado que a distribuição de  $D_{it}$  dentro da



banda proibida do SiC varia com a espessura do óxido. Eles relataram maiores valores de  $D_{it}$  no caso de filmes mais espessos, ou seja, obtidos por meio de tempos de oxidação mais longos. Esses resultados apontam, portanto, que a utilização de tempos curtos de oxidação térmica possibilita a obtenção de uma interface SiO<sub>2</sub>/SiC com melhores propriedades elétricas. No entanto, para as aplicações tecnológicas de interesse para o SiC, filmes dielétricos espessos são necessários (da ordem de centenas de nanômetros). Visando minimizar a degradação elétrica induzida pela oxidação térmica, um método alternativo para a obtenção de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC com espessuras compatíveis com o desejável do ponto de vista tecnológico foi proposto por Pitthan [72]. Nesse trabalho, um filme de SiO<sub>2</sub> estequiométrico o mais fino possível foi crescido termicamente sobre o SiC e, para a formação de filmes mais espessos, filmes de SiO<sub>2</sub> foram depositados sobre o filme de óxido crescido termicamente. Esse método mostrou-se eficiente na melhoria das qualidades da interface SiO<sub>2</sub>/SiC quando comparado aos óxidos crescidos termicamente ou unicamente depositados.

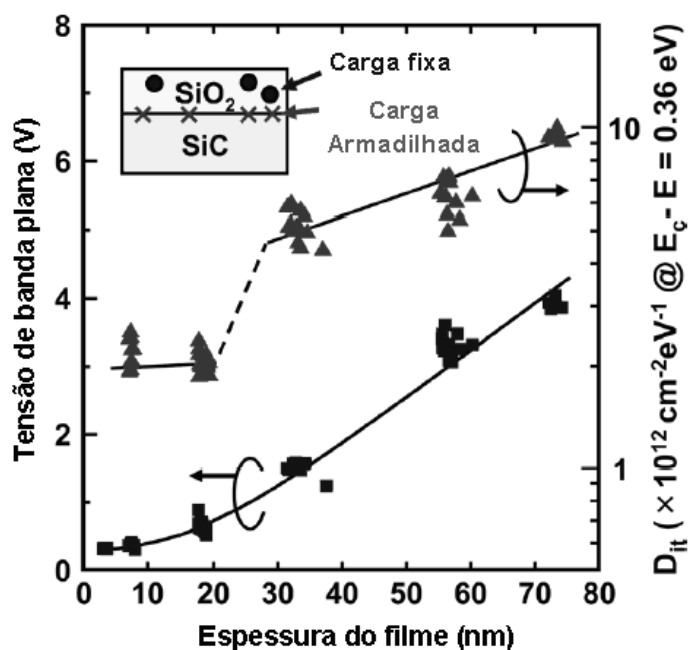


Figura 1.8: Influência da espessura de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente em diferentes tempos de oxidação térmica nas propriedades elétricas de estruturas MOS utilizando SiC. Adaptado de [70].

## 1.5 Métodos Utilizados na Passivação de Defeitos da Interface

### SiO<sub>2</sub>/SiC

Devido aos relativamente altos valores de  $D_{it}$  ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) e aos baixos valores de  $\mu$  no sistema SiO<sub>2</sub>/SiC [61], muitos esforços têm sido direcionados a fim de melhorar essas características. Primeiramente, focou-se numa mudança nos parâmetros (temperatura, tempo e pressão parcial do gás oxidante) e ambientes de oxidação (seca, úmida ou pirogênica<sup>3</sup>) [61]. Também foi investigado o efeito de tratamentos térmicos posteriores à oxidação em atmosferas oxidantes a temperaturas abaixo da temperatura da primeira oxidação do SiC, chamada de etapa de reoxidação [73,74]. Observou-se redução nos valores da  $D_{it}$  após essa etapa de reoxidação, melhoria que foi atribuída a uma redução na quantidade de C na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC e, em alguns casos, também observou-se um aumento da mobilidade do canal [73,74]. Pós-tratamentos de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC em diferentes ambientes gasosos, tais como: NO [75,76,77], N<sub>2</sub>O [78,79], NH<sub>3</sub> [80,81] e H<sub>2</sub> [82,83,84] também foram testados. A incorporação de N nessa interface é uma técnica aceita como bastante eficiente, assim como os tratamentos sequenciais em NO e H<sub>2</sub>. Reduções significativas na  $D_{it}$  e aumento na mobilidade efetiva de canal e na confiabilidade dos dispositivos foram obtidos utilizando esses tratamentos [75,76]. Pós-tratamentos nessas atmosferas foram investigados, sendo apresentados de maneira detalhada nas próximas seções.

#### 1.5.1 Utilização de H<sub>2</sub>

O tratamento em H<sub>2</sub> recebeu grande atenção devido a sua eficiência na passivação da interface SiO<sub>2</sub>/Si que, por analogia, poderia ser eficaz também no caso do SiC. Os estados de interface no sistema SiO<sub>2</sub>/Si são passivados com um tratamento térmico em uma mistura<sup>4</sup> de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a temperaturas em torno de 450°C, gerando uma diminuição dos valores da  $D_{it}$  de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  para razoáveis  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  [4,60]. Esse efeito é atribuído à passivação de ligações pendentes (elétrons desemparelhados) da superfície do monocristal de Si devido à criação de ligações Si<sub>3</sub>≡Si-H. As ligações pendentes, os

---

<sup>3</sup> *Oxidação pirogênica* refere-se a uma mistura de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, formando vapor de H<sub>2</sub>O ultrapuro. Esse processo é ativado pela alta temperatura do tratamento térmico.

<sup>4</sup> Essa mistura é chamada de *forming gas* na indústria microeletrônica.

chamados centros  $P_b$ , são consideradas a principal causa dos defeitos eletricamente ativos da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , ligações pendentes de C e Si foram observadas em alguns trabalhos [53,85]. Dessa forma, era esperado que uma passivação das ligações pendentes da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  fosse obtida com tratamentos térmicos em  $\text{H}_2$ . No entanto, estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  submetidas a tratamentos em  $\text{H}_2$  em temperaturas  $< 700^\circ\text{C}$  não apresentaram modificações significativas na densidade de cargas [60]. Reduções significativas na  $D_{it}$  só foram observadas para temperaturas de tratamento em  $\text{H}_2$  superiores a  $700^\circ\text{C}$  [60,84], provavelmente uma consequência da inércia química do SiC. Por outro lado, o tratamento em  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$  possibilitou uma das melhorias mais promissoras na mobilidade dos portadores [83].

No caso da passivação da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , o H atômico é o responsável pela passivação, segundo a reação [86]:



com uma energia de ativação de 0,18 eV, muito menor do que a energia de ativação para dissociação do  $\text{H}_2$  em vácuo (4,52 eV). O centro  $P_b$  funciona como um catalisador na dissociação do  $\text{H}_2$  em H atômico, que por sua vez é mais reativo, facilitando a passivação em temperaturas mais baixas ( $400^\circ\text{C}$ ). Sabe-se que alguns metais agem como catalisadores na dissociação de  $\text{H}_2$ , especialmente a platina (Pt) [87]. Num trabalho anterior [88], membros de nossa equipe obtiveram os perfis de incorporação de D, com e sem a presença do eletrodo de Pt, em amostras de  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  e  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  com filmes de  $\text{SiO}_2$  de 6 nm. Os resultados mostraram que com e sem a presença de Pt, foram observadas maiores concentrações de D nas amostras do polítipo 4H do que em 6H. As concentrações de D em Pt/ $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , para ambos os polítipos, são mais do que uma ordem de grandeza maiores do que na ausência de Pt e D é incorporado tanto na interface Pt/ $\text{SiO}_2$  quanto na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  em todos os casos.

### 1.5.2 Utilização de $\text{N}_2\text{O}$ e NO

Outro elemento cuja incorporação na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  é conhecida como uma forma efetiva de melhorar as propriedades de filmes ultrafinos ( $< 5$  nm) de  $\text{SiO}_2$  é o N, que pode ser introduzido, por exemplo, através de tratamentos térmicos em atmosfera de óxido nítrico (NO) [89,90,91] ou óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [92,93,94]. A utilização de  $\text{N}_2\text{O}$  é

preferível por representar uma rota mais adequada para utilização pela indústria microeletrônica, devido à menor toxicidade do gás quando comparado com o NO. No entanto, filmes crescidos termicamente diretamente em NO apresentam melhores propriedades na interface com o Si do que os filmes de SiO<sub>2</sub>, tais como: maior constante dielétrica e maior imunidade à degradação por elétrons “quentes” (mais energéticos). Os materiais dessas camadas dielétricas são chamados de oxinitretos de silício (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>), embora as quantidades de N incorporadas normalmente sejam de apenas ~ 10<sup>15</sup> át.cm<sup>-2</sup> [92,95] e a incorporação não seja homogênea em profundidade. Porém, as vantagens de se usar filmes de oxinitreto de silício sobre Si esbarram no crescimento térmico dos filmes em ambiente de NO, que é autolimitada a 2,5 nm para qualquer temperatura abaixo de 1100°C [89,96,97]. A formação de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> também é possível através da oxinitreção de filmes de SiO<sub>2</sub> via tratamentos térmicos em NO [89] e N<sub>2</sub>O [98]. Esses tratamentos são realizados em temperaturas entre 800°C e 1150°C, sendo realizados via processamento térmico rápido<sup>5</sup> (RTP, na sigla em inglês) [90,96,99] ou em fornos convencionais [100, 101,102], no caso de tempos mais longos.

Assim como no caso do H<sub>2</sub>, o efeito benéfico da incorporação de N em estruturas dielétrico/Si, por analogia, também foi investigado para o SiC [61,103,104,105,106,107]. Inicialmente, RTP foi utilizado tanto para crescer filmes de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC quanto para realizar pós-tratamentos térmicos desses filmes em NO e em N<sub>2</sub>O. Os resultados obtidos por Li *et al.* [75] para a distribuição dos estados de interface em função da tensão aplicada no eletrodo em relação ao corpo do substrato para filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos por RTP sobre 6H-SiC (0001), antes e após tratamentos de 5 min em NO e N<sub>2</sub>O, encontram-se na Figura 1.9. Redução nos valores de  $D_{it}$  após tratamento em NO foi observada, enquanto o tratamento em N<sub>2</sub>O apresentou valores superiores aos observados para amostras sem esse tratamento.

---

<sup>5</sup> O tratamento rápido é um procedimento padrão utilizado em outras etapas de processamento de um dispositivo. O sistema consiste em um forno de quartzo no qual o aquecimento ocorre pela absorção de luz emitida por lâmpadas halógenas e têm duração da ordem de segundos até ~ 15 min.

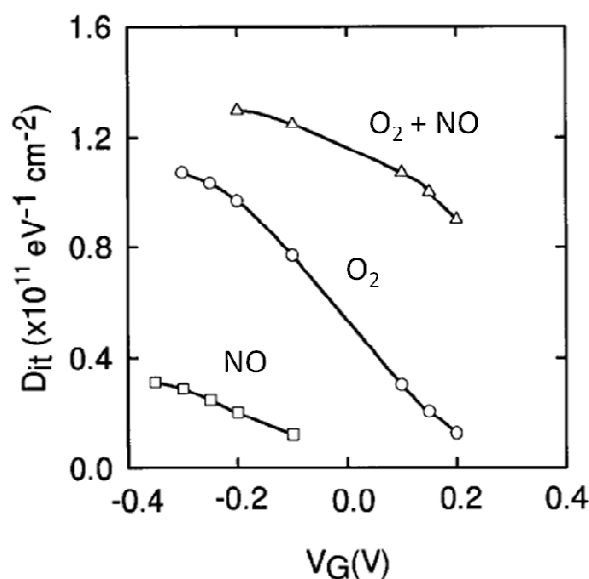


Figura 1.9: Estados de interface versus tensão aplicada no eletrodo em relação ao corpo do substrato em capacitores MOS Al/dielétrico/6H-SiC (0001) tipo-*n* com filmes dielétricos obtidos via três rotas de crescimento por RTP. Adaptado de [75].

Posteriormente, os tratamentos térmicos em atmosfera contendo N passaram a ser realizados em fornos convencionais, utilizando tempos de tratamento da ordem de horas, de modo a introduzir maiores quantidades de N [80,103,108]. Um estudo cinético da incorporação de N via tratamento térmico em NO foi realizado por McDonald e colaboradores [109] e seus resultados estão reproduzidos na Figura 1.10. Observa-se que o tratamento em NO leva à incorporação de  $10^{14}$  N.cm<sup>-2</sup> (~ 1/10 de uma monocamada de 4H-SiC). A quantidade N, inicialmente, aumenta com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, mas para tempos maiores, N é removido para temperaturas acima de 1050°C.

Assim como no caso do Si, a utilização de N<sub>2</sub>O também foi investigada por representar uma rota mais adequada para utilização pela indústria microeletrônica, devido à menor toxicidade do gás quando comparado com o NO. Contudo, o efeito da passivação elétrica observada com tratamentos térmicos em N<sub>2</sub>O, na verdade, é fruto da sua decomposição formando NO<sup>6</sup> [110]. O<sub>2</sub> também é formado, fazendo com que os tratamentos térmicos em N<sub>2</sub>O sejam menos eficientes na passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, quando comparados com os resultados em NO puro, por também induzirem o

<sup>6</sup> N<sub>2</sub>O dissocia-se em temperaturas iguais ou superiores a 950°C em N<sub>2</sub> (60%), O<sub>2</sub> (35%) e NO (5%).

crescimento do filme de SiO<sub>2</sub>. Tratamentos em N<sub>2</sub>O incorporam menores quantidades de N ( $\sim 10^{13}$  át. cm<sup>-2</sup>) do que os tratamentos em NO ( $\sim 10^{14}$  át. cm<sup>-2</sup>), além de oxidar mais o substrato [111,112]. Além disso, são obtidas maior confiabilidade [104] e mobilidade efetiva de canal [78,113] nos dispositivos. Atualmente, está estabelecido entre a maioria dos pesquisadores, que tratamentos térmicos em atmosfera de NO são mais benéficos para a interface SiO<sub>2</sub>/SiC, por serem mais eficientes do que os tratamentos em N<sub>2</sub>O na redução da  $D_{it}$ . A incorporação de N na interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante tratamentos térmicos em NO reduz os valores da  $D_{it}$  próximo à banda de condução [75,76,103] de  $> 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup> para  $< 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>. Além disso, um aumento substancial ( $\sim 10$  vezes) na mobilidade efetiva dos elétrons no canal foi observado para tratamentos térmicos em NO quando comparados com a oxidação térmica seca padrão (O<sub>2</sub>) ou com a oxidação térmica seca seguida de oxidação térmica úmida em substratos de 4H-SiC [105,114,115,116].

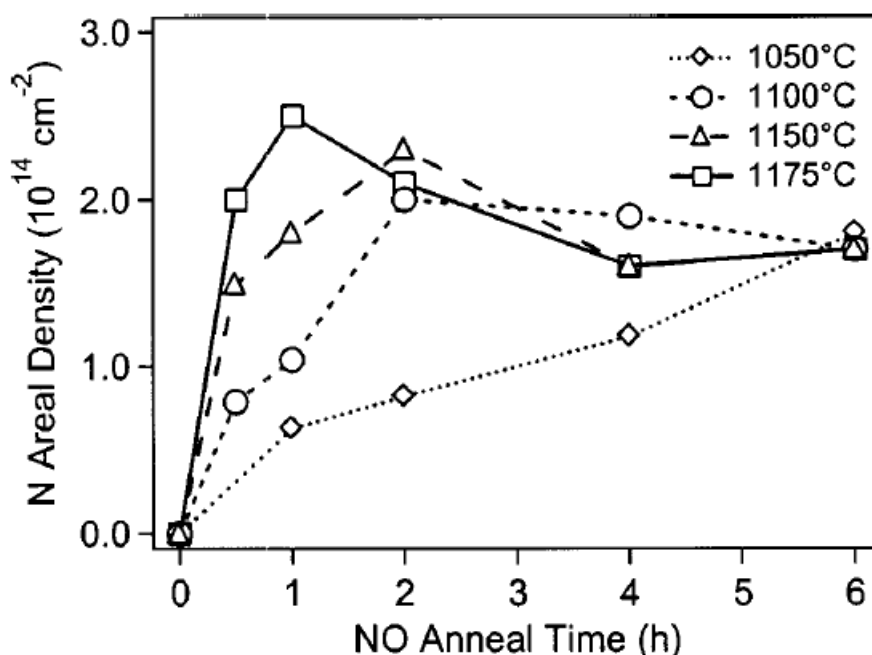


Figura 1.10: Quantidades de N em SiO<sub>2</sub>/4H-SiC após tratamentos térmico em 100 Torr de NO para temperaturas entre 1050 – 1175°C. As linhas são apenas para guiar os olhos. Reproduzida de [109].

Como os estados de interface próximos à banda de condução são atribuídos aos aglomerados de carbono e à presença de átomos de Si não completamente oxidados formados durante a oxidação térmica do SiC, o efeito benéfico do nitrogênio tem sido associado à remoção/passivação desses defeitos. Jamet e Dimitrijevic [104] investigaram

pós-tratamentos de estruturas SiO<sub>2</sub>/4H-SiC em N<sub>2</sub>O e em NO, assim como o crescimento direto de filmes dielétricos utilizando esses gases. Através de análises de XPS e de perfis de N obtidos por espectrometria de massas de íons secundários (SIMS, na sigla em inglês) eles verificaram que os tratamentos em atmosferas contendo N removem as ligações contendo carbono e os subóxidos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, através da formação de ligações Si≡N. McDonald *et al.* [117] investigaram quantitativamente a relação entre a quantidade de N incorporada e a densidade de estados na interface SiO<sub>2</sub>/SiC próximos à banda de condução. No modelo formulado por esses autores, cada defeito na interface é gerado por um aglomerado de átomos de C que introduz níveis energéticos próximos à banda de condução. Quando um átomo de um aglomerado é passivado com N, ele é removido do aglomerado, ficando na forma de uma ligação C-N. Essa passivação introduz um estado na banda de valência ou na banda proibida, mais próximo do topo da banda de valência e a energia do aglomerado inicial é deslocada para um nível de menor energia na banda proibida, como ilustrado na Figura 1.11. Esse processo pode ser repetido, diminuindo o tamanho do aglomerado de C.

Em trabalho realizado durante o Mestrado [118], correlacionei o efeito da incorporação de N via tratamento térmico em NO com a redução na espessura da camada de transição entre o SiO<sub>2</sub> e o SiC, utilizando análises por XPS e Refletometria de raios X (XRR). Os resultados mostraram a existência de uma camada interfacial, de densidade intermediária, contendo C entre o substrato de SiC e os filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente em O<sub>2</sub>. Quando N é incorporado via tratamento térmico em NO, a espessura dessa camada é reduzida. Tal efeito é ainda mais pronunciado quando o crescimento térmico é realizado diretamente em NO. Nesse caso, a camada interfacial formada apresentou uma espessura que é a metade da observada quando a oxidação térmica é realizada em O<sub>2</sub>. A redução da camada interfacial também foi investigada por Biggerstaff *et al.* [119]. Utilizando as técnicas de TEM e EELS, os autores observaram que a mobilidade efetiva de canal em MOSFETs a base de SiC é tanto maior quanto menor a espessura da camada de transição observada na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, como pode ser observado na Figura 1.12. Notavelmente, o aumento da espessura da camada de transição também está relacionado com o aumento da  $D_{it}$ .

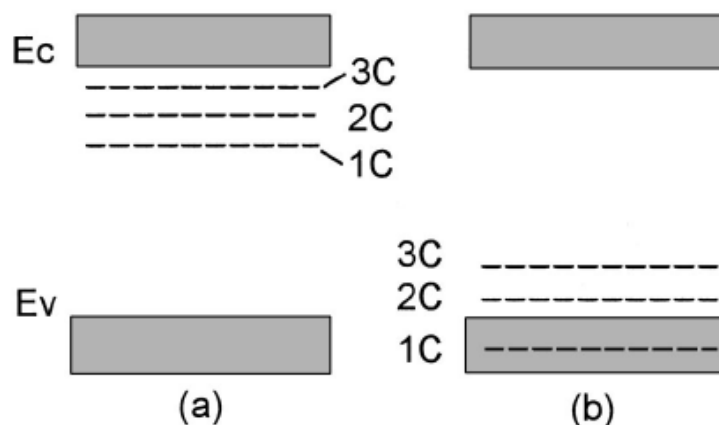


Figura 1.11: Níveis de energia para aglomerados de carbono na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (a) antes e (b) após passivação com NO. Reproduzido de [76].

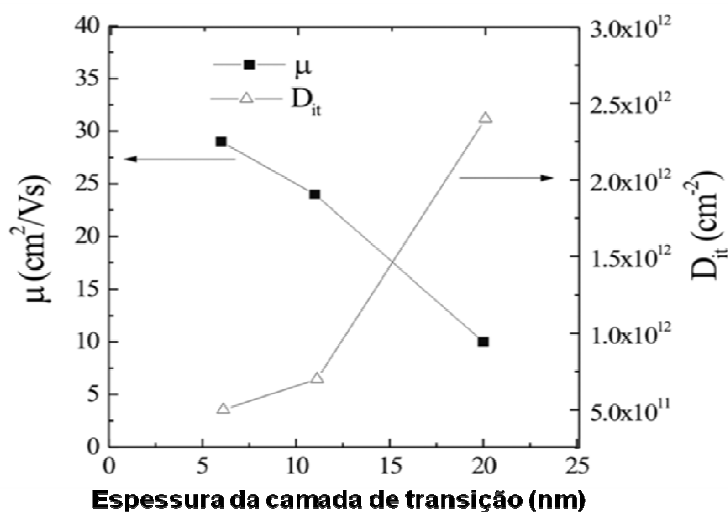


Figura 1.12: Mobilidade no canal (quadrados cheios) e densidade de armadilhas na interface (triângulos vazados) em função da espessura da camada de transição. Os parâmetros foram determinados para MOSFETs a base de 4H-SiC. Reproduzida de [56,120].

### 1.5.3 Utilização de Tratamentos Sequenciais em NO e em $\text{H}_2$ na Presença de Platina

Dhar *et al.* [121] foram os primeiros a submeter amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  a pós-tratamento em NO seguido de tratamento térmico em  $\text{H}_2$ . Nesse trabalho, foi utilizada Pt como metal de porta, porque que ela catalisa a dissociação de  $\text{H}_2$  em H atômico, podendo promover uma maior incorporação de hidrogênio. Resultados da  $D_{it}$  para capacitores MOS de  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  usando substratos com diferentes terminações [face Si, face C e face *a*] são apresentados na Figura 1.13 após tratamentos em NO (a) e em NO +  $\text{H}_2$  (b). Observa-se que, para todas as faces, o tratamento em NO é efetivo em



reduzir  $D_{it}$ , quando comparado com as amostras sem esse tratamento, e que a utilização de tratamento sequencial em  $H_2$  possibilita reduções ainda mais significativas. Em ambos os tipos de pós-tratamento, a face Si foi a que apresentou os menores valores de  $D_{it}$ . Como uma consequência direta da redução da  $D_{it}$ , a mobilidade efetiva do canal aumenta consideravelmente após o tratamento em NO e um incremento adicional é proporcionado após tratamento em  $H_2$ , conforme pode ser observado na Figura 1.14.

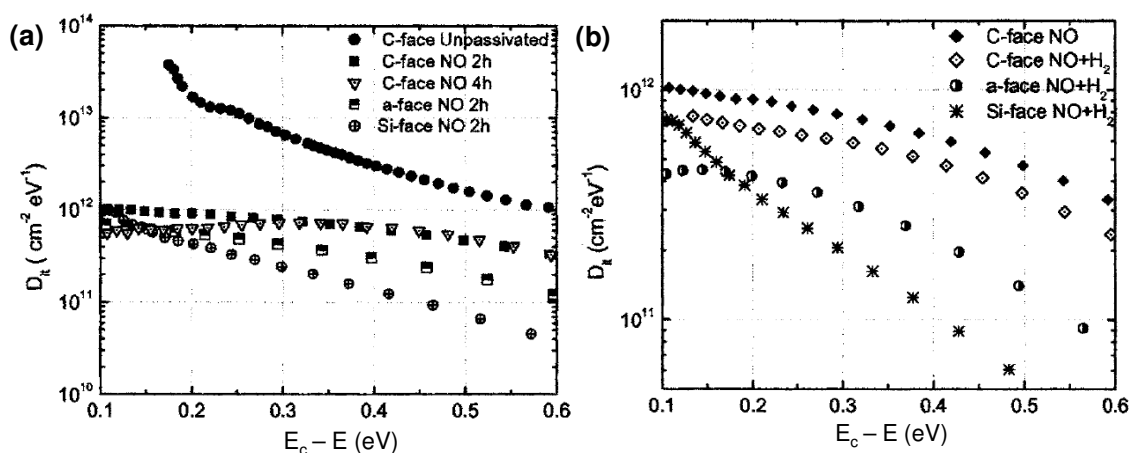


Figura 1.13: Densidades de estados de interface para  $SiO_2/4H-SiC$  (faces Si, C e a) após: (a) tratamentos em NO, em comparação com a face C sem tratamento passivador e (b) após tratamento sequencial em NO e em  $H_2$ , em comparação com a face C apenas com tratamento em NO. Reproduzido de [121].

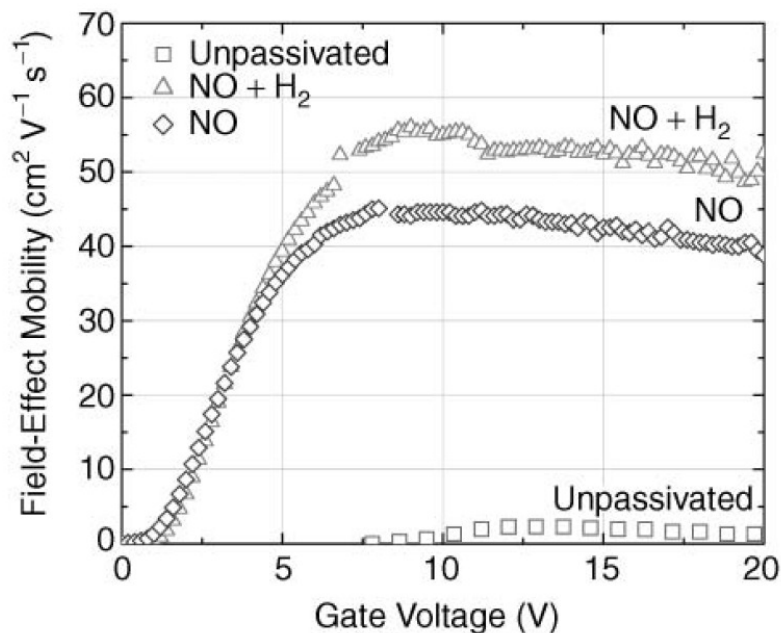


Figura 1.14: Mobilidade efetiva para um PMOSFET usando a face Si de 4H-SiC antes e após as passivações. A passivação com NO aumenta em  $\sim 8$  vezes a mobilidade. O tratamento adicional em  $H_2$  utilizando Pt como metal de porta proporciona um aumento adicional de 25-30% na mobilidade. Reproduzido de [61].

Wang *et al.* [58], relacionando dados experimentais com cálculos de primeiros princípios, propuseram que esse efeito benéfico dos tratamentos em NO deve-se à conversão de ligações do tipo Si–C–O na região da interface a ligações do tipo Si–C–O–N. Quando H atômico é adicionado, uma camada interfacial de Si–C–O–N–H é formada, proporcionando, assim, redução adicional da  $D_{it}$ . Segundo essa hipótese, os estados de interface remanescentes devem-se à presença de ligações Si–Si nessa camada interfacial.

Com base nesses resultados, conclui-se que o tratamento sequencial em NO e H<sub>2</sub>, na presença de Pt, é bastante efetivo na passivação dos defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Desse modo, compreender as interações físico-químicas do H com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC, na presença ou não de eletrodo de porta de Pt, assim como a influência do tratamento em NO na sua incorporação é crucial para a escolha conveniente dos parâmetros dos processos de fabricação dos dispositivos, a fim de reduzir tanto quanto possível os valores da  $D_{it}$  e aumentar a mobilidade de portadores de carga na região do canal dos transistores baseados em SiC. Por esses motivos, esse será um dos temas abordados neste trabalho, que será apresentado no Capítulo 5.

## **1.6 Papel das Impurezas na Geração de Instabilidades Elétricas no Sistema Dielétrico/SiC**

Nas seções anteriores, o papel de defeitos intrínsecos ao crescimento térmico de filmes dielétricos sobre o SiC foram abordados, em especial, o papel do C, uma vez que a inclusão desse terceiro elemento é a principal distinção entre os sistemas SiO<sub>2</sub>/Si e SiO<sub>2</sub>/SiC. No entanto, como já discutido para o caso da introdução voluntária de N e H, a inclusão de outros elementos pode afetar as características do dielétrico e da interface formados. Desse modo, é importante conhecer o efeito de impurezas extrínsecas na tecnologia do SiC, quando adicionadas de maneira controlada, mas também quando essas inclusões não são propositais, podendo afetar de maneira não previsível os dispositivos fabricados.

Dentre as impurezas extrínsecas, a presença de íons alcalinos, como o sódio, por exemplo, representa uma fonte de cargas móveis, que podem gerar instabilidades [122].

Esse elemento tem atraído atenção especial no processamento do SiC por ser um contaminante quase onipresente nos fornos de alumina, um dos materiais mais adequados para a utilização nas altas temperaturas em que são realizadas algumas oxidações do SiC [34]. Estudos mostraram que a presença de sódio promove um aumento na velocidade de oxidação do SiC [123,124,125] e aumenta significativamente a mobilidade efetiva na camada de inversão de SiC-MOSFETs [126,127]. Allerstam *et al.* [125] mostraram que a introdução controlada de sódio durante o crescimento térmico de filmes dielétricos, além de aumentar a taxa de oxidação do SiC também reduz a densidade de armadilhas próximas à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Porém uma das consequências de sua utilização é a existência de severas instabilidades de operação, devido à alta mobilidade desse elemento, impossibilitando assim o emprego do sódio. Atualmente, outros metais alcalinos, que apresentam menor mobilidade, têm sido investigados [128,129], a fim de obter os efeitos benéficos constatados pela introdução de sódio, sem gerar instabilidades durante a operação.

Outro contaminante onipresente nos ambientes de fabricação na indústria microeletrônica é o hidrogênio, que também apresenta alta mobilidade, permitindo sua presença em quantidades significativas nos dispositivos. O efeito de tratamentos em H<sub>2</sub> foi abordado em maiores detalhes na seção 1.5.1. Hidrogênio ligado aos centros  $P_b$  do Si passiva a maior parte dos estados eletrônicos da interface SiO<sub>2</sub>/Si. Entretanto, a remoção de um H pelo rompimento de uma ligação Si-H leva à desp passivação da interface, além da geração de cargas, principalmente na forma de H<sup>+</sup>, o que contribui para o aumento dos valores da  $D_{it}$ . Esse rompimento pode ocorrer durante a operação do dispositivo (degradação por elétrons “quentes” ou energéticos) devido à incidência de radiação ionizante (em aplicações aeroespaciais, principalmente) ou pela ação da temperatura e do campo elétrico elevados, ocasionando instabilidades durante a operação do dispositivo. Dado o interesse na utilização do SiC em aplicações envolvendo essas condições de operação, a geração de H<sup>+</sup> torna-se ainda mais importante do que no caso do Si.

Dentre as fontes de hidrogênio, a presença de água nos ambientes de processamento de um dispositivo merece especial atenção. A incorporação de espécies relacionadas à água em SiO<sub>2</sub> reduz a sua viscosidade, seu índice de refração, sua velocidade acústica e sua densidade [130,131], além de aumentar seu coeficiente de expansão térmica

[34,132]. Além disso, a presença de vapor d'água nos ambientes de crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre Si, mesmo em quantidades muito baixas (alguns ppm) misturado ao O<sub>2</sub>, altera a cinética de crescimento dos filmes, tornando-a comparável com a cinética em ambiente de vapor d'água puro [133]. Na indústria, os dispositivos microeletrônicos são processados e transportados no interior de salas limpas com umidade controlada (~ 45%), porém existente. Essa umidade pode induzir uma série de efeitos nos dispositivos, que até hoje não são totalmente compreendidos mesmo na tão estabelecida tecnologia do Si. Sabe-se [134,135,136], por exemplo, que vapor d'água pode reagir com a rede do SiO<sub>2</sub> e formar grupos silanol, ≡Si-OH, ou seja, um grupo -OH ligado a um átomo de Si da rede do SiO<sub>2</sub>, principalmente na região da superfície do óxido. Contudo, a concentração relativa entre grupos silanol e moléculas de H<sub>2</sub>O intersticiais depende do modo como o filme de SiO<sub>2</sub> é processado [134].

Nicollian *et al.* [137,138], investigando a interação de vapor d'água com estruturas MOS de Si, evidenciaram a geração de cargas fixas negativas na interface SiO<sub>2</sub>/Si. Uma redução nos valores da  $D_{it}$  nessas estruturas foi obtida com tratamentos térmicos em ambiente de argônio seco após a exposição ao ar ambiente [139], atribuindo-se esse efeito à remoção de parte desses produtos relacionados à incorporação de água. A formação dessas cargas fixas negativas é atribuída ao aprisionamento de elétrons injetados nos filmes de SiO<sub>2</sub> próximo à interface com o semiconductor, nos chamados centros de captura de elétrons. Nesse modelo, um elétron proveniente do substrato de Si quebra a ligação do H com o O, formando SiO<sup>-</sup> e H<sup>+</sup>. Esse H<sup>+</sup> altamente reativo e com uma alta difusividade no SiO<sub>2</sub>, também pode capturar um elétron (formando H<sup>0</sup>), ou ligar-se a outro H (formando H<sub>2</sub>) e difundir para fora do filme de SiO<sub>2</sub>. O centro SiO<sup>-</sup>, por ser fixo, forma a carga fixa negativa na interface SiO<sub>2</sub>/Si. Embora comumente usado para explicar a variação na tensão de banda plana com a incorporação de vapor d'água em estruturas SiO<sub>2</sub>/Si, outros modelos [140,141] têm sido propostos considerando a formação de outros complexos, tais como H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, SiH, além da formação de pontes peróxido (Si-O-O-Si). Vale notar que a existência de cargas fixas na interface SiO<sub>2</sub>/SiC provenientes da exposição a vapor d'água à temperatura ambiente também já foi relatada [139]. Além disso, a existência de uma maior densidade de defeitos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC torna a interação da água com essas estruturas ainda mais complexa do que no caso do Si. No entanto, apesar da necessidade, tanto do ponto de vista

tecnológico quanto científico, de se compreender o comportamento do vapor de  $H_2O$  em estruturas  $SiO_2/SiC$ , ainda há um vazio na literatura a respeito das interações físico-químicas do vapor d'água com filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre  $SiC$ . Por isso, esse será outro tema abordado neste trabalho.

## 2 METODOLOGIA UTILIZADA

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

### 2.1 Limpeza dos Substratos de SiC

Como substratos aos filmes dielétricos, foram utilizados Si (001), adquiridos da *Silicon Quest International*®, 6H-SiC polido na face Si (0001), 4H-SiC polido em ambas as faces (Si e C) e 4H-SiC polido na face Si (0001) com camada epitaxial, adquiridos da *Cree*®.

A manipulação das lâminas durante suas etapas de polimento e armazenamento é uma fonte de contaminação. Além disso, a exposição ao ar promove a oxidação natural da superfície dos semicondutores. Portanto, uma etapa de limpeza dos substratos faz-se necessária, tendo como objetivo remover as partículas e as impurezas da superfície sem causar danos ao substrato [142]. O primeiro processo sistemático de limpeza de substratos de Si foi desenvolvido nos laboratórios da empresa RCA® (*Radio Corporation of America*) e publicado em 1970 [143]. Ele consiste em submeter os substratos a soluções aquosas diluídas de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) ou ácido clorídrico (HCl). Devido às semelhanças químicas entre Si e SiC, os mesmos procedimentos de limpeza desenvolvidos para o Si foram utilizados na limpeza dos substratos de SiC.

Neste trabalho, quatro soluções foram empregadas na limpeza dos substratos [142,143]. Nas três primeiras, o substrato foi mergulhado e aquecido a temperaturas entre 70–80°C em diferentes soluções, durante 10 min cada, para remover diferentes

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

- (4:1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) – essa etapa, também denominada “piranha”, remove contaminantes de natureza orgânica, em meio ácido;
- (1:1:4) NH<sub>4</sub>OH (25%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) : H<sub>2</sub>O – essa solução remove principalmente resíduos de hidrocarbonetos, em meio alcalino. Muitos contaminantes metálicos são dissolvidos, complexados e removidos da superfície, como Au, Cu, Ag, Ni, Co, Cr, Zn e Cd;
- (1:1:4) HCl (37%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) : H<sub>2</sub>O – essa solução dissolve íons alcalinos e hidróxidos insolúveis, como Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> e traços de metais como Cu e Au, que não tenham sido completamente removidos pela solução anterior.
- (1:10) HF (40%) : H<sub>2</sub>O – remove o filme nativo de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) proveniente da exposição dos semicondutores ao ar e à água.

Após cada etapa de limpeza, as amostras foram enxaguadas em água deionizada. Após a última etapa de limpeza, além de enxaguadas em água, as amostras foram secas sob fluxo de N<sub>2</sub>. Imediatamente após, foram introduzidas no reator para realização dos tratamentos térmicos.

## 2.2 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos consistem basicamente na exposição dos substratos semicondutores a uma atmosfera de gás escolhida (O<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub> e/ou vapor d'água) a uma dada pressão, temperatura e tempo. Esses processos são realizados em sistemas, que chamaremos de fornos, que podem operar no modo estático ou em fluxo. O forno do tipo estático, mostrado na Figura 2.1, é constituído de um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades conectado a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de 10<sup>-7</sup> mbar. Para chegar a essa pressão de base, além de uma bomba turbomolecular *drag*, associada em série com uma bomba do tipo *scroll*, usamos

uma armadilha criogênica (resfriada por LN<sub>2</sub><sup>7</sup>) em contato com a atmosfera do interior do tubo de quartzo, responsável por remover principalmente vapor d'água.

