

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MICROELETRÔNICA - PGMICRO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Instituto de Física – Escola de Engenharia – Instituto de Química –
Instituto de informática**

ALINE TAIS DA ROSA

**INVESTIGAÇÃO DA INTERFACE ENTRE FILMES
DIELÉTRICOS CRESCIDOS TERMICAMENTE
E O CARBETO DE SILÍCIO MONOCRISTALINO
COM POTENCIAL USO EM MICROELETRÔNICA**

Dissertação realizada sob orientação da
Prof. Dra. Fernanda Chiarello Stedile e
apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em
Microeletrônica

Porto Alegre, 23 de março de 2012.

“DAS UTOPIAS
Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas!”

(Mário Quintana)


“Investigação da Interface entre Filmes Dielétricos Crescidos Termicamente e o Carbeto de Silício Monocristalino com Potencial Uso em Microeletrônica”

por

Aline Taís da Rosa

Defesa De Dissertação apresentada aos Senhores:


Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo (UFRGS – Inst. Física)


Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov (UFRGS - PGMicro)


Prof. Dr. Ruth Hinrichs (UFRGS – Inst. de Geologia)

Vista e permitida a impressão.

Porto Alegre, 23/03/2012.


Profa.Dra. Fernanda Chiarello Stedile – Orientadora

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, que esteve comigo incondicionalmente nos vários altos e baixos encontrados no decorrer do curso e por estar sempre me fortalecendo com seu carinho, dedicação e segurança.

Aos meus avós, aos quais devo todo respeito e admiração por sua história de vida e pelo carinho e amor que sempre tiveram para comigo.

À Prof.^a Fernanda Stedile, pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação.

Aos colegas de laboratório, em especial a Silma, ao Claudião, ao Eduardo a Luana e ao Gabriel, pelo auxílio.

Aos técnicos do laboratório de Implantação Iônica, pela paciência.

Aos professores Paulo F. P. Fichtner e Naira M. Balzaretto, pela confiança depositada em mim, compreensão e pelo apoio.

Ao Roberto Reis e ao Zacarias E. Fabrin por suas sugestões e auxílios.

Aos colegas do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, pelas oportunidades.

Aos meus amigos que entenderam e também aos que não entenderam minha ausência, mas sempre estiveram ao meu lado.

Ao Daniel L. Baptista e à estrutura da Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do INMETRO/RJ por sua imprescindível colaboração.

Ao apoio financeiro e/ou material de MCT/CNPq, Namitec, CAPES e FAPERGS.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para minha conquista, meu sincero agradecimento.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

17th International Microscopy Congress, Rio de Janeiro (RJ), setembro/2010. Título do trabalho: Investigation of the Interface between Thermally Grown Dielectric Films and Silicon Carbide Single Crystal with Potential Use in Microelectronics (painel).

3^a Mostra CNANO & 1^o Workshop CME (RS), dezembro/2010. Título do trabalho: Investigação da interface entre filmes dielétricos nanométricos crescidos termicamente e o carbeto de silício monocristalino (painel).

20th International Conference on Ion Beam Analysis, Itapema (SC), abril/2011. Título do trabalho: Ion beam analyses applied to investigate SiO₂ films thermally grown on single-crystal silicon carbide (painel).

X Encontro da SBPmat, Gramado (RS), setembro/2011. Título do trabalho: Characterization of dielectric films thermally grown on single-crystalline silicon carbide and the solid interface formed (painel).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	iii
SUMÁRIO.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 O CARBETO DE SILÍCIO (SiC).....	5
3.1.1 Estrutura cristalográfica do SiC.....	6
3.1.2 Propriedades físico-químicas do SiC	8
3.2 OS DISPOSITIVOS MOSFET	10
3.3 CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DIELÉTRICOS E A INTERFACE SiO ₂ /SiC FORMADA	15
3.3.1 Crescimento térmico de filmes de SiO ₂ sobre c-SiC	15
3.3.2 Métodos de passivação de defeitos na interface dielétrico/SiC	16
4 METODOLOGIA.....	18
4.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO DE c-SiC	18
4.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE SiO ₂ SOBRE 4H-SiC.....	19
4.3 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DIELÉTRICO SOBRE 6H-SiC	21
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	21
4.4.1 Análises por feixes de íons	21
4.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X.....	29
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE SiO ₂ SOBRE 4H-SiC E A INTERFACE FORMADA.....	49
5.1.1 Preparação das amostras	49
5.1.2 Resultados e discussão	49
5.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE DIELÉTRICO SOBRE 6H-SiC E A INTERFACE FORMADA	59
6 CONCLUSÕES	67