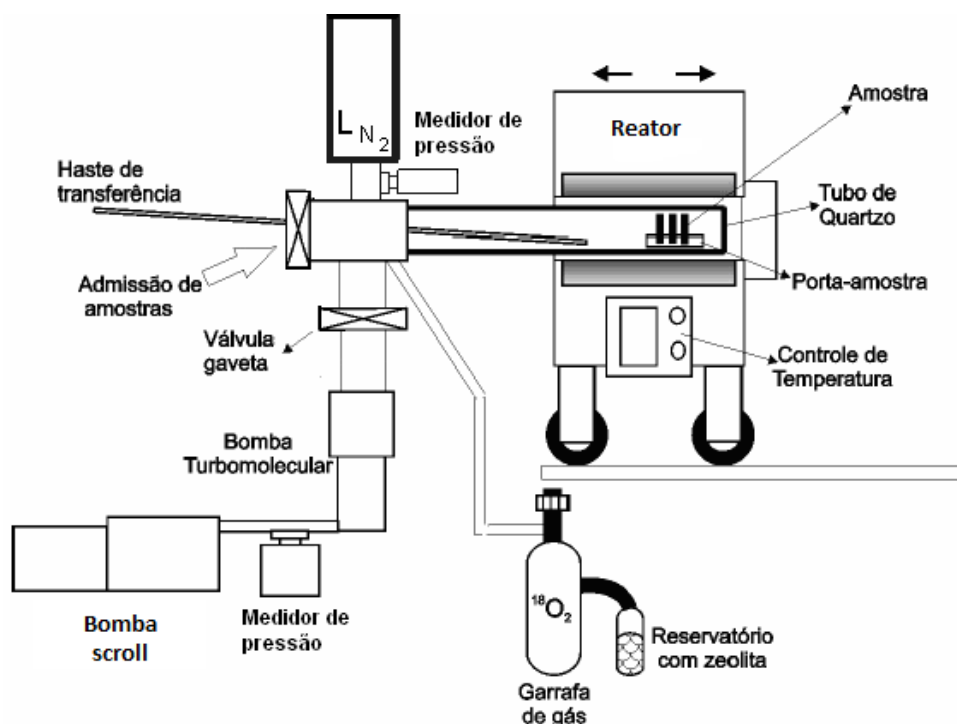


Figura 2.1: Representação esquemática do reator de atmosfera estática.

O procedimento realizado num tratamento térmico em forno estático é o seguinte: imediatamente após a etapa final de limpeza, a amostra é introduzida no interior do tubo de quartzo até a sua extremidade fechada e inicia-se o bombeamento. Quando a pressão de base desejada é atingida, fecha-se a válvula entre o sistema de bombeamento e o tubo de quartzo. Então, o gás de interesse é introduzido até alcançar a pressão desejada. O elemento aquecedor do forno, que já foi pré-aquecido até a temperatura de interesse, é deslocado sobre trilhos de modo a colocar as amostras na zona de aquecimento. Como a válvula entre o sistema de bombeamento do tubo fica fechada o tempo todo durante o tratamento térmico, o forno é dito de atmosfera estática. Após o término do tratamento, o elemento aquecedor é deslocado para longe da amostra, que por sua vez esfria, até ser removida do forno. Pode-se também, no caso da utilização de gases enriquecidos isotopicamente, recuperar o gás remanescente após o tratamento térmico. Esse procedimento será explicado na próxima seção. Os tratamentos em atmosfera estática de

<sup>7</sup> LN<sub>2</sub> é nitrogênio líquido, cuja temperatura de vaporização à pressão atmosférica é de 77 K.



oxigênio enriquecido isotopicamente ou não, foram realizados no reator de atmosfera estática do Laboratório de Traçadores Isotópicos, localizado no Instituto de Química da UFRGS. Foi utilizada pressão de 100 mbar de  $O_2$  e temperatura de  $1100^\circ C$ , variando-se o tempo de modo a obter diferentes espessuras dos filmes de  $SiO_2$  crescidos sobre SiC ou Si.

No forno de operação em fluxo, o tubo de quartzo é aberto nas extremidades e o sistema de vácuo não é utilizado. Nesse caso, além do tubo de quartzo, ele contém um sistema de exaustão e controladores de vazão dos gases. O procedimento realizado num tratamento térmico em forno em fluxo é o seguinte: imediatamente após a etapa final de limpeza, a amostra é introduzida no interior do tubo de quartzo até a região de patamar de temperatura e inicia-se um fluxo de gás inerte (argônio). Quando o forno atinge a temperatura de interesse, o fluxo de gás inerte é substituído pelo fluxo de gás de interesse com uma vazão desejada. O sistema de exaustão é importante, principalmente quando gases nocivos são utilizados (caso do NO, utilizado neste trabalho). Ao término do tratamento, o fluxo de gás é novamente substituído pelo fluxo de gás inerte até que a amostra seja resfriada e removida.

Os crescimentos térmicos em  $O_2$  em reator de operação em fluxo foram realizados pela equipe do Prof. Leonard Feldman, da *Rutgers University* (E.U.A). Os tratamentos foram realizados a  $1150^\circ C$  em  $O_2$  à pressão atmosférica, variando-se a o tempo de modo a obter filmes de  $SiO_2$  com diferentes espessuras sobre SiC e Si. A mesma equipe também realizou tratamentos em NO ou em Ar a  $1175^\circ C$  durante 2 h. Tratamentos térmicos em NO também foram pela equipe do Prof. Sima Dimitrijevic, da *Griffith University* (Austrália). Nesses casos, os tratamentos foram realizados a  $1250^\circ C$  por 1 h em um fluxo constante de 0,1 litro padrão por minuto de NO natural (2,5% de NO em  $O_2$ ).

### 2.3 Uso de Gases Enriquecidos Isotopicamente

O uso de gases isotopicamente enriquecidos em  $^2H$  e/ou  $^{18}O$  permite distinguir átomos incorporados das atmosferas enriquecidas ( $^2H_2$ ,  $^{18}O_2$ , vapor de  $^2H_2^{18}O$ ) de átomos anteriormente presentes nas amostras ou incorporados do ar (principalmente  $^1H$  e  $^{16}O$ ). Essa distinção é possível porque a pequena abundância isotópica natural do  $^2H = D$  (0,015%) e do  $^{18}O$  (0,2%) permite atribuir às atmosferas enriquecidas

praticamente todo D e  $^{18}\text{O}$  que venham a ser detectados nas amostras. Neste trabalho, os seguintes gases enriquecidos isotopicamente adquiridos da *Cambridge Isotope Laboratories*® foram utilizados:

- $\text{O}_2$  enriquecido a 97% no isótopo de massa 18 (denominado  $^{18}\text{O}_2$ );
- $\text{H}_2$  enriquecido a 99,8% no isótopo de massa 2 (denominado  $\text{D}_2$ );
- Vapor d'água enriquecido<sup>8</sup> tanto no isótopo D quanto no isótopo  $^{18}\text{O}$  ( $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , denominada superpesada).

Devido aos custos<sup>9</sup> com esses gases enriquecidos isotopicamente, sempre que possível, tenta-se recuperar esses gases, a fim de que sejam utilizados em tratamentos posteriores. Para recuperar o  $^{18}\text{O}_2$ , o procedimento adotado é imergir em nitrogênio líquido o reservatório com zeólita previamente ativada<sup>10</sup> conectado à garrafa de  $^{18}\text{O}_2$ . Desse modo, o gás enriquecido isotopicamente é majoritariamente adsorvido na zeólita, voltando para o interior de seu recipiente, cuja válvula é, então, fechada, conforme representação mostrada na Figura 2.2. O gás  $\text{D}_2$ , no entanto, não pode ser recuperado dessa forma. Quando os tratamentos são realizados com esse gás, ele é descartado ao término do tratamento.

---

<sup>8</sup> O valor nominal de enriquecimento da água utilizada no estado líquido é de 98% no isótopo D e de 97% no isótopo  $^{18}\text{O}$ .

<sup>9</sup> Um litro (nas condições normais de temperatura e pressão) de  $^{18}\text{O}_2$  e  $\text{D}_2$  custa, aproximadamente, U\$ 1.000,00 e U\$ 2,40, respectivamente; um grama de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  custa aproximadamente U\$ 1.000,00.

<sup>10</sup> Um tratamento de 1 h em  $10^{-4}$  mbar, com aquecimento ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) é realizado a fim de que a zeólita desorva quaisquer outros gases antes que a garrafa seja preenchida com o gás de interesse.

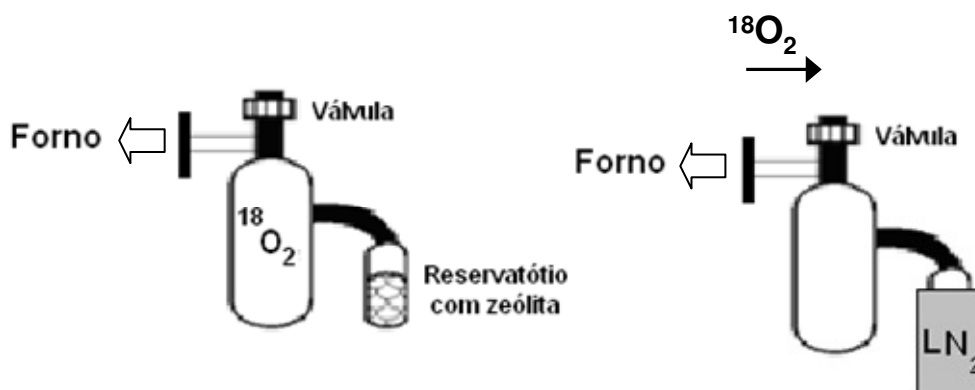


Figura 2.2: **Lado esquerdo:** esquema da garrafa contendo  $^{18}\text{O}_2$ .  
**Lado direito:** esquema da recuperação de  $^{18}\text{O}_2$ .

Para realizar exposições ao vapor d'água enriquecido isotopicamente ( $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ), foi construída uma garrafa de vidro resistente às diferenças de pressão e temperatura as quais será submetida (Figura 2.3). Essa garrafa tem dois volumes: um para  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  líquido e outro para o seu vapor. A válvula V1 separa o reservatório de líquido do de vapor e a válvula V2 separa o reservatório de vapor do forno onde estão as amostras. Após sua construção, a garrafa foi limpa com enxágue em acetona e isopropanol (para remover possíveis contaminantes orgânicos), bombeada até pressões de  $10^{-7}$  mbar e, em uma câmara de luvas em ambiente de argônio,  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  líquido (2 mL) foi injetado no respectivo reservatório. Com a garrafa acoplada ao forno e V1 e V2 abertas, o argônio da atmosfera de preparo foi bombeado para fora da garrafa. Ao fechar V1 e V2, restaram, no volume menor, os 2 mL de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  líquido em equilíbrio com sua pressão de vapor, enquanto o volume maior permaneceu em vácuo. Abrindo a válvula V1, mantendo-se V2 fechada, por alguns minutos, vapor de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  é admitido no volume maior. Após essa etapa, V1 foi fechada e a garrafa encontra-se pronta para os experimentos. Vapor de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  foi admitido no forno abrindo V2 até que a pressão desejada fosse atingida, então V2 foi fechada. Ao finalizar cada exposição a  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , o reservatório de vapor da garrafa foi imerso em  $\text{LN}_2$  e V2 aberta, condensando nas paredes resfriadas da garrafa o vapor que estava no forno. Dessa maneira, recupera-se o vapor de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , o que permite a sua reutilização. A pressão de vapor de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  no forno é limitada a aproximadamente 15 mbar, pois acima dessa pressão há condensação de vapor nas paredes do forno que estão em temperatura ambiente. As exposições a vapor d'água foram feitas com 10 mbar de vapor, abaixo, portanto, do limiar para condensação. Essa condição de tratamento corresponde aproximadamente à pressão

parcial da água no ar com umidade relativa de 30% à temperatura de 25°C [144], ou seja, busca simular as condições de uma sala limpa, na qual são processados os dispositivos eletrônicos.

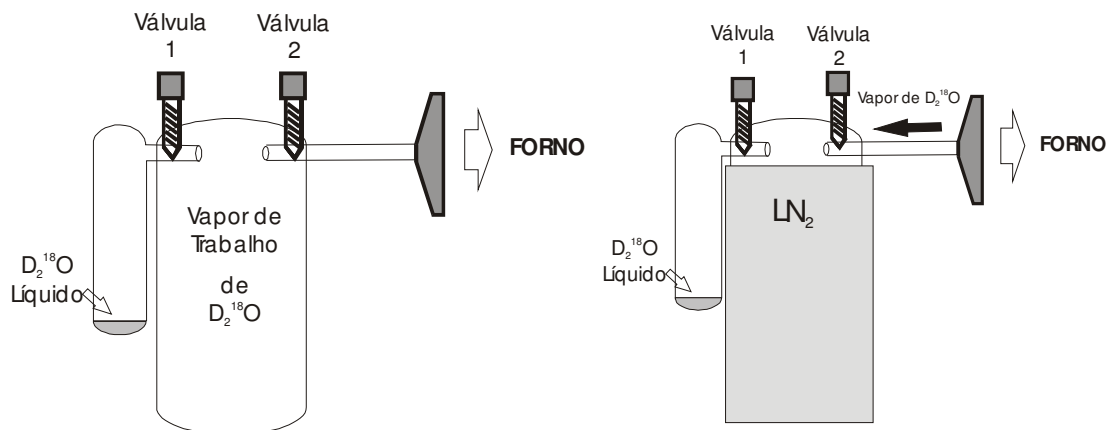


Figura 2.3: Ilustração da garrafa para vapor d'água enriquecido em D e  $^{18}\text{O}$ .

## 2.4 Deposição de Filmes de $\text{SiO}_2$ por *Sputtering*

Chama-se de *sputtering* (pode ser traduzido como “pulverização”) o fenômeno em que uma partícula atinge uma superfície com energia suficiente para causar a expulsão de átomos próximos dessa superfície. A deposição por *sputtering* consiste simplesmente em acumular essas partículas expelidas em uma nova superfície, formando, assim, um filme.

Para que possa ocorrer *sputtering* de uma superfície, é necessário que o íon incidente atinja a superfície do material a ser desbastado com energia suficiente para romper suas ligações químicas. A energia em que se inicia o processo de *sputtering* é chamada de energia de limiar, que se encontra no intervalo de 15 a 30 eV, porém maiores valores de rendimento de *sputtering* ( $S$ ), definido como o número de partículas arrancadas do material por partícula incidente, são obtidos aumentando a energia dos íons, como pode ser observado na Figura 2.4. Um platô de  $S$  pode ser observado no intervalo de 10 a 100 keV. Apesar dos maiores valores de  $S$ , tal regime não costuma ser utilizado devido aos altos valores de energia e tensão necessários, o que praticamente inviabiliza sua utilização em larga escala. Valores de energia maiores que os do platô geram uma redução de  $S$ , pois o íon irá penetrar no substrato, danificando a superfície do material e, como a transferência de energia ocorrerá principalmente dentro no volume do material, pouca ejeção de átomos ocorrerá.

Assim, as energias de trabalho para *sputtering* são geralmente no intervalo de 40 até 1000 eV.

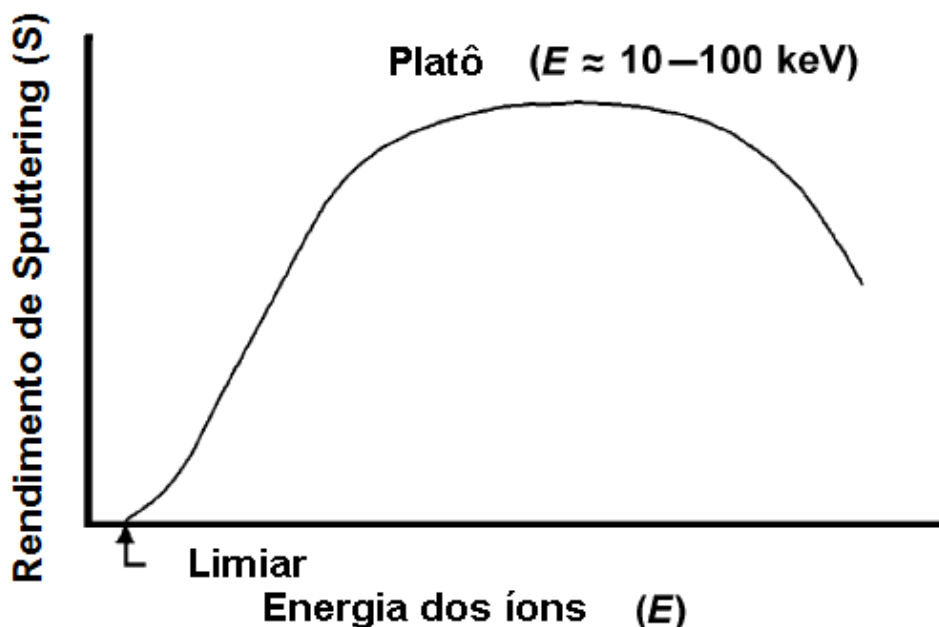


Figura 2.4: Rendimento de *sputtering* em função da energia dos íons incidentes. Adaptado de [145].

Um esquema de um sistema de *sputtering* pode ser observado na Figura 2.5. Inicialmente, a câmara de *sputtering* é bombeada a fim de reduzir a presença de contaminantes. O gás de trabalho é então admitido na câmara, tipicamente Ar, que será o principal responsável pela realização de *sputtering* no alvo. Uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substratos). Os elétrons livres presentes na câmara irão colidir com os átomos do gás de trabalho, ionizando-os. Os íons  $\text{Ar}^+$  formados serão acelerados em direção ao cátodo, gerando o processo de *sputtering* do alvo. Conforme as colisões entre o gás ionizado e o alvo ocorrem, elétrons secundários são emitidos, sendo novamente acelerados em direção ao plasma, realimentando o processo.

Quando o alvo utilizado é isolante, a chegada de íons no alvo gera um acúmulo de carga na sua superfície. Isso impede que elétrons secundários sejam emitidos, tornando impossível a autossustentação do plasma. Esse problema é contornável substituindo a fonte de tensão contínua (*dc*) por uma fonte de radiofrequência (RF). No sistema RF, a tensão alternada na superfície do alvo impedirá o acúmulo de carga, tornando o sistema autossustentável.

Filmes de platina de 10, 20 e 100 nm foram depositados por nossos colaboradores da *Griffith University* utilizando *sputtering* DC (corrente contínua).

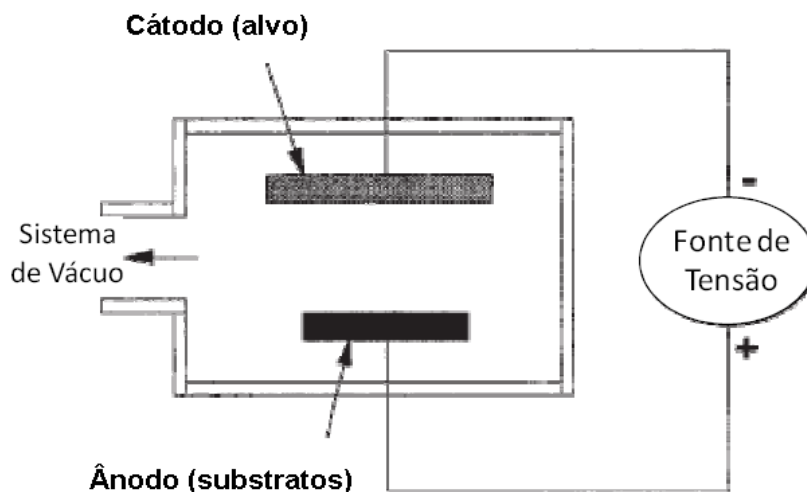


Figura 2.5: Esquema de um sistema de *sputtering* com configuração *dc*. Adaptado de [146].

#### 2.4.1 *Magnetron Sputtering*

A utilização da configuração *magnetron* é usada na maioria das aplicações de *sputtering*. Com ela, pode-se trabalhar com pressões mais baixas, maiores taxas de deposição e menores tensões aplicadas. O *magnetron sputtering* consiste em confinar elétrons secundários próximos ao alvo através da aplicação de um campo magnético ( $H$ ) perpendicularmente ao campo elétrico ( $E$ ) aplicado no cátodo. O acúmulo de elétrons secundários na região gerada pelo produto vetorial  $E \times H$  (Figura 2.6), tem como consequência aumentar a densidade do plasma próximo ao alvo, aumentando a taxa de *sputtering* e, por consequência, a taxa de deposição.

Neste trabalho, foram depositados filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre substratos de Si, C e SiC. Para tanto, utilizou-se um alvo de  $\text{SiO}_2$  e plasma de Ar. As deposições foram realizadas por *magnetron sputtering* RF usando o sistema Orion-8 UHV da empresa AJA International Inc., localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS. Antes das deposições, realizou-se um pré-*sputtering* no alvo, utilizando  $2,7 \times 10^{-3}$  mbar de Ar com potência de 90 W durante 3 minutos, com intuito de remover eventuais contaminantes presentes na superfície do alvo. Durante as deposições, utilizou-se

$2,7 \times 10^{-3}$  mbar de Ar em um fluxo constante de 20 sccm<sup>11</sup> com uma potência de 90 W sobre o alvo de SiO<sub>2</sub>. Nessas condições, foi previamente determinado que a taxa de deposição é de aproximadamente 0,1 Å/s.

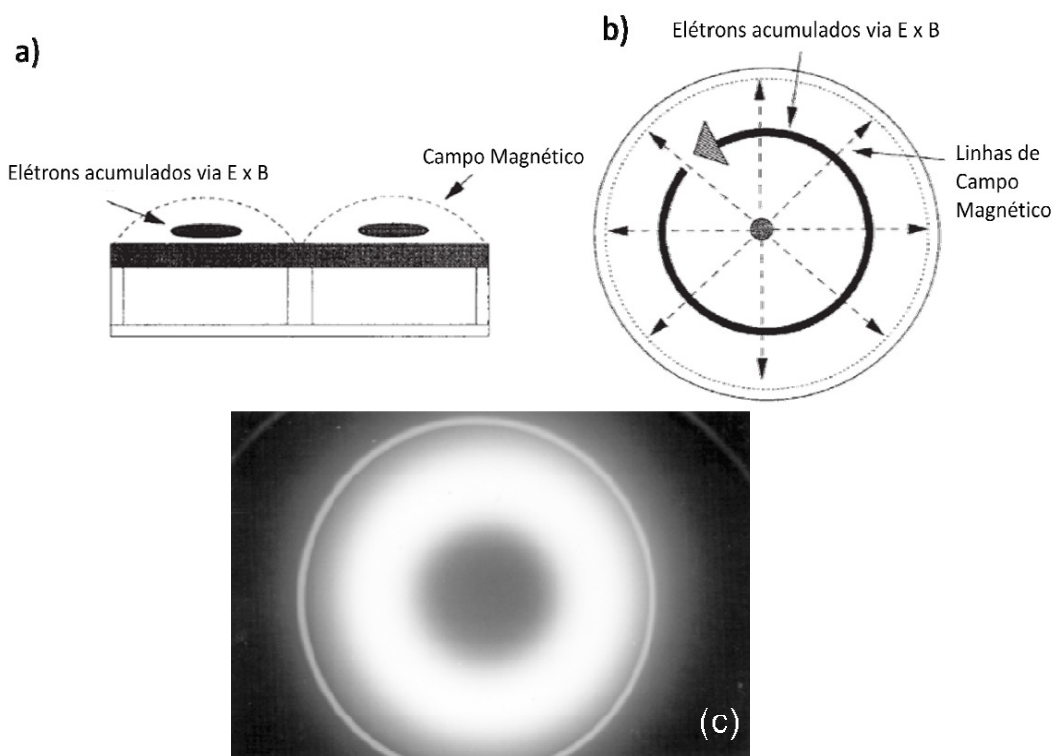


Figura 2.6: Representação lateral (a) e superior (b) do processo de *magnetron sputtering*. (c) imagem superior de um alvo em *magnetron sputtering* evidenciando a forma do plasma formado. Adaptado de [145,146].

## 2.5 Técnicas de Caracterização das Amostras

### 2.5.1 Análises por Reação Nuclear (NRA e NRP)

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

<sup>11</sup> Do inglês *standard cubic centimeter per minute* (centímetro cúbico padrão por minuto).

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (2-1)$$

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



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

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

Para cada conjunto íon-alvo-produtos há uma curva de seção de choque e uma energia de reação, liberada ou consumida, que é dada pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes. Porém, é importante observar que esses parâmetros também podem depender do ângulo de espalhamento. As curvas de seção de choque diferencial para a reação de  $^{18}\text{O}$  [147], em dois ângulos de detecção, podem ser observadas na Figura 2.7.

Nota-se que as curvas são praticamente sobreponíveis em vários intervalos de energia, evidenciando o caráter angular isotrópico da reação nessas regiões. Genericamente, conforme a energia das partículas incidentes (nesse caso, prótons) aumenta, a seção de choque, que é proporcional à probabilidade de ocorrência da reação nuclear, aumenta, pois a probabilidade de tunelamento dos prótons para dentro do núcleo de  $^{18}\text{O}$  também aumenta. Já as ressonâncias (picos com seção de choque maior que a vizinhança) estão relacionadas com níveis nucleares excitados do núcleo composto formado. O conhecimento dessas curvas de seção de choque é extremamente importante para determinar o tipo de análise que será realizada. No caso de análise por reações nucleares não-ressonantes, são utilizadas regiões de platô na curva de seção de



choque, enquanto que para análise por reações nucleares ressonantes, utilizam-se ressonâncias estreitas nessa curva.

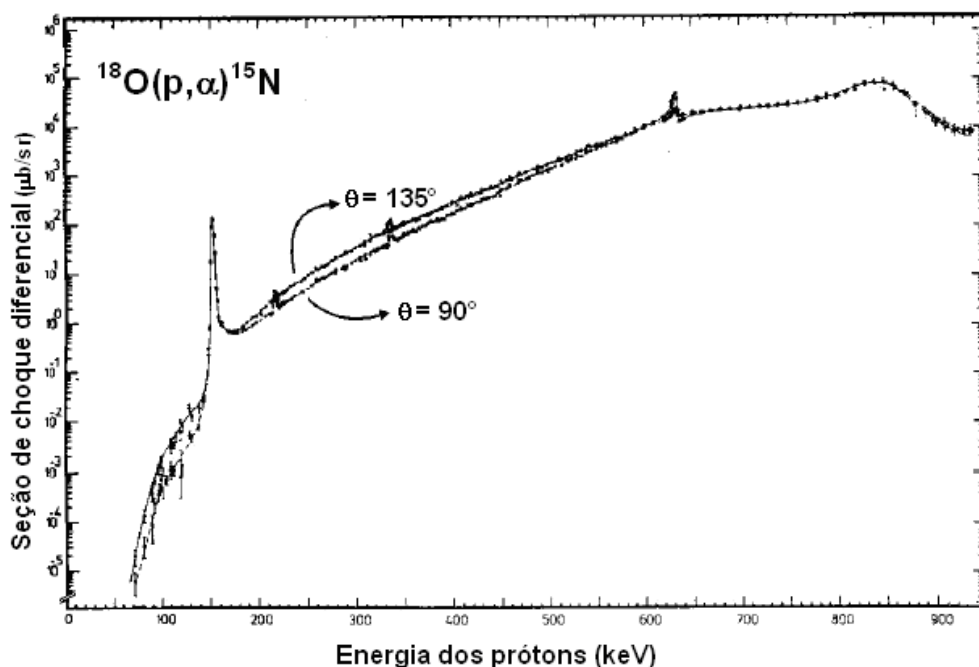


Figura 2.7: Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  para dois ângulos de detecção:  $90^\circ$  e  $135^\circ$ . O ângulo de detecção é definido entre a direção de incidência do feixe e o eixo de detecção. Adaptada de [147].

#### 2.5.1.1 Análise por Reação Nuclear Não-Ressonante (NRA)

A análise por reação nuclear (NRA) no modo não-ressonante foi utilizada neste trabalho para quantificação de  $^{18}\text{O}$  nos filmes finos, utilizando o acelerador Tandetron de 3 MV, e de D, utilizando o acelerador *Single-ended* de 500 kV, ambos da *High Voltage Engineering Europa®* (HVEE) e localizados no Laboratório de Implantação Iônica, no IF-UFRGS. Essa técnica permite determinar a quantidade desses núclídeos presentes nas amostras a partir da quantidade de partículas detectadas, desde que comparadas com um padrão de quantidade conhecida.

Conforme pode ser observado na curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  (Figura 2.7), em energias imediatamente menores que 730 keV há uma região na qual a seção de choque é praticamente constante, independente da energia dos prótons. Essa região foi escolhida para a realização das análises, pois dessa forma assegura-se que,

apesar de os prótons perderem energia<sup>12</sup> ao penetrarem no material, a seção de choque seja constante para qualquer profundidade do filme analisado. Portanto, desde que a espessura máxima do filme, convertida em energia, seja menor que a extensão em energia da região de platô, toda a sua espessura pode ser analisada com igual probabilidade.

O esquema experimental utilizado nas análises de  $^{18}\text{O}$  está mostrado na Figura 2.8. Um detector de estado sólido tipo diodo de  $1200\text{ mm}^2$  – *ORTEC*® – centrado a  $150^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe foi utilizado. As análises foram realizadas com uma densidade de corrente do feixe entre  $25$  e  $200\text{ nA/mm}^2$ . Em frente ao detector, foi colocado um absorvedor de *Mylar*® aluminizado de  $10\text{ }\mu\text{m}$  que impede a detecção de prótons retroespalhados, mas permite que as partículas  $\alpha$  de  $3,4\text{ MeV}$  cheguem ao detector, já que o seu alcance é maior que a espessura do filme de *Mylar*® (ver Figura 2.9).

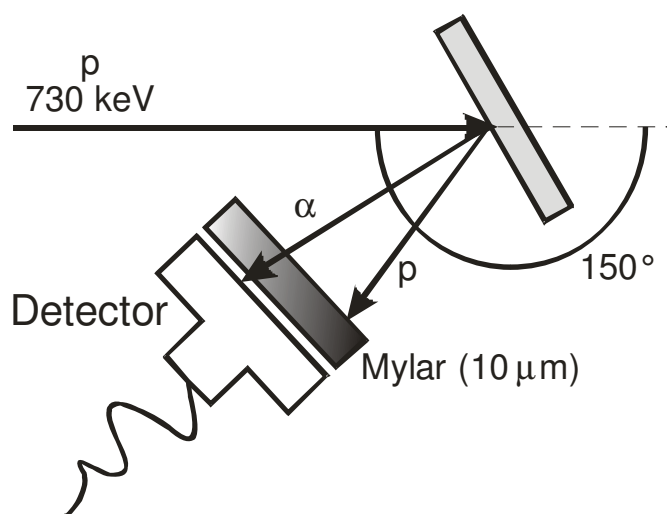


Figura 2.8: Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

<sup>12</sup> A grandeza que caracteriza o processo de perda de energia dos íons é conhecida como poder de freamento, definida como a perda de energia  $\Delta E$  que os íons incidentes sofrem ao atravessar uma camada de espessura  $\Delta x$  do material:  $\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}$

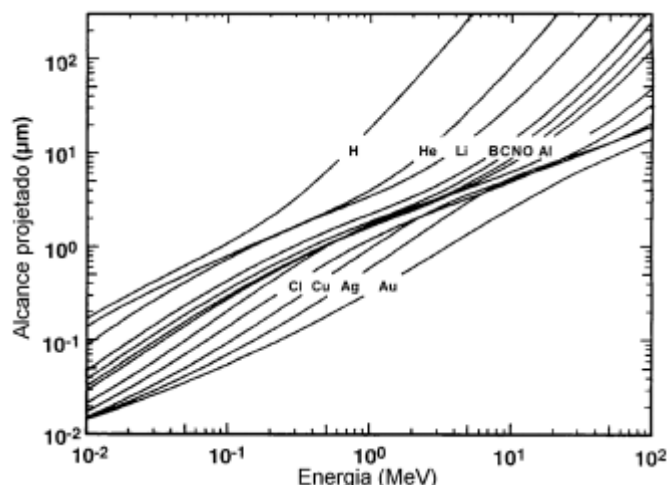


Figura 2.9: Alcance de partículas em *Mylar*® em função de sua energia de incidência. Adaptada de [148].

Assim, diminuem-se sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse [148]. As partículas detectadas geram um sinal que é amplificado, convertido para sinal digital e enviado a um analisador multicanal, dando origem a um gráfico do número de contagens em função do canal (que tem relação linear com a energia), denominado espectro. Nessas condições experimentais, o limite de detecção da técnica é de  $\sim 10^{13} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , o que corresponde à cerca de um centésimo de monocamada [149]. A incerteza relativa à estatística de contagens e à precisão do padrão é de 5%. Na Figura 2.10, pode ser observado um espectro típico das partículas  $\alpha$  detectadas. Note a quase ausência de fundo e o pico de interesse isolado de qualquer outro. A quantidade de  $^{18}\text{O}$  na amostra é obtida integrando a curva do pico das partículas  $\alpha$  detectadas, para um dado número de prótons incidentes, e comparando-a com a área do pico de um filme padrão de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si com  $34,11 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Uma vez que a densidade do filme de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente é  $2,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , a relação entre a densidade superficial de átomos de  $^{18}\text{O}$  e a espessura de um filme de  $\text{SiO}_2$  é dada pela expressão [150]:

$$10^{15} \text{ át. } ^{18}\text{O} / \text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (2-3)$$

A quantificação de D foi realizada utilizando a reação  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ . Nesse caso, a amostra é bombardeada com um feixe de íons de  $^3\text{He}^+$  a uma energia de 400 keV. Os íons de  $^3\text{He}$  induzem a reação nuclear no D que tem como produtos um próton (com

energia de 13 MeV) e um núcleo de  $^4\text{He}$  (com energia de 2 MeV). Esses prótons gerados são detectados como produtos dessa reação.

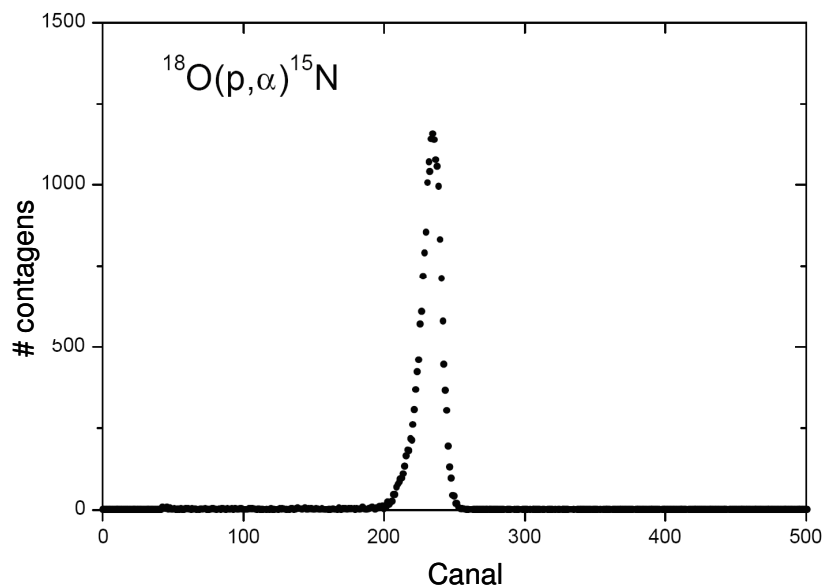


Figura 2.10: Espectro de partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  após atravessarem um filme de Mylar® de 10  $\mu\text{m}$  de espessura.

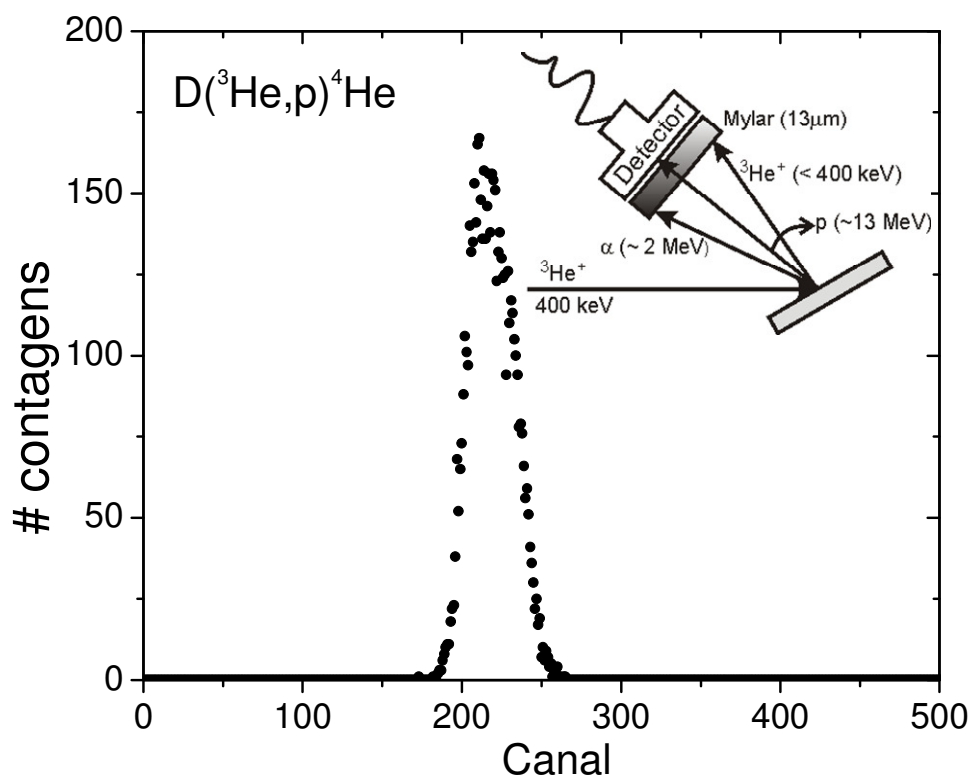


Figura 2.11: Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação  $\text{D}(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ . No detalhe, o arranjo experimental utilizado.

A Figura 2.11 apresenta um esquema experimental dessa medida, bem como um espectro de prótons provenientes dessa reação. Nesse arranjo experimental, a amostra é inclinada de  $60^\circ$  para aumentar sua espessura aparente. Dessa forma, também é aumentada a probabilidade de interação do íon incidente com os átomos de D numa determinada camada fina, aumentando o limite de detecção da técnica. Um filme de *Mylar*® de 13  $\mu\text{m}$  de espessura é colocado em frente ao detector com o objetivo de parar os  ${}^3\text{He}^+$  retroespalhados e as partículas  $\alpha$  geradas, deixando passar apenas os prótons produzidos na reação [151,152]. Observa-se nesse espectro que o pico correspondente aos prótons da reação nuclear aparece isolado e, essencialmente, livre de fundo. Esses fatos, juntamente com a considerável seção de choque da reação nuclear permitem um limite de detecção de até  $10^{12}$  D.cm<sup>-2</sup>.

A curva de seção de choque [153] da reação nuclear  $\text{D}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$  apresentada na Figura 2.12 tem um pico centrado em 600 keV. O topo desse pico largo pode ser tratado como um platô. A quantificação de D usando essa reação nuclear é historicamente realizada com feixe de  ${}^3\text{He}^+$  a 700 keV. No entanto, o acelerador que utilizamos nos experimentos tem tensão máxima de 500 kV. Para gerar feixes de 700 keV é preciso acelerar íons  ${}^3\text{He}^{+2}$ . Embora possível, o uso de  ${}^3\text{He}^{+2}$  acarreta um consumo cem vezes maior de gás  ${}^3\text{He}$  na fonte de íons quando comparado à aceleração de  ${}^3\text{He}^+$ , já que o número de íons  ${}^3\text{He}^{+2}$  gerados na fonte de íons é muito menor que o de  ${}^3\text{He}^+$ . Visando reduzir esse consumo de gás enriquecido isotopicamente, usamos um feixe de  ${}^3\text{He}^+$  a 400 keV. Na Figura 2.12, pode-se observar que a seção de choque da reação não é constante nessa energia. No entanto, cálculos da perda de energia de  ${}^3\text{He}$  em filmes de  $\text{SiO}_2$ , usando o programa SRIM [154], evidenciam que a seção de choque da reação é alterada no máximo em 5% ao longo de filmes de  $\text{SiO}_2$  de até 100 nm, ou seja, a alternativa é válida mesmo para filmes mais espessos do que os utilizados nos trabalhos aqui descritos. Essa variação está compreendida na incerteza das análises, que é de 10% [150]. Portanto, usar essa configuração experimental ( ${}^3\text{He}^+$  a 400 keV) permite economizar  ${}^3\text{He}$ , que é um gás de custo extremamente elevado<sup>13</sup>, sem perder significativamente precisão nas análises.

---

<sup>13</sup> Um litro de  ${}^3\text{He}$ , nas condições normais de temperatura e pressão, custa aproximadamente U\$ 3.400.

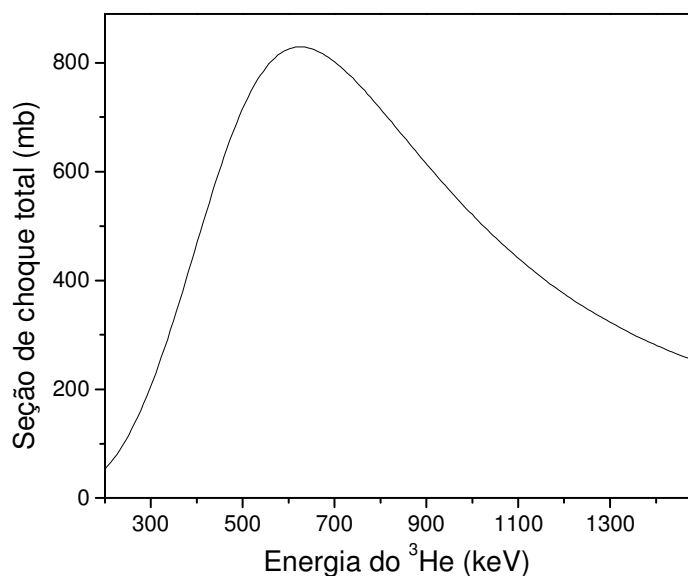


Figura 2.12: Seção de choque total da reação  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ . Adaptado de [153].

Para expressar as densidades de D quantitativamente, é necessário comparar o rendimento da reação nuclear das amostras com o de um padrão com densidade conhecida de D. Esse padrão foi fabricado implantando  $1 \times 10^{15} \text{ D.cm}^{-2}$  a 15 keV em um substrato de Si, sendo a profundidade média do D implantado de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Além disso, um filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{Si}$  foi aquecido em 60 mbar de  $\text{D}_2$  a  $600^\circ\text{C}$  seguido de aquecimento em vácuo a  $500^\circ\text{C}$ , ambos por 30 min. O aquecimento em vácuo visou dessorver eventuais átomos de D que estivessem fracamente ligados ao filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$ . Conforme estudos anteriores [155], nessas condições, esse filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  incorpora D, que é resistente à dessorção, o que faz desse filme um padrão estável de D. Após essa etapa, a densidade de D no filme de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  foi calibrada em relação ao padrão de D implantado em Si. Para isso, a análise por reação nuclear foi realizada a 700 keV. A perda de energia na profundidade em que o D foi implantado na amostra de Si, nesse caso, é de menos de 5%. As densidades de D nas amostras foram determinadas por comparação com o padrão de  $\text{HfSi}_x\text{O}_y\text{N}_z$  deuterado. A dessorção de D das amostras durante as análises é outro fator a ser controlado. Para isso, todas as quantificações de D [156] foram feitas várias vezes, utilizando um feixe de  $\text{He}^+$  com uma corrente máxima 40 nA, mantendo o feixe ( $\sim 3 \text{ mm}^2$ ) no mesmo ponto da amostra. As várias medidas foram feitas em sequência e os dados foram comparados para verificar eventual perda de sinal de D no decorrer das análises, o que não ocorreu até a obtenção dos espectros com as contagens totais desejadas.

### 2.5.1.2 Análise por Reação Nuclear Ressonante (NRP)

A Perfilometria por Reação Nuclear (NRP) ou Análise por reação nuclear ressonante é uma técnica que permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos na amostra. A base dessa técnica está na existência de ressonâncias estreitas, intensas e isoladas na curva de seção de choque de algumas reações nucleares. A curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  (ver Figura 2.7) apresenta uma ressonância desse tipo na energia de 151 keV, com uma largura a meia altura  $\Gamma$  de 100 eV. Embora existam outras ressonâncias, essa é escolhida por ocorrer em energias em que o poder de freamento dos íons na matéria, que determina a resolução em profundidade da medida, é o maior possível. A técnica de NRP é sensível a um nuclídeo específico, apresentando uma contribuição desprezível dos outros nuclídeos, resultando numa maior sensibilidade de detecção. Tal sensibilidade facilita a utilização de traçagem isotópica<sup>14</sup>, bem como a análise de elementos leves sobre uma matriz, ou substrato, de elementos mais pesados.

Para exemplificar, será considerada uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  em toda sua extensão, porém com uma distribuição em profundidade variável. Ao incidir um feixe de prótons a 151 keV na superfície dessa amostra, esse feixe produzirá reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  presentes em uma fina camada (calculada transformando a largura da ressonância em espessura) nessa superfície e praticamente nenhum evento de reação nuclear ocorrerá em camadas mais internas da amostra. Isso deve-se à grande diferença ( $\sim 10^3$ ) no valor de seção de choque da ressonância em 151 keV em relação ao valor de seção de choque para valores adjacentes de energia. Entretanto, conforme o feixe penetra na amostra, ele perde energia principalmente pelo poder de freamento eletrônico<sup>15</sup> e sua energia fica menor do que a energia de ressonância. Essa situação está ilustrada no topo da Figura 2.13. Quando aumentamos a energia do feixe acima da ressonância, ele não induz reações nucleares na superfície,

---

<sup>14</sup> Técnica que consiste em realizar tratamentos térmicos em pelo menos um gás contendo o isótopo do elemento de interesse e analisar sua distribuição em profundidade, tendo, assim, informação sobre o transporte atômico do mesmo.

<sup>15</sup> Poder de freamento eletrônico ( $dE/dx$ )<sub>e</sub>: perda de energia dos íons devido à interação com elétrons dos átomos do alvo, resultado das interações inelásticas dos íons com o alvo.

pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezível comparada com seu valor na ressonância. Contudo, o feixe perde energia ao penetrar na amostra e sua distribuição em energia será alargada pelo efeito de *straggling*<sup>16</sup>. Assim, o feixe atingirá a energia de 151 keV em uma camada mais profunda da amostra. Nessa camada, ocorrem reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  ali presentes. Seus produtos são contados e esse valor é armazenado. O processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos de reação para cada energia de feixe continua até que as contagens dos produtos se tornem desprezíveis, i.e., até que a concentração do nuclídeo no filme tenda a zero. Faz-se, então, um gráfico do rendimento da reação (número de produtos detectados) em função da energia do feixe, que é chamado de curva de excitação.

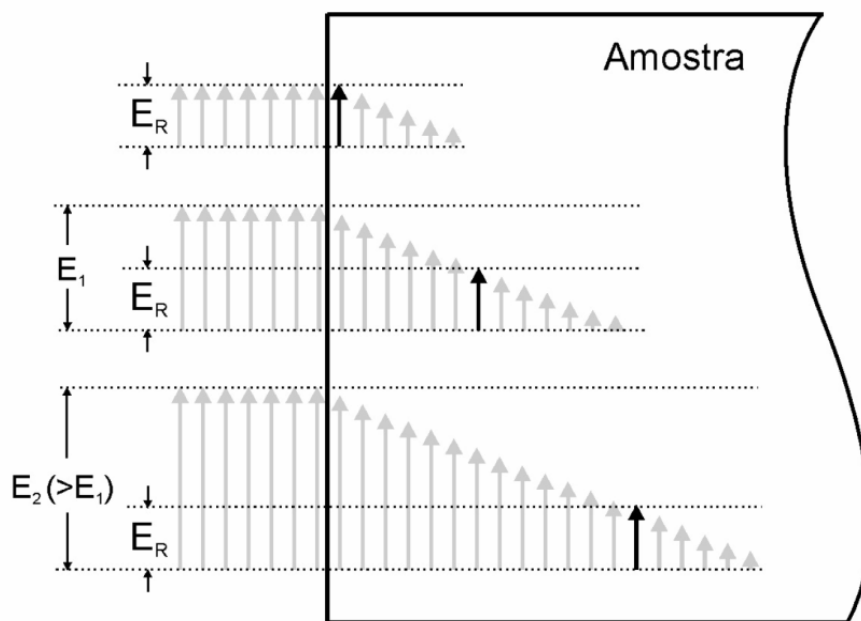


Figura 2.13: Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas indica a energia do feixe de íons à medida que penetra na amostra. São representados os feixes de íons com três diferentes energias:  $E_R$  (energia da ressonância),  $E_1 (> E_R)$  e  $E_2 (> E_1)$ . Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada.

<sup>16</sup> Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução da palavra *straggling*, ela será utilizada como tal no texto, pois traduções para o português como “flutuações na perda de energia” ou “dispersão na perda de energia” podem não guardar a conotação original da expressão.



Essa curva de excitação contém informação detalhada [149,157,158] sobre o perfil de concentração  $C(x)$  do elemento de interesse, no caso  $^{18}\text{O}$ . A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo sensibilidade em profundidade subnanométrica ( $\sim 0,7$  nm) próximo à superfície da amostra para ângulos de inclinação da amostra ( $\psi$ ) em torno de  $60^\circ$  (medido entre a normal à superfície da amostra e o feixe incidente), com limite de detecção da ordem de  $10^{14}$   $^{18}\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A partir da curva de excitação experimental pode-se extrair o perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de interesse. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja resultado da convolução<sup>17</sup> de alguns componentes. Quando as espessuras são pequenas (abaixo de 100 nm), o que é o caso das amostras analisadas neste trabalho, as perdas de energia do feixe de íons após atravessarem toda a espessura da amostra podem ser consideradas pequenas frente à energia do feixe incidente, isto é,  $\Delta E \ll E_0$ . Nesses casos, a curva de excitação teórica  $N(E)$  pode ser dada pela seguinte dupla convolução [157,159]:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_\theta(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(E, x) dx \quad (2-4)$$

onde  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\xi$  é a eficiência do detector,  $\sigma_\theta(E)$  é a seção de choque diferencial da reação nuclear,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e a direção de detecção dos produtos da reação nuclear,  $h(E)$  é a dispersão em energia intrínseca do feixe de íons,  $C(x)$  é a concentração em profundidade do nuclídeo na amostra e  $g(E, x)$  é a probabilidade de que um íon tenha perdido a energia  $E$  a uma profundidade  $x$  da amostra. A dispersão  $h$  é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe. O efeito Doppler, devido à agitação térmica dos átomos do alvo, também deve ser considerado, pois leva a uma distribuição aparente na energia do feixe que depende da temperatura do alvo. Essa distribuição também é bem descrita por uma Gaussiana nas análises feitas à temperatura ambiente e, por isso, seu efeito pode ser levado em conta somando-se quadraticamente a largura dessa distribuição com a largura da dispersão em energia do feixe, resultando

---

<sup>17</sup> A convolução é definida como:  $y(x) * z(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} y(x) z(x - \xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} y(x - \xi) z(x) d\xi$

numa largura de aproximadamente 100 eV, nesse caso. As constantes multiplicativas  $n_0$ ,  $\Omega$  e  $\xi$  são determinadas a partir da medida de um padrão.

A região de ressonâncias isoladas e estreitas numa curva de seção de choque tem uma forma de linha próxima à lei de Breit-Wigner [160]:

$$\sigma_{\theta}(E) = \sigma_{\theta}^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2} \quad (2-5)$$

onde  $\sigma_{\theta}^m$  é a seção de choque da ressonância,  $\Gamma$  é a largura a meia altura da ressonância e  $E_R$  é a energia da ressonância. Pode-se notar que a seção de choque diferencial da reação nuclear tem a forma de uma Lorentziana centrada em  $E_R$  superposta a um fundo levemente variável.

Como  $N(E)$  é a grandeza experimental medida (curva de excitação), o único parâmetro desconhecido para determinar  $C(x)$  é  $g(E,x)$ . Esse termo pode ser calculado numericamente com boa precisão para amostras homogêneas utilizando a teoria estocástica de perda de energia [149,161]. Essa teoria está implementada no programa FLATUS [159,162], tanto para o cálculo da  $g(E,x)$ , como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Nesse programa, gera-se uma curva de excitação teórica a partir de um perfil de concentração definido pelo usuário. Essa curva é, então, comparada com a curva de excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter maior concordância possível com a curva de excitação experimental. Esse processo de definir um perfil de concentração e comparar a curva de excitação teórica gerada a partir dele com a curva de excitação experimental continua até obter-se a melhor concordância possível [163]. Esse processo é ilustrado na Figura 2.14.

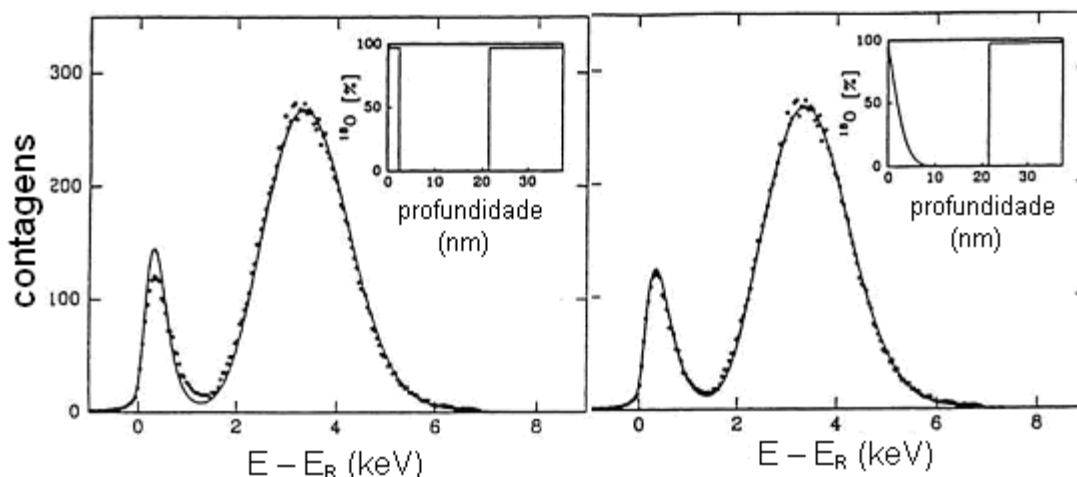


Figura 2.14: Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas de uma amostra de  $\text{SiO}_2$  termicamente crescido sobre Si e reoxidado em  $^{18}\text{O}_2$ . As linhas sólidas são as curvas calculadas supondo os perfis mostrados no interior de cada figura. **Lado esquerdo:** a concordância da curva teórica não é adequada. **Lado direito:** há concordância adequada da curva teórica.

Adaptada de [164].

Nessa figura, uma curva de excitação experimental foi simulada supondo dois perfis de concentração. Na primeira tentativa, um perfil retangular próximo à superfície foi tentado, enquanto na segunda, um perfil tipo função erro complementar. É notório como a curva teórica descreve o comportamento dos dados experimentais de forma mais fiel no segundo caso. Esse fato evidencia a grande sensibilidade da técnica à forma do perfil de concentração do nuclídeo investigado. A Figura 2.15 mostra o esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação nesse trabalho. O feixe de prótons de 151 keV foi gerado no acelerador *Single-ended* de 500 kV – HVEE® – e um absorvedor de *Mylar*® aluminizado de 6  $\mu\text{m}$  foi colocado em frente ao detector para impedir que prótons retroespalhados ( $E < 151$  keV) o alcancem, mas permitir que as partículas  $\alpha$  cheguem ao detector. Foi utilizado o detector de estado sólido tipo diodo de 1200  $\text{mm}^2$  – ORTEC®. A inclinação da amostra em  $60^\circ$  faz com que a resolução em profundidade da análise seja de 0,7 nm na região superficial.

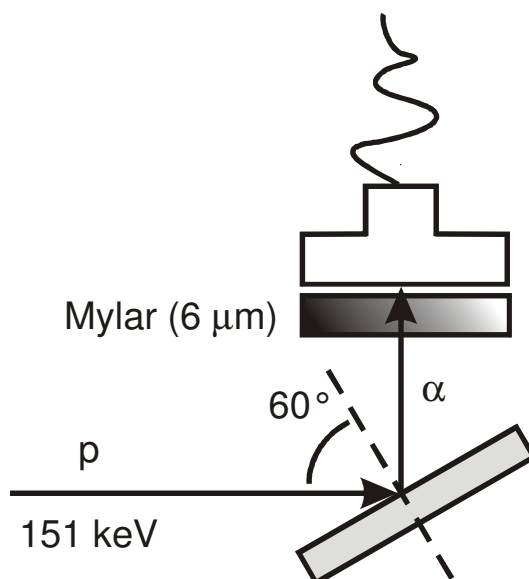


Figura 2.15: Esquema experimental utilizado na obtenção das curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

### 2.5.2 Obtenção de Perfis de D Utilizando Dissolução Química Passo a Passo e NRA

A ausência de uma ressonância estreita ( $\sim 100$  eV) na curva de seção de choque da reação  $\text{D}(^3\text{He},p)^4\text{He}$  impede que se use a técnica de NRP para determinar perfis de concentração de D nas amostras investigadas. Dessa maneira, um método alternativo foi utilizado para tal fim: a dissolução química passo a passo dos filmes finos, aliada a medidas de NRA. Isso é possível de ser usado sempre que a quantidade do isótopo de interesse no filme pode ser determinada por alguma técnica como NRA, e se pode fazer a dissolução química do filme (e não do substrato) a uma taxa de ataque conhecida e convenientemente baixa. No presente trabalho, a incorporação de D em filmes de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  foi investigada e os resultados encontram-se na seção 3.2. O agente químico utilizado para remoção dos filmes de  $\text{SiO}_2$  foi o ácido fluorídrico (HF) diluído em água deionizada. Para determinar a distribuição em profundidade de D nessas amostras, filmes de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  foram crescidos termicamente sobre vários pedaços de lâminas de SiC ou de Si e tratados termicamente em  $\text{D}_2$  em condições idênticas. Esses diferentes pedaços foram imersos em uma solução de HF para ataque (exceto um, que foi deixado sem ataque para comparação) por diferentes tempos. Isso faz com que cada filme tenha uma redução diferente em sua espessura, conforme ilustrado na Figura 2.16.

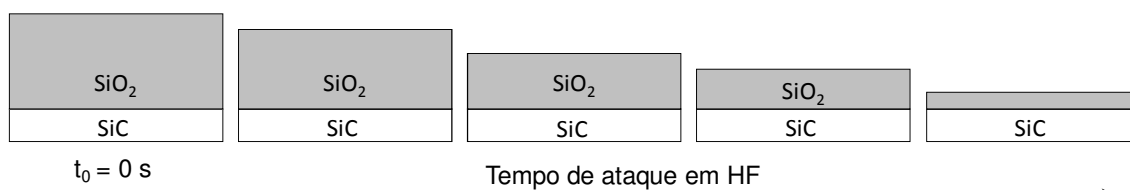


Figura 2.16: Representação do efeito no tempo de ataque químico em solução de HF para filmes de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Conforme o tempo de ataque aumenta, a espessura do filme de  $\text{SiO}_2$  diminui.

Na sequência, em cada pedaço, a quantidade de D e  $^{18}\text{O}$  foi determinada com o uso de NRAs. Sabendo a quantidade de  $^{18}\text{O}$  é possível determinar a espessura do filme utilizando a relação 2.3 (seção 2.5.1.1) e relacionar a quantidade de D para cada espessura de filme remanescente. Para obter o perfil de concentração, deve-se construir um gráfico de quantidade de D em função da espessura de  $\text{SiO}_2$ . A diferenciação dessa curva em relação à espessura do filme remanescente fornece o perfil do isótopo de interesse, neste caso D. Por exemplo, se um platô é encontrado nessa primeira curva (indicando quantidade detectada constante naquelas profundidades) sua derivada é zero, sendo uma indicação que, dentro da espessura analisada, a concentração do nuclídeo é zero. Por outro lado, se a inclinação do segmento de curva é diferente de zero, isso indica que o nuclídeo de interesse está presente nessa região numa determinada concentração. Na Figura 2.17 estão perfis de D em filmes de  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  e  $\text{Pt/SiO}_2/4\text{H-SiC}$ . Essa resolução depende essencialmente da taxa de ataque do filme de  $\text{SiO}_2$ . No presente trabalho, foi utilizado HF a 1% a uma temperatura de  $23^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) de modo a obter uma taxa de ataque do  $\text{SiO}_2$  de  $1 \text{ \AA/s}$  [46]. É possível obter taxas de ataque que levem a resoluções em profundidade tão boas quanto 0,5 nm, quando necessário.

A dissolução química associada à análise por reação nuclear também foi utilizada na obtenção de perfis parciais de D. Neste caso, a incorporação de D em filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$  e  $\text{Pt/SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$  foi investigada e os resultados encontram-se na seção 5.2. Para a remoção dos filmes dielétricos, o agente químico utilizado foi, novamente, HF a 1% à  $23^\circ\text{C}$ . Para a remoção dos filmes de platina, foi utilizada solução de água régia a  $60^\circ\text{C}$ . Essa solução consiste em HCl e  $\text{HNO}_3$  concentrados, na proporção 3:1. A distribuição de D foi determinada antes e após a remoção do eletrodo de platina; antes e após a redução da espessura dos filmes dielétricos para  $\sim 4 \text{ nm}$ ; e após tempos de ataque em HF superiores ao necessário para a completa remoção dos filmes dielétricos. Dessa

forma, não foi obtida a distribuição detalhada de D com resolução da ordem de nm, mas uma distribuição parcial, baseada na sua concentração em regiões específicas da amostra, como no eletrodo de platina e nas interfaces sólidas.

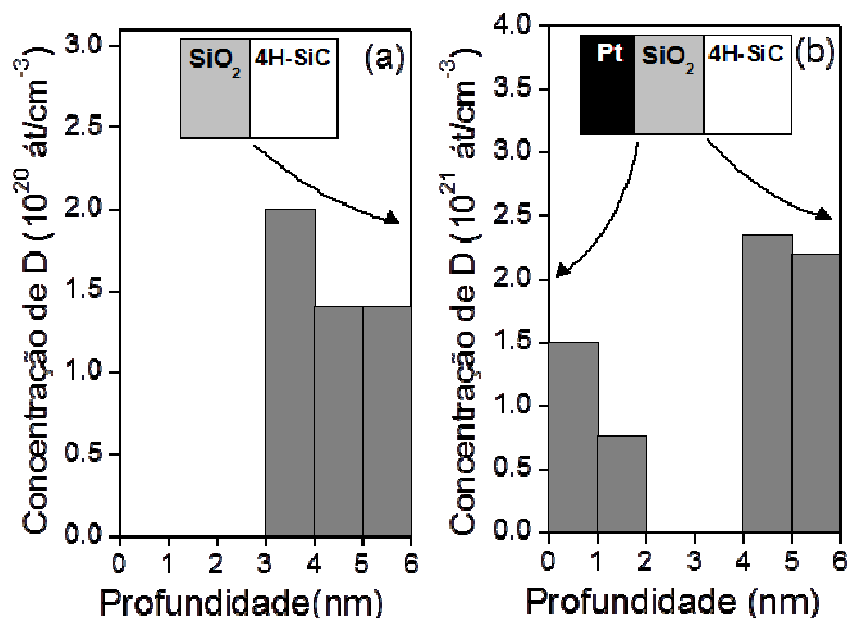


Figura 2.17: Perfis de concentração de D nos filmes de SiO<sub>2</sub> em estruturas (a) SiO<sub>2</sub>/4H-SiC (0001) e (b) Pt/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC (0001) obtidas por dissolução química passo a passo do filme de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente e NRA. Adaptada de [151,165].

### 2.5.3 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de análise por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) baseia-se no bombardeamento da amostra com íons de alta energia (da ordem de centenas de keV para H<sup>+</sup> e MeV para He<sup>+</sup>), onde esses íons são elasticamente espalhados no campo nuclear dos átomos da amostra de modo que possam ser contados e sua energia determinada com o auxílio de um detector. A interação coulombiana entre os íons e o alvo pode ser tratada classicamente como a colisão entre dois corpos rígidos. Essa hipótese vale quando a energia dos íons incidentes é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo e não é suficiente para gerar reações nucleares. A perda de energia de um íon numa colisão pode ser calculada através da conservação de energia e do momentum íon-(átomo-alvo). Na razão entre a energia do íon detectado e a do íon incidente, conhecida por fator cinemático ( $K$ ), observa-se sua dependência com as massas do íon e do átomo-alvo envolvidos e o ângulo de espalhamento [166,167]:

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \text{sen}^2(\theta)} + m_1 \cdot \text{cos}(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (2-6)$$

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

Figura 2.18 apresenta esquema incluindo o feixe incidente e o ângulo de espalhamento, assim como a posição em que os íons serão detectados após o espalhamento.

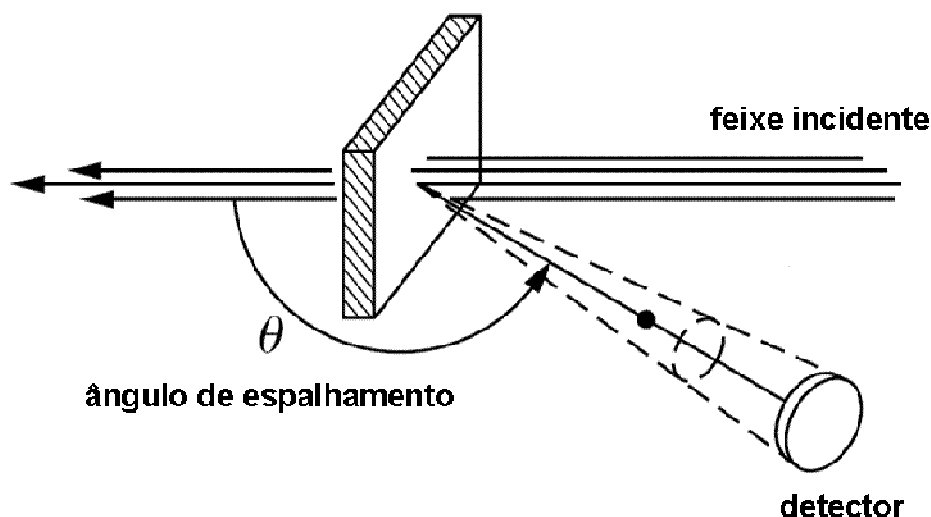


Figura 2.18: Representação esquemática da análise por RBS, identificando as posições do feixe incidente, ângulo de espalhamento e posicionamento do detector.

A Figura 2.19 mostra um espectro de RBS esquemático de um filme autossustentável composto de dois elementos A e B, onde A é mais pesado que B. Observe que quanto maior a massa do alvo, maior o fator cinemático e maior o valor da energia do íon espalhado. O fator cinemático  $K$  também depende de  $\theta$ . Para  $\theta = 180^\circ$ , chamada de condição de retroespalhamento, a resolução em massa é máxima. Contudo, se desejamos uma maior resolução em profundidade, o ângulo  $\theta$  deve ser tão rasante à superfície da amostra quanto possível. Isso deve-se ao fato que íons espalhados em

ângulos rasantes percorrem um maior caminho na amostra, perdendo mais energia até atingir a mesma profundidade.

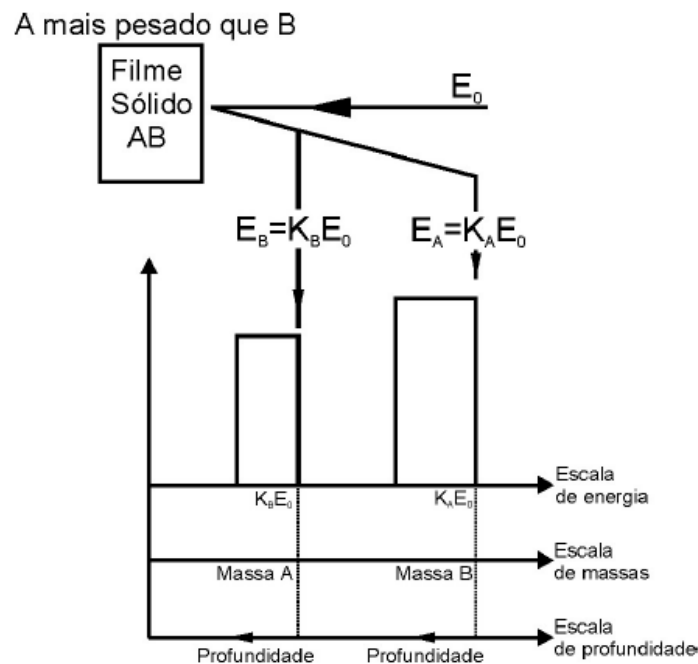


Figura 2.19: Análise esquemática por RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B. Adaptado de [168].

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

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (2-7)$$

onde  $N$  é o número de íons detectados,  $\xi$  é a eficiência de detecção,  $\rho_i$  é a concentração volumétrica do elemento  $i$  na amostra,  $\Delta x$  é a espessura da amostra,  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector e  $d\sigma/d\Omega$  é a seção de choque diferencial de espalhamento. A seção de choque de espalhamento corresponde à área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão, sendo proporcional à probabilidade de ocorrência do espalhamento. Para calcular a seção de choque diferencial de espalhamento é preciso conhecer o potencial de interação entre o íon e o alvo. No intervalo de energia utilizado em um experimento de RBS, as colisões são do tipo



colisões nucleares elásticas que permitem descrever a interação entre o íon e alvo pelo potencial coulombiano, desprezando a blindagem eletrônica dos núcleos dos átomos, dado por:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-8)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon e do alvo, respectivamente,  $e$  é a carga elementar,  $r$  é a distancia entre o íon e alvo e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. A partir desse potencial, obtém-se a seção de choque de espalhamento de Rutherford:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \left\{ \frac{[1 - ((m_1/m_2)\sin\theta)^2]^{1/2} + \cos(\theta)}{[1 - ((m_1/m_2)\sin\theta)^2]^{1/2}} \right\}^2 \quad (2-9)$$

Para determinar a quantidade ( $Q$ ) de um determinado elemento presente na amostra, o que se faz usualmente é utilizar um padrão com quantidade do elemento previamente conhecida. Isso é feito comparando-se o número de partículas espalhadas por esse elemento no filme de interesse com o número de partículas espalhadas pelo elemento do filme padrão. Para isso, as condições experimentais (como geometria do experimento e número de partículas incidentes) devem ser mantidas ou consideradas nos cálculos. Também deve ser considerada a diferença de seção de choque entre os dois elementos. A equação (2.9) evidencia para uma dependência da seção de choque de espalhamento com o quadrado do número atômico  $Z$ , ou seja, quanto mais pesado o núcleo, muito maior será sua seção de choque. Na prática, se uma amostra contém o elemento “A” e outra contém o elemento “P”, de quantidade conhecida, tem-se, para as mesmas condições experimentais:

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A}{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_P} \quad (2-10)$$

ou seja, a razão entre o número de partículas espalhadas pelo elemento “A” da primeira amostra e “P” da segunda amostra é igual à razão das densidades superficiais dos elementos “A” e “P” nos filmes, ponderadas pela seção de choque de espalhamento de

cada elemento. Assim, a quantidade de um dado elemento “A” num filme pode ser determinada.

### 2.5.3.1 Canalização

No caso das amostras analisadas neste trabalho, entretanto, os procedimentos para determinar a quantidade de um elemento utilizando a técnica de RBS tornam-se um pouco mais complexos. As estruturas investigadas são compostas basicamente de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , nas quais vapor d’água superpesada ou N podem ter sido incorporados via tratamento térmico. Os elementos Si, O, N e D presentes nos filmes dielétricos sobre SiC tem massa igual ou menor que o Si presente no substrato de SiC. Tendo em vista que a quantidade de Si do substrato é ordens de grandeza superior à quantidade de qualquer elemento no filme fino, ocorre a dificuldade de determinar a quantidade de elementos leves sobre um substrato de massa igual ou superior. Isso porque os íons espalhados do Si do substrato geram um sinal de fundo desde a energia do Si na superfície do filme até o início do espectro (energia zero). Assim, a razão sinal de interesse/fundo é muito pequena. Uma forma de contornar esse problema é a utilização de canalização. Canalização é o alinhamento da direção de incidência do feixe de íons com uma determinada direção cristalina do substrato monocristalino, resultando numa sensível diminuição do número de partículas retroespalhadas, conforme mostrado no lado direito da Figura 2.20. A origem desse fenômeno baseia-se no fato que a maior parte dos íons incidentes em um sólido cristalino sofre pequenas deflexões em suas trajetórias devido a interações com os átomos da amostra. Se esses íons incidirem em uma determinada direção de um sólido monocristalino eles sofrerão uma sequência de deflexões causada por linhas ou planos de átomos no cristal, que guiarão esses íons numa trajetória oscilatória, conforme mostrado na Figura 2.20, lado esquerdo. Esse efeito dificulta a ocorrência de interações de grande parâmetro de impacto, de modo que uma grande diminuição na quantidade de íons espalhados a grandes ângulos é obtida. Praticamente, apenas os íons que tiverem colisões frontais com os átomos na superfície do cristal é que serão retroespalhados. Pode-se notar na Figura 2.20 a enorme diminuição no número de partículas espalhadas comparando os dois espectros, devido ao processo de canalização. O pico observado no espectro canalizado em altas energias é chamado de pico de superfície e corresponde ao espalhamento de íons nas primeiras camadas atômicas do monocristal.

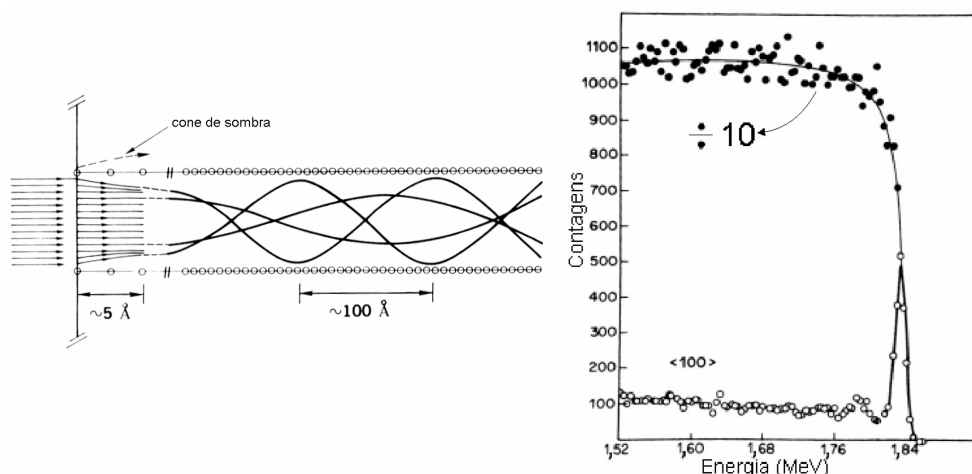


Figura 2.20: **Lado esquerdo:** Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido e canalizadas ao longo do cristal. **Lado direito:** Espectro do espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de W alinhado na direção (100) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos cheios). O espectro de pontos sólidos teve suas contagens divididas por um fator 10. Adaptada de [166].

No trabalho descrito neste documento, o processo de canalização foi utilizado na investigação dos filmes finos amorfos ( $\text{SiO}_2$  e seus derivados) sobre substratos monocristalinos (c-SiC ou c-Si), no intuito de diminuir drasticamente a contribuição do sinal dos substratos, permitindo determinar com maior sensibilidade a quantidade dos elementos mais leves do que o Si presentes nos filmes (N e O). Como o íon incidente utilizado foi  $^4\text{He}^+$ , só é possível analisar elementos que apresentem massa maior do que 4, ou seja, D ou H presentes nas amostras não podem ser quantificados utilizando essa técnica. Análises de D foram realizadas por meio de NRA, conforme descrição na seção 2.5.1.1. O feixe de  $\text{He}^+$  de 1 MeV utilizado nas análises foi gerado no acelerador Tandetron de 3 MV – HVEE® – do Laboratório de Implantação Iônica, no IF-UFRGS. A densidade de corrente média foi de  $20 \text{ nA/mm}^2$ . Os ângulos de detecção eram de  $170^\circ$  e  $110^\circ$  e detectores de estado sólido tipo diodo de  $78,5 \text{ mm}^2$  – CAMBERRA® foram utilizados. As quantidades de  $^{16}\text{O}$  presentes em cada amostra foram determinadas a partir da área do sinal correspondente a esse nuclídeo nos espectros de espalhamento. Esses valores foram comparados com o obtido para um padrão de  $^{209}\text{Bi}$  implantado em Si cuja quantidade de  $^{209}\text{Bi}$  é conhecida ( $1,44 \times 10^{16} \text{ át.cm}^{-2}$ ), realizando a devida correção da seção de choque para cada nuclídeo. Assim, determinadas as quantidades de  $^{16}\text{O}$  e utilizando-se a relação (2.3), apresentada na seção 2.5.1.1, foram obtidas as espessuras dos filmes dielétricos. As quantidades de N não puderam ser determinadas

através de RBS, pois sua incorporação é da mesma ordem de grandeza do limite de detecção da técnica ( $\sim 10^{14}$  át.cm<sup>-2</sup>).

#### 2.5.4 Caracterização Elétrica por Curvas de Capacitância em Função da Tensão (C-V)

A caracterização de estruturas MOS por meio de curvas de capacitância em função da tensão (C-V) possibilita a obtenção tanto de parâmetros elétricos do filme dielétrico quanto da interface entre o dielétrico e o substrato semicondutor. O capacitor MOS é a estrutura fundamental na formação de um dispositivo MOSFET, portanto, torna-se a estrutura básica de testes sem a necessidade da fabricação completa de um transistor MOSFET. Na Figura 2.21 está representado um capacitor MOS típico. A discussão apresentado a seguir será feita considerando um semicondutor do tipo-*p*, como o do capacitor MOS ilustrado. Os conceitos são análogos para o semicondutor do tipo-*n*, onde os portadores majoritários são os elétrons.

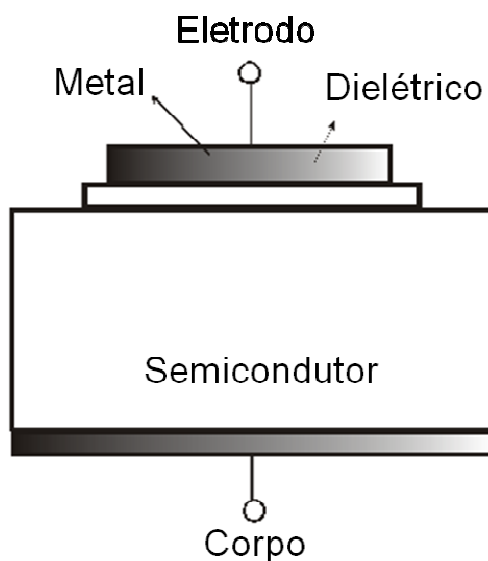


Figura 2.21: Representação básica de um capacitor MOS.