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Arranjos dos tetraedros de Si (em verde) e de C (em vermelho) no SiC..... 6
- Figura 2** – Sequências de empilhamento dos planos A, B e C nos politipos (a) 4H e (b) 6H-SiC evidenciando os dois tipos de átomos presentes (Si e C) na rede cristalina. Adaptada de [5]...... 7
- Figura 3** – Representação de um sistema hexagonal de eixos, conforme a definição dos índices de Miller para o SiC. Reproduzido de [49]...... 8
- Figura 4** – Estruturas do c-SiC ilustrando as faces Si (0001) e C (0001). Reproduzida de [50]...... 8
- Figura 5** – Seção transversal de um MOSFET de canal n. Detalhe: ampliação da região da interface mostrando os defeitos da interface SiO₂/SiC. Ligações Si-Si (em amarelo), ligações C-C (em verde), ligações não completadas de Si (em azul). Reproduzida de [49]...10
- Figura 6** – Seção transversal de um VDMOS. Reproduzida de [48]...... 12
- Figura 7** – Resistência no estado ligado em função da tensão de ruptura para diodos de barreira Schottky baseados em diferentes semicondutores. Linhas representam limites teóricos enquanto os pontos representam dados de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky baseados em 4H-SiC. Reproduzida de [58]......14
- Figura 8** – Representação esquemática do reator de atmosfera estática. Reproduzida de [53]...... 20
- Figura 9** – Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 acelerado com energia E_0 em um átomo com massa M_2 . Após a colisão o projétil possui velocidade v_0 e energia $E_1 < E_0$ [61]......22
- Figura 10** – Lado esquerdo: Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido, canalizadas ao longo do cristal. Lado direito: Espectro de espalhamento de íons de He⁺ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de tungstênio alinhado na direção (001) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos preenchidos) A contagem, no segundo caso, foi dividida por um fator 10. Adaptada de [62]......24
- Figura 11** – Cristal de silício alinhado em relação ao feixe de três diferentes orientações: (a) amostra orientada de forma que os átomos não se encontram alinhados com o feixe, semelhante ao comportamento de um sólido amorfo, (b) amostra orientada de tal maneira que seus átomos fiquem distribuídos ao longo dos planos em relação ao feixe incidente, configurando a denominada canalização planar e (c) amostra orientada de tal forma que seus átomos fiquem distribuídos ao longo de canais cujos eixos são coaxiais com a direção do feixe. Essa configuração é denominada canalização axial e ocorre quando o feixe está alinhado com algum eixo cristalino de baixo índice de Miller. Adaptada de [61]...... 25

Figura 12 – Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência [86].....	27
Figura 13 – Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ após atravessar um filme de Mylar de 10 μm de espessura. Reproduzida de [49].....	29
Figura 14 – Ilustração do efeito fotoelétrico. Reproduzida de [49].....	30
Figura 15 – Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de tal forma que BE é referenciado a E_F . Adaptada de [60].....	32
Figura 16 – O deslocamento na energia de ligação para os fotoelétrons provenientes do orbital $2p$ do Si no substrato e no filme de SiO_2 . Adaptada de [60].....	33
Figura 17 – Probabilidade de escape elástico para fotoelétrons em função da profundidade de análise. Os valores sob a curva referem-se à probabilidade de escape de fotoelétrons integrada no intervalo de uma unidade de λ no qual o valor se encontra. Valores indicados pelas setas representam a quantidade de fotoelétrons (I) que não sofreram espalhamento inelástico para cada profundidade. Esse valor é obtido pela integração da probabilidade de escape elástico para cada uma das profundidades indicadas: 1, 2 e 3λ . Adaptada de [50]...34	34
Figura 18 – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética dos fotoelétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [67].....	35
Figura 19 – Ilustração do efeito do ângulo de detecção na profundidade da amostra analisada por XPS. São apresentadas duas situações: na parte superior com o ângulo θ entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção igual a zero (modo sensível ao volume da amostra) e abaixo para $\theta \gg 0$ (modo sensível à superfície). A espessura sondada (d) está representada pela camada cinza. Reproduzido de [49].....	36
Figura 20 – (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de análise de superfícies. Reproduzido de [49].....	37
Figura 21 – Esquema do detector de elétrons do tipo channeltron. Reproduzido de [49].....	37
Figura 22 – Diagrama do TEM nos modos de operação (a) imagem e (b) difração. Adaptado de [91].....	39
Figura 23 – Representação esquemática da interação do feixe de elétrons com a amostra, considerando uma incidência de 100 elétrons: (a) 10 nm de carbono amorfo, (b) 20 nm de carbono amorfo e (c) 20 nm de chumbo amorfo. Os valores marcados em amarelo correspondem ao feixe direto ou transmitido e os valores em azul referem-se ao feixe espalhado inelasticamente.....	40