A caracterização de estruturas MOS por levantamento de curvas C-V consiste em aplicar uma tensão *dc* superposta a um sinal *ac* com amplitude entre 10 e 50 mV e frequência entre 100 Hz e 1 MHz. A tensão *dc* é variada lentamente ( $\sim 0,1$  V/s) enquanto a capacitância é registrada. O sinal *ac* aplicado sobreposto ao sinal *dc* exerce uma importante função sobre os portadores de carga no semicondutor. Esses portadores respondem a uma alteração do campo elétrico com um tempo característico, chamado de relaxação dielétrica. Esse é o tempo necessário para esses portadores se

redistribuírem em função da alteração do campo elétrico. Para portadores majoritários, esse tempo é da ordem de  $10^{-12}$  s, enquanto que a frequência de operação do sinal *ac* é de 1 MHz (período de 1  $\mu$ s). Assim, não existe problema para esses portadores se redistribuírem em função do sinal *ac*. Porém, para os portadores minoritários, o tempo para formar a camada de inversão é da ordem de  $10^{-3}$  s, não sendo possível para eles formarem a camada de inversão em resposta ao sinal *ac*.

Quando uma tensão *dc* é aplicada no terminal (eletrodo) da estrutura MOS ideal (livre de defeitos), ocorrem três tipos de comportamento. Quando a tensão *V* aplicada é negativa, um campo elétrico penetra através da estrutura até o substrato semicondutor e os portadores de carga majoritários (lacunas no caso de um substrato tipo-*p*) são atraídos e se acumulam na interface dielétrico/semicondutor, o que forma o estado chamado de “acumulação” (Figura 2.22 (a)). Quando uma pequena tensão positiva é aplicada no terminal do capacitor MOS, as lacunas são repelidas para o volume do semicondutor, afastando os portadores majoritários da interface dielétrico/semicondutor e criando uma zona de depleção (zona carregada negativamente, neste caso). Esse estágio é chamado, portanto, de “depleção” (Figura 2.22 (b)). Aplicando uma tensão positiva maior, o número de portadores minoritários (elétrons) supera o dos majoritários (lacunas) na interface dielétrico/semicondutor, formando uma camada tipo-*n*. Esse estágio é chamado de “inversão” (Figura 2.22 (c)). A curva de capacitância resultante tem as características mostradas na Figura 2.23.

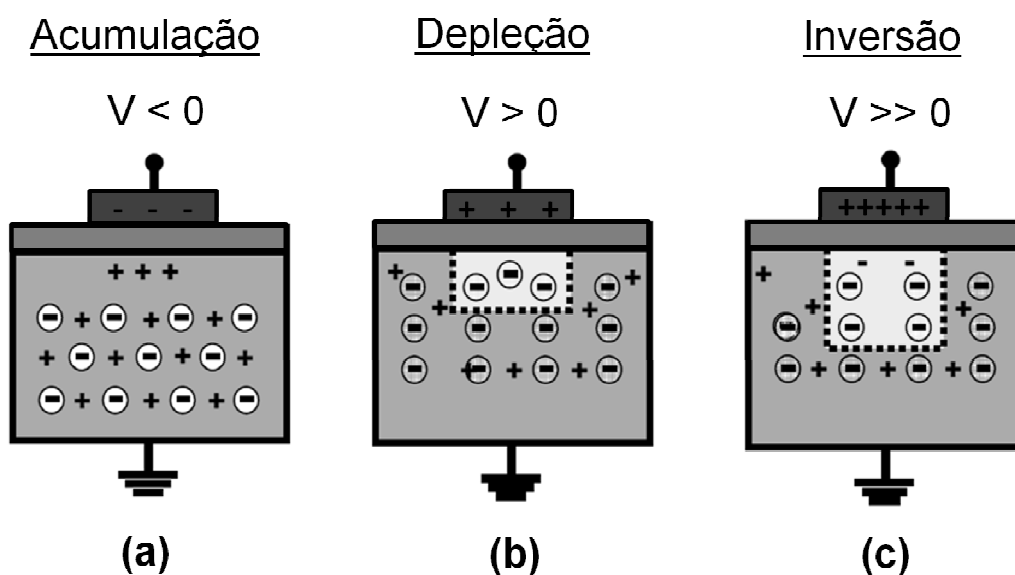


Figura 2.22: Estágios de uma curva C-V: (a) estado de acumulação, (b) estado de depleção e (c) estado de inversão.



Figura 2.23: Curva C-V típica de uma estrutura MOS ideal (livre de defeitos), com um semicondutor tipo-*p*.

O valor da capacitância na curva C-V é dado pela variação da carga em função do sinal *ac* para cada valor do sinal *dc*, dado pela equação:

$$C = \frac{dQ_m}{dV_g} \quad (2-11)$$

onde  $C$  é a capacitância em  $F/cm^2$ ,  $Q_m$  é a densidade de carga no metal e  $V_g$  é a tensão aplicada entre o eletrodo e a base do substrato que irá se distribuir entre o óxido ( $V_{ox}$ ) e o semicondutor ( $V_s$ ). Sendo a capacitância total uma associação em série entre a capacitância do óxido e a do semicondutor, tem-se a seguinte expressão para defini-la:

$$C = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \right\}} \quad (2-12)$$

onde  $C_{ox}$  e  $C_s$  são as capacitâncias do óxido e do semicondutor em  $F/cm^2$ , respectivamente. O valor da capacitância total é o medido durante cada modo de operação do capacitor MOS. No regime de acumulação, temos que a concentração de portadores majoritários (no caso, lacunas) é predominante na interface dielétrico/semicondutor. Como esses portadores majoritários respondem rapidamente à

modificação do sistema gerada pelo sinal  $ac$ , uma grande variação na carga total no semicondutor ( $Q_s$ ) ocorre e, por consequência, um alto valor de  $C_s$ . Assim, despreza-se o termo  $1/C_s$  na equação (2.12) e a capacitância total no sistema de acumulação é a própria capacitância do óxido, dada por:

$$C = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (2-13)$$

onde  $\epsilon_{ox}$  é a permissividade dielétrica do óxido em F/cm e  $t_{ox}$  é a espessura do filme óxido em cm. Com isso, determinando a capacitância máxima em uma curva C-V e conhecendo  $\epsilon_{ox}$  do material utilizado, é possível determinar a espessura do filme.

Conforme a tensão  $dc$  no sistema é aumentada, começa-se a entrar no estágio de depleção. Ela será formada por átomos aceitadores fixos na rede carregados negativamente. A carga da camada de depleção ( $Q_d$ ) e sua espessura são dadas pelas equações:

$$Q_d = -qN_a W \quad (2-14)$$

$$W = \left( \frac{2V_s \epsilon}{qN_a} \right)^{1/2} \quad (2-15)$$

onde  $W$  é a espessura da camada de depleção,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor,  $q$  é a carga elementar e  $N_a$  é a concentração de dopantes aceitadores. Combinando as duas equações, tem-se a carga do semicondutor,  $Q_s$ :

$$Q_s = Q_d = - (2\epsilon q V_s N_a)^{1/2} \quad (2-16)$$

Sendo que a capacitância da camada de depleção é dada por:

$$C_s = - \frac{dQ_s}{dV_s} \quad (2-17)$$

Derivando (2.18) em função de  $V_s$ , obtém-se:

$$C_s = \frac{\epsilon}{W} \quad (2-18)$$

Assim, substituindo (2.18) em (2.12), obtém-se como capacitância total do sistema:

$$\frac{1}{C} = \frac{W}{\epsilon} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (2-19)$$

Conforme aumenta-se a tensão  $dc$ , obtém-se uma camada de depleção mais espessa e uma menor capacitância da camada de depleção, gerando uma menor capacitância total, como pode ser observado na Figura 2.23. Conforme aumenta-se mais a tensão  $dc$  e entra-se no estágio de inversão, a espessura da camada de depleção chega a um nível máximo ( $W_m$ ) e a capacitância total, no seu valor mínimo. Portadores minoritários (elétrons) acumulam-se na interface  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ , porém, como dito anteriormente, esses portadores não respondem suficientemente rápido à variação do sinal  $ac$ . Dessa forma, sua concentração só dependerá do valor da tensão  $dc$ .

As características apresentadas para a curva C-V acima são para uma estrutura MOS ideal, sem a presença de cargas ou de defeitos na região interfacial  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ . Quando defeitos estão presentes na estrutura MOS, observam-se desvios na curva C-V com relação à curva ideal. Pode-se citar, entre esses, as cargas que podem estar presentes na estrutura MOS (Figura 2.24): íons móveis, cargas fixas no óxido, cargas armadilhadas no óxido e cargas armadilhadas na interface.

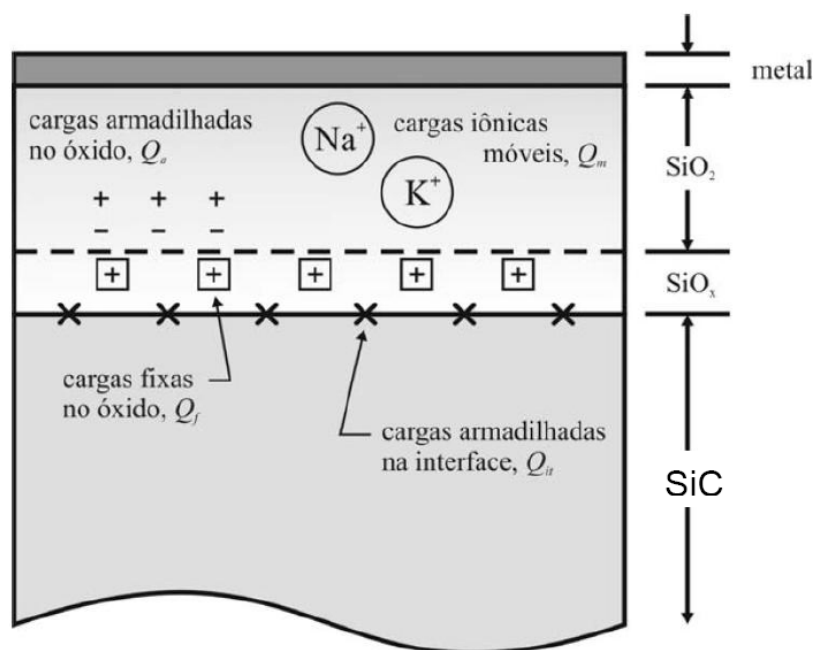


Figura 2.24: Tipos de cargas presentes em uma estrutura MOS real. Adaptado de [169].



Íons móveis ( $Q_m$ ) são íons alcalinos, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , que podem difundir por um filme de  $\text{SiO}_2$  em temperaturas abaixo de  $250^\circ\text{C}$ . Esses íons têm como efeito deslocar a curva C-V na direção oposta da que a da tensão aplicada no metal, causando assim uma histerese. Esses íons podem estar presentes em reagentes químicos, mãos de manipuladores ou até em tubos de quartzo. Minimiza-se a presença desses contaminantes através de um ambiente de processamento limpo e controlado.

A presença de cargas fixas ( $Q_f$ ) é dependente do processo de formação do filme dielétrico sobre o semicondutor. Sua origem, em geral, é atribuída à presença de silício não completamente oxidado. Por serem positivas, elas tendem a deslocar a curva C-V no sentido negativo do eixo de tensão (Figura 2.25). No caso do sistema  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , cargas fixas negativas são geralmente observadas, deslocando a curva C-V para o sentido positivo. Existem também as cargas armadilhadas no óxido ( $Q_{ot}$ ). São cargas positivas geradas durante o processo de litografia. Apesar de não distorcerem fortemente a curva C-V, podem causar instabilidades durante a operação de um dispositivo quando presentes em excesso na estrutura.

Chama-se de carga efetiva ( $Q_{eff}$ ) a soma dessas cargas presentes no óxido ( $Q_m$ ,  $Q_f$  e  $Q_{ot}$ ). Pela neutralidade de carga, toda a carga presente no metal deve ser compensada pela mesma quantidade de carga de sinal oposto no  $\text{SiO}_2$  e no semicondutor. Para o caso ideal, onde  $Q_{eff}$  é zero, essa compensação de carga dá-se pela presença de doadores ionizados presentes no semicondutor. Em um sistema MOS real, com a presença de  $Q_{eff}$ , parte da compensação de carga no metal dar-se-á, não só pelos doadores ionizados, mas também pela carga efetiva. A variação do deslocamento causado pela presença de  $Q_{eff}$  é dada por:

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad (2-20)$$

Onde  $\Delta V_{fb}$  é a variação da tensão de banda plana<sup>18</sup> em relação ao valor ideal.

---

<sup>18</sup> Tensão em que não há encurvamento das bandas de energia.

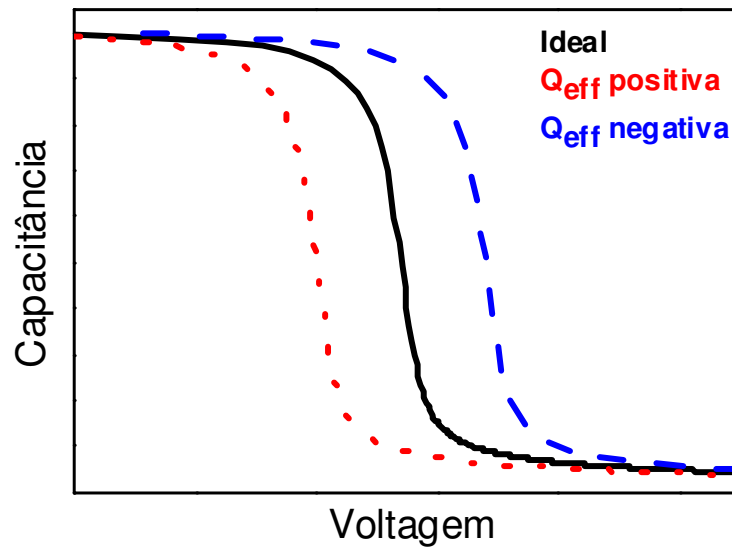


Figura 2.25: Deslocamento da curva ideal (sem cargas) em curvas C-V devido à presença de cargas fixas negativas ou positivas em um substrato tipo-*p*.

Cargas armadilhadas na interface ou estados de interface ( $Q_{it}$ ) são atribuídas a ligações pendentes de silício na região interfacial no caso do silício. No caso do SiC, a origem dessas cargas é mais complexa, como discutido em 1.3. Essas cargas têm como consequência distorcer a curva C-V, como pode ser observado na Figura 2.26. Isso ocorre, pois os estados de interface respondem à variação do sinal *dc*, contribuindo para a capacitância medida.

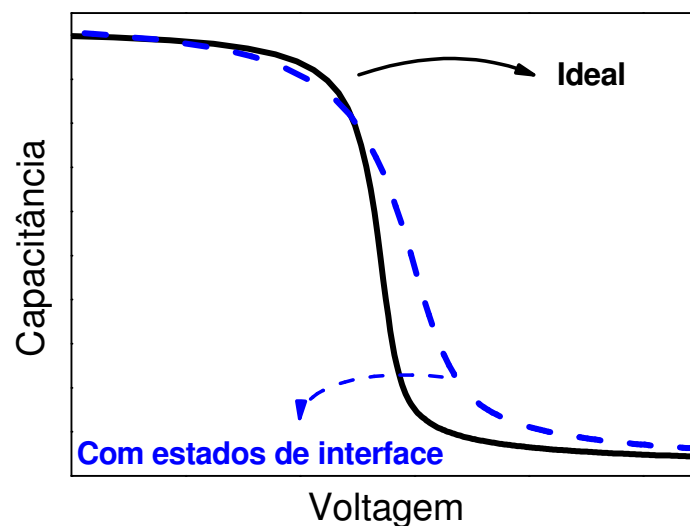


Figura 2.26: Deformação da curva C-V devido a presença de  $Q_{it}$  na região interfacial SiO<sub>2</sub>/4H-SiC do tipo-*p*.

Neste trabalho, as curvas C-Vs foram obtidas através de um medidor de precisão HP4284A localizado no laboratório de nossos colaboradores, na *Griffith University*, Austrália. As análises foram realizadas a temperatura ambiente e a uma frequência de

10 kHz e a uma taxa de 0,1 V/s. Para o cálculo da curva C-V teórica de baixa frequência e na depleção profunda, foram utilizadas as equações padrão de estruturas MOS [170]. As propriedades eletrônicas padrão do 4H-SiC, a espessura do óxido e a concentração de dopantes foram os parâmetros utilizados para ajustar os dados teóricos às curvas experimentais. Dessa forma, foi possível observar as propriedades elétricas das estruturas MOS de SiC formadas a partir de diferentes rotas de crescimento térmico, que serão apresentadas no Capítulo 5.

### 3 INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA COM ESTRUTURAS SiO<sub>2</sub>/SiC E SiO<sub>2</sub>/Si

Esse trabalho resultou em uma apresentação oral apresentada por mim na 20<sup>th</sup> *International Conference on Ion Beam Analysis* e na publicação de um artigo no periódico *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* <sup>19</sup>. Neste capítulo serão apresentados os objetivos, métodos e conclusões desse artigo.

Esse trabalho teve como objetivo investigar a interação do vapor d'água com filmes dielétricos crescidos termicamente sobre SiC e sobre Si. A maneira como a presença d'água influencia as propriedades físico-químicas e elétricas de estruturas dielétrico/SiC representa um sério problema do ponto de vista tecnológico dada a onipresença da água durante as etapas de processamento de um dispositivo. Detalhes sobre este tema foram abordados na seção 1.6. Espécies relacionadas à água (OH<sup>-</sup> e H<sup>+</sup>) já foram relatadas como capazes de produzir acúmulo de carga negativa no óxido próximo à interface SiO<sub>2</sub>/Si [171], no caso de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre Si, assim como aumento da  $D_{it}$ . Além disso, instabilidades na operação de dispositivos também já foram atribuídas à presença de água [172]. No caso do SiC, a existência de cargas fixas na interface SiO<sub>2</sub>/SiC provenientes da exposição a vapor d'água à temperatura ambiente também já foi relatada [139]. Além disso, a presença de carbono residual na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, bem como a reatividade distinta do substrato de SiC, devem conduzir a vias de reação diferentes com o vapor d'água quando comparado com o sistema de SiO<sub>2</sub>/Si, sendo essa uma questão que merece esclarecimento. Portanto, investigar a interação da água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC é fundamental a fim de compreender, controlar e/ou evitar seus efeitos deletérios nas propriedades de tais

---

<sup>19</sup> A referência completa dessa publicação encontra-se no Anexo A.

estruturas. Neste trabalho, a interação do vapor d'água com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre 6H-SiC e Si foi investigada. Para isso, foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de vapor d'água enriquecida isotopicamente simultaneamente nos isótopos raros D e <sup>18</sup>O. As quantidades e perfis de concentração de D e <sup>18</sup>O foram obtidos por dissolução química passo a passo do filme associada à análise por reação nuclear ressonante e não-ressonante.

### 3.1 Preparação das Amostras

Lâminas de 6H-SiC (0001) e de Si (001) foram limpas conforme métodos descritos na seção 2.1. Após, as amostras foram imediatamente inseridas no forno de atmosfera estática controlada, onde foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas primeiramente de O<sub>2</sub> natural <sup>20</sup> e, após, de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O (denominada água superpesada). Neste trabalho, investigamos a interação do vapor d'água como função da temperatura de tratamento e como função da espessura do filme de SiO<sub>2</sub> inicial. Os filmes de SiO<sub>2</sub> com espessuras entre 6-50 nm foram crescidos termicamente sobre 6H-SiC e sobre Si em 100 mbar de O<sub>2</sub> a 1100°C. Imediatamente antes dos tratamentos em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, um pré-tratamento em vácuo (10<sup>-7</sup> mbar) por 30 min a 700°C foi realizado, visando dessorver possíveis moléculas de H<sub>2</sub>O provenientes da exposição das amostras ao ar ambiente. Os tratamentos subsequentes, feitos em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, foram realizados sem expor as amostras ao ar ambiente. Então, as estruturas SiO<sub>2</sub>/6H-SiC e SiO<sub>2</sub>/Si produzidas foram submetidas a tratamentos térmicos em 10 mbar de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O por 1 h no intervalo de temperaturas de 20-1000°C. Uma representação esquemática da preparação das amostras está mostrada na Figura 3.1. As quantidades de D e de <sup>18</sup>O foram determinadas por análise por reações nucleares (NRAs), descritas na seção 2.5.1. A quantificação de <sup>16</sup>O foi obtida por c-RBS, de acordo com a seção 2.5.3. Os perfis de D foram determinados por análise utilizando reação nuclear em conjunto com dissolução química passo a passo do filme de SiO<sub>2</sub>, conforme apresentado na seção 2.5.2. Os perfis de <sup>18</sup>O foram determinados por análise por reação nuclear ressonante (NRP), descrita na seção 2.5.1.2.

---

<sup>20</sup> Natural indica que o gás utilizado não é enriquecido isotopicamente, ou seja, a proporção de <sup>16</sup>O e <sup>18</sup>O corresponde às suas abundâncias isotópicas na natureza: 99,8% e 0,2%, respectivamente.

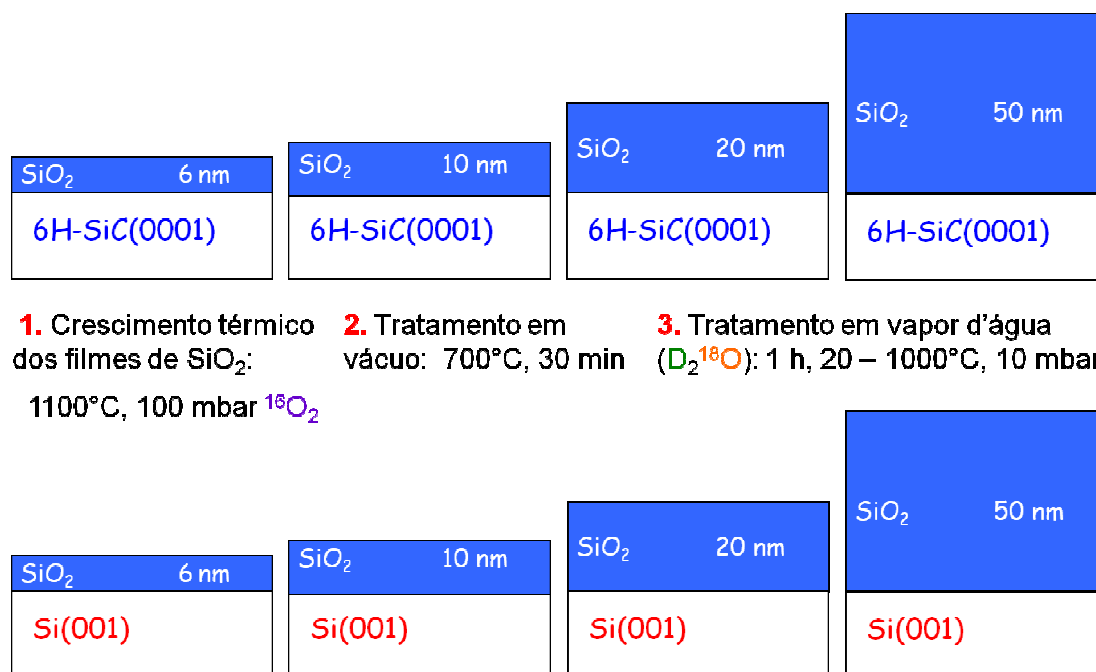


Figura 3.1: Esquema de preparação das amostras

### 3.2 Resultados e Discussão

A Figura 3.2 mostra a incorporação de <sup>18</sup>O, proveniente da exposição à D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, em filmes de SiO<sub>2</sub> de 7 nm crescidos termicamente sobre 6H-SiC e Si em função da temperatura de tratamento em vapor d'água superpesada.

Nota-se que, para os tratamentos realizados no intervalo de temperaturas 20-600°C, as quantidades de <sup>18</sup>O incorporadas aumentam com o aumento da temperatura. O aumento na incorporação de <sup>18</sup>O é acompanhado pela redução nas quantidades de <sup>16</sup>O e as quantidades totais de oxigênio permanecem constantes, devido à troca isotópica entre o <sup>18</sup>O da água (D<sub>2</sub><sup>18</sup>O) e o <sup>16</sup>O do filme de SiO<sub>2</sub>. A quantidade de <sup>18</sup>O incorporada nos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC para essas temperaturas foi superior à observada nos filmes sobre Si, o que foi atribuído a maior concentração de defeitos nos mesmos. Para temperaturas de tratamento mais altas, um forte aumento nas quantidades de <sup>18</sup>O em SiO<sub>2</sub>/Si foi observado, evidenciando o crescimento adicional do filme de SiO<sub>2</sub>. Esse efeito é menos pronunciado nas estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC devido à maior inércia química do substrato de SiC para oxidação.

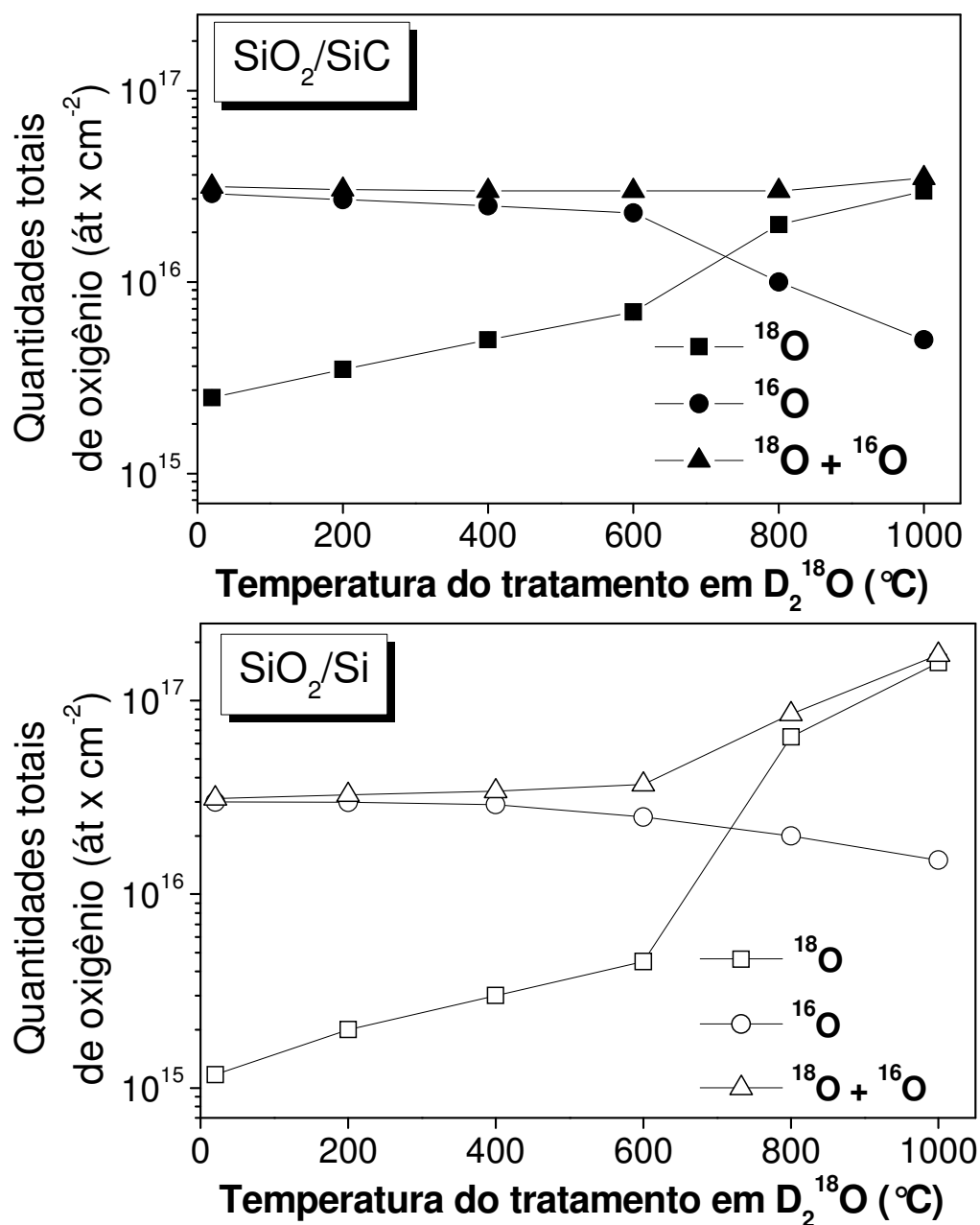


Figura 3.2: Quantidades totais de oxigênio: <sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O e <sup>16</sup>O + <sup>18</sup>O em função da temperatura de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O para filmes amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC (acima) e de SiO<sub>2</sub>/Si (abaixo). As linhas são apenas para guiar os olhos.

Os perfis de D incorporado em filmes de SiO<sub>2</sub> de 6 nm sobre SiC e Si estão mostrados na Figura 3.3 para tratamentos em vapor d'água realizados a 600°C e 1000°C. As novas posições das interfaces estão indicadas por setas após o tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 1000°C, uma vez que, após os tratamentos há crescimento dos filmes de SiO<sub>2</sub>, que é mais pronunciado para a temperatura de exposição de 600°C e no caso do Si. A espessura dos filmes após o tratamento foi determinada a partir das quantidades totais de <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O obtidas por NRA e c-RBS, respectivamente.

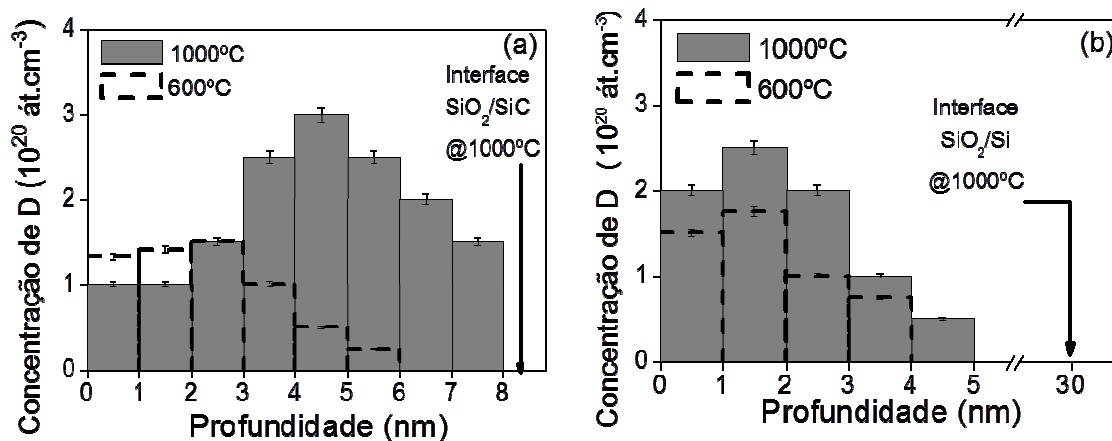


Figura 3.3: Perfis de incorporação de D em filmes de SiO<sub>2</sub> (espessura inicial de 6 nm) crescidos termicamente sobre (a) SiC e sobre (b) Si após tratamento térmico em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 600°C e 1000°C. As posições das novas interfaces SiO<sub>2</sub>/substrato após tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 1000°C estão indicadas. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas.

Os perfis de D revelam sua incorporação tanto próximo da interface SiO<sub>2</sub>/SiC quanto na superfície e no volume do óxido crescido sobre o SiC. Por outro lado, nas estruturas SiO<sub>2</sub>/Si, há evidência de incorporação de D apenas na região próxima à superfície do SiO<sub>2</sub>. Esse comportamento distinto pode estar associado com a presença de defeitos relacionados à presença de C na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC e até mesmo no volume do óxido crescido sobre SiC [51], o que não é esperado no caso do Si.

Na Figura 3.4 estão apresentadas as quantidades totais de D em função da espessura inicial dos filmes de SiO<sub>2</sub> para três temperaturas de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Resultados para outras temperaturas de tratamento podem ser encontrados em um trabalho anterior [173], do qual participei durante meu Mestrado.

As análises revelaram um aumento na incorporação em função da temperatura e da espessura inicial do filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC, indicando sua incorporação em todo o óxido, o que está de acordo com os perfis de D obtidos (Figura 3.3). Para os filmes de óxido sobre Si, no entanto, para o intervalo de temperaturas 20-600°C a incorporação praticamente não depende nem da temperatura nem da espessura do óxido, sendo constante e inferior à observada nos filmes sobre SiC. Tal comportamento indica sua incorporação na região da superfície dos filmes de SiO<sub>2</sub>. Todavia, quando o tratamento é realizado a 1000°C, há um aumento na incorporação de D, ainda que seja inferior àquela observada em SiO<sub>2</sub>/SiC.



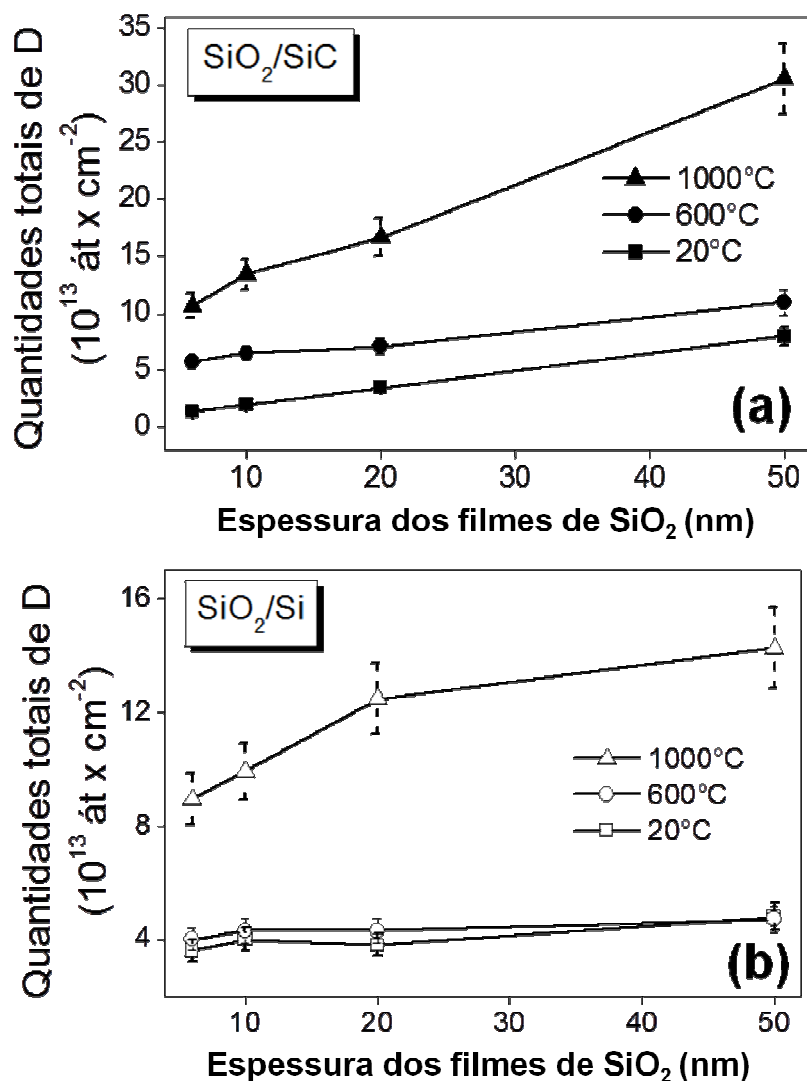


Figura 3.4: Quantidades totais de D em filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre (a) SiC e (b) Si como função da espessura inicial dos filmes de SiO<sub>2</sub> para temperaturas de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O de 20, 600 e 1000°C. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas. As linhas são apenas para guiar os olhos.

Também foram obtidos os perfis de <sup>18</sup>O para diferentes espessuras dos filmes de SiO<sub>2</sub> após tratamentos em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 20 e 1000°C. Os resultados estão apresentados na Figura 3.5 e confirmam que a interação do vapor d'água é distinta nos dois sistemas investigados. No caso do Si, a incorporação de <sup>18</sup>O a 20°C foi observada apenas na região superficial do óxido, indicando que ela é limitada pela difusão da espécie oxidante. No SiC, devido ao tratamento a 20°C, <sup>18</sup>O é transportado e incorporado até a interface SiO<sub>2</sub>/SiC em todas as amostras. Nesse caso, o maior alcance seguido de incorporação de moléculas de água é atribuído a um maior número de defeitos nos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC em relação aos mesmos filmes

crescidos sobre Si. Para a temperatura de tratamento em  $D_2^{18}O$  de  $1000^\circ C$ , o comportamento do  $SiO_2/Si$  é distinto do observado para temperaturas mais baixas. Resultados para tratamento em  $D_2^{18}O$  a  $600^\circ C$  foram obtidos em um trabalho do qual fui coautora [174]. Isso pode ser atribuído à difusividade da água que a  $1000^\circ C$  será muito maior do que a  $20^\circ C$ , portanto, a espécie oxidante é capaz de atingir a interface  $SiO_2/Si$  e o  $^{18}O$  pode reagir com o substrato, ocorrendo considerável crescimento adicional de  $Si^{18}O_2$  sob o óxido original. Nos filmes sobre o SiC, o comportamento após o tratamento a  $1000^\circ C$  é similar ao observado a  $20^\circ C$  e o crescimento adicional de  $Si^{18}O_2$  é menos pronunciado do que no Si, devido à maior resistência à oxidação do SiC (note as mudanças na escala de profundidade nos gráficos).

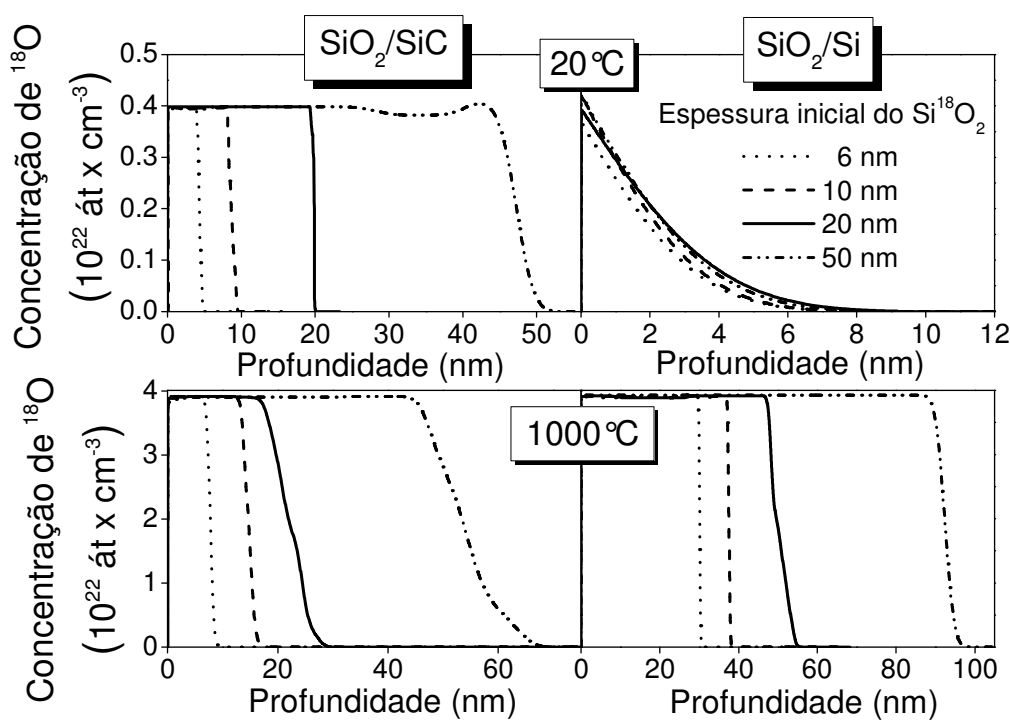


Figura 3.5: Perfis de  $^{18}O$  obtidos a partir das curvas de excitação para filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre SiC (à esquerda) e Si (à direita) submetidos a tratamentos em  $D_2^{18}O$  a  $20^\circ C$  (acima) e  $1000^\circ C$  (abaixo).  $4 \times 10^{22} \text{ }^{18}O \cdot \text{cm}^{-3}$  corresponde à concentração de  $^{18}O$  em um filme de  $Si^{18}O_2$  estequiométrico.