Figura 24 – Descrição da difração de Bragg em termos da reflexão de uma onda plana (de comprimento de onda λ) incidente a um ângulo θ ao plano de átomos de espaçamento d [92].....41

Figura 25 – (a) Representação esquemática mostrando a localização do espectrômetro e dos seus componentes em relação ao TEM; (b) Diagrama de raios do feixe de elétrons (reproduzidos de [91]); (c) Representação esquemática em visualização transversal do filtro GIF P863 utilizado: (1) Abertura de entrada do feixe de elétrons, (2) Prisma de pré-focalização e lentes de alinhamento, (3) Prisma magnético, (4) Quadrupolos de seleção de energia, (5) Fenda de seleção de energia, (6) Sistema de lentes projetoras (quadrupolos, hexapolos e octapolos), (7) Câmera CCD de alto desempenho (reproduzido de [95]).....44

Figura 26 – Imagem e espectro de EELS mostrando o aumento do teor de carbono em ambos os lados da interface que se correlaciona com as camadas de transição interfacial. Reproduzido de [69].....45

Figura 27 – Resumo das condições de tratamentos das amostras tratadas em $^{16}\text{O}_2$ e $^{18}\text{O}_2$.49

Figura 28 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Si para ângulos com relação à normal da superfície de: 0° (sensível ao volume) e 53° (sensível à superfície) para a face Si da amostra $^{16}\text{O}_2/1$, analisada antes e depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes do Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ relativas às ligações do Si nas configurações SiO_2 , SiC e SiO_xC_y são mostradas, sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha contínua, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.....50

Figura 29 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Si para ângulos com relação à normal da superfície de: 0° (sensível ao volume) e 53° (sensível à superfície) para a face Si da amostra $^{18}\text{O}_2/2$, analisada antes e depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes do Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ relativas às ligações do Si nas configurações SiO_2 , SiC e SiO_xC_y são mostradas, sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha contínua, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.....51

Figura 30 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Si para ângulos com relação à normal da superfície de: 53° e 70° , sendo o ângulo de 70° mais sensível à superfície, para a face Si das amostras: (a) $^{16}\text{O}_2/1$ e (b) $^{18}\text{O}_2/2$, analisadas depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes do Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ relativas às ligações do Si nas configurações SiC e SiO_xC_y são mostradas sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.....52

Figura 31 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Si para ângulo com relação à normal da superfície de 70° para as faces Si e C das amostras de 4H-SiC tratadas em: (a) $^{16}\text{O}_2/1$ e (b) $^{18}\text{O}_2/2$, analisadas depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes Si 2p_{1/2} e Si 2p_{3/2} relativas às ligações do Si nas configurações SiC e SiO_xC_y são mostradas sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.....53

Figura 32 – Imagem de TEM das amostras $^{16}\text{O}_2/1$: (a) Face C: 81,9 nm e (b) Face Si: 8,9 nm, ambas orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. As linhas mostram a espessura média de SiO₂ obtida a partir da medida de dez regiões diferentes ao longo da imagem..... 55

Figura 33 – Imagem de TEM das amostras $^{18}\text{O}_2/2$: (a) Face C: 8,8 nm e (b) Face Si: 5,7 nm, ambas orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. As linhas mostram a espessura média de SiO₂ obtida a partir da medida de dez regiões diferentes ao longo da imagem.....56

Figura 34 – Imagem de TEM das amostras $^{18}\text{O}_2/4$: (a) Face C: 20,5 nm e (b) Face Si: 7,1 nm, ambas orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. As linhas mostram a espessura média de SiO₂ obtida a partir da medida de dez regiões diferentes ao longo da imagem.....56

Figura 35 – Padrão de difração da amostra $^{18}\text{O}_2/2$ face C orientada na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$57

Figura 36 – Mapa de Kikuchi do c-SiC. No detalhe, a família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$ na qual as amostras foram orientadas [^{94,98}]......58

Figura 37 – Imagem de alta resolução da amostra $^{18}\text{O}_2/2$ Face C orientada na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$ mostrando a interface irregular entre o substrato e o filme dielétrico, conforme previsto [²⁰]...... 58

Figura 38 – Imagem de alta resolução da amostra 6H/1 orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. (conforme mostra a Transformada de Fourier), evidenciando a interface irregular entre o substrato e o filme dielétrico..... 59

Figura 39 – Detalhe da imagem da Figura 38. A, B e C representam as regiões utilizadas para comparação da estrutura cristalina (via transformada de Fourier): (a) e (b) referem-se às regiões de início do óxido e interface, respectivamente, enquanto (c) mostra uma região do substrato..... 60

Figura 40 – Direita: detalhes da imagem da Figura 39 (à direita). Centro: imagens de FFT com as máscaras utilizadas. Esquerda: imagens obtidas a partir dessas máscaras..... 61

Figura 41 – Imagem em alta resolução que mostra uma diferença de contraste entre as regiões da cola (a), do filme de SiO₂ (b) e do substrato de 6H-SiC (c), permitindo obter o valor da espessura do filme dielétrico (5,2 nm)..... 62

Figura 42 – Imagem em modo STEM da amostra 6h/1. A região mais clara indica a presença de SiC, a intermediária, do SiO₂ e a mais escura indica a região da cola..... 63

Figura 43 – Espectros de EELS, com dispersão de 0,1 eV/canal, referente ao Carbono (linha K), partindo em linha do SiC até a região do SiO₂. No detalhe, o espectro esperado para o C-K [¹⁰⁰]......64

Figura 44 – Espectros de EELS, com dispersão de 0,1 eV/canal, referente ao Oxigênio (linha K), partindo em linha do SiC até a região do SiO₂. No detalhe, o espectro esperado para o O-L [¹⁰⁰]...... 64

Figura 45 – Espectros de EELS, com dispersão de 0,1 eV/canal, referente ao Silício (linhas L₁, L₂ e L₃), ao longo de uma linha do SiC até a região do SiO₂. No detalhe, o espectro esperado para o Si-L_{1,2,3} [¹⁰⁰]......65

Figura 46 – Espectros de EELS, com dispersão em energia de 0,03 eV/canal, referente ao Silício. No detalhe, o espectro esperado para o Si-L_{1,2,3} [¹⁰⁰]...... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Propriedades físicas de 4H e 6H–SiC comparadas com o Si. Dados reproduzidos de [51,52].....	9
Tabela II – Notação dada para os números quânticos que descrevem o momento angular orbital. Reproduzida de [49].....	31
Tabela III – Comparativo das áreas proporcionais das curvas correspondentes ao Si do SiO _x C _y para as análises feitas em ângulos de 53° e 70° com relação à normal das amostras.	52
Tabela IV – Comparativo das áreas proporcionais das curvas correspondentes ao Si do SiO _x C _y para as análises nas faces Si e C, medidas a 70° com relação à normal das amostras.	53
Tabela V – Densidades superficiais de ¹⁶ O e ¹⁸ O determinadas por c-RBS e NRA, respectivamente, e espessuras correspondentes calculadas para cada uma das amostras.	54
Tabela VI – Densidades superficiais de ¹⁶ O e ¹⁸ O determinadas por c-RBS e NRA, respectivamente, e espessuras correspondentes calculadas para cada uma das amostras.	57

ABREVIATURAS, NOMES E SÍMBOLOS

- BE** – Energia de ligação (*Binding Energy*)
- BJT** – Transistor de junção bipolar (*Bipolar Junction Transistor*)
- c-RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (*channeled Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- c-Si** – Silício monocristalino
- c-SiC** – Carbeto de silício monocristalino
- CCD** – Dispositivo de carga acoplada (*Charge Coupled Device*)
- D_{it}** – Densidade de estados da interface
- E_c** – Nível de energia do fundo da banda de condução
- EELS** – Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)
- E_F** – Nível de Fermi
- E_g** – Largura da banda proibida (*band gap*)
- ESCA** – Espectroscopia de elétrons para análise química (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)
- E_v** – Nível de energia do topo da banda de valência
- E_{vac}** – Nível de energia de vácuo
- FFT** – Transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*)
- GIF** – Filtro de imageamento Gatan (*Gatan Imaging Filter*)
- GTO** – Fechamento de porta (*gate turn-off*)
- IGBT** – Transistor bipolar de porta isolada
- κ** – Constante dielétrica
- KE** – Energia cinética (*kinetic energy*)
- λ** – Caminho livre médio inelástico
- LED** – Diodo Emissor de Luz (*Light Emitting Diode*)
- μ** – Mobilidade dos portadores de carga
- MOS** – Metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*)
- MOSFET** – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)
- MPS** – Dispositivo Schottky de junção pn (*Merged Pn Schottky*)

n_i – Concentração de portadores intrínsecos

NMOSFET - Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor de canal tipo n

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

P.A. – Padrão analítico de um reagente químico

PFC – Fator de Correção de Potência (*Power-Factor-Corrected*)