### 3.3 Conclusões

Os resultados apresentados evidenciam que os filmes de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre SiC e Si apresentam comportamentos distintos frente à interação com o vapor d'água. Os perfis de  $^{18}O$  revelaram que para todas as temperaturas investigadas, ele é incorporado em toda a espessura do filme de óxido até atingir a

interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Por outro lado, nas estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , a incorporação de  $^{18}\text{O}$  foi observada apenas na região próxima à superfície do óxido para exposições a  $20^\circ\text{C}$ . Quando o tratamento em vapor d'água é realizado a  $1000^\circ\text{C}$ , o  $^{18}\text{O}$  é capaz de difundir até a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e reagir com o substrato de Si, formando uma camada adicional de  $\text{SiO}_2$ . Para o sistema  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , no entanto, o crescimento de óxido adicional não é tão pronunciado, devido a sua maior inércia química. A respeito da incorporação de D, os resultados indicam a presença do mesmo tanto na região superficial do óxido, quanto em seu volume e na região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , o que não ocorre no caso do Si. O perfil de  $^{18}\text{O}$ , no caso das amostras de Si, evidencia que ele é incorporado apenas na região mais próxima à superfície do óxido. A maior incorporação dos átomos componentes da água no caso dos filmes sobre SiC, e, especialmente, na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  pode ser atribuída principalmente a maior densidade de defeitos quando comparado ao caso do Si, provavelmente devido à presença de C. Essa maior incorporação aumenta a possibilidade de que instabilidades associadas à presença de água ocorram em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

## **4 INTERAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA COM FILMES DE SiO<sub>2</sub> DEPOSITADOS SOBRE SiC E Si E A INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE UMA CAMADA DE ÓXIDO CRESCIDO TERMICAMENTE**

Esse trabalho resultou em uma apresentação oral apresentada por mim na 21<sup>st</sup> *International Conference on Ion Beam Analysis* e submetido para publicação na revista *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*<sup>21</sup>.

No trabalho descrito no capítulo anterior, foi investigada a interação de vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si cujos óxidos foram crescidos termicamente, sendo observado um comportamento distinto para os filmes crescidos sobre cada um dos substratos. A maior incorporação das espécies relativas à água que foi observada no caso SiO<sub>2</sub>/SiC foi atribuída a maior densidade de defeitos quando comparado ao caso SiO<sub>2</sub>/Si, o que aumenta a probabilidade de instabilidades associadas à presença de água nessas estruturas. Além disso, conforme abordado na seção 1.4, resultados anteriores do nosso grupo de pesquisa [72,175] e de outros grupos [70,71], indicaram que o emprego de longos tempos de oxidação térmica levam à degradação das características elétricas de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC. Portanto, a utilização da técnica de deposição de filmes de SiO<sub>2</sub> é um método alternativo a fim de formar estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC com filmes espessos, sem que sejam necessários longos tempos de oxidação térmica. Dessa forma, é interessante investigar a interação do vapor d'água com filmes de SiO<sub>2</sub> depositados sobre o SiC. Neste trabalho, as interações do vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si cujos filmes foram depositados foi investigada. Além disso, para o caso do SiC, a influência da presença de uma camada de SiO<sub>2</sub> crescida termicamente antes da deposição por

---

<sup>21</sup> O resumo desse trabalho submetido para publicação encontra-se no Anexo B.

*sputtering* do restante do filme de SiO<sub>2</sub> e do tempo de crescimento dessa camada na interação com o vapor d'água também foi investigada.

#### 4.1 Preparação das Amostras

Lâminas de 4H-SiC (0001) e de Si (001) foram limpas conforme métodos descritos na seção 2.1. A seguir, foram inseridas na câmara de deposição ou no forno de atmosfera estática controlada. As deposições dos filmes de SiO<sub>2</sub> foram realizadas por *sputtering* como descrito na seção 2.4. Para tanto, utilizou-se  $2,7 \times 10^{-3}$  mbar de Ar em um fluxo constante de 20 sccm<sup>22</sup> com uma potência de 90 W sobre o alvo de SiO<sub>2</sub> natural (abundância isotópica de <sup>16</sup>O é 99,8%). Nessas condições, foi previamente determinado que a taxa de deposição é de aproximadamente 0,1 Å/s. As deposições foram realizadas nessas condições durante 2000 s, de modo a obter filmes de SiO<sub>2</sub> com espessuras próximas à 20 nm. A fim de determinar a espessura e a estequiometria dos filmes depositados, um substrato de C (grafite) foi introduzido na câmara junto com os substratos de SiC e de Si. A amostra com filme depositado sobre C foi analisada por RBS (seção 2.5.3). Para quantificar o oxigênio nesta amostra, utilizou-se um padrão contendo quantidade conhecida de Bi e utilizou-se a equação (2-9), conforme descrito na seção 2.5.3. Para o crescimento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub>, os substratos de SiC foram introduzidos no forno de atmosfera estática controlada e o tratamento térmico em 100 mbar de O<sub>2</sub> natural<sup>23</sup> foi realizado a 1100°C por diferentes tempos<sup>24</sup>: 5 min, 1 h, 4 h e 9,5 h. Com exceção da amostra oxidada por 9,5 h, as demais amostras tiveram subsequente deposição de filmes de SiO<sub>2</sub> nas mesmas condições descritas acima. Imediatamente antes dos tratamentos em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, um pré-tratamento em vácuo (10<sup>-7</sup> mbar) por 30 min a 700°C foi realizado, visando dessorver possíveis moléculas de H<sub>2</sub>O provenientes da exposição das amostras ao ar atmosférico. Os tratamentos subsequentes, feitos em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, foram realizados sem expor as amostras ao ar ambiente.

---

<sup>22</sup> Do inglês *standard cubic centimeter per minute* (centímetro cúbico padrão por minuto).

<sup>23</sup> Natural indica que o gás utilizado não é enriquecido isotopicamente, ou seja, a proporção de <sup>16</sup>O e <sup>18</sup>O corresponde às suas abundâncias isotópicas na natureza: 99,8% e 0,2%, respectivamente.

<sup>24</sup> O tempo de oxidação foi contado a partir do momento que o sistema atingiu a temperatura de trabalho.

As estruturas  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  produzidas foram submetidas a tratamentos térmicos em 10 mbar de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  por 1 h no intervalo de temperaturas de 200-800°C. Uma representação esquemática da preparação das amostras está mostrada na Figura 4.1. As quantidades de D e de  $^{18}\text{O}$  foram determinadas por análise por reações nucleares (NRAs), descritas na seção 2.5.1. A quantificação de  $^{16}\text{O}$  foi obtida por c-RBS, de acordo com a seção 2.5.3. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  foram determinados por análise por reação nuclear ressonante (NRP), descrita na seção 2.5.1.2.

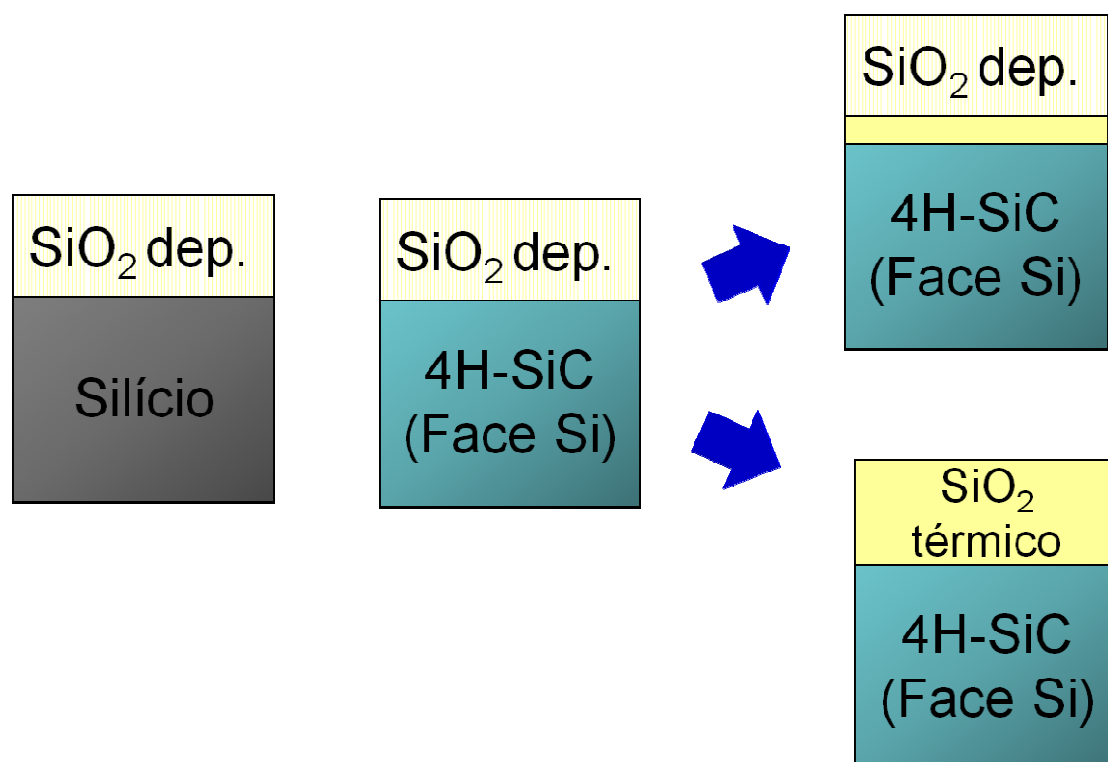


Figura 4.1: Esquema de preparação das amostras

## 4.2 Resultados e Discussão

As amostras com o filmes de  $\text{SiO}_2$  depositados sobre o substrato de C foram analisadas por RBS a fim de verificar a estequiometria e a espessura dos filmes de  $\text{SiO}_2$  depositados. Um espectro resultante da análise por RBS encontra-se na Figura 4.2.

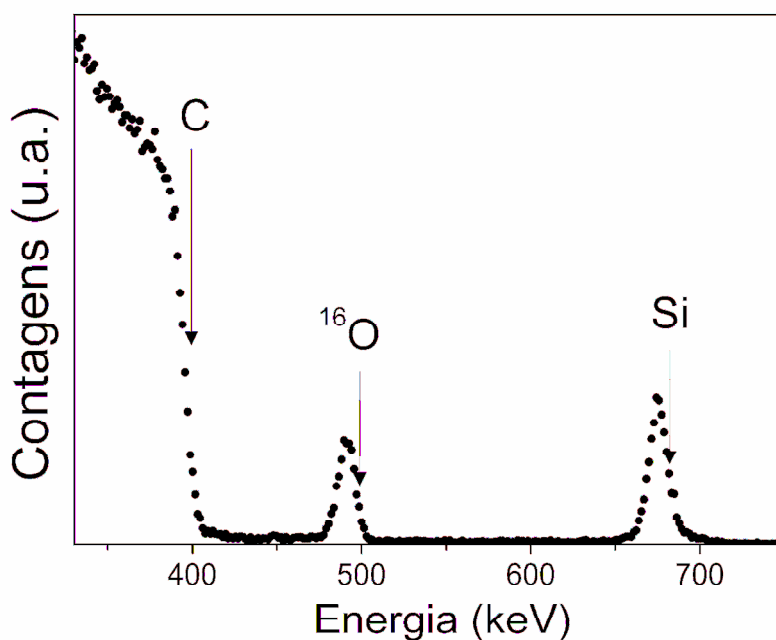


Figura 4.2: Espectro de RBS de uma amostra de substrato de C com filme de SiO<sub>2</sub> depositado por *sputtering* por 2000 s. Feixe de He<sup>+</sup> com 1 MeV de energia. Ângulo de detecção de 110°.

A razão estequiométrica, considerando-se um filme de Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, foi obtida através da relação (4-1), na qual  $A_i$  representa a área sob o pico (determinada por RBS) e  $Z_i$  o número atômico [167]. Dessa forma, foi constatado que os filmes depositados eram estequiométricos, ou seja, a razão ( $y/x$ ) obtida foi de  $2,0 \pm 0,1$ , o que corresponde a um filme de SiO<sub>2</sub>.

$$\frac{y}{x} = \frac{A_O}{A_{Si}} \left( \frac{Z_{Si}}{Z_O} \right)^2 \quad (4-1)$$

A espessura do filme foi determinada a partir da quantidade de <sup>16</sup>O obtida pela análise de RBS, utilizando-se a relação (2-3), sendo de 20,5 nm. Portanto, tanto a estequiometria quanto a espessura dos filmes depositados foram satisfatórias e próximas do desejado.

Na Figura 4.3 estão apresentadas as quantidades totais de D em função da temperatura de exposição ao vapor d'água superpesada (D<sub>2</sub><sup>18</sup>O), que foram incorporadas em estruturas SiO<sub>2</sub>/4H-SiC e SiO<sub>2</sub>/Si, cujos filmes de SiO<sub>2</sub> foram depositados por *sputtering*. As análises revelaram um aumento na incorporação de D em função da temperatura e uma maior incorporação nas amostras com os filmes de SiO<sub>2</sub> depositados sobre o SiC, para temperaturas de tratamento superiores a 200°C. Conforme resultados

apresentados no Capítulo anterior, no caso de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre o SiC, a incorporação também aumenta em função da temperatura de exposição ao vapor d'água (Figura 3.4 (a)). No entanto, no caso de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre o Si, foi observado (Figura 3.4 (b)) que para o intervalo de temperaturas 20-600°C, a incorporação de D praticamente não dependia da temperatura de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Portanto, os resultados apresentados na Figura 4.3 indicam um comportamento distinto frente à interação com o D para estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si com filmes depositados por *sputtering* quando comparados com o dos crescidos termicamente. Nos filmes depositados por *sputtering* sobre Si, foi observado que a incorporação de D depende da temperatura, sendo incorporadas maiores quantidades de D a 600°C nesses filmes do que as quantidades incorporadas em filmes crescidos termicamente. Diferenças entre filmes de SiO<sub>2</sub> depositados sobre SiC ou sobre Si não são esperadas, visto que a deposição sobre ambos os substratos deu-se ao mesmo tempo. Desse modo, a diferença na incorporação de D no caso dos filmes depositados por *sputtering* sobre o SiC e sobre o Si, observada na Figura 4.3, foi atribuída à interação do D proveniente do vapor d'água com a interface entre o filme de SiO<sub>2</sub> depositado e o substrato.

A fim de verificar se a incorporação de D ocorre de fato na interface entre os filmes de SiO<sub>2</sub> depositados e os substratos, as quantidades totais de D remanescentes, nas amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si que foram tratadas em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 600°C, também foram determinadas após a remoção dos filmes de SiO<sub>2</sub>. Os filmes de SiO<sub>2</sub> foram removidos por meio de ataque químico em solução aquosa de HF 1% durante 10 min. Nessas condições é possível remover um filme de SiO<sub>2</sub> de 60 nm, ou seja, esse tempo de ataque é muito superior ao necessário para remover os filmes de SiO<sub>2</sub> sobre essas amostras. As quantidades de D remanescentes foram, então, determinadas por NRA. Comparando as quantidades totais de D incorporadas após o tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 600°C:  $62,9 \times 10^{13}$  D.cm<sup>-2</sup> para o SiC e  $41,4 \times 10^{13}$  D.cm<sup>-2</sup> para o Si e as quantidades determinadas após a remoção dos filmes de SiO<sub>2</sub>:  $56,9 \times 10^{13}$  D.cm<sup>-2</sup> para o SiC e  $36,8 \times 10^{13}$  D.cm<sup>-2</sup> para o Si, observou-se que, para ambos os substratos, ~ 90% do D é incorporado na interface entre os filmes de SiO<sub>2</sub> depositados e os substratos.



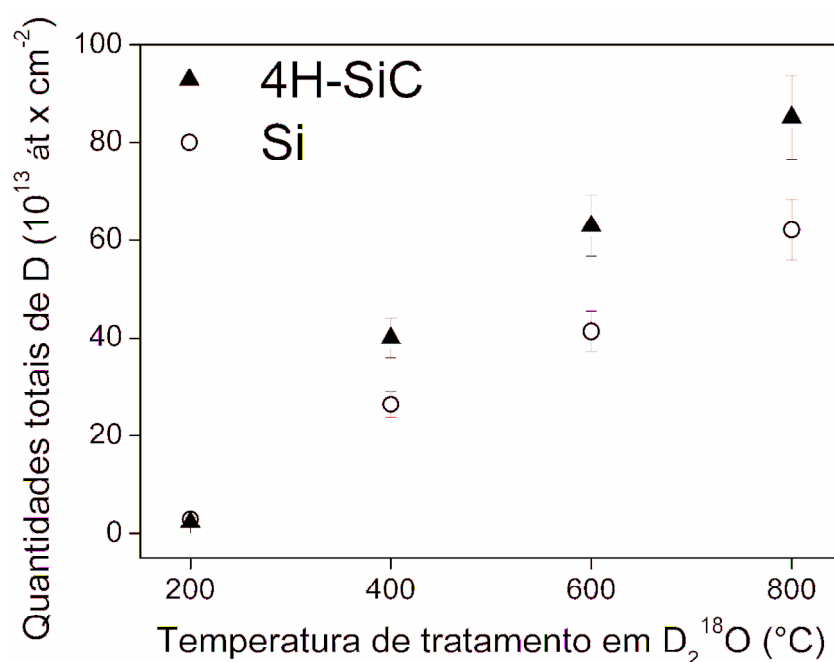


Figura 4.3: Quantidades totais de D em filmes de 20,5 nm de  $SiO_2$  depositados sobre 4H-SiC (triângulos cheios) e sobre Si (círculos vazados) como função da temperatura de tratamento em  $D_2^{18}O$ . Barras de incerteza de 10% foram adicionadas.

Foram obtidos os perfis de  $^{18}O$  para as amostras de  $SiO_2/SiC$  e  $SiO_2/Si$  após tratamentos em  $D_2^{18}O$  a  $800^{\circ}C$ . Os resultados estão apresentados na Figura 4.4 e indicam a troca isotópica total entre  $^{18}O$  proveniente do vapor d'água e o  $^{16}O$  presente no filme de  $SiO_2$  depositado por *sputtering*. Além disso, observa-se o crescimento adicional de filme de  $SiO_2$  sob o filme de  $SiO_2$  depositado, no caso do Si. Para filmes com essas espessuras, a técnica de NRP não apresenta resolução suficiente para que, baseando-se apenas em seu resultado, seja constatado o aumento da espessura do filme de  $SiO_2$  sobre o Si. No entanto, as quantidades totais de  $^{18}O$  nessas amostras foram também determinadas, através da técnica de NRA. Desse modo, baseando-se nas análises de NRP e nas quantidades totais de  $^{18}O$  para as amostras com filmes de  $SiO_2$  depositados sobre o SiC e sobre o Si, após o tratamento em  $D_2^{18}O$  a  $800^{\circ}C$ , foi possível constatar o crescimento adicional de  $SiO_2$  para a amostra de Si.

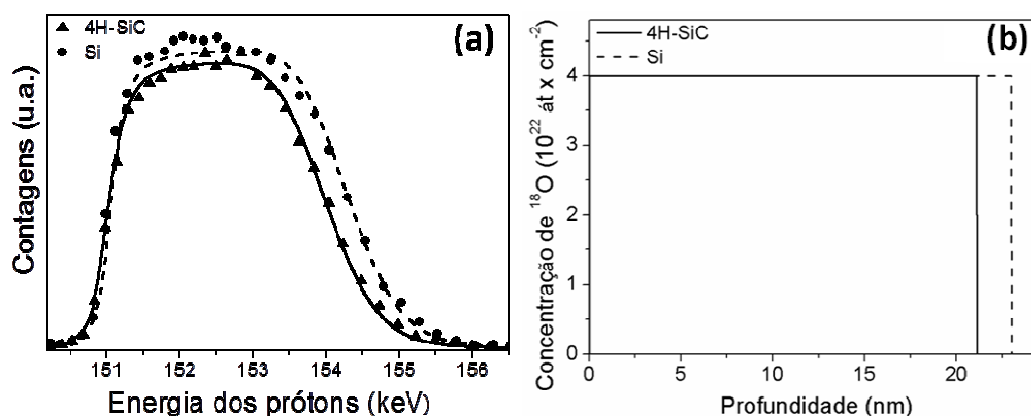


Figura 4.4: (a) Curvas de excitação (símbolos) obtidos pela reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  próximo da energia de ressonância de 151 keV e suas correspondentes simulações (linhas) para filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras iniciais de 20,5 nm depositados sobre 4H-SiC (triângulos e linha contínua) e Si (círculos e linha tracejada) após serem submetidos a tratamentos em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  a  $800^\circ\text{C}$ . (b) Perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  obtidos pelas simulações das curvas de excitação.  $4 \times 10^{22} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-3}$  corresponde à concentração de  $^{18}\text{O}$  em um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico.

A influência do tempo de oxidação térmica utilizado para crescer um filme de  $\text{SiO}_2$  sobre o SiC, antes da deposição de um filme mais espesso por *sputtering*, na incorporação de D também foi investigada. Para isso, filmes de  $\text{SiO}_2$  foram crescidos termicamente sobre substratos de 4H-SiC (0001) durante 5 min, 1 h e 4 h. Na sequência, foi feita a deposição de 20,5 nm de  $\text{SiO}_2$  sobre todas as amostras. As amostras assim obtidas foram tratadas em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  no intervalo de temperaturas de 200- $800^\circ\text{C}$  e as quantidades totais de D incorporadas foram determinadas por NRA. Os resultados estão apresentados na Figura 4.5. Foi observado que as quantidades de D incorporadas nessas amostras, que contém uma camada de  $\text{SiO}_2$  crescida termicamente antes da deposição adicional de filme de  $\text{SiO}_2$ , foram inferiores às quantidades observadas nas amostras sem essa camada crescida termicamente (Figura 4.3). Visto que a incorporação de D no caso de amostras de  $\text{SiO}_2$  depositado/4H-SiC ocorre principalmente na região da interface entre o filme de  $\text{SiO}_2$  depositado e o substrato, a menor incorporação no caso de amostras que foram previamente oxidadas pode ser atribuída à menor afinidade da interface entre o filme crescida termicamente e o SiC com o D. À medida que o tempo de oxidação térmica aumenta, pode ocorrer um aumento nos estados intermediários de oxidação do silício, isto é, compostos com estequiometria/composição diferente de  $\text{SiO}_2$ , conforme sugerido por Watanabe *et al.* [70]. Portanto, a interação de D com esses novos sítios de incorporação é possível,

sendo observadas maiores quantidades de D para amostras oxidadas termicamente por tempos mais longos. Em trabalhos anteriores foi observado que tempos longos de oxidação resultam em uma maior degradação das propriedades elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, caracterizada pelo aumento da concentração de carga fixa e de  $D_{it}$  [70,71]. Desse modo, o aumento na incorporação de D com o aumento do tempo de oxidação térmica pode ser relacionado com a sua interação com defeitos presentes na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, que são responsáveis pela degradação elétrica da mesma.

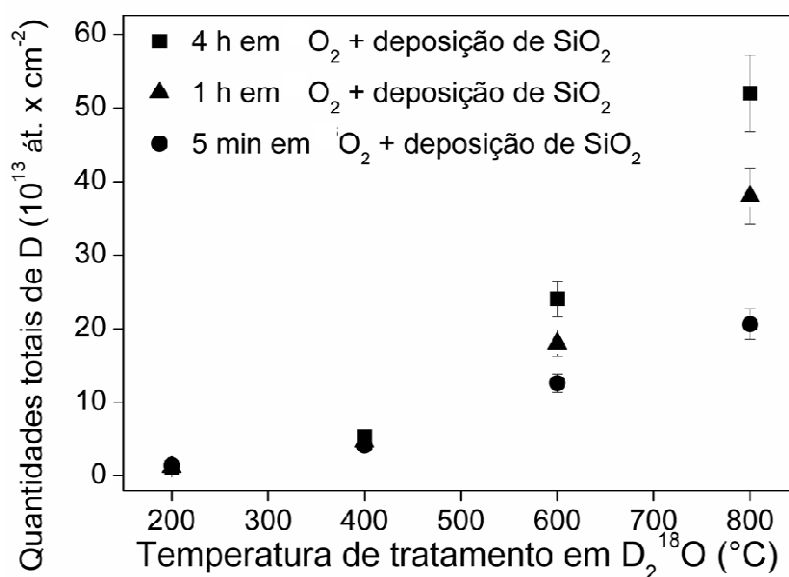


Figura 4.5: Quantidades totais de D como função da temperatura de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O para amostras de 4H-SiC submetidas à oxidação térmica em 100 mbar de O<sub>2</sub> a 1100°C por diferentes tempos: 5 min (círculos cheios), 1 h (triângulos cheios) e 4 h (quadrados cheios) e seguidas pela deposição de filmes de 20,5 nm de SiO<sub>2</sub>. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas.

Em um trabalho anterior de nossa equipe, observamos [175] que as propriedades elétricas das estruturas apenas com filmes depositados são inferiores às daquelas com filmes crescidos termicamente. Além disso, foi constatado que o crescimento de uma fina camada de óxido, crescida termicamente por um curto tempo de oxidação (5 min), antes da deposição do filme de SiO<sub>2</sub>, proporciona uma melhoria nas características I-V (densidade de corrente em função da tensão aplicada) e C-V das estruturas MOS formadas, conforme pode ser observado na Figura 4.6. A curva I-V da amostra em que o filme de SiO<sub>2</sub> foi apenas depositado apresentou um rápido crescimento na densidade de corrente, indicando as piores propriedades dielétricas desse filme. Por outro lado, o filme crescido termicamente apresentou resultados intermediários e a amostra em que um filme fino de SiO<sub>2</sub> foi crescido termicamente antes da deposição apresentou os

melhores resultados. Nas curvas C-V observa-se que a amostra em que o filme de SiO<sub>2</sub> foi apenas depositado sobre o SiC apresentou o maior distanciamento em relação à curva ideal, indicando a grande concentração de carga efetiva negativa. Na amostra em que o filme de SiO<sub>2</sub> foi apenas crescido termicamente, também observa-se um alto valor na tensão de banda plana, mesmo advindo de um filme mais fino (~14 nm) do que os depositados. Por outro lado, na amostra em que o filme fino foi crescido termicamente antes da deposição por *sputtering*, mesmo sendo correspondente ao filme mais espesso testado, o menor deslocamento da tensão de banda plana em relação ao valor ideal foi observado. Esse resultado indica que, de fato, a oxidação térmica em tempo curto reduz a degradação elétrica da região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC. Além disso, a deposição do restante do filme para formar filme mais espesso não introduziu excesso de carga negativa.

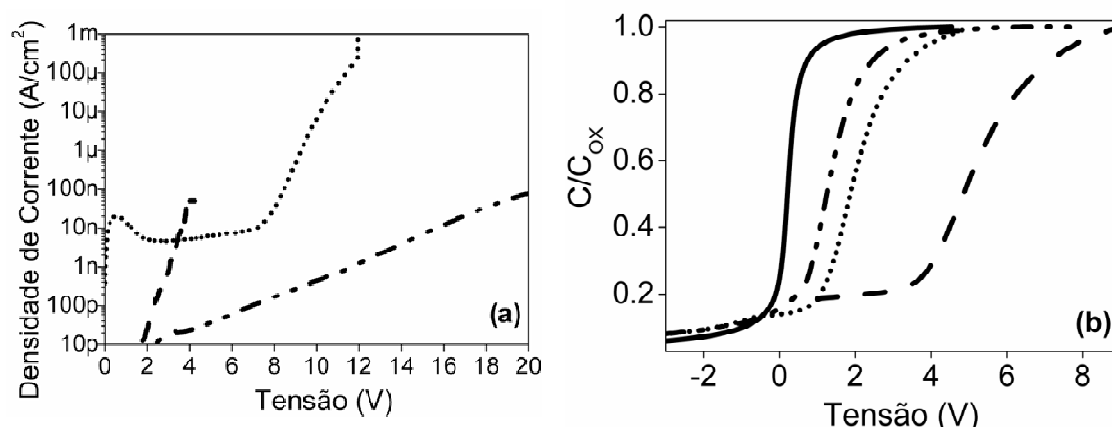


Figura 4.6: Curvas de densidades de corrente (I-V) (a) e de capacitâncias (C-V) (b) em função da tensão aplicada em estruturas Al/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC (0001). Amostra com o óxido crescido em 100 mbar de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> a 1100°C por 5 minutos seguido por deposição por *sputtering* de um filme de SiO<sub>2</sub> de ~ 23 nm (linha tracejada e pontilhada); amostra com um filme Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> de ~ 14 nm obtido por oxidação em 100 mbar de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> a 1100°C (linha pontilhada) e amostra com o filme de ~ 23 nm de SiO<sub>2</sub> depositado diretamente sobre 4H-SiC (linha tracejada). As curvas C-V estão normalizadas pela capacitância máxima e comparadas com a curva ideal (linha contínua). Adaptado de [175].

A fim de correlacionar os resultados de caracterização elétrica com os de incorporação de D, uma amostra com o óxido apenas crescido termicamente foi sintetizada. De modo a obter uma espessura similar à da amostra cujos dados de caracterização elétrica foram apresentados na Figura 4.6, substratos de 4H-SiC (0001) foram oxidados em 100 mbar de O<sub>2</sub> a 1100°C por 9,5 h. A espessura dos óxidos de SiO<sub>2</sub> crescidos nessas condições foi determinada a partir das quantidades totais de <sup>16</sup>O

obtidas por c-RBS, conforme procedimentos descritos na seção 2.5.3.1, sendo de 14,4 nm. As amostras obtidas foram tratadas em  $D_2^{18}O$  no intervalo de temperaturas de 200-800°C e as quantidades totais de D incorporadas foram determinadas por NRA. Os resultados estão apresentados na Figura 4.7, sendo incluídos, para fins de comparação, os dados já apresentados na Figura 4.3 para as amostras de SiC com os filmes de  $SiO_2$  de 20,5 nm apenas depositados e na Figura 4.5 para as amostras com um filme de  $SiO_2$  crescido termicamente por 5 min que, na sequência, teve a deposição de um filme de 20,5 nm de  $SiO_2$ .

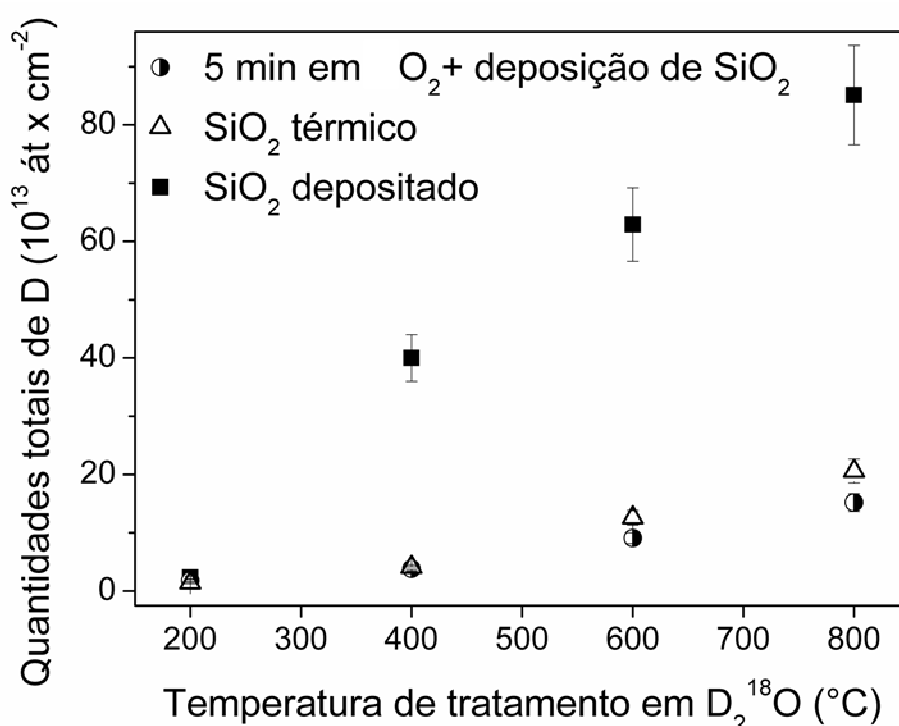


Figura 4.7: Quantidades totais de D como função da temperatura de tratamento em  $D_2^{18}O$  para amostras de 4H-SiC: com o óxido crescido em 100 mbar de  $O_2$  a 1100°C por 5 minutos seguido por deposição por *sputtering* de um filme de 20,5 nm (círculos semipreenchidos); com um filme  $SiO_2$  de 14,4 nm obtido por oxidação em 100 mbar de  $O_2$  a 1100°C (triângulos vazados) e com o filme de 20,5 nm de  $SiO_2$  depositado diretamente sobre 4H-SiC (quadrados cheios). Barras de incerteza de 10% foram adicionadas.

Foi observado que a incorporação de D segue a mesma tendência dos resultados de caracterização elétrica, ou seja, quanto melhores as propriedades elétricas das estruturas  $SiO_2/SiC$ , menor é a incorporação de D, sendo uma indicação de que o mesmo é incorporado nesses defeitos. Quantidades semelhantes de D foram incorporadas tanto na amostra com o filme crescido termicamente quanto na amostra que teve o filme crescido termicamente por 5 min e que, na sequência, teve a deposição de um filme de 20,5 nm

de SiO<sub>2</sub>, sendo inferiores às quantidades incorporadas quando o filme de SiO<sub>2</sub> foi apenas depositado. É importante salientar que as amostras com os filmes apenas crescidos termicamente têm espessura inferior às das amostras com o filme crescido termicamente por 5 min e com posterior deposição de 20,5 nm de SiO<sub>2</sub>. Portanto, embora as quantidades de D incorporadas sejam semelhantes, pode-se inferir uma menor quantidade de defeitos no caso das amostras mais espessas.

### 4.3 Conclusões

Os resultados apresentados evidenciam que a interação do vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si com filmes de SiO<sub>2</sub> depositados por *sputtering* é distinta da observada no Capítulo 3 para essas estruturas quando seus óxidos foram crescidos termicamente. A incorporação de D em estruturas com filmes de SiO<sub>2</sub> depositados por *sputtering* sobre SiC e sobre Si ocorre, principalmente, na região da interface entre os filmes de SiO<sub>2</sub> depositados e os substratos. Os perfis de <sup>18</sup>O revelaram que, para a temperatura de exposição a D<sub>2</sub><sup>18</sup>O de 800°C, ele é incorporado em toda a espessura dos óxidos depositados sobre ambos os substratos. O crescimento térmico antes da deposição de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC leva a menores incorporações de D, quando comparadas com as estruturas com o filme apenas depositado. No entanto, à medida que o tempo de oxidação térmica aumenta, a incorporação de D também aumenta, o que foi atribuído à formação de defeitos susceptíveis à interação com o D. O crescimento térmico por um tempo curto seguido pela deposição de SiO<sub>2</sub> e o crescimento térmico não seguido de outro tratamento levaram a menores incorporações de D do que a deposição não seguida de outro tratamento. As menores incorporações de D observadas nesses casos podem ser correlacionadas com as melhores características elétricas que foram observadas para estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC obtidas através desses métodos de obtenção de filmes dielétricos.

## 5 INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM ESTRUTURAS $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$ E $\text{Pt}/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$

Esse trabalho foi realizado em colaboração com a equipe do Prof. Sima Dimitrijević, da *Griffith University* (Austrália), e resultou em duas apresentações orais realizadas por mim nas conferências *2012 Materials Research Society Spring Meeting* e *9<sup>th</sup> European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2012*. O trabalho completo foi aceito para publicação no periódico *ECS Journal of Solid State Science and Technology*<sup>25</sup>. Neste capítulo, serão apresentados os objetivos, métodos e conclusões desse trabalho.

Neste trabalho, o efeito de tratamentos térmicos em  $\text{H}_2$  nas características físico-químicas e elétricas de estruturas  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$  e  $\text{Pt}/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$  foi investigado. Para isso, foi avaliada a influência da rota de crescimento dos filmes dielétricos e da presença do eletrodo de Pt na incorporação e na distribuição de H. Detalhes sobre a utilização de tratamentos térmicos em NO e em  $\text{H}_2$  como métodos de passivação da interface dielétrico/SiC foram apresentados na seção 1.51.5.1. O efeito da incorporação de N foi relacionado com a passivação e com a remoção de C residual na região da interface dielétrico/SiC [105,121]. O crescimento direto em NO foi relatado [118,119] como mais eficiente do que pós-tratamentos de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  nesse gás na redução/remoção da camada interfacial contendo C, que está presente em maiores quantidades quando o crescimento é realizado em  $\text{O}_2$ . Pós-tratamentos em  $\text{H}_2$  mostraram-se eficientes na redução da densidade de estados de interface em estruturas 4H-SiC (0001) MOS e na melhoria da mobilidade de canal em 4H-SiC (0001) MOSFETs, especialmente quando Pt foi utilizada [58,61,121]. Filmes dielétricos crescidos diretamente em NO apresentaram

---

<sup>25</sup> A referência completa dessa publicação encontra-se no Anexo C.

melhores características de tensão de ruptura [176] e de confiabilidade [105] do que filmes de SiO<sub>2</sub> tratados termicamente em NO. No entanto, o efeito de pós-tratamentos em H<sub>2</sub> para o caso de filmes dielétricos crescidos diretamente em NO ainda não havia sido investigado. Portanto, elucidar o efeito de tratamentos em H<sub>2</sub> sobre filmes dielétricos crescidos diretamente em NO em comparação com aqueles obtidos via pós-tratamento do filme de SiO<sub>2</sub> nesse gás é altamente desejável na busca da rota de processamento mais adequada para o SiC. Para isso, neste trabalho, filmes dielétricos foram crescidos termicamente sobre substratos de SiC utilizando três rotas distintas de crescimento: O<sub>2</sub>, NO e O<sub>2</sub> seguido de tratamento em NO. Eletrodos de Pt foram depositados sobre as estruturas obtidas antes ou após elas serem tratadas termicamente em H<sub>2</sub> e a caracterização das mesmas foi, então, realizada utilizando análises por feixes de íons e curvas C-V.