Q_{eff} – Soma dos módulos das cargas efetivas

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

SAD – Abertura de área selecionada para análise no modo difração (*Selected Area Diffraction*)

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

STEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura (*Scanning-Transmission Electron Microscopy*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

u.a. – Unidades arbitrárias

UV – Ultravioleta

VDMOS – Metal-óxido-semicondutor com difusão vertical (*vertical-diffusion-metal-oxide-semiconductor*)

V_b – Tensão de bloqueio (*blocking voltage*)

V_{fb} – Tensão de banda plana (*flat band voltage*)

xH-SiC – estrutura hexagonal “x” do carbeto de silício

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

RESUMO

Na presente Dissertação, foram caracterizadas as estruturas dos filmes dielétricos (dióxido de silício) crescidos termicamente sobre carbeto de silício monocristalino (c-SiC) e as interfaces formadas. Através de análises por Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X, foi verificada a presença de uma camada interfacial de oxicarbeto de silício, gerado durante a oxidação térmica do c-SiC. Com técnicas de análise com feixe de íons (Análise por Reação Nuclear e Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford em geometria canalizada) foi possível determinar a espessura do filme dielétrico formado através de ajustes das curvas obtidas. Os dados de espessura foram comparados aos obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão, técnica que também permitiu identificar a interface irregular entre o filme dielétrico e o substrato monocristalino através de imagens de alta resolução. A Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons, auxiliada pela análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura, permitiu verificar a existência da camada interfacial de oxicarbeto de silício através de pequenas alterações nas curvas obtidas em aquisições em perfil entre o substrato e o filme dielétrico.

ABSTRACT

In this dissertation, structures of dielectric films (silicon dioxide) thermally grown on single crystal silicon carbide (c-SiC) and the interfaces formed were characterized. An interfacial layer of silicon oxycarbide generated during thermal oxidation of c-SiC was detected through X-ray Photoelectron Spectroscopy analysis. The thickness of the dielectric film formed was determined using ion beam techniques (Nuclear Reaction Analysis and Rutherford Backscattering Spectroscopy in channeling geometry), through adjustments of the obtained curves. The thicknesses data were compared to those obtained by Transmission Electron Microscopy, technique that also identified the irregular interface between the dielectric film and the crystal substrate by High-Resolution images. The Electron Energy Loss Spectroscopy and Scanning Transmission Electron Microscopy analysis allowed to verify the existence of interfacial layer of silicon oxycarbide through small changes in the curves obtained in profile between the substrate and the dielectric film.

1 INTRODUÇÃO

A indústria microeletrônica é um dos mercados que mais cresce em nível mundial. A miniaturização de componentes, o crescimento nas vendas de equipamentos eletrônicos, bem como as tecnologias envolvendo os mais diferentes ambientes de trabalho, demandam cada vez mais investimentos em pesquisa de novos materiais e de tratamentos que busquem construir dispositivos menores, porém com maior capacidade de atuação em diversos meios e com menor custo. O principal elemento deste nicho industrial é o transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, na sigla em inglês) [1,2]. Esse dispositivo é aplicado principalmente em memórias, sensores e elementos processadores, tendo o silício monocristalino (c-Si) como material semicondutor, devido principalmente à capacidade de crescer termicamente filmes de dióxido de silício amorfo (SiO₂) utilizando o c-Si como substrato, gerando uma interface estável química e termicamente com baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. No entanto, em operações que exigem altas frequências e/ou altas potências, os componentes baseados em Si possuem limitações, já que essas condições geralmente requerem funcionamento do dispositivo em altas temperaturas (superiores a 150 °C) [3,4]. O uso de um dispositivo para monitoramento ou controle de um ambiente submetido a temperaturas mais elevadas, por exemplo, pode prejudicar sua funcionalidade, pois ele deve ser instalado fisicamente afastado das regiões muito quentes ou necessita de refrigeração ativa com ar ou algum líquido refrigerante [5]. Do ponto de vista de dimensões, peso e/ou preço final do dispositivo, a adição de componentes extras ao sistema (conexões, fios e/ou sistemas de refrigeração) é indesejável. Visando resolver a questão do uso de componentes eletrônicos submetidos a altas temperaturas, altas potências e altas frequências, a busca por dispositivos baseados em semicondutores alternativos, que possuem larga banda proibida como o carbeto de silício (SiC) tem um papel importante nas áreas de micro e nanoeletrônica.