## 5.1 Preparação das Amostras

Lâminas de 4H-SiC (0001) tipo-*n* com uma camada epitaxial de 4,5 µm e com concentração de dopantes de  $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  foram limpas conforme métodos descritos na seção 2.1. Filmes dielétricos foram crescidos termicamente utilizando três tipos de tratamento. O tratamento “<sup>18</sup>O<sub>2</sub>” consiste em uma etapa de crescimento térmico a 1100°C por 4 h em atmosfera estática de 100 mbar de oxigênio enriquecido a 97% no isótopo de massa 18, que foi realizado em nosso laboratório. O tratamento denominado “NO” foi realizado por nossos colaboradores a 1250°C por 1 h em um fluxo constante de 0,1 litro padrão por minuto de NO natural (2,5% de NO em O<sub>2</sub>). O terceiro tipo de tratamento, denominado “<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO”, corresponde ao tratamento “<sup>18</sup>O<sub>2</sub>” seguido pelo o tratamento “NO”. Para cada tipo de crescimento térmico, foram preparadas amostras em duplicata: uma para a caracterização físico-química e outra para a caracterização elétrica. Eletrodos de Pt foram depositados por nossos colaboradores utilizando *sputtering* DC (corrente contínua). Nas amostras utilizadas na caracterização físico-química, filmes de 10 nm de Pt foram depositados sobre toda a superfície. Nas amostras para a caracterização elétrica, uma máscara mecânica foi utilizada para a deposição de eletrodos circulares, formando assim os capacitores MOS. Além disso, alumínio foi depositado na outra face do substrato de SiC para a formação de contato. Antes ou após a deposição da Pt, as estruturas foram submetidas a tratamentos térmicos a 600°C por



1 h em atmosfera estática de 200 mbar de hidrogênio enriquecido a 99,8% no isótopo de massa 2 (tratamento denominado “D<sub>2</sub>”), cuja abundância isotópica natural é de 0,015%. Embora trabalhos anteriores [82,84] relatem a melhoria de  $D_{it}$  e da mobilidade de canal em 4H-SiC (0001) MOSFETs utilizando tratamentos em H<sub>2</sub> à temperaturas  $\geq 800^\circ\text{C}$ , a escolha da temperatura de tratamento neste trabalho deu-se a fim de evitar a degradação do eletrodo de Pt, que pode ocorrer a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  [177]. Um esquema da preparação de amostras está apresentado na Figura 5.1. As quantificações de D e de <sup>18</sup>O foram determinadas por análise por reações nucleares (NRAs), descritas na seção 2.5.1. Algumas amostras tiveram seus eletrodos de Pt removidos por ataque químico em uma solução (3:1) HCl + HNO<sub>3</sub> e/ou seus filmes dielétricos removidos em solução aquosa de HF após o tratamento térmico em D<sub>2</sub> e antes de serem analisadas por NRA, conforme procedimentos descritos na seção 2.5.2. A quantificação de <sup>16</sup>O foi obtida por c-RBS, de acordo com a seção 2.5.3. A caracterização elétrica através de curvas C-V foi realizada nos laboratórios de nossos colaboradores, conforme descrito na seção 2.5.4.

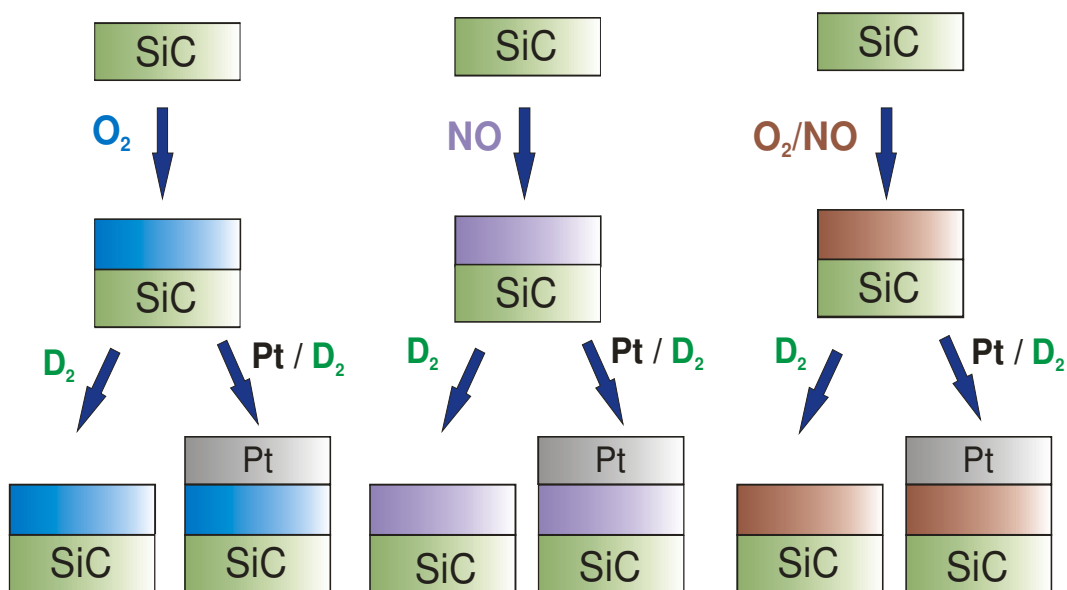


Figura 5.1: Esquema de preparação das amostras.

## 5.2 Resultados e Discussão

As quantidades totais de <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O nos filmes dielétricos crescidos de acordo com as três rotas de crescimento foram obtidas através de análises por feixes de íons. A partir dessas quantidades, foram calculadas as espessuras para cada filme, usando a relação

2-3. Embora essa relação seja válida estritamente para filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre Si, ela permite que as espessuras dos filmes dielétricos sob investigação neste trabalho sejam estimadas. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Densidades superficiais de <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O determinadas por NRA e c-RBS, respectivamente, e espessuras aproximadas calculadas para cada rota de crescimento dos filmes dielétricos.

Rota de crescimento	<sup>18</sup> O (10 <sup>15</sup> át.cm <sup>-2</sup> )	<sup>16</sup> O (10 <sup>15</sup> át.cm <sup>-2</sup> )	Espessura (nm)
<sup>18</sup> O <sub>2</sub>	42,79 ± 2,25	*	9,5
NO	0,16 ± 0,01	73,1 ± 7,3	16,5
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> /NO	0,18 ± 0,01	96,2 ± 9,6	21,7

\* Quantidade abaixo do limite de detecção da técnica de c-RBS.

A troca isotópica entre o <sup>16</sup>O da fase gasosa de NO e o <sup>18</sup>O do filme de Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> observado para a amostra que recebeu o tratamento sequencial <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/NO já havia sido observada anteriormente, tanto para filmes crescidos sobre Si [178] quanto sobre SiC [179], evidenciando a alta mobilidade dos átomos de oxigênio. O aumento da espessura observado nesse caso, em comparação com as outras amostras, foi atribuído à dissociação de NO (2 NO → N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) em altas temperaturas [180], gerando O<sub>2</sub>, que promove o crescimento adicional do filme devido à reação com o SiC. As quantidades de <sup>18</sup>O determinadas por NRA nas duas amostras que tiveram tratamento em NO correspondem aproximadamente à abundância natural desse elemento, que é de 0,2%. Na amostra crescida em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, embora o enriquecimento do gás não fosse de 100%, mas de 97%, não foi possível observar <sup>16</sup>O por meio da técnica de c-RBS, devido à menor sensibilidade (~ 10<sup>14</sup> át. <sup>16</sup>O.cm<sup>-2</sup>) dessa técnica quando comparada à NRA para determinar as quantidades de <sup>18</sup>O (~ 10<sup>13</sup> át. <sup>18</sup>O.cm<sup>-2</sup>). Trabalhos anteriores do nosso grupo, incluindo um trabalho realizado durante meu Mestrado Acadêmico [118,179], apresentaram a caracterização por XPS de filmes dielétricos obtidos por essas rotas de crescimento térmico e o efeito da incorporação de N nesses filmes, sem a incorporação de D. Esses resultados foram relatados na seção 1.5.2.

A respeito da incorporação de H nesses filmes, o eletrodo de platina foi utilizado devido ao seu efeito catalítico na dissociação do  $H_2$  [87], que pode favorecer a incorporação de H e permitir uma passivação mais eficiente dos defeitos na região da interface  $SiO_2/SiC$ . A incorporação de H com e sem a presença de eletrodo de platina foi investigada utilizando o isótopo de massa 2 do hidrogênio ( $^2H = D$ ), supondo que ele tem comportamento semelhante ao  $^1H$ . A utilização desse isótopo raro na natureza (abundância isotópica do D é  $\sim 0,015\%$ ) possibilita o uso de análise por reação nuclear, uma técnica que apresenta elevadas sensibilidade e seletividade como apresentado na seção 2.5.1.1. A escolha da espessura do eletrodo de Pt utilizada foi feita após avaliar a influência da espessura do filme de Pt na incorporação de D. Para isso, filmes de Pt com 10, 20 e 100 nm de espessura foram depositados sobre filmes de 6 nm de  $SiO_2$  crescidos termicamente sobre substratos de 4H-SiC. Essas amostras foram submetidas a tratamento térmico em 200 mbar de  $D_2$  a  $600^\circ C$  por 1 h. As quantidades totais de D antes ( $Q_{Pt\ inicial}$ ) e após a remoção ( $Q_{Pt\ rem.}$ ) do eletrodo de Pt foram obtidas por NRA. Dessa forma, foram determinadas as quantidades de D ( $Q_{Pt}$ ) apresentadas na Tabela 5-2, que correspondem a sua incorporação apenas no eletrodo de Pt ( $Q_{Pt} = Q_{Pt\ inicial} - Q_{Pt\ rem.}$ ). Nota-se que a quantidade de D incorporada nos eletrodos de Pt mostrou-se constante:  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{13} D.cm^{-2}$ . Em um trabalho anterior de nosso grupo [165], foi observado que, em estruturas Pt/ $SiO_2$ /SiC (ver Figura 2.17b), a incorporação de D ocorre na região da interface Pt/ $SiO_2$ .

Tabela 5-2: Quantidades totais de D incorporadas em filmes de Pt de diferentes espessuras.

<b>Espessura do filme de Pt (nm)</b>	<b>D (<math>10^{13}</math> át.cm<sup>-2</sup>)</b>
10	$1,2 \pm 0,1$
20	$1,1 \pm 0,1$
100	$1,2 \pm 0,1$

Com base nesses resultados, optou-se por depositar filmes de Pt de 10 nm de espessura sobre as amostras obtidas de acordo com as três rotas de crescimento térmico dos filmes dielétricos investigadas neste trabalho. Para cada filme dielétrico, a incorporação de D foi determinada para amostras que apresentavam ou não o eletrodo de platina sobre ele. As quantidades totais de D incorporadas nos filmes dielétricos

obtidos de acordo com essas rotas e, então, submetidos a tratamentos em  $D_2$ , com ou sem a presença do eletrodo de Pt, encontram-se na Figura 5.2. Nota-se que, para todas as rotas de crescimento térmico, a presença do eletrodo de Pt contribuiu para uma maior incorporação de D. Um aumento de mais de 2 vezes foi observado na amostra  $^{18}O_2$  e de mais de 3 vezes na amostra  $^{18}O_2/NO$ . Além disso, observou-se que a incorporação de D depende do método de crescimento utilizado na obtenção dos filmes dielétricos.

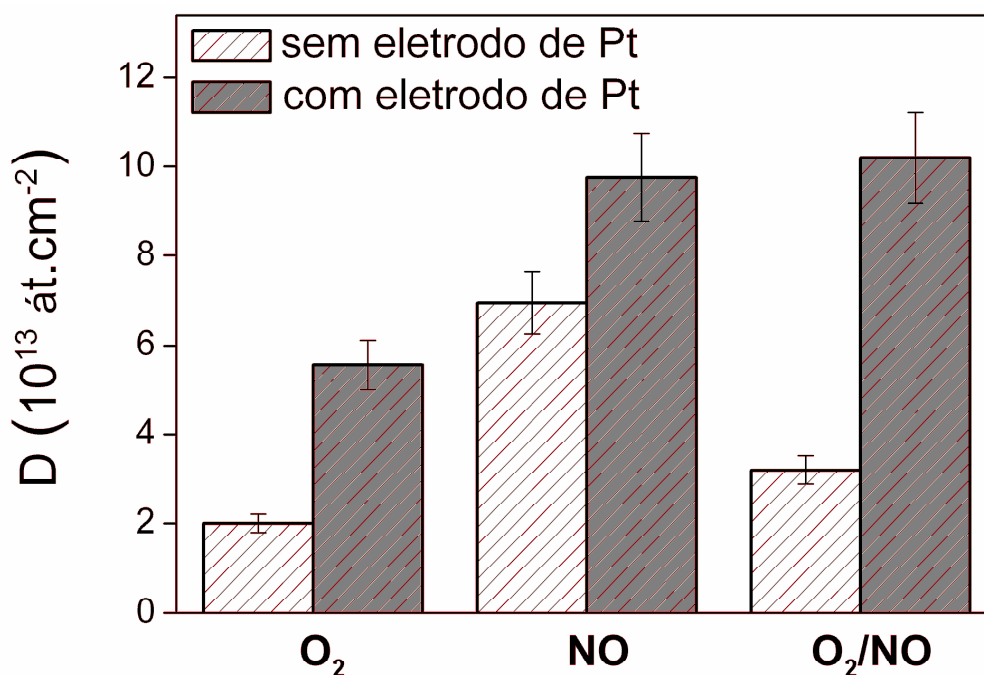


Figura 5.2: Quantidades totais de D para as amostras de dielétrico/SiC com e sem eletrodos de platina. Barras de incerteza de 10% foram adicionadas.

As amostras com filmes dielétricos crescidos termicamente em  $O_2$ , apresentaram a menor incorporação de D, com e sem a presença do eletrodo de Pt. Na presença do eletrodo de Pt, incorporações similares foram observadas nas amostras submetidas a tratamentos em NO. No entanto, sem a presença do eletrodo de platina, a amostra com filme dielétrico crescido diretamente em NO foi aquela que apresentou a maior incorporação de D, seguida pela amostra crescida em  $O_2$  e que foi submetida a pós-tratamento em NO. A incorporação de maiores quantidades de D em amostras que tiveram tratamento térmico em NO pode indicar uma influência da presença de N na sua incorporação. Gusev e colaboradores [91] observaram que, para o caso do Si, a oxinitretação em NO de filmes de  $SiO_2$  leva à incorporação de N apenas na região da interface  $SiO_2/Si$ , enquanto a oxinitretação direta em NO leva a um perfil de distribuição de N praticamente uniforme em todo o filme crescido. Para o SiC,

Chakraborty *et al.* [181] relataram a presença de maiores quantidades de N em filmes dielétricos crescidos diretamente em NO em comparação com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre esse substrato e submetidos a pós-tratamentos em NO. Portanto, a respeito da incorporação de maiores quantidades de D na amostra com o filme dielétrico crescido diretamente em NO, os resultados obtidos por esses autores reforçam a hipótese de que D está sendo incorporado em sítios relacionados ao N.

A fim de determinar a distribuição de D nos filmes dielétricos e na região da interface entre os filmes dielétricos e o SiC, as quantidades de D foram obtidas por NRA após ataques químicos de modo a remover o eletrodo de Pt e a reduzir a espessura dos filmes dielétricos. Uma descrição detalhada dos procedimentos adotados foi apresentada na seção 2.5.2. As quantidades de D incorporadas para cada rota de crescimento térmico em função da espessura do filme dielétrico estão apresentadas na Tabela 5-3. Nas amostras que foram submetidas ao tratamento em D<sub>2</sub> na presença do eletrodo de Pt, as quantidades de D apresentadas na 3ª coluna da Tabela 5-3 foram determinadas após a remoção do eletrodo por meio de ataque químico em solução de água régia, ou seja, o D incorporado no filme de Pt não está contido nesses resultados. As quantidades totais de D foram determinadas para toda (as espessuras dos filmes estão apresentadas na Tabela 5-1) a espessura do filme (3ª coluna da Tabela 5-3), após a redução da espessura dos filmes para ~ 4 nm (4ª coluna da Tabela 5-3) e após ataque em solução aquosa de HF por tempos superiores ao necessário para remover todo o filme dielétrico (5ª coluna da Tabela 5-3), de acordo com a taxa de ataque apresentada na seção 2.5.2.

Tabela 5-3: As quantidades totais de D nos filmes dielétricos foram determinadas por NRA para cada uma das rotas de crescimento térmico. A presença do eletrodo de Pt durante os tratamentos em D<sub>2</sub> está indicada (2ª coluna). Quantidades totais de D incorporado em toda a espessura do filme dielétrico (3ª coluna), após a redução da espessura dos filmes para ~ 4 nm (4ª coluna) e após a remoção dos filmes dielétricos por meio de longos períodos de ataque químico em solução de HF (5ª coluna).

<b>Amostra</b>	<b>Eletrodo de platina</b>	<b>D (10<sup>13</sup> at.cm<sup>-2</sup>) Filme dielétrico como crescido</b>	<b>D (10<sup>13</sup> at.cm<sup>-2</sup>) Filme dielétrico com ~ 4 nm</b>	<b>D (10<sup>13</sup> at.cm<sup>-2</sup>) Após longo tempo de ataque em HF</b>
O <sub>2</sub>	Sim	4,4 ± 0,4	3,7 ± 0,4	*
O <sub>2</sub>	Não	2,0 ± 0,2	2,1 ± 0,2	*
NO	Sim	8,6 ± 0,9	7,5 ± 0,7	5,3 ± 0,5
NO	Não	7,0 ± 0,7	6,0 ± 0,6	3,4 ± 0,3
O <sub>2</sub> /NO	Sim	8,9 ± 0,9	5,2 ± 0,5	2,0 ± 0,2
O <sub>2</sub> /NO	Não	3,2 ± 0,3	2,0 ± 0,2	*

\* Quantidade abaixo do limite de detecção da técnica de NRA.

Os resultados apresentados nas colunas 3 e 4 da Tabela 5-3 evidenciam que a incorporação de D, em todas as amostras, deu-se principalmente na região da interface entre o filme dielétrico e o substrato de SiC. No caso do crescimento térmico em O<sub>2</sub>, sem a presença do eletrodo de Pt, todo o D foi incorporado na região da interface dielétrico/SiC, pois a mesma quantidade de D foi observada na amostra sem ataque químico e após a redução da espessura do filme para 4 nm. Em trabalhos anteriores, Soares *et al.* [165,182] também observaram a incorporação de D apenas na região da interface de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC submetidas a tratamento térmico em D<sub>2</sub> a 600°C, sem eletrodo de Pt (ver Figura 2.17a).

Para amostras com filmes dielétricos crescidos diretamente em NO, com e sem o eletrodo de Pt, observa-se que após a espessura do filme dielétrico ter sido reduzida em 4 vezes, a redução na quantidade de D incorporada foi de apenas ~ 15%: quando a espessura inicial do filme era de 16,5 nm (como apresentado na Tabela 5-1), a quantidade de D observada para a amostra sem o eletrodo de Pt foi de  $(7,0 \pm 0,7) \times 10^{13}$  D.cm<sup>-2</sup> e, após a redução do filme para 4 nm, a quantidade observada

foi de  $(6,0 \pm 0,6) \times 10^{13} \text{ D.cm}^{-2}$ . No caso do crescimento térmico em  $\text{O}_2$  seguido de tratamento em NO, para as amostras com e sem o eletrodo de Pt, a quantidade de D incorporada na região da interface dielétrico/SiC (filme dielétrico com  $\sim 4 \text{ nm}$ ) representa 60% da quantidade incorporada em todo o filme, embora 4 nm represente apenas 20% da espessura total do filme (Tabela 5-1).

É importante notar que, após a remoção do filme dielétrico por meio de um tempo longo de ataque químico, não foi observado D nas amostras com os filmes dielétricos crescidos em  $\text{O}_2$ . No caso da rota de crescimento  $\text{O}_2/\text{NO}$ , após longos tempos de ataque químico, D só foi observado para o caso da amostra tratada em  $\text{D}_2$  na presença do eletrodo de Pt. Nesse caso, a quantidade de D remanescente representa 22% da quantidade total incorporada. O mais provável é que, devido a presença da Pt, hidrogênio atômico seja formado, sendo incorporado em sítios que hidrogênio na forma molecular não seria. Para o caso do crescimento direto em NO,  $\sim 60\%$  e  $\sim 50\%$  do D incorporado, para amostras com e sem eletrodo de Pt, respectivamente, foram observados mesmo após o ataque químico longo dos filmes dielétricos. As quantidades distintas de D remanescentes observadas para cada rota de crescimento indicam a formação de interfaces com diferentes composições e afinidades com o hidrogênio.

O efeito da incorporação de N via tratamento térmico em NO já foi investigado na literatura e uma discussão mais detalhada sobre este tema foi apresentada na seção 1.5.2. Em particular, num trabalho desenvolvido durante meu Mestrado [118], correlacionei o efeito da incorporação de N via tratamento térmico em NO com a redução na espessura da camada de transição entre o  $\text{SiO}_2$  e o SiC, utilizando análises por XPS e XRR. Os resultados evidenciaram a existência de uma camada interfacial contendo C ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) entre o substrato de SiC e os filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente em  $\text{O}_2$ . Quando N é incorporado via tratamento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  em NO, a espessura dessa camada é reduzida. Tal efeito é ainda mais pronunciado quando o crescimento térmico é realizado diretamente em NO. Nesse caso, a camada interfacial formada apresentou uma espessura que é a metade da observada quando a oxidação térmica é realizada em  $\text{O}_2$ . Mais recentemente, Kosugi *et al.* [6] apresentaram resultados de análises de XPS para amostras de 4H-SiC (0001) submetidas a tratamentos em NO. Esses resultados revelaram a incorporação de átomos de N com uma densidade superficial de  $10^{14} \text{ át.cm}^{-2}$ , os quais permanecem na região da interface

mesmo após longos tempos de ataque químico em HF. Cabe ressaltar que, o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e os oxinitretos de silício ( $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ) são solúveis nessas condições de ataque químico [183]. Entretanto, os compostos contendo C presentes na interface dielétrico/SiC apresentam elevada inércia química, não podendo ser removidos por meio de ataque químico em HF e nem mesmo por meio de diversas soluções ácidas e oxidantes, conforme resultados obtidos por mim, durante meu Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em Química [184] e publicados posteriormente [46]. Dessa forma, a presença de N remanescente após ataque químico em HF pode ser relacionada com a sua incorporação na camada interfacial de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ . Nesse caso, a presença de maiores quantidades de D na região da interface dielétrico/SiC, após a longos tempos de ataque dos filmes dielétricos, que foi observada no caso de amostras com filmes dielétricos crescidos diretamente em NO, em comparação com as outras rotas de crescimento, pode ser associada com a incorporação de D na camada interfacial que contém Si, O, C e N. Em um trabalho anterior, Wang e colaboradores [58] basearam-se em dados experimentais e em cálculos de primeiros princípios para propor que, após submeter estruturas de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  a tratamentos em NO e em  $\text{H}_2$ , há formação de uma camada interfacial de  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z(\text{H})$ . Portanto, no trabalho aqui apresentado, a nova composição da interface pode ser descrita como uma  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z\text{D}_w$ , sendo o D mais suscetível a ser incorporado nos sítios de N presentes nesta região interfacial.

Para cada rota de crescimento, foi realizada a caracterização elétrica por meio do levantamento de curvas C-V. Para a formação dos capacitores MOS, eletrodos circulares de Pt foram depositados sobre todas as amostras. No caso das amostras que não foram submetidas a tratamento térmico em  $\text{D}_2$  ( $\text{O}_2 + \text{Pt}$  e  $\text{O}_2/\text{NO} + \text{Pt}$ ) ou daquelas em que o tratamento foi realizado sem a presença do eletrodo de Pt ( $\text{O}_2 + \text{D}_2 + \text{Pt}$ ,  $\text{O}_2/\text{NO} + \text{D}_2 + \text{Pt}$  e  $\text{NO} + \text{D}_2 + \text{Pt}$ ), a deposição da mesma foi realizada apenas para a formação do capacitor MOS, imediatamente antes da realização da caracterização elétrica. No caso das amostras que tiveram a presença do eletrodo de Pt durante o tratamento em  $\text{D}_2$  ( $\text{O}_2 + \text{Pt} + \text{D}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{NO} + \text{Pt} + \text{D}_2$  e  $\text{NO} + \text{Pt} + \text{D}_2$ ), os eletrodos circulares foram depositados antes do tratamento térmico em  $\text{D}_2$ . Após o tratamento em  $\text{D}_2$ , as amostras foram caracterizadas por meio do levantamento de suas curvas C-V.

As curvas C-V para os capacitores MOS com filmes dielétricos crescidos de acordo com cada rota de crescimento, juntamente com a curva ideal, estão apresentados na



Figura 5.3. A curva para a amostra crescida em  $O_2$  e não submetida a tratamento em  $D_2$  ( $O_2 + Pt$ ) apresentou um deslocamento negativo (-0,63 V) com relação à tensão de banda plana ideal ( $\Delta V_{fb}$ ), relativa à curva ideal, devido à presença de carga efetiva positiva. Após o tratamento térmico em  $D_2$  ( $O_2 + D_2 + Pt$ ), um deslocamento ainda maior foi observado ( $\Delta V_{fb} = -1,52$  V). Esses resultados sugerem que a incorporação de D (através de tratamento em  $D_2$ ) leva ao aumento da carga efetiva positiva. Stein von Kamienski *et al.* [185] já haviam observado a formação de carga positiva no óxido para lâminas de 6H-SiC (0001), sobre as quais filmes dielétricos foram crescidos termicamente em  $O_2$ , e depois foram tratadas termicamente em  $H_2$  (10% de hidrogênio em argônio) a 1150°C.

No caso de filmes dielétricos crescidos em  $O_2$  seguidos de tratamento em NO, não foi observado deslocamento em relação à tensão de banda plana ideal ( $O_2 + NO + Pt$ ), o que indica que o tratamento em NO reduziu a presença de carga efetiva positiva que foi observada para a amostra crescida termicamente apenas em  $O_2$  ( $O_2 + Pt$ ). No entanto, após o tratamento térmico em  $D_2$ , sem a presença ( $O_2 + NO + D_2 + Pt$ ) e na presença do eletrodo de Pt ( $O_2 + NO + Pt + D_2$ ), valores negativos de  $\Delta V_{fb}$  de -1,12 V e -2,13 V, respectivamente, foram observados. No caso do crescimento direto em NO, a curva C-V para a amostra que não foi submetida a tratamento em  $D_2$  foi obtida utilizando-se eletrodo de Al ( $NO + Al$ ) e não de Pt, por engano dos nossos colaboradores. Portanto, essa curva não foi apresentada na Figura 5.3. Para a amostra tratada termicamente em  $D_2$  sem a presença do eletrodo de Pt ( $NO + D_2 + Pt$ ), assim como no caso de filmes dielétricos crescidos em  $O_2$ , valor negativo de  $\Delta V_{fb}$  foi observado (-0,69 V). Essa foi a amostra que apresentou o menor deslocamento com relação à tensão de banda plana ideal após o tratamento em  $D_2$  sem a presença de Pt, o que pode estar associado com a presença de N, que é maior do que no caso de filmes dielétricos obtidos via tratamento sequencial em  $O_2/NO$ .

As curvas C-V para as amostras  $O_2$  e NO que foram submetidas a tratamento térmico em  $D_2$  na presença do eletrodo de Pt ( $O_2 + Pt + D_2$  e  $NO + Pt + D_2$ ) não foram mostradas, pois elas não atingiram o nível de saturação na região de acumulação, indicando que os dielétricos apresentaram corrente de fuga após o tratamento em  $D_2$ , na presença do eletrodo de Pt. Portanto, a presença de Pt e a maior incorporação de D nessas amostras, não foi benéfica no que diz respeito à caracterização por curvas C-V.

A amostra com o dielétrico crescido em  $O_2$  seguido pelo tratamento em NO não apresentou esse comportamento ao ser tratada termicamente em  $D_2$  na presença do eletrodo de Pt ( $O_2 + NO + Pt + D_2$ ). Esse comportamento pode estar relacionado com o fato que o crescimento em  $O_2$  seguido de tratamento em NO é aquele que origina as maiores espessuras de filme dielétrico, os quais são menos suscetíveis a apresentar corrente de fuga.

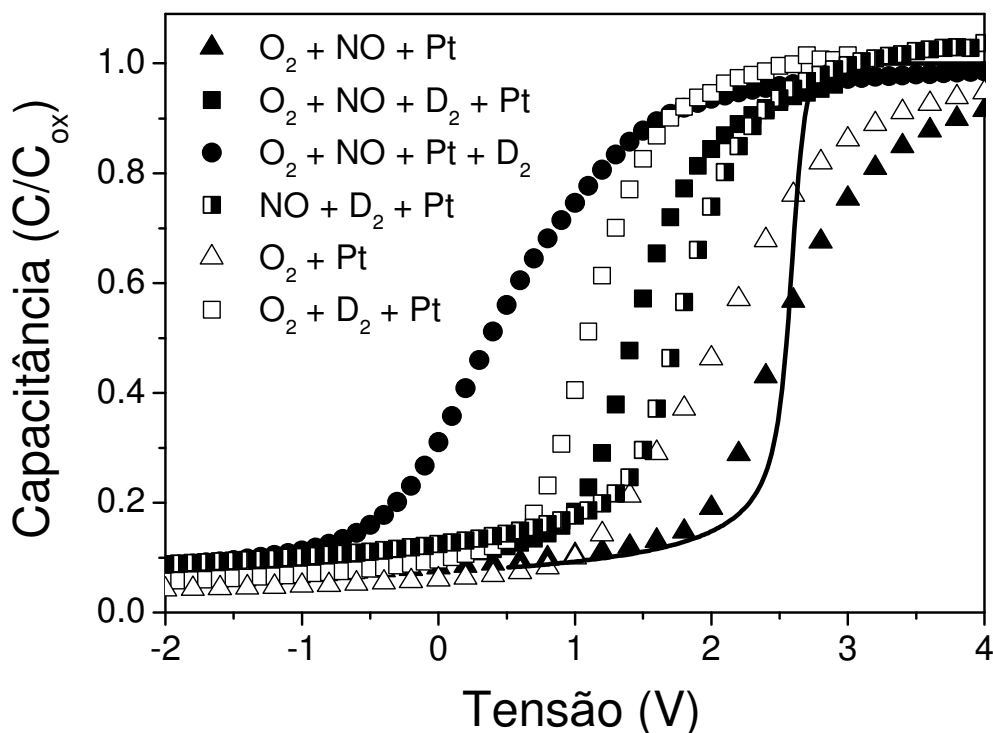


Figura 5.3: Curvas C-V para capacitores MOS Pt/dielétrico/4H-SiC (0001) com filmes dielétricos crescidos em  $O_2$ , NO e  $O_2/NO$ . A sequência de tratamentos e os símbolos correspondentes estão indicados no detalhe. A curva ideal (linha sólida) foi apresentada para fins de comparação. A tensão de banda plana ideal é de +2,56 V.

Portanto, os resultados indicam que a incorporação de D na presença de Pt foi deletéria para as rotas de crescimento investigadas. A partir da inclinação dessas curvas, uma análise qualitativa da presença de estados de interface pode ser realizada, conforme descrito na seção 2.5.4. Nota-se que, as amostras que não tiveram tratamento térmico em  $D_2$  (triângulos) apresentam maior inclinação em suas curvas C-V, indicando a presença de estados de interface. No entanto, após o tratamento térmico em  $D_2$  (quadrados) uma redução na densidade de estados de interface pode ser inferida a partir da menor inclinação observada nas curvas C-V. No caso da amostra com filme dielétrico crescido via tratamento sequencial em  $O_2$  e em NO, observa-se que, o tratamento térmico em  $D_2$  na presença do eletrodo de Pt (círculos cheios) não levou a

uma melhoria nas características C-V, indicando que a incorporação de D em grandes quantidades, nesse caso, não trouxe benefícios.

### 5.3 Conclusões

Esses resultados indicam que a incorporação de hidrogênio em estruturas dielétrico/SiC e a tensão de banda plana observada nas curvas C-V são fortemente dependentes do tipo de atmosfera reativa utilizada no crescimento térmico dos filmes dielétricos. Observou-se que o tratamento sequencial  $^{18}\text{O}_2/\text{NO}$  promove a troca isotópica total entre o  $^{16}\text{O}$  da fase gasosa (NO) e o  $^{18}\text{O}$  do filme pré-existente ( $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ ), indicando alta mobilidade desses átomos. A presença do eletrodo de Pt promove um aumento na incorporação de D em todos os filmes dielétricos. Amostras com filmes dielétricos crescidos em  $\text{O}_2$  apresentaram a menor incorporação de D com e sem a presença do eletrodo de Pt. Em amostras submetidas a tratamentos térmicos em NO, a presença do eletrodo de Pt levou à incorporação de quantidades similares de D. Por outro lado, sem a presença do eletrodo de Pt, o crescimento direto em NO foi a rota que apresentou maior incorporação de D. Em todos os casos, observou-se a incorporação de D principalmente na região da interface entre o filme dielétrico e o SiC. Além disso, a presença de D foi constatada mesmo após longos tempos de ataque dos filmes dielétricos para o caso do crescimento térmico em NO e para amostra com filme dielétrico crescido de acordo com a rota  $\text{O}_2/\text{NO}$  e que apresentava eletrodo de Pt. A caracterização por curvas C-V mostrou um aumento no deslocamento da tensão de banda plana após tratamentos térmicos em  $\text{D}_2$ , que indicaram o aumento e/ou formação de carga positiva.

## 6 INTERAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA COM ESTRUTURAS $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$ E $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$

Neste trabalho, a interação do vapor d'água com estruturas  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$  e  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$  obtidas via tratamentos sequenciais em  $\text{O}_2$  e em NO foi investigada. Esse trabalho foi realizado em colaboração com a equipe do Prof. Leonard Feldman, da *Rutgers University* (E.U.A), responsável pelo crescimento térmico dos filmes dielétricos. A mim, competiram a exposição dos filmes ao vapor d'água superpesada e a caracterização físico-química das amostras. Neste capítulo, serão apresentados os objetivos, os métodos e as conclusões desse trabalho. Um artigo está sendo redigido e deverá ser submetido à publicação no segundo semestre de 2013.

Nos capítulos anteriores, foram investigadas a interação do vapor d'água com estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  com óxidos crescidos termicamente (Capítulo 3) e com óxidos depositados (Capítulo 4), assim como a incorporação de hidrogênio, com e sem a presença de eletrodo de Pt, em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  submetidas ou não a tratamentos em NO (Capítulo 5). Os resultados apresentados nos Capítulos 3 e 4 evidenciaram os comportamentos distintos frente à interação com o vapor d'água de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente ou depositados sobre SiC e sobre Si. Os resultados apresentados no Capítulo 5 revelaram que durante o tratamento térmico em NO de estruturas  $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$ , há troca isotópica total entre o  $^{16}\text{O}$  da fase gasosa e o  $^{18}\text{O}$  do filme pré-existente. Portanto, esses átomos apresentam alta mobilidade. Além disso, estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  que foram submetidas a pós-tratamento térmico em NO apresentaram comportamento distinto ao observado nas estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  que não tiveram esse pós-tratamento tanto em relação à incorporação e à distribuição de hidrogênio quanto à tensão de banda plana. Portanto, tratamentos térmicos de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  em NO levam à modificação da sua interação com o hidrogênio. Dada a importância dos tratamentos em NO como método de passivação da interface dielétrico/SiC (tema

abordado na seção 1.5) e a onipresença da água durante as etapas de processamento de um dispositivo, cuja incorporação pode influenciar as propriedades físico-químicas e elétricas de estruturas dielétrico/SiC (tema abordado na seção 1.6) é interessante investigar a influência exercida por pós-tratamento em NO na interação do vapor d'água com estruturas  $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiC}$ . Dessa forma, no trabalho apresentado neste capítulo, a interação do vapor d'água com filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre 4H-SiC e Si antes e depois de serem submetidos a tratamentos térmicos em NO foi investigada. Para isso, foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de vapor d'água enriquecida isotopicamente simultaneamente nos isótopos raros D e  $^{18}\text{O}$ . As quantidades de D e  $^{18}\text{O}$  incorporadas após a exposição das amostras ao vapor d'água foram determinadas por análises por reação nuclear.

## 6.1 Preparação das Amostras

Lâminas do tipo-*n* de 4H-SiC (0001) e de Si (001) foram limpas conforme métodos descritos na seção 2.1. Após, as amostras foram inseridas no forno de operação em fluxo, onde foram submetidas a tratamentos térmicos em  $\text{O}_2$ , em NO e/ou em Ar. Esses tratamentos foram realizados pelos nossos colaboradores e os gases utilizados apresentavam enriquecimento isotópico natural<sup>26</sup>. Os crescimentos térmicos em  $\text{O}_2$  à pressão atmosférica foram realizados a  $1150^\circ\text{C}$  variando-se a o tempo de tratamento de modo a obter filmes de  $\text{SiO}_2$  com as seguintes espessuras desejadas: 20, 40 e 60 nm. Nas amostras que foram submetidas a tratamento térmico em NO ou em Ar, os mesmos foram realizados a  $1175^\circ\text{C}$  durante 2 h. Após, em nosso laboratório, as amostras foram inseridas no forno de atmosfera estática controlada. Imediatamente antes dos tratamentos em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , um pré-tratamento em vácuo ( $10^{-7}$  mbar) por 30 min a  $700^\circ\text{C}$  foi realizado e os tratamentos subsequentes, feitos em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , foram realizados sem reexpor as amostras ao ar ambiente. Os tratamentos térmicos em vapor d'água foram realizados em 10 mbar de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  por 1 h em duas temperaturas:  $20^\circ\text{C}$  ou  $200^\circ\text{C}$ . Uma representação esquemática da preparação de amostras está apresentada na Figura 6.1. As quantidades de D e de  $^{18}\text{O}$  foram determinadas por análises por reações nucleares

---

<sup>26</sup> Natural indica que o gás utilizado não é enriquecido isotopicamente, ou seja, a proporção de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  corresponde às suas abundâncias isotópicas na natureza: 99,8% e 0,2%, respectivamente.

(NRAs), descritas na seção 2.5.1. A quantificação de  $^{16}\text{O}$  foi obtida por c-RBS, de acordo com a seção 2.5.3.

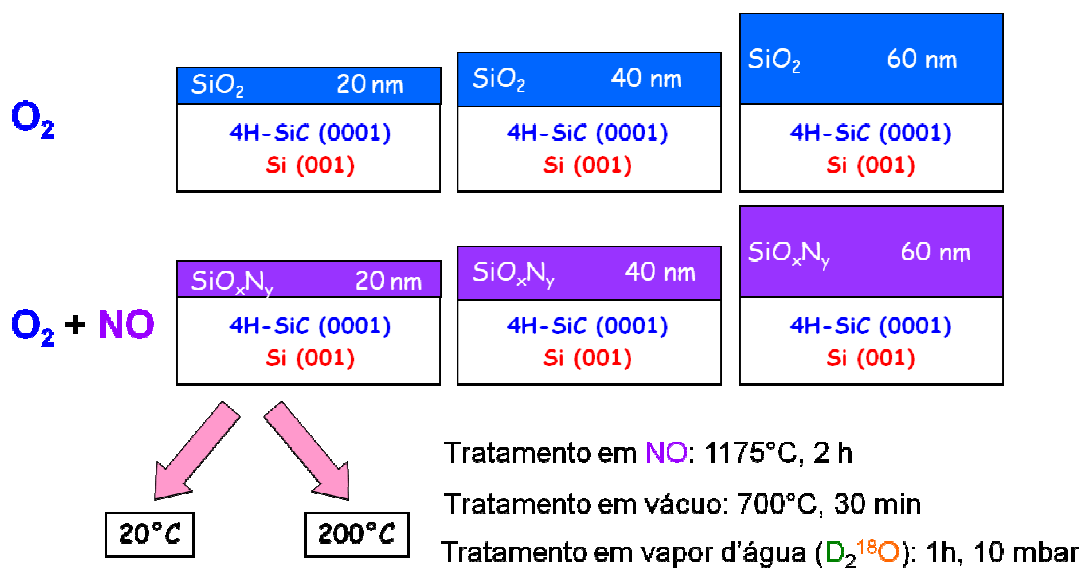


Figura 6.1: Esquema da preparação de amostras.