Em temperatura ambiente, a concentração de portadores intrínsecos (n_i) do Si, que tem largura da banda proibida (E_g) de 1,1 eV, fica em torno de 10^{10} cm^{-3} , valor considerado desprezível comparado com a concentração usual de dopantes, entre 10^{14} e 10^{17} cm^{-3} [6,7]. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, em torno dos

300 °C, a concentração desses portadores intrínsecos torna-se tão alta quanto à dos portadores introduzidos pelos dopantes, levando à perda no controle do chaveamento do MOSFET. Os semicondutores com $E_g \sim 3$ eV, como o SiC [8,9], os semicondutores de diamante [10] e os nitretos do grupo XIII (AlN, GaN e InN) [11], possuem valores de n_i muito inferiores ao do Si. Assim, a geração térmica de portadores intrínsecos só representa um problema para temperaturas superiores aos 700°C [12]. Dentre os semicondutores citados, o SiC apresenta vantagens interessantes, como a sua alta condutividade térmica [7], além de poder ser oxidado termicamente levando à formação de um filme de SiO₂ amorfo [13,14,15], utilizando tecnologia similar a do Si [1,16]. Entretanto, a baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface SiO₂/Si, que caracteriza o MOSFET baseado em Si, é uma limitação para a fabricação de dispositivos confiáveis de SiC [17,18,19]. A alta densidade de defeitos na interface SiO₂/SiC, em comparação com a interface SiO₂/Si, é devida à incorporação de um terceiro elemento à estrutura: o carbono. Uma camada interfacial de compostos contendo C, Si e O, denominados oxicarbeto de silício [20] é criada, além de outros defeitos como a presença de elétrons desemparelhados e a formação de aglomerados de carbono (*clusters*) na interface [17,21,22].

A redução desses defeitos tem sido o objetivo de estudos em busca de um processo mais adequado para o crescimento do filme de dielétrico, por meio de tratamentos térmicos em diferentes atmosferas (NO [23], N₂O [24], NH₃ [25], H₂ [17,26] e H₂O₂ [27]). A indústria microeletrônica tem produzido dispositivos a base de SiC que mostram-se eficientes em altas tensões, altas frequências e aplicações de comutação com menores perdas [28]. Entre eles encontram-se: MOSFETs com tecnologia de porta industrialmente compatível [29]; biossensores [30]; conversores de potência PFC (*power-factor-corrected*, em inglês) [31]; diodos MPS (*merged pn Schottky*, em inglês) [32]; MOSFET e SBD (*Schottky barrier diode*, em inglês) que operam em temperaturas acima de 200°C [33] da *Rohm Semiconductor*®; Diodos Emissores de Luz (LEDs) e Detectores Ultra Violeta (UV) que operaram em temperaturas de até 650°C [34,35]; além dos recentes produtos da *Cree*®: MOSFET de 1200 V, 20 A com resistência ôhmica da ordem de 80 mΩ (CMF20120); Diodos Schottky de 1200 V para uso em inversores solares, correção de potência; acionamento de motores de velocidade variável; conversão de energia em sistemas

eólicos e como conversão de energia para veículos elétricos e trens (série Z-Rec™) [36].

O principal tema desta Dissertação foi a caracterização dos filmes dielétricos de dióxido de silício crescidos termicamente sobre carbetos de silício monocristalino (em diferentes ambientes de tratamento), bem como da interface filme dielétrico/SiC. As técnicas utilizadas foram Análise por Reação Nuclear (NRA), Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (c-RBS), Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS).

O texto a seguir começa apresentando os objetivos desta Dissertação e uma revisão bibliográfica, na qual são apresentadas as características do SiC relevantes a este trabalho, uma descrição de dispositivos MOSFET, métodos de crescimento térmico de um filme de dióxido de silício sobre c-SiC e as propriedades da interface dielétrico/SiC, além de técnicas utilizadas na tentativa de passivar os defeitos presentes na interface formada. No capítulo da metodologia, é descrita a preparação das amostras e são apresentadas descrições das técnicas de análise utilizadas. Em seguida, são mostrados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, são apresentadas as conclusões desta Dissertação.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

(a) Caracterizar, quanto à espessura, os filmes de dióxido de silício crescidos termicamente sobre carbeto de silício monocristalino (em ambiente de oxigênio e sob diferentes condições de pressão por diferentes intervalos de tempo), sendo utilizados substratos de dois politipos diferentes (4H-SiC polido nas faces C e Si e 6H-SiC polido na face Si). A caracterização visa comparar as medidas realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão com os dados obtidos por análises com feixe de íons (Análise por Reação Nuclear e Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford em geometria canalizada);

(b) Determinar a vizinhança química do Si presente nos filmes dielétricos e na interface filme dielétrico/4H-SiC, utilizando Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios X e a distribuição em profundidade dos elementos presentes na região interfacial entre o filme dielétrico de SiO₂ e o substrato de 6H-SiC, por Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O CARBETO DE SILÍCIO (SiC)

O carbeto de silício natural (*moissanita*) foi isolado pela primeira vez em 1905 pelo químico francês Ferdinand Henri Moissan de um meteorito encontrado no *Canyon Diablo*, no estado do Arizona, E.U.A. Embora seja um composto estável e seus elementos fundamentais abundantes, nunca foram encontrados grandes depósitos naturais desse material. Em 1892, um método industrial utilizando fornos a arco voltaico (calor gerado a partir da descarga de um arco elétrico) para a fabricação desse material foi desenvolvido por Acheson, que fundou a *The Carborundum Company*. O material comercializado sob o nome *carborundum* passou a ser utilizado como abrasivo devido a sua alta dureza (9 - 9,95 na escala Mohs). A partir da construção do primeiro LED de SiC em 1907 [37], outras propriedades desse material passaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos. Características como excelente condutividade térmica, estabilidade térmica e inércia química [35, 38] também permitiram sua aplicação como material refratário, na fabricação de filtros e membranas cerâmicas, como fundente de materiais e vidros e como revestimento em reatores nucleares. Porém, é no emprego como material semicondutor que o SiC apresenta atualmente maior destaque, pois além de sua larga banda proibida, também possui alta tensão de ruptura dielétrica e alta velocidade de deriva dos elétrons [35]. Como são necessários semicondutores monocristalinos de alta qualidade para uso em dispositivos eletrônicos de estado sólido, a pesquisa em novas metodologias de crescimento do cristal tornou-se necessária. Em 1955, um método de crescimento de monocristais de SiC a partir de uma “semente” desse cristal foi desenvolvido por Lely [39]. Porém, foram identificados microtubos (do inglês *micropipes*) presentes nesses substratos. Os microtubos são defeitos de forma cilíndrica oca de 0,5 a 10 μm de diâmetro que são formados no cristal durante seu crescimento e ocorrem em toda a profundidade da lâmina de SiC, com uma densidade que, no final dos anos 50, era da ordem de 500 cm^{-2} . No final da década de 70 a técnica começou a ser melhorada [40] até que foi desenvolvido o “método de Lely modificado” [41, 42], que permitiu, no início da

década de 90, disponibilizar comercialmente SiC com densidade de microtubos da ordem de 20 cm^{-2} [43]. Na última década, a densidade de microtubos foi reduzida substancialmente, chegando a valores em torno de $0,02 \text{ cm}^{-2}$ com o uso de um método de crescimento perpendicular ao eixo-c do cristal de Nakamura et al. [44].

Existem outros defeitos nos substratos de c-SiC, tais como: defeitos em forma de cenoura (do inglês *carrots*), núcleos ocos (do inglês *hollow core*), discordâncias em forma de parafuso, falhas de empilhamento (do inglês *stacking faults*), inclusões triangulares, deslocamentos tipo cauda de cometa e aglomerados de carbono (do inglês *carbon clusters*) [45]. Muitos trabalhos foram desenvolvidos na busca da redução desses defeitos e nos últimos anos foram obtidos substratos livres de aglomerados de carbono, visualmente sem microtubos, com densidades de inclusões abaixo do nível crítico [46] e densidades de deslocamentos em torno de $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ [47].