## 6.2 Resultados e Discussão

As espessuras dos filmes dielétricos crescidos termicamente sobre 4H-SiC e sobre Si e dos filmes que tiveram tratamento térmico em NO foram determinadas a partir das quantidades de oxigênio presentes nesses filmes. As quantidades totais de  $^{16}\text{O}$  foram obtidas utilizando-se a técnica de c-RBS e as espessuras para cada filme foram calculadas usando a relação 2-3. Embora essa relação seja válida estritamente para filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre Si, ela permite que as espessuras dos filmes dielétricos sob investigação neste trabalho sejam estimadas. As espessuras dos filmes dielétricos crescidos termicamente sobre 4H-SiC e sobre Si que não tiveram tratamento térmico em NO também foram determinadas por elipsometria, pelos nossos colaboradores. Os resultados estão apresentados na Tabela 6-1. Os valores obtidos para o cálculo da razão entre as espessuras obtidas por elipsometria e por c-RBS ficou no intervalo 0,93 – 1,2, indicando que há boa concordância entre os resultados obtidos através das duas técnicas. Nota-se que as espessuras dos filmes crescidos termicamente sobre o SiC foram inferiores aos valores desejados e que a diferença de espessura entre os filmes que não foram e aqueles que foram submetidos a tratamento térmico adicional em NO foi de, no máximo, 2 nm. Esse comportamento é distinto do observado no

Capítulo 5, onde foi observado o crescimento adicional de filme dielétrico após o tratamento térmico em NO. Tal fato deve-se à diferença de temperatura utilizada nos dois casos: no Capítulo 5 a temperatura de tratamento foi de 1250°C, enquanto neste trabalho foi de 1175°C, induzindo a um menor crescimento do filme. Além disso, no trabalho anterior, o tratamento não foi realizado com NO puro, mas sim diluído a (2,5%) em O<sub>2</sub>, o que contribuiu para o crescimento adicional de filme analisado.

Tabela 6-1: Espessuras desejadas para os filmes dielétricos crescidos termicamente sobre 4H-SiC e sobre Si, submetidos ou não a tratamento térmico em NO, e espessuras obtidas por elipsometria e calculadas a partir das quantidades de <sup>16</sup>O determinadas por c-RBS.

Substrato	Espessura desejada (nm)	Tratamento térmico em NO	Espessura determinada por elipsometria (nm)	Espessura determinada por c-RBS (nm)
4H-SiC	20	Não	14,7	15,8
		Sim	-	18,0
Si	20	Não	36,4	36,6
		Sim	-	22,9
4H-SiC	40	Não	27,6	24,9
		Sim	-	24,9
Si	40	Não	44,3	41,4
		Sim	-	34,2
4H-SiC	60	Não	44,4	37,1
		Sim	-	36,3
Si	60	Não	62,7	66,8
		Sim	-	15,9

No caso do Si, para os dois filmes mais espessos e que não foram tratados em NO, os valores de espessura obtidos foram próximos do desejado. No entanto, no caso do

filme mais fino, o tempo de tratamento térmico teve de ser extrapolado baseado em uma curva cinética de crescimento que apresentavam apenas dados para filmes mais espessos. Desse modo, o filme obtido foi mais espesso do que o desejado. Após o tratamento em NO, os filmes crescidos termicamente sobre Si apresentaram menores quantidades de  $^{16}\text{O}$ , obtidas por c-RBS. Visto que as espessuras foram calculadas a partir das quantidades totais de  $^{16}\text{O}$  determinadas por c-RBS, esse foi o dado que originou a redução da espessura nesses casos. Portanto, o tratamento térmico em NO não está induzindo a incorporação adicional de  $^{16}\text{O}$ . Pelo contrário, induz perda de  $^{16}\text{O}$ , provavelmente devido à formação de oxinitretos de silício ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ). Como nesta Tese o material de interesse é o SiC, as condições de tratamento utilizadas visavam principalmente esse material em detrimento de condições mais típicas para o Si. No caso dos tratamentos em NO, a temperatura e o tempo de tratamento elevados devem-se à elevada inércia química do SiC, sendo, no entanto, utilizadas as mesmas condições de tratamento para ambos os substratos. Análises complementares são necessárias a fim de investigar a presença dessas menores quantidades de  $^{16}\text{O}$  que foram observadas após o tratamento em NO de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , como a determinação absoluta da espessura dos filmes por microscopia eletrônica de transmissão. No entanto, esse tema deverá ser investigado numa perspectiva de continuação desta Tese.

As quantidades totais de D incorporadas em função da espessura inicial dos filmes de  $\text{SiO}_2$  para tratamento em vapor d'água a  $20^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  estão apresentadas na Figura 6.2. Visto que as espessuras desejadas não corresponderam às espessuras determinadas para a maioria das amostras, os dados foram apresentados considerando as espessuras estimadas a partir das quantidades totais de  $^{16}\text{O}$  obtidas por c-RBS. Os resultados revelam um aumento na incorporação de D em função da temperatura de tratamento em vapor de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  e da espessura inicial do filme de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC, indicando sua incorporação em toda a extensão do óxido. Para os filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si, no entanto, a incorporação de D não depende da espessura do óxido, sendo atribuída a sua incorporação apenas na região próxima à superfície do filme de  $\text{SiO}_2$ . Esses resultados estão de acordo com os dados apresentados no Capítulo 3, embora as quantidades de D incorporadas sejam distintas. As quantidades de D incorporadas em filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre 6H-SiC e sobre Si após exposição a  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$  podem ser observadas na Figura 3.4. Embora uma comparação direta seja prejudicada pelo fato



de espessuras distintas dos filmes de óxido terem sido utilizadas nos dois trabalhos, pode-se observar uma tendência à incorporação de menores quantidades de D nos filmes apresentados na Figura 6.2. Tal fato pode estar relacionado às diferentes condições de crescimento térmico que foram utilizadas nos dois casos. No presente trabalho, os filmes de  $\text{SiO}_2$  foram crescidos termicamente em fluxo, à pressão atmosférica, enquanto os filmes cujos resultados foram apresentados no Capítulo 3, foram crescidos termicamente em atmosfera estática de 100 mbar. De acordo com o modelo de Deal e Grove [19] para a cinética de crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si, uma espessura específica de  $\text{SiO}_2$  pode ser obtida mantendo constante o produto entre a pressão de oxigênio e o tempo de oxidação ( $p \times t$ ), o que, recentemente, comprovamos [186] também ser válido para o caso do SiC. Portanto, a fim de obter as mesmas espessuras de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC ou sobre Si a uma pressão reduzida (caso das amostras do Capítulo 3), maiores tempos de oxidação são necessários do que quando pressão atmosférica é utilizada (resultados apresentados neste Capítulo). Assim, a incorporação de D mostrou-se dependente do produto entre a pressão de oxigênio e o tempo de oxidação ( $p \times t$ ) utilizados no crescimento dos filmes de  $\text{SiO}_2$ .

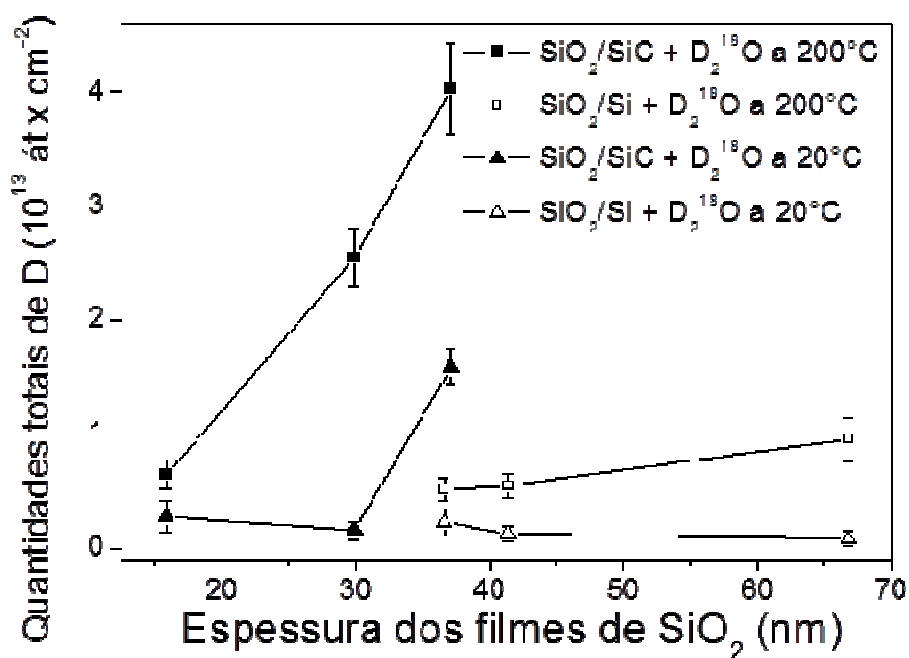


Figura 6.2: Quantidades totais de D em filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre SiC e Si como função da espessura inicial determinada por c-RBS para os filmes de  $\text{SiO}_2$  para temperaturas de tratamento em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  de 20 (triângulos) e  $200^\circ\text{C}$  (quadrados). Barras de incerteza de acordo com a estatística de contagens foram adicionadas. As linhas são apenas para guiar os olhos.

O emprego de pós-tratamentos térmicos em atmosfera contendo N, especialmente em NO, tem-se mostrado eficiente na melhoria das propriedades de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC, conforme abordado anteriormente nesta Tese. Tal efeito tem sido associado à remoção/passivação de defeitos na região da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Com o intuito de testar esta lógica, o efeito de pós-tratamento térmico em NO na interação com o vapor d'água foi investigado. As quantidades totais de D incorporadas em função da espessura inicial dos filmes de SiO<sub>2</sub> determinadas a partir das quantidades totais de <sup>16</sup>O obtidas por c-RBS, para amostras de SiC e Si tratados ou não em NO, após serem submetidos a tratamento em vapor d'água a 200°C, estão apresentadas na Figura 6.3.

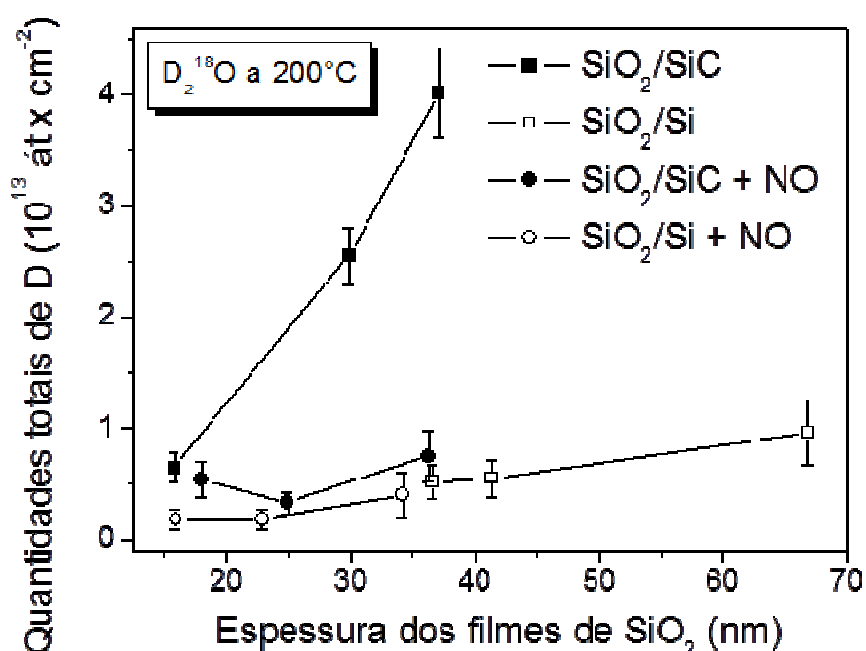


Figura 6.3: Quantidades totais de D incorporadas através de tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 200°C em filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e Si antes e após serem tratados termicamente em NO, como função da espessura dos filmes de SiO<sub>2</sub> determinadas por c-RBS.

Nota-se que, nas amostras com filmes de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC, as quantidades totais de D incorporadas após tratamento térmico em NO são inferiores às observadas em amostras que não foram submetidas a esse tratamento. Esses resultados indicam que o NO remove ou passiva sítios de incorporação de D, levando a uma redução no número de defeitos, que seriam os sítios mais prováveis de incorporação. No Capítulo 5, foram observadas incorporações distintas de D em amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC e amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC que foram tratadas em NO, após serem submetidas a tratamentos em D<sub>2</sub>. Esse efeito foi menos pronunciado nas amostras que não apresentavam eletrodo de Pt. Não é

esperado que a quantidade de D incorporada seja a mesma quando  $D_2$  e  $D_2^{18}O$  são utilizados, pois via tratamento térmico em  $D_2^{18}O$  a incorporação de D pode dar-se por meio de interação de  $D^+$  ou de  $^{18}OD^-$ . Além disso, uma temperatura superior foi utilizada no caso do tratamento em  $D_2$  do Capítulo 5. No caso das amostras com filmes de  $SiO_2$  sobre o Si, devido à redução nas quantidades de  $^{16}O$  observadas após o tratamento térmico em NO, na 3 as espessuras das amostras submetidas a esse tratamento aparecem com valores inferiores às dos filmes que não foram tratados em NO. Uma vez que uma medida de espessura independente da quantidade de oxigênio ainda não foi realizada nessas amostras e que a formação de oxinitretos de silício é provável nessas condições, as espessuras apresentadas, muito provavelmente estão subestimadas. Com base apenas nos dados apresentados na Figura 6.33, pode-se inferir apenas que quantidades similares de D foram incorporadas em amostras de  $SiO_2/Si$  tratadas em NO, independentemente da espessura inicial dos filmes de  $SiO_2$ . O mesmo aplica-se à amostras de  $SiO_2/Si$  não tratadas em NO.

A fim de verificar se a menor incorporação de D que foi observada nas amostras de  $SiO_2/SiC$  submetidas a tratamento em NO está relacionada a esse gás ou tal efeito deve-se unicamente ao efeito do tratamento em alta temperatura ( $1175^\circ C$ ), tratamentos na mesma temperatura e tempo foram realizados, porém utilizando um gás inerte, o Argônio (Ar) ao invés de NO. Filmes de  $SiO_2$  com três espessuras distintas foram crescidos termicamente sobre o SiC e, então, submetidos a tratamento em Ar a  $1175^\circ C$  durante 2 h (mesmas condições que foram utilizadas nos tratamentos em NO). Após, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento em vácuo ( $10^{-7}$  mbar) por 30 min a  $700^\circ C$  e o tratamento subsequente em  $D_2^{18}O$  a  $200^\circ C$  foi realizado sem expor as amostras ao ar ambiente. As espessuras dos filmes de  $SiO_2$  foram determinadas por elipsometria, antes do tratamento em Ar, sendo 22,3 nm, 39,2 nm e 59,6 nm. Embora espessuras similares às obtidas no caso das amostras tratadas em NO fossem desejadas, por um equívoco de nossos colaboradores, que realizaram os crescimentos térmicos, os filmes de  $SiO_2$  obtidos apresentaram espessuras superiores às das amostras anteriores. As quantidades totais de D incorporadas nessas amostras após o tratamento em  $D_2^{18}O$  estão apresentadas na Figura 6.4, sendo incluídos, para fins de comparação, dados das amostras de  $SiO_2/SiC$  que foram ou não tratadas termicamente em NO. Foram observadas quantidades similares de D para amostras tratadas em NO e em Ar, o que

indica que as menores quantidades observadas nos dados da Figura 6.4 estão relacionadas com a temperatura de tratamento e não com a reatividade do gás. Uma vez que, nas amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC, D proveniente de vapor d'água é incorporado em toda a espessura do filme de SiO<sub>2</sub>, as menores quantidades de D observadas após um tratamento a alta temperatura podem estar relacionadas com uma modificação estrutural no filme de SiO<sub>2</sub>, como cristalização ou mudança de fase, por exemplo. Essa hipótese será investigada numa perspectiva de continuação desta Tese, por meio de técnicas complementares.

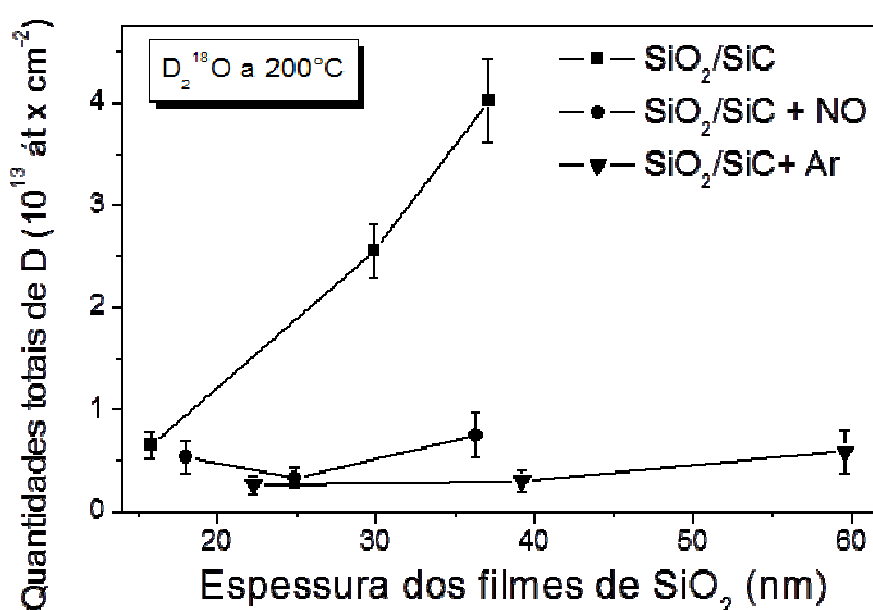


Figura 6.4: Quantidades totais de D incorporadas após tratamento em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O a 200°C em amostras de SiC: com filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente (quadrados), com filmes crescidos termicamente e tratados em NO (círculos) e, com filmes crescidos termicamente e tratados em Ar (triângulos invertidos) como função da espessura inicial dos filmes de SiO<sub>2</sub>. Barras de incerteza de acordo com a estatística de contagens foram adicionadas. As linhas são apenas para guiar os olhos.

As quantidades totais de <sup>18</sup>O também foram determinadas para todas as amostras. No entanto, não foi possível inferir sobre a incorporação de <sup>18</sup>O em virtude da exposição à D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, pois as quantidades de <sup>18</sup>O observadas são comparáveis à abundância natural de <sup>18</sup>O no oxigênio natural contido nos filmes dielétricos. Por exemplo, se considerarmos a amostra de SiC com espessura do filme de SiO<sub>2</sub> de 15,8 nm, a quantidade total de <sup>16</sup>O determinada por c-RBS nessa amostra foi de 69,9×10<sup>15</sup> <sup>16</sup>O.cm<sup>-2</sup> (a relação 2-3 apresentada na seção 2.5.1.1 foi utilizada para a estimativa das espessuras nesses filmes). Portanto, em virtude da abundância isotópica do <sup>18</sup>O na natureza, que é de 0,2%, um filme de 15,8 nm de SiO<sub>2</sub> apresentaria 0,14×10<sup>15</sup> <sup>18</sup>O.cm<sup>-2</sup>. A quantidade de

$^{18}\text{O}$  observada nessa amostra foi de  $0,17 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Resultados similares foram observados para as demais amostras, não sendo por isso possível inferir sobre a incorporação efetiva de  $^{18}\text{O}$  devida ao tratamento em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ .

### 6.3 Conclusões

Estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  apresentaram comportamentos distintos após tratamentos em NO a  $1175^\circ\text{C}$ . Pós-tratamentos de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em NO levam a uma redução na quantidade total de oxigênio, enquanto no  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  não alteram significativamente a quantidade de oxigênio. Maiores quantidades de D foram incorporadas em filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos a  $1150^\circ\text{C}$  sobre o SiC, quando comparados aos filmes crescidos sobre o Si. Não foi observada a incorporação de  $^{18}\text{O}$  após os tratamentos em vapor d'água nas condições de tratamento investigadas. A realização de um pós-tratamento a  $1175^\circ\text{C}$  de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  leva a menor incorporação de D. Para esclarecer mais profundamente esse resultado, a possível cristalização ou mudança de fase no filme de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente ainda precisa ser investigada.

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta Tese foi investigado o efeito de tratamentos térmicos em vapor d'água, em óxido nítrico e em hidrogênio molecular nas propriedades físico-químicas e elétricas de filmes dielétricos crescidos termicamente e/ou depositados por *sputtering* sobre o SiC.

Foi observado que filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e sobre Si apresentam comportamentos distintos frente à interação com o vapor d'água. Uma maior incorporação dos átomos componentes da água foi observada no caso dos filmes sobre SiC o que foi relacionado à presença de um maior número de defeitos nesses filmes. A interação do vapor d'água com estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si com filmes depositados por *sputtering* também evidenciou uma maior incorporação de hidrogênio no caso de filmes depositados sobre o SiC, quando comparados aos filmes crescidos termicamente. No caso de filmes crescidos termicamente, a incorporação de hidrogênio deu-se principalmente na região da superfície dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre Si, enquanto que ocorreu ao longo de toda a profundidade dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC. No entanto, quando filmes de SiO<sub>2</sub> foram depositados sobre esses substratos a incorporação de hidrogênio deu-se, preferencialmente, na região da interface entre o filme depositado e os substratos.

O crescimento térmico de um filme de SiO<sub>2</sub> antes da deposição por *sputtering* da camada suplementar de SiO<sub>2</sub> sobre o SiC leva a menores incorporações de hidrogênio, proveniente da exposição ao vapor de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, quando comparadas com as estruturas com o filme apenas depositado. A utilização de tempos curtos de oxidação térmica antes da deposição leva a menores incorporações de hidrogênio do que tempos mais longos. Esse resultado foi relacionado com a degradação das propriedades elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC quando tempos longos de oxidação térmica são utilizados, que são os sítios mais prováveis de incorporação do hidrogênio.

Filmes dielétricos crescidos termicamente sobre o SiC em O<sub>2</sub>, NO ou na sequência O<sub>2</sub>/NO apresentam comportamento distinto frente à incorporação de hidrogênio quando submetidos a tratamentos térmicos em <sup>2</sup>H<sub>2</sub>. A presença de um eletrodo de Pt promove um aumento na sua incorporação para todas as rotas de crescimento investigadas. Filmes dielétricos crescidos em O<sub>2</sub> apresentam a menor incorporação de hidrogênio com e sem a presença desse eletrodo. A incorporação de maiores quantidades de D no caso de filmes dielétricos crescidos diretamente em NO e de filmes de SiO<sub>2</sub> submetidos a pós-tratamentos em NO foi atribuída à interação do hidrogênio com sítios contendo N, principalmente na região da interface dielétrico/SiC. Deslocamentos na tensão de banda plana após tratamentos térmicos em hidrogênio foram observados tanto para filmes dielétricos crescidos em O<sub>2</sub> quanto para o crescimento em O<sub>2</sub> seguido de pós-tratamento em NO, indicando o aumento e/ou formação de carga positiva.

Por fim, estruturas de SiO<sub>2</sub>/SiC com filmes crescidos termicamente e tratadas em NO apresentaram menor incorporação de hidrogênio, após exposição a vapor d'água superpesada, do que aquelas que não foram tratadas em NO. Também foram observadas menores incorporações de hidrogênio em estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC quando o pós-tratamento em NO foi substituído por um pós-tratamento em argônio na mesma temperatura, indicando que a reatividade do gás não é responsável pelas menores incorporações de hidrogênio, mas sim a temperatura de tratamento. Portanto, esse efeito pode estar relacionado com modificações estruturais no filme de SiO<sub>2</sub>, e não apenas com a presença de defeitos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

Em suma, os resultados apresentados revelaram que as condições de tratamento térmico utilizadas na obtenção filmes dielétricos sobre o SiC influenciam as interações do mesmo com o vapor d'água e com o hidrogênio molecular quando pós-tratamentos térmicos são realizados nesses gases. Os dados aqui apresentados servem como indicadores da necessidade de otimização dos processos de crescimento térmico de filmes dielétricos sobre o SiC a fim de obter melhorias na qualidade da interface dielétrico/SiC e nas características elétricas dos dispositivos formados. Desse modo, como perspectivas de continuação deste trabalho, pretende-se investigar o efeito de pós-tratamentos térmicos e da temperatura de crescimento dos filmes dielétricos nas características estruturais dos filmes obtidos, de modo a minimizar as interações do hidrogênio, proveniente da exposição ao vapor de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, com os mesmos. Além disso,

também é interessante investigar os efeitos das interações do hidrogênio com filmes dielétricos obtidos por meio das rotas de crescimento aqui apresentadas na mobilidade do canal e na confiabilidade de dispositivos MOSFET baseados em SiC, a fim de averiguar se há a necessidade de minimizar a incorporação de hidrogênio nessas estruturas.



## ANEXO A

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 273 (2012) 139–141



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/nimb](http://www.elsevier.com/locate/nimb)

## Unraveling the role of SiC or Si substrates in water vapor incorporation in SiO<sub>2</sub> films thermally grown using ion beam analyses

S.A. Corrêa<sup>a,\*</sup>, G.V. Soares<sup>b</sup>, C. Radtke<sup>c</sup>, F.C. Stedile<sup>a,c</sup><sup>a</sup>PGMICRO, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil<sup>b</sup>Instituto de Física, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil<sup>c</sup>Instituto de Química, UFRGS, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brazil

## ARTICLE INFO

*Article history:*  
Available online 26 July 2011

*Keywords:*  
Silicon carbide  
Silicon  
SiO<sub>2</sub>  
Water vapor  
Nuclear reaction analysis

## ABSTRACT

The incorporation of water vapor in SiO<sub>2</sub> films thermally grown on 6H-SiC(0001) and on Si(001) was investigated using nuclear reaction analyses. Water isotopically enriched in deuterium (<sup>2</sup>H or D) and in <sup>18</sup>O was used. The dependence of incorporated D with the water annealing temperature and initial oxide thickness were inspected. The D amount in SiO<sub>2</sub>/SiC structures increases continuously with temperature and with initial oxide thickness, being incorporated in the surface, bulk, and interface regions of SiO<sub>2</sub> films. However, in SiO<sub>2</sub>/Si, D is observed mostly in near-surface regions of the oxide and no remarkable dependence with temperature or initial oxide thickness was observed. At any annealing temperature, oxygen from water vapor was incorporated in all depths of the oxide films grown on SiC, in contrast with the SiO<sub>2</sub>/Si.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## ANEXO B

### 1 **Tracing the incorporation of water in SiO<sub>2</sub>/SiC structures formed by oxide** 2 **deposition and thermal oxidation**

3 <sup>1,\*</sup>S. A. Corrêa, <sup>1</sup>E. Pitthan, <sup>1,2</sup>G. V. Soares, and <sup>1,3</sup>F. C. Stedile

4 <sup>1</sup>PGMICRO, UFRGS, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brazil

5 <sup>2</sup>Instituto de Física, UFRGS, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brazil

6 <sup>3</sup>Instituto de Química, UFRGS, 91509-900, Porto Alegre, RS, Brazil

7

#### 8 ABSTRACT

9 Water vapor incorporation in SiO<sub>2</sub> films, obtained by thermal oxidation and/or sputtering  
10 deposition, on SiC and on Si was investigated. Water isotopically enriched was used to allow  
11 the <sup>2</sup>H (deuterium) quantification and the <sup>18</sup>O profiling by nuclear reaction analyses. The  
12 incorporation of hydrogen from water vapor in SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si structures, whose films  
13 were deposited by sputtering, occurred mainly in the SiO<sub>2</sub> film/substrate interfacial region.  
14 Exposure to water vapor led to isotopic exchange between oxygen from the water vapor and  
15 oxygen from SiO<sub>2</sub> films deposited on SiC and on Si substrates. Longer thermal oxidation  
16 times of the SiC prior to the deposition of the SiO<sub>2</sub> film led to larger amounts of D  
17 incorporated. The thermal growth of a very thin SiO<sub>2</sub> film followed by the deposition of SiO<sub>2</sub>  
18 led to the lowest amounts of D incorporated. These results were correlated with the  
19 improvement in the electrical characteristics observed for SiO<sub>2</sub>/SiC structures obtained by  
20 these routes.

21 **KEYWORDS:** Silicon carbide, silicon, SiO<sub>2</sub> films, water vapor, nuclear reaction analysis

22

23

---

\* Electronic address: silma.alberton@ufrgs.br

## ANEXO C

*ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2 (8) N3041-N3044 (2013)  
2162-8769/2013/2(8)/N3041/4/\$31.00 © The Electrochemical Society

N3041



JSS FOCUS ISSUE ON WIDE BANDGAP POWER SEMICONDUCTORS

## Hydrogen Incorporation Dependence on the Thermal Growth Route in Dielectric/SiC Structures

Silma A. Corrêa,<sup>a,z</sup> Gabriel V. Soares,<sup>a,b,\*</sup> Philip Tanner,<sup>c</sup> Jisheng Han,<sup>c</sup> Sima Dimitrijević,<sup>c</sup> and Fernanda C. Stedile<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>PGMICRO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91509-900, Brazil

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

<sup>c</sup>Queensland Micro- and Nanotechnology Centre and Griffith School of Engineering, Griffith University, Nathan, Queensland 4111, Australia

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

The incorporation of hydrogen in dielectric/SiC structures and Pt/dielectric/SiC structures whose dielectric films were thermally grown in O<sub>2</sub>, NO, or O<sub>2</sub> followed by annealing in NO was investigated. The amount and the distribution of hydrogen incorporated and the capacitance-voltage characteristics were observed to be dependent on the thermal growth route employed. Hydrogen was mainly incorporated in the dielectric film/SiC interface region and larger amounts were incorporated when the Pt electrode was used. Annealing in hydrogen increased the negative shift in the flatband voltage, which was more pronounced when the Pt electrode was used in the case of NO-annealed SiO<sub>2</sub>/SiC sample.

© 2013 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.009308jss] All rights reserved.

Manuscript submitted March 7, 2013; revised manuscript received June 14, 2013. Published June 26, 2013. *This paper is part of the JSS Focus Issue on Wide Bandgap Power Semiconductors.*

To overcome the limits of silicon-based power devices, new semiconductor materials are necessary. Silicon carbide (SiC) is a wide bandgap semiconductor that presents adequate properties for high-power, high-temperature, and high-frequency electronics. These characteristics have been recently explored in the first commercially available metal-oxide-semiconductor field effect transistors (MOSFETs).<sup>1</sup> However, reducing the density of electron traps at and near the SiO<sub>2</sub>/semiconductor interface, to improve the channel carrier mobility<sup>2</sup> and reliability of MOSFET devices, still remains as the main technological challenge.<sup>3,4</sup>

The high density of interface states ( $D_{it}$ ) in the SiO<sub>2</sub>/SiC interface region has been attributed to carbon related defects generated during the thermal oxidation of the SiC.<sup>5-7</sup> In order to improve the quality of this interface, post-oxidation annealing (POA) in nitric oxide (NO) has been employed as a successful method to reduce  $D_{it}$  and to improve device reliability.<sup>4,8</sup> The effect of the incorporation of N was related to both the removal and the passivation of residual C in the dielectric/SiC interface region.<sup>9-11</sup> The use of POA in H<sub>2</sub> also led to reduction in  $D_{it}$  below the conduction band for n-type 4H-SiC (0001) MOS structures<sup>12</sup> and improve the channel mobility of 4H-SiC (0001) MOSFETs.<sup>13</sup> Moreover, combining POAs in NO and in H<sub>2</sub> using platinum (Pt) as the electrode metal caused a complementary reduction in  $D_{it}$ <sup>10,14</sup> and enhanced field-effect mobility in 4H-SiC (0001) MOSFETs<sup>15</sup> compared with only NO or only H<sub>2</sub> annealings.

The passivation effect of POA in H<sub>2</sub> has been investigated only in the case of thermal growth in O<sub>2</sub> with and without POA in NO, but the consequences of POA in H<sub>2</sub> in dielectric films directly grown in NO still remain unknown. Results for dielectric films grown on the carbon face of the SiC single-crystal indicate that the direct growth in NO led to better breakdown characteristics than NO-annealed oxides.<sup>3</sup> Reliability results for silicon-faced 4H-SiC by Jamet et al.<sup>9</sup> also revealed that dielectric films grown directly in NO exhibit a higher resistance to high field stress than previously grown dry oxide films annealed in NO. Furthermore, MOS structures with dielectric films grown in NO presented superior capacitance-voltage (C-V) characteristics than SiO<sub>2</sub>/SiC annealed in NO.<sup>16,17</sup> Therefore, the understanding of the consequences of combining the thermal growth in NO and POA in H<sub>2</sub>, along with a systematic investigation of the influence of the dielectric film growth process and the use of a Pt electrode, on the incorporation of hydrogen in dielectric/SiC structures are important issues in order

to achieve further improvements in the electrical properties of SiC-based devices. In this work we report results of physicochemical and C-V characterization of dielectric/SiC structures grown by different thermal processes and annealed in H<sub>2</sub> with or without a Pt electrode. The correlation between atomic composition, hydrogen distribution, and electrical characteristics is also presented.

### Experimental

Silicon-faced (0001) n-type 4° off-axis 4H-SiC wafers with nitrogen-doped 4.5 μm thick epitaxial layers to a concentration of  $1.4 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-3</sup> purchased from Cree were cleaned in a mixture of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by the RCA process. After etch in a 5% HF aqueous solution for 1 min, samples were loaded in a quartz tube furnace. Three different routes were used to grow dielectric films on SiC. SiO<sub>2</sub> films were grown at 1100°C for 4 h in a 100 mbar static atmosphere of O<sub>2</sub> isotopically enriched to 97% in the <sup>18</sup>O isotope (O<sub>2</sub>-route). Silicon oxynitride film growth in NO (NO-route) or NO-annealing of Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub>/SiC (O<sub>2</sub>/NO-route) were performed at 1250°C for 2 h at a NO flow rate of 0.1 SLM. Concerning H<sub>2</sub> annealing temperature, previous works reported improvement in  $D_{it}$  and channel mobility for 4H-SiC (0001) MOSFETs using POA in hydrogen at temperatures  $\geq 800^\circ\text{C}$ .<sup>12,13,18</sup> On the other hand, the quality of the Pt electrode degrades at anneal temperatures greater than 600°C.<sup>19</sup> Therefore, in the present work, annealings in H<sub>2</sub> were performed at 600°C for 1 h in a 200 mbar static atmosphere enriched to 99.8% in the <sup>2</sup>H (<sup>2</sup>H = D) isotope, termed D<sub>2</sub> anneal. After the annealing and the system has reached room temperature, the D<sub>2</sub> atmosphere was removed by pumping the system down to  $\sim 10^{-5}$  mbar. The use of hydrogen atmosphere enriched in the deuterium isotope (<sup>2</sup>H = D) assumes that it mimics the behavior of the <sup>1</sup>H. Platinum (Pt) was chosen as the metal electrode due to its catalytic effect in dissociating H<sub>2</sub> molecules into atomic hydrogen,<sup>10</sup> which is more likely to be incorporated than molecular hydrogen.

To evaluate the influence of the presence of Pt in the incorporation of hydrogen, in some samples Pt electrodes were deposited via DC sputtering before the D<sub>2</sub> anneal. Samples analyzed by Nuclear Reaction Analyzes (NRA) had their entire surfaces covered by Pt while on samples used in C-V measurements circular Pt electrodes (0.0025 cm<sup>2</sup>) were deposited. Some samples had the Pt electrode removed using a HCl + HNO<sub>3</sub> (3:1) solution and/or the dielectric film removed by HF solution after the D<sub>2</sub> anneal and before being analyzed by NRA to detect D. The use of <sup>18</sup>O and D rare isotopes (natural abundances of 0.2 and 0.015%, respectively) allows one to

\*Electrochemical Society Active Member.

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

## 8 REFERÊNCIAS

- 
- [1] LILIENFELD, J.E. Device for controlling electric current. **U.S. Patent**, 1,900,018, Mar. 1933.
- [2] BARDEEN, J. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. **Physical Review**, v. 71, n. 10, p. 717-727, Mai. 1947.
- [3] KAHNG, D. Electric Field Controlled Semiconductor Device. **U.S. Patent**, 3,102,230, Ago. 1963.
- [4] GREEN, M.L.; GUSEV, E.P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E.L. Ultrathin (< 4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, Set. 2001.
- [5] DEGRAEVE, R.; KACZER, B.; GROESENEKEN, G. Degradation and breakdown of thin oxide layers: mechanisms, models and reliability prediction. **Microelectronics Reliability**, v. 39, n. 10, p. 1445-1460, Nov. 1999.
- [6] KOSUGI, R.; UMEDA, T.; SAKUMA, Y. Fixed nitrogen atoms in the SiO<sub>2</sub>/SiC interface region and their direct relationship to interface trap density, **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 18, p. 182111, Nov. 2011.
- [7] DRAPER, B.; PALMER, D. Extension of High-Temperature Electronics. **IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology**, v. 2, n. 4, p. 399-404, Dez. 1979.
- [8] JEON, D.-S.; BURK, D.E. A Temperature-Dependent SOI MOSFET Model for High-Temperature Application (27°C-300°C) **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 9, p. 2101-2111, Set. 1991.
- [9] AGARWAL, A.; SADDOW, S.E. **Advances in Silicon Carbide Processing and Application**. v.1 New York: Artech House INC, 2004.
- [10] SINGH, R. Reliability and performance limitations in SiC power devices. **Microelectronics Reliability**, v. 46, n. 5-6, p. 713-730, Mai.-Jun. 2006.
- [11] CASADY, J.B.; JOHNSON, R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wideband-gap semiconductor for high-temperature applications: A review. **Solid-State Electronics**, v. 39, n. 10, p. 1409-1422, Out. 1996.

- 
- [12] BHATNAGAR, M.; BALIGA, B.J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 40, n. 3, p. 645-655, Mar. 1993.
- [13] COOPER JR., J.A.; MELLOCH, M.R.; SINGH, R.; AGARWAL, A.; PALMOUR, J.W. Status and Prospects for SiC Power MOSFETs. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 49, n. 4, p. 658-664, Abr. 2002.
- [14] TREW, R.J.; YAN, J.B.; MOCK, P.M. The Potential of Diamond and SiC Electronic Devices for Microwave and Millimeter-Wave Power Applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 79, n. 5, p. 598-620, Mai. 1991.
- [15] MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G.B.; LIN, M.E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 3, p. 1363-1398, Ago. 1994.
- [16] BUNTYAN, V.V.; AROUNTIOUNIAN, V.M. Wide gap semiconductor microwave devices. **Journal of Physics D**, v. 40, n. 20, p. 6355-6385, Out. 2007.
- [17] ERVIN JR., G. Oxidation Behavior of Silicon Carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 9, p. 347-352, Set. 1958.
- [18] JORGENSEN, P.J.; WADSWORTH, M.E.; CULTER, I.B. Oxidation of Silicon Carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 12, p. 613-616, 1959.
- [19] DEAL, B.E.; GROVE, A.S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 12, p. 3770-3778, Dez. 1965.
- [20] SHENAI, K. Switching Megawatts with Power Transistors. **The Electrochemical Society Interface**, v. 22, n. 1, p. 47-53, Mar. 2013.
- [21] NEUDECK, P.G.; OKOJIE, R.S.; CHEN, L.-Y. High-temperature electronics – A Role for Wide Bandgap Semiconductors? **Proceeding of the IEEE**, v.90, n.6, p.1065, Jun. 2002.
- [22] BERZELIUS, J.J. Untersuchungen über die Flußpatsäure und deren merkwürdigen Verbindungen, **Annalen der Physik**, v. 1, n. 1, p. 169-230, 1824.
- [23] MOISSAN, H. Étude du siliciure de carbone de la météorite de Cañon Diablo. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences**, v. 140, p. 405-410, 1905.
- [24] WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 116, p. 305-321, n. 1-4, Ago. 1996.
- [25] ACHESON, E.G. On carborundum. **Chemical News**, v. 68, n. 1, p. 179, 1893.
- [26] ROUND, H.J. A note on carborundum. **Electrical World**, v. 49, n. 1, p. 309, Jan.-Jun. 1907.
- [27] LELY, J.A. Darstellung von Einkristallen von Silicium-carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen. **Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft**, v. 32, p. 229-231, 1955.

- 
- [28] TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 43, n. 2, p. 209-212, Mar.1978.
- [29] TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, n. 1, p. 146-150, Abr. 1981.
- [30] KANAYA, M.; TAKAHASHI, J.; FUJIWARA, Y.; MORITANI, A. Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by x-ray diffraction. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 1, p. 56-58, Jan. 1991.
- [31] MÜLLER, St.G.; GLASS, R.C.; HOBGOOD, H.M.; TSEVTKOV, V.F.; BRADY, M.; HENSHALL, D.; JENNY, J.R.; MALTA, D.; CARTER JR, C.H. The status of SiC bulk growth from an industrial point of view. **Journal of Crystal Growth**, v. 211, n. 1-4, p. 325-332, Abr. 2000.
- [32] LEONARD, R.T.; KHLEBNIKOV, Y.; POWELL, A.R.; BASCERI, C.; BRADY, M.F.; KHLEBNIKOV, I.; JENNY, J.R.; MALTA, D.P.; PAISLEY, M.J.; TSVETKOV, V.F.; ZILLI, R.; DEYNEKA, E.; HOBGOOD, H.M.; BALAKRISHNA, V.; CARTER Jr, C.H. 100 mm 4HN-SiC Wafers with Zero Micropipe Density. In: SUZUKI, A.; OKUMURA, H.; KIMOTO, T.; FUYUKI, T.; FUKUDA, K.; NISHIZAWA, S.-H. (Eds). **Materials Science Forum**, Trans Tech Publications, 2009, v. 600-603, p. 7-10.
- [33] Página da empresa norte-americana CREE®, pioneira na comercialização de monocristais de SiC. Disponível em: <<http://www.cree.com/>>. Acesso em: jun. 2013.
- [34] PRESSER, V.; NICKEL, K. G. Silica on Silicon Carbide. **Critical Review in Solid State and Materials Science**, v. 33, p. 1-99, 2008.
- [35] PENSL, G.; CIOBANU, F.; FRANK, T.; KRIEGER, M.; RESHANOV, S.; SCHMID, F.; WEIDNER, M. SiC material properties. **International Journal of High Speed Electronics and Systems**, v. 15, n. 4, p. 705-745, Dez. 2005.
- [36] CHOW, T.P.; KHEMKA, V.K.; FEDISON, J.; RAMUNGUL, N.; MATOCHA, K.; TANG, Y.; GUTMANN, R.J. SiC and GaN bipolar power devices. **Solid-State Electronics**, v. 44, n. 2, p. 277-301, Fev. 2000.
- [37] BHATNAGAR, M.; BALIGA, B.J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 40, n. 3, p. 645-655, Mar. 1993.
- [38] SZE, S.M.; NG, K.K. **Physics of Semiconductor Devices**. Hoboken: Wiley, 2007.
- [39] DIMITRIJEV, S. **Understanding semiconductor devices**. New York: Oxford University Press, 2000.
- [40] COSTELLO, J.A.; TRESSLER, R.E. Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 9, p. 674-681, Set.1986.

- 
- [41] HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO<sub>2</sub> as an insulator for SiC devices. **Microelectronic Engineering**, v. 36, n. 14, p.167-174, Jun. 1997.
- [42] ZHENG, Z.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E. Oxidation of Single-Crystal Silicon Carbide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 3, p. 854-858, Mar. 1990.
- [43] LUTHRA, K.L. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p.1095-1103, Mai. 1991.
- [44] VICKRIDGE, I.C.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J.-J.; RIGO, S.; RADTKE, C.; BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C. Limiting Step Involved in the Thermal Growth of Silicon Oxide Films on Silicon Carbide. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 25, p. 256102, Dez. 2002.
- [45] SONG, Y.; DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; CHUNG, G.; WILLIAMS, J.R. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. **Journal of Applied Physics**. v. 95, n. 9, p. 4953-4957, Mai. 2004.
- [46] CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; KRUG, C.; STEDILE, F.C. Presence and Resistance to Wet Etching of Silicon Oxycarbides at the SiO<sub>2</sub>/SiC Interface. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, n. 9, p. H258-H261, Jul. 2008.
- [47] ÖNNEBY, C.; PANTANO, C.G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 15, n. 3, p. 1597-1602, Mai.-Jun. 1997.
- [48] RADTKE, C.; BAUMVOL, I.J.R.; MORAIS, J.; STEDILE, F.C. Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopies. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 23, p. 3601-3603, Jun. 2001.
- [49] CHANG, K.-C.; CAO, Y.; PORTER, L.M.; BENTLEY, J.; DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; WILLIAMS, J.R. High-resolution elemental profiles of the silicon dioxide/4H-silicon carbide interface. **Journal of Applied Physics**. v. 97, n. 10, p. 104920, Mai. 2005.
- [50] CHANG, K.C.; NUHFER, N.T.; PORTER, L.M.; WAHAB, Q. High-carbon concentration at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 77 n. 14, p. 2186-2188, Out. 2000.
- [51] RADTKE, C.; STEDILE, F. C.; SOARES, G. V.; KRUG, C.; DA ROSA, E. B. O.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P. Interaction of SiC thermal oxidation by-products with SiO<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 25, p. 252909, Jun. 2008.
- [52] MACFARLANE, P.J.; ZVANUT, M.E. Characterization of paramagnetic defect centers in three polytypes of dry heat treated, oxidized SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 7, p. 4122-4127, Out. 2000.
- [53] CANTIN, J.-L.; BARDELEBEN VON, H.-J.; SHISHKIN, Y.; KE, Y.; DEVATY, R.P.; CHOYKE, W.J. Identification of the Carbon Dangling Bond Center at the 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> Interface by an EPR Study in Oxidized Porous SiC. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 1, p. 015502, Jan. 2004.

- 
- [54] HORNETZ, B.; MICHEL, H-J.; HALBRITTER, J. ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H-SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 12, p. 3088-3094, Dez. 1994.
- [55] JERNIGAM, G.G.; STAHLBUSH, R.E.; DAS, M.K.; COOPER JR, J. A.; LIPKIN, L.A. Interfacial differences between SiO<sub>2</sub> grown on 6H-SiC and on Si (100). **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 10, p. 1448-1450, Mar. 1999.
- [56] ZHELEVA, T.; LELIS, A.; DUSCHER, G.; LIU, F.; LEVIN, I.; DAS, M. Transition layers at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 2, p. 022108, Jul. 2008.
- [57] DA SILVA, C.R.S.; JUSTO, J.F.; PEREYRA, I. Crystalline silicon oxycarbide: Is there a native oxide for silicon carbide? **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 24, p. 4845-4847, Jun. 2004.
- [58] WANG, S.; DHAR, S.; WANG, S.-R.; AHYI, A.C.; FRANCESCHETTI, A.; WILLIAMS, J.R.; FELDMAN, L.C.; PANTELIDES, S.T. Bonding at the SiC-SiO<sub>2</sub> interface and the effects of nitrogen and hydrogen, **Physical Review Letters**, v. 98, n. 2, p. 026101, Jan. 2007.
- [59] BUCZKO, R.; PENNYCOOK, S.J.; PANTELIDES, S.T. Bonding Arrangements at the Si-SiO<sub>2</sub> and SiC-SiO<sub>2</sub> Interfaces and a Possible Origin of their Contrasting Properties. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 5, p. 943-946, Jan. 2000.
- [60] AFANAS'EV, V.V.; BASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULTZ, M. Intrinsic SiC/SiO<sub>2</sub> interface states. **Physica Status Solid (a)**, v. 162, n. 2, p. 321-337, Out. 1997.
- [61] DHAR, S.; WANG, S.; WILLIAMS, J.R.; PANTELIDES, S. T.; FELDMAN, L.C. Interface Passivation for Silicon Dioxide Layers on Silicon Carbide. **MRS Bulletin**. v. 30, n. 4, p. 288-292, Abr. 2005.
- [62] SCHORNER, R.; FRIEDRICHS, P.; PETERS, D.; STEPHANI, D. Significantly Improved Performance of MOSFET's on Silicon Carbide Using the 15R-SiC Polytype. **IEEE Electron Device Letters**, v. 20, n. 5, p. 241, Mai. 1999.
- [63] BASSLER, M.; PENSL, G.; AFANAS'EV, V.V. "Carbon cluster model" for electronic states at SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 10, p. 1472-1475, Ago. 1997.
- [64] KNAUP, J.M.; DEÁK, P.; FRAUENHEIN, Th.; GALI, A.; HAJNAL, Z.; CHOYKE, W.J. Defects in SiO<sub>2</sub> as the possible origin of near interface traps in the SiC/SiO<sub>2</sub> system: A systematic theoretical study. **Physical Review B**, v. 72, n. 11, p. 115323, Set. 2005.
- [65] KALNITSKY, A.; ELLUL, J.P.; POINDEXTER, E.H.; CAPLAN, P.J.; LUX, R.A.; BOOTHROY, A.R. Rechargeable E' centers in silicon-implanted SiO<sub>2</sub> films. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 12, p. 7359-7367, Jun. 1990.
- [66] MAEKAWA, M.; KAWASUSO, A.; CHEN, Z.Q.; YOSHIKAWA, M.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T. Structural defects in SiO<sub>2</sub>/SiC interface probed by slow positron beam. **Applied Surface Science**, v. 244, n. 1-4, p. 322-325, Mai. 2005.



- 
- [67] MAEKAWA, M.; KAWASUSO, A.; YOSHIKAWA, M.; MIYASHITA, A.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T. Defect layer in SiO<sub>2</sub>-SiC interface probed by a slow positron beam. **Physica B**, v. 376-377, p. 354, Abr. 2006.
- [68] SCHÜRMAN, M.; DREINER, S.; BERGES, U.; WESTPHAL, C. Investigation of carbon contaminations in SiO<sub>2</sub> films on 4H-SiC(0001). **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 11, p. 113510, Dez. 2006.
- [69] KURIMOTO, H.; SHIBATA, K.; KIMURA, C.; AOKI, H.; SUGINO, T. Thermal oxidation temperature dependence of 4H-SiC MOS interface. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2416-2420, 2006.
- [70] WATANABE, H.; HOSOI, T.; KIRINO, T.; KAGEI, Y.; UENISHI, Y.; CHANTHAPHAN, A.; YOSHIGOE, A.; TERAOKA, Y.; SHIMURA, T. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study on thermally grown SiO<sub>2</sub>/4H SiC(0001) interface and its correlation with electrical properties. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 021907, 2011.
- [71] GUPTA, S. K.; AZAM, A.; AKHTAR, J. Variation of interface trap level charge density within the bandgap of 4H-SiC with varying oxide thickness. **PRANAMA – Journal of Physics**, v. 76, p. 165-172, Jan. 2011.
- [72] PITTHAN FILHO, E. **Filmes de SiO<sub>2</sub> depositados e crescidos termicamente sobre SiC: Caracterização Físico-Química e Elétrica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre.
- [73] LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W. Insulator investigation on SiC for improved reliability. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n. 3, p. 525-532, Mar. 1999.
- [74] EKOUE, A.; RENAULT, O.; BILLION, T.; Di CIOCCIO, L.; GUILLOT, G. Study of the wet re-oxidation annealing of SiO<sub>2</sub>/4H-SiC (0001) interface properties by AR-XPS measurements. In: BERGMAN, P.; JANZÉN, E. (Eds.). **Materials Science Forum**, Trans Tech Publications, 2003, v. 433-436, p.555-558.
- [75] LI, H.-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H.B.; SWEATMAN, D. Interfacial characteristics of N<sub>2</sub>O and NO nitrided SiO<sub>2</sub> grown on SiC by rapid thermal processing. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 15, p. 2028-2030, Abr. 1997.
- [76] CHUNG, G.Y.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; McDONALD, K.; DI VENTRA, M.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; WELLER, R.A. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap densities near the band edges in the 4H polytype of silicon carbide. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 13, p. 1713-1715, Mar. 2000.
- [77] CHANGHYUN, K.; HYUN, M.J.; HYUK, Y.J.; LEE, D.H.; LEE, J.H.; LEE, H.H.; KIM, H.J. Comparison of thermal and atomic-layer-deposited oxides on 4H-SiC after post-oxidation-annealing in nitric oxide. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 8, p. 082112, Fev. 2012
- [78] LIPKIN, L.A.; DAS, M. K.; PALMOUR, J.W. N<sub>2</sub>O Processing Improves the 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> Interface. In: YOSHIDA, S.; NISHINO, S.; HARIMA, H.; KIMOTO, T.

---

(Eds). **Materials Science Forum**, Trans Tech Publications, 2002, v. 389-393, p. 985-988.

[79] AFANAS'EV, V.V.; STESMANS, A.; CIOBANU, F.; PENSL, G.; CHEONG, K.Y.; DIMITRIJEV, S. Mechanisms responsible for improvement of 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface properties by nitridation. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 4, p. 568-570, Jan. 2003.

[80] CHUNG, G.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; McDONALD, K.; DI VENTRA, M.; CHANANA, R.K.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; WELLER, R. A. Effects of anneals in ammonia on the interface trap density near the band edges in 4H-silicon carbide metal-oxide-semiconductor capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 22, p. 3601-3603, Nov. 2000.

[81] SENZAKI, J.; SUZUKI, T.; SHIMOZATO, A.; FUKUDA, K.; ARAI, K.; OKUMURA, H. Significant Improvement in Reliability of Thermal Oxide on 4H-SiC (0001) Face using Ammonia Post-Oxidation Annealing. In: BAUER, A.J.; FRIEDRICHS, P.; KRIEGER, M.; PENSL, G.; RUPP, R.; SEYLLER, T. (Eds.). **Materials Science Forum**, Trans. Tech. Publications, 2010, v. 645-648, p. 685-688.

[82] FUKUDA, K.; SUZUKI, S.; TANAKA, T.; ARAI, K. Reduction of interface state density in 4H-SiC n-type metal-oxide-semiconductor structures using high-temperature hydrogen annealing. **Applied Physics Letters**, v. 76, p.1585-1587, Mar. 2000.

[83] SENZAKI, J.; FUKUDA, K.; KOJIMA, K.; HARADA, S.; KOSUGI, R.; SUZUKI, S.; ARAI, K. Excellent effects of hydrogen post oxidation annealing on inversion channel mobility of 6H-SiC MOSFET fabricated on (11 $\bar{2}$ 0). In: BERGMAN, P.; JANZÉN, E. (Eds.). **Materials Science Forum**, Trans. Tech. Publications, 2003, v. 433-436, p.567-570.

[84] CHO, W.J.; KOSUGI, R.; FUKUDA, K.; ARAI, K.; SUZUKI, S. Improvements of charge by post-oxidation hydrogen annealing in gate oxide of 4H-SiC metal-oxide-semiconductor capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 8, p. 1215-1217, Ago. 2000.

[85] CANTIN, J.-L.; BARDELEBEN VON, H.-J.; KE, Y.; DEVATY, R.P.; CHOYKE, W.J. Hydrogen passivation of carbon  $P_b$  like centers at the 3C- and 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces in oxidized porous SiC. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 9, p. 092108, Mar. 2006.

[86] EDWARDS, A.H. Interaction of H and H<sub>2</sub> with the silicon dangling orbital at the <111> Si/SiO<sub>2</sub> interface. **Physical Review B**, v. 44, n. 4, p.1832-1838, Jul. 1991.

[87] KATSUTA, H.; McLELLAN, R.B. Diffusivity, permeability and solubility of hydrogen in platinum. **Journal of Physical Chemistry in Solids**. v. 40, n. 9, p. 697-699, 1979.

[88] STEDILE, F.C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE, C.; LOLOEE, R.; GHOSH, R.N. Deuterium incorporation in defective regions of Pt/SiO<sub>2</sub>/SiC structures. In: Proceedings of the Gordon Research Conference: Defects in Semiconductors, 2008, New London, NH.

- 
- [89] YAO, Z. -Q.; HARRISON, H. B.; DIMITRIJEV, S.; SWEATMAN, D.; YEOW, Y. T. High quality ultrathin dielectric films grown on silicon in nitric oxide ambient. **Applied Physics Letters**, v. 64, n.26, p. 3584-3586, Jun. 1994.
- [90] BHAT, M.; HAN, L.K.; WRISTERS, D.; YAN, J.; KWONG, D. L.; FULFORD, J. Effects of chemical composition on the electrical properties of NO-nitrided SiO<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 10, p. 1255-1277, Mar. 1995.
- [91] GUSEV, E. P.; LU, H. C.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.; GREEN, M. L.; BRASEN, D. The composition of ultrathin silicon oxynitrides thermally grown in nitric oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 2, p. 896-898, Jul. 1997.
- [92] TANG, H.T.; LENNARD, W.N.; ZHANG, C.S.; GRIFFITHS, K.; LI, B.; FELDMAN, L.C.; GREEN, M.L. Initial growth studies of silicon oxynitrides in a N<sub>2</sub>O environment. **Journal of Applied Physics**. v. 80, n. 3, p. 1816-1822, Ago. 1996.
- [93] TING, W.; HWANG, H.; LEE, J.; KWONG, D. L. Growth kinetics of ultrathin SiO<sub>2</sub> films fabricated by rapid thermal oxidation of Si substrates in N<sub>2</sub>O. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 2, p. 1072-1074, Jul. 1991.
- [94] HWANG, H.; TING, W.; MAITI, B.; KWONG, D.; LEE, J. Electrical characteristics of ultrathin oxynitride gate dielectric prepared by rapid thermal oxidation of Si in N<sub>2</sub>O. **Applied Physics Letters**, v. 57, n.10, p. 1010-1011, Set.1990.
- [95] LU, H.C.; GUSEV, E.P.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.; GREEN, M.L.; BRASEN, D.; FELDMAN, L.C. High resolution ion scattering study of silicon oxynitridation. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 18, p. 2713-2715, Out. 1996.
- [96] YAO, Z. -Q. The nature and distribution of nitrogen in silicon oxynitride grown on silicon in a nitric ambient. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 5, p. 2906-2912, Set. 1995.
- [97] KAMATH, A.; KWONG, D. L.; SUN, Y. M; BLASS, P.M.; WHALEY, S.; WHITE, J.M. Oxidation of Si (100) in nitric oxide at low pressures: An x-ray photoelectron spectroscopy study. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 1, p. 63-65, Jan. 1997.
- [98] FUKUDA, H.; ARAKAWA, T.; OHNO, S. Highly reliable thin nitrided SiO<sub>2</sub>-films formed by rapid thermal-processing in an N<sub>2</sub>O ambient. **Electronic Letters**, v. 26, n. 18, p. 1505-1506, Ago. 1990.
- [99] WRISTERS, D.; HAN, L.K.; CHEN, T.; WANG, H. H.; KWONG, D. L.; ALLEN, M.; FULFORD, J. Degradation of oxynitride gate dielectric reliability due to boron diffusion. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 15, p. 2094-2096, Abr. 1996.
- [100] HEDGE, R. I.; TOBIN, P. J.; REID, K. G.; AJURIA, S. A. Growth and surface chemistry of oxynitride gate dielectric using nitric oxide. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 21, p. 2882-2884, Mai. 1995.
- [101] OKADA, Y.; TOBIN, P. J.; REID, K.G.;HEDGE, R. I.; MATI, B.; AJURIA, S. A. Furnace Grown Gate Oxynitride Using Nitric Oxide (NO). **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 41, n. 9, p. 1608-1613, Set. 1994.

- 
- [102] TOBIN, P.J.; OKADA, Y.; AJURIA, S. A.; LAKHOTIA, V.; FEIL, W.A.; HEDGE, R. I. Furnace formation of silicon oxynitride thin dielectric in nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): The role of nitric oxide (NO). **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 3, p. 1811-1817, Fev. 1994.
- [103] LI, H-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H.B. Improved reliability of NO-nitrided SiO<sub>2</sub> grown on p-type 4H-SiC. **IEEE Electron Device Letters**, v.19, n. 8, p. 279-281, Ago.1998.
- [104] JAMET, P.; DIMITRIJEV, S. Physical properties of N<sub>2</sub>O and NO-nitrided gate oxides grown on 4H-SiC. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 3, p. 323-325, Jul. 2001.
- [105] JAMET, P.; DIMITRIJEV, S.; TANNER, P. Effects of nitridation in gate oxides grown on 4H-SiC. **Journal of Applied Physics**. v. 90, n. 10, p. 5058-5063, Nov. 2001.
- [106] DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; CHANG, K.C.; CAO, Y.; PORTER, L.M.; BENTLEY, J.; WILLIAMS, J.R. Nitridation anisotropy in SiO<sub>2</sub>/4H-SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 7, p. 074902, Mar. 2005.
- [107] HOFFMAN, P.; GORYACHKO, A. ; SCHMEIßER, D. Oxynitrides on 4H-SiC (0001). **Materials Science and Engineering B**, v. 118, n. 1-3, p. 270-274, Abr. 2005.
- [108] LI, H-F.; DIMITRIJEV, S.; SWEATMAN, D.; HARRISON, H. B.; TANNER, P.; FEIL, B. Investigation of nitric oxide and Ar annealed SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 8, p. 4316-4321, Out. 1999.
- [109] McDONALD, K.; FELDMAN, L. C.; WELLER, R. A.; CHUNG, G. Y.; TIN, C. C.; WILLIAMS, J. R. Kinetics of NO nitridation in SiO<sub>2</sub>/4H-SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 4, p. 2257 – 2261, Fev. 2003.
- [110] HARTIG, M.J.; TOBIN, P.J. A Model for the Gas-Phase Chemistry Occuring in a Furnace N<sub>2</sub>O Oxynitride Process. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 5, p. 1753-1762, 1996.
- [111] McDONALD, K.; HUANG, M.B.; WELLER, R.A.; FELDMAN, L.C.; WILLIAMS, J.R.; STEDILE, F.C.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE, C. Comparison of nitrogen incorporation in SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 5, p. 568-570, Jan. 2000.
- [112] DHAR, S.; SONG, Y.W.; FELDMAN, L.C.; ISAACS-SMITH, T.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; CHUNG, G.; NISHIMURA, T.; STADUB, D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap density near the conduction band edge of 4H-SiC at the oxide/(1120) 4H-SiC interface. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 9, p. 1498-1500, Mar. 2004.
- [113] CHUNG, G.Y.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; McDONALD, K.; CHANANA, R.K.; WELLER, R.A.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; HOLLAND, O.W.; DAS, M.K.; PALMOUR, J.W. Improved Inversion Channel Mobility for 4H-SiC MOSFETs Following High Temperature Anneals in Nitric Oxide. **IEEE Electron Device Letters**, v. 22, n. 4, p. 176-178, Abr. 2001
- [114] SCHORNER, R.; FRIEDRICHS, P.; PETERS, D.; STEPHANI, D.; DIMITRIJEV, S.; JAMET, P. Enhanced channel mobility of 4H-SiC metal-oxide-

---

semiconductor transistors fabricated with standard polycrystalline silicon technology and gate-oxide nitridation. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 22, p. 4253-4255, Jun. 2002.

[115] DAS, M. K.; CHUNG, G.Y.; WILLIAMS, J.R.; SAKS, N.S.; LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W. High-Current NO-Annealed Lateral 4H-SiC MOSFETs. In: YOSHIDA, S.; NISHINO, S.; HARIMA, H.; KIMOTO, T. (Eds.) **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2002, v. 389-393, p. 981-984.

[116] CHANG, K.-C.; PORTER, L.M.; BENTLEY, J.; LU, C.-Y.; COOPER Jr, J. Electrical, structural, and chemical analysis of silicon carbide-based metal-oxide-semiconductors field-effect-transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 12, p. 8252-8257, Jun. 2004.

[117] McDONALD, K.; WELLER, R.A.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; CHUNG, G.Y.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R. Characterization and modeling of the nitrogen passivation of interface traps in SiO<sub>2</sub>/4H-SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 5, p. 2719-2722, Mar. 2003.

[118] CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; SOARES, G.V.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I.J.R.; DIMITRIJEV, S.; HAN, J.; HOLD, L.; KONG, F.; STEDILE, F.C. Effects of nitrogen incorporation on the interfacial layer between thermally grown dielectric films and SiC. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 25, p. 251909, Jun. 2009.

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

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

[121] DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; WANG, S.; ISAACS-SMITH, T.; WILLIAMS, J.R. Interface trap passivation for SiO<sub>2</sub>/(0001) C-terminated 4H-SiC. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 1, p. 014902, Jul. 2005.

[122] RAYNAUD, C.; AUTRAN, J.; BALLAND, B.; GUILLOT, G.; JAUSSAUD, C.; BILLON, T. Electrical characterization of instabilities in 6H silicon carbide metal-oxide-semiconductor capacitors. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 2, p. 993-997, Jul. 1994.

[123] ZHENG, Z.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E. The effect of sodium contamination on the oxidation of single crystal silicon carbide, **Corrosion Science**, v. 33, n. 4, p. 545-556, Mai. 1992.

[124] OPILA, E. Influence of alumina reaction tube impurities on the oxidation of chemically-vapor-deposited silicon carbide, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 1107-1110, Abr. 1995.

[125] ALLERSTAM, F.; OLAFSSON, H.Ö.; GUDJONSSON, G. DOCHEV, D.; SVEINBJÖRNSSON, E.Ö.; RÖDLE, T.; JOS, R. A strong reduction in the density of

---

near-interface traps at the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interface by sodium enhanced oxidation. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, p. 124502, Jun. 2007.

[126] TILAK, V.; MATOCHA, K.; DUNNE, G.; ALLERSTAM, F.; SVEINBJORNSSON, E. O. Trap and Inversion Layer Mobility Characterization Using Hall Effect in Silicon Carbide-Based MOSFETs with Gate Oxides Grown by Sodium Enhanced Oxidation. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 56, n. 2, p. 162-169, Feb. 2009.

[127] TUTTLE, B. R.; DHAR, S.; RYU, S.-H.; ZHU, X.; WILLIAMS, J.R.; FELDMAN, L.C.; PANTELIDES, S. T. High electron mobility due to sodium ions in the gate oxide of Sic-metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v.1009, n. 2, p. 023702, Jan. 2011.

[128] CHATTERJEE, A.; PIAO, H.; MATOCHA, K.; FRONHEISER, J.; TILAK, V.; SMENTKOWSKI, V. Silicon carbide oxidation in the presence of cesium: Modeling and analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 8, p. 083512, Oct. 2010.

[129] TUTTLE, B.R.; DHAR, S.; RYU, S.H.; ZHU, X.; WILLIAMS, J.R.; FELDMAN, L.C.; PANTELIDES, S.T. Sodium, Rubidium and Cesium in the Gate Oxides of SiC MOSFETs. In: DEVATY, R.P.; DUDLEY, M.; CHOW, T.P.; NEUDECK, P.G. (Eds.). **Materials Science Forum**, Trans Tech Publications, 2012, v. 717-720, p. 453-456.

[130] HETHERINGTON, G.; JACK, K.H. RAMSAY, M.W. High-temperature electrolysis of vitreous silica: Oxidation ultra-violet induced fluorescence and irradiation colour. **Physical Chemistry of Glasses**, v. 6, n. 1 p. 6-15, 1965.

[131] BLÖCH, P.E.; STATHIS, J.H. Hydrogen electrochemistry and stress-induced leakage current in silica. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 2, p. 372-375, Jul. 1999.

[132] WAGSTAFF, F.E.; RICHARDS, K.J. Kinetics of cristallization of stoichiometric SiO<sub>2</sub> glass in H<sub>2</sub>O atmospheres. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n. 3, p. 118-121, Mar. 1966.

[133] ROCHET, F.; RIGO, S.; FROMENT, M.; D'ANTERROCHES, C.; MAILLOT, C.; ROULET, H.; DUFOUR, G. The thermal oxidation of silicon: the special case of growth of very thin films. **Advances in Physics**, v. 35, n. 3, p. 237-316, 1986.

[134] ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, p. 1-38, Feb. 2000.

[135] WALRAFEN, G.E.; SAMANTA, S.R. Infrared absorbance spectra and interactions involving groups in fused silica. **Journal of Chemical Physics**, v. 69, n. 1, p. 493-495, 1978.

[136] PFEFFER, R.; OHRING, M. Network oxygen exchange during water diffusion in SiO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 2, p. 777-785, Feb.1981.

[137] NICOLLIAN, E.H.; GOETZBERGER, A.; BERGLUND, C.N. Avalanche injection currents and charging phenomena in thermal SiO<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 15, n. 6, p. 174-177, Set. 1969.

- 
- [138] NICOLLIAN, E.H.; BERGLUND, C.N.; SCHMIDT, P.F.; ANDREWS, J.M. Electrochemical charging of thermal SiO<sub>2</sub> films by injected electron currents. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 13, p. 5654-5664, Dez. 1971.
- [139] STEIN VON KAMIENSKI, E.G.; PORTHEINE, F.; STEIN, J. GÖLZ, A.; KURZ, H. Charge trapping in dry and wet oxides on N-type 6H-SiC studied by Fowler-Nordheim charge injection. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 5, p. 2529-2534, Mar. 1996.
- [140] BAKOS, T.; RASHKEEV, S.N.; PANTELIDES, S.T. Reactions and diffusion of water and oxygen molecules in amorphous SiO<sub>2</sub>. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 5, p. 055508, Fev. 2002.
- [141] FEIGL, F.J.; YOUNG, D.R.; DIMARIA, D.J.; LAI, S.; CALISE, J. The effects of water on oxide and interface trapped charge generation in thermal SiO<sub>2</sub> films. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 9, p. 5665-5682, Set. 1981.
- [142] KERN, W. Overview and Evolution of Semiconductor Wafer Contamination and Cleaning Technology. In: KERN, W. (Ed.) **Handbook of semiconductor wafer cleaning technology**. Westwood: Noyes Publications, 1993, p. 3-25.
- [143] KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for use in semiconductor technology. **RCA Review**, v. 31, n. 6, p. 187-207, Jun. 1970.
- [144] SMALLWOOD, I.M. **Handbook of Organic Solvent Properties**, New York: John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [145] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Solid Films Technology: Sputtering of Compound Materials**. Norwich: Willian Andrew Publishing, 2004.
- [146] SESHAN, K. **Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques: Principles, Methods, Equipment And Applications**. Norwich: Willian Andrew Publishing, 2002.
- [147] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H.P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W.S.; The <sup>18</sup>O(p, α)<sup>15</sup>N reaction at stellar energies. **Nuclear Physics A**, v. 313, n.3, p. 346-362, Jan. 1979.
- [148] TESMER, J.R.; NASTASI, M. A. **Handbook of Modern ion beam analysis**. Pittsburg: MRS, 1995.
- [149] AMSEL, G.; NADAI, J.P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 92, n. 4, p. 481-498, Abr. 1971.
- [150] BAUMVOL, I.J.R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. **Surface Science Reports**, v. 36, n. 1-8, p. 1-166, Dez. 1999.
- [151] BAUMVOL, I.J.R., GUSEV, E.P.; STEDILE, F.C.; FREIRE, F.L.; GREEN, M.L.; BRASEN, D. On the behavior of deuterium in ultrathin SiO<sub>2</sub> films upon thermal annealing. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 4, p. 450-452, Jan. 1998.

- 
- [152] BAUMVOL, I.J.R.; STEDILE, F.C.; RADTKE, C.; FREIRE, F.L.; GUSEV, E.; GREEN, M.L.; BRASEN, D. Nuclear reaction analysis of deuterium in ultrathin films of SiO<sub>2</sub> on Si. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.137, p. 204-208, Mar. 1998.
- [153] MÖLLER, W.; BESENBACHER, F. A note on the <sup>3</sup>He + D nuclear-reaction cross section. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 168, n. 1-3, p. 111-114, 1980.
- [154] ZIEGLER, J.F. Particle interactions with matter. Disponível em: <<http://www.srim.org/>>. Acesso em: jun. 2013.
- [155] PEZZI, R.P.; MIOTTI, L.; BASTOS, K.P.; SOARES, G.V.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL, I.J.R.; PUNCHAIPETCH, P.; PANT, G.; GNADE, B.E.; WALLACE, R.M.; ROTONDARO, A.; VISOKAY, J.M.; CHAMBERS, J.J.; COLOMBO, L. Hydrogen and deuterium incorporation and transport in hafnium-based dielectric films on silicon. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 16, p. 3540-3542, Out. 2004.
- [156] CORNI, F.; MONELLI, A.; OTTAVIANI, G.; TONINI, R.; QUEIROLO, G.; ZANOTTI, L. Radiation enhanced transport of hydrogen in SiO<sub>2</sub>. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 216, p. 71-76, Ago. 1997.
- [157] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J.P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: Theory and experimental use. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 197, n. 1, p. 1-13, Jun. 1982.
- [158] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N near 150 keV: Application to isotopic tracing. II. High resolution depth profiling of <sup>18</sup>O. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 66, n. 1-2, p. 1-10, Mar. 1992.
- [159] PEZZI, R.P. **Perfis de concentração de elementos leves utilizando reações nucleares ressonantes: automação da aquisição e simulação teórica dos dados experimentais**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre.
- [160] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 218, n. 1-3, p.183-196, Dez. 1983.
- [161] VICKRIDGE, I.; AMSEL, G. SPACES: A PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 45, n. 1-4, p. 6-11, Jan. 1990.
- [162] PEZZI, R.P. Simulation software for high resolution depth profiling techniques using ion beams. Disponível em: <<http://www.ionscattering.org/home.html>>. Acesso em: jun. 2013.
- [163] DRIEMEIER, C.; MIOTTI, L.; PEZZI, R.P.; BASTOS, K.P.; BAUMVOL, I.J.R. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide–semiconductor structures. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 249, n. 1-2, p. 278-285, Ago. 2006.
- [164] VICKRIDGE, I.C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. **Current Applied Physics**, v. 3, n. 1, p. 51-55, 2003.



- 
- [165] STEDILE, F.C.; SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE, C.; LOLOEE, R.; GHOSH, R.N. Effects of Hydrogen Incorporation in Thermally Grown SiO<sub>2</sub> Films on 4H-SiC(0001) and 6H-SiC(0001). In: Proceedings of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 2007, Otsu, Japan.
- [166] ALFORD, T.; FELDMAN, L.C.; MAYER, J.W. **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**. New York: Springer, 2007.
- [167] CHU, W.-K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.-A. **Backscattering Spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- [168] GRANT, W.A. Rutherford backscattering spectrometry. In: WALLS, J.M. (Ed.). In: **Methods of surface analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [169] DEAL, B.E. Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon. **IEEE Transaction on Electron Devices**, v. ED-27, n. 3, p. 606-608, Mar. 1980.
- [170] SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. New York: Wiley Interscience, 1998.
- [171] BUCHANAN, D.A.; DIMARIA, D.J. Interface and bulk trap generation in metal-oxide-semiconductor capacitors. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 12, p. 7439-7452, Jun. 1990.
- [172] BLAT, C.E.; NICOLLIAN, E.H.; POINDEXTER, E.H. Mechanism of negative-bias-temperature instability. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 3, p. 1712–1720, Fev. 1991.
- [173] SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. Water vapor interaction with silicon oxide films thermally grown on 6H-SiC and on Si. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 19, p. 191912, Nov. 2009.
- [174] SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; CORRÊA, S.A.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. H Quantification and Profiling in SiO<sub>2</sub>/SiC Submitted to Annealing in Water Vapor. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n.11, p. G95-G97, Ago. 2010.
- [175] PITTHAN, E.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. The Role Played in the Improvement of the SiO<sub>2</sub>/SiC Interface by a Thin SiO<sub>2</sub> Film Thermally Grown Prior to Oxide Film Deposition. **ECS Solid State Letters**, v. 2, n. 1, p. P8-P10 (2013).
- [176] CHEN, Z.; AHYI, A.C.; ZHU, X.; LI, M.; ISAACS-SMITH, T.; WILLIAMS, J. R.; FELDMAN, L. C. MOS Characteristics of C-Face 4H-SiC. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 5, p. 526-529, Fev. 2010.
- [177] DHAR, S. **Nitrogen and Hydrogen Induced Trap Passivation at the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC Interface**. 2005. Dissertation (doctor of philosophy in Interdisciplinary Materials Science) – Vanderbilt University, Faculty of the Graduate School of Vanderbilt University, Nashville, Tennessee.
- [178] BAUMVOL, I.J.R.; GANEM, J.-J.; GOSSET, L.G.; TRIMAILLE, I. RIGO, S. Incorporation of oxygen and nitrogen in ultrathin films of SiO<sub>2</sub> annealed in NO. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 23, p. 2999-3001, Jun. 1998.

- 
- [179] SOARES, G.V.; BAUMVOL, I.J.R.; HOLD, L.; KONG, F.; HAN, J.; DIMITIRJEV, S.; RADTKE, C.; STEDILE, F.C. Sequential thermal treatments of SiC in NO and O<sub>2</sub>: atomic transport and electrical characteristics. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 4, p. 041906, Jul. 2007.
- [180] WU, R.J.; YEH, C.T. Activation Energy for Thermal Decomposition of Nitric Oxide. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, p. 89-94, Fev. 1996.
- [181] CHAKRABORTY, S.; LAI, P. T.; KWOK, P. C. K. MOS characteristics of NO-grown oxynitrides on n-type 6H-SiC. **Microelectronics Reliability**, v. 42, p. 455-458, Mar. 2002.
- [182] SOARES, G. V.; BAUMVOL, I.J. R.; RADTKE, C.; STEDILE, F. C. Enhanced hydrogen bonding strength observed in hydrogenated SiC and SiO<sub>2</sub>/SiC structures. **Applied Physics Letters**, v. 90, 081906, Fev. 2007.
- [183] MOROSANU, C. The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films. **Thin Solid Films**, v. 65, n. 2, p. 171-208, Jan. 1980.
- [184] CORRÊA, S.A. **Solubilidade dos oxicarbeto de silício formados na região de interface SiC/SiO<sub>2</sub>**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre.
- [185] STEIN VON KAMIENSKI, E.; GÖLZ, A.; KURZ, H. Effects of ar and H<sub>2</sub> annealing on the electrical properties of oxides on 6H-SiC. **Materials Science and Engineering B**, v. 29, p. 131-133, Jan. 1995.
- [186] PITTHAN, E.; LOPES, L. D.; PALMIERI, R.; CORRÊA, S. A.; SOARES, G. V.; BOUDINOV, H. I.; STEDILE, F. C. Influence of thermal growth parameters on the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interfacial region. **Applied Physics Letters Materials**, aceito para publicação em Maio de 2013.