3.1.1 Estrutura cristalográfica do SiC

O carbeto de silício é o único composto de Si e C estequiométrico conhecido e estável à temperatura e pressão ambientes do sistema silício-carbono. Ele tende a cristalizar sob inúmeras formas diferentes, chamadas politipos (mais de 250 são conhecidos) [11]. Esse fenômeno foi descoberto em 1915, pelo professor B. W. Frazier e denominado politipismo [5, 48]. No entanto, a unidade básica de todos os politipos é um tetraedro de SiC_4 ou CSi_4 , constituído por um átomo de C ligado a quatro átomos de Si, conforme pode ser observado na Figura 1. Cada átomo de Si, por sua vez, está rodeado por quatro átomos de C.

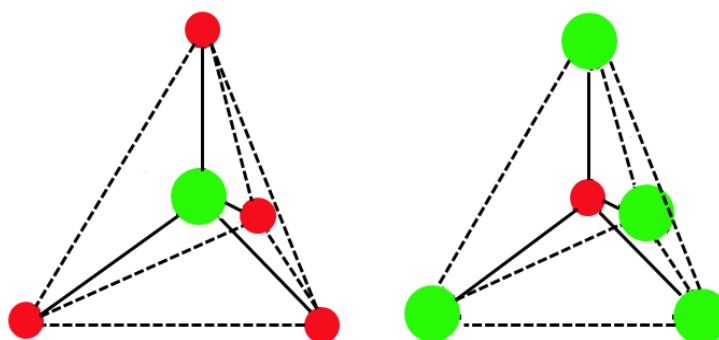


Figura 1 – Arranjos dos tetraedros de Si (em verde) e de C (em vermelho) no SiC.

Nos monocristais, a disposição dos tetraedros é tal que os átomos de cada elemento ficam em planos paralelos, formando uma rede hexagonal, cúbica ou romboédrica. Os diferentes politipos são determinados pelas diferentes sequências de empilhamento, intercalando planos de Si e de C e são diferenciados pela posição de empilhamento dos planos considerando-se apenas os planos de um dos elementos. Assim, é a repetição de planos de átomos de silício (ou carbono) em um único eixo que origina os diferentes politipos, cuja sequência de empilhamento é mostrada na Figura 2 para os politipos 4H e 6H-SiC, que serão os politipos utilizados neste trabalho.

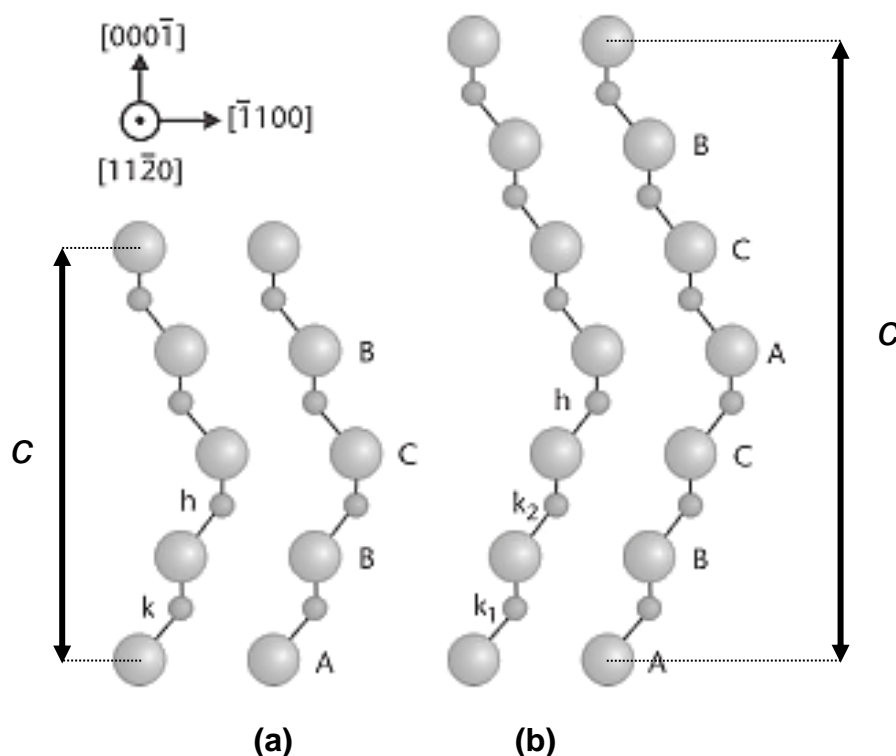


Figura 2 – Sequências de empilhamento dos planos A, B e C nos politipos (a) 4H e (b) 6H-SiC evidenciando os dois tipos de átomos presentes (Si e C) na rede cristalina. Adaptada de [5].

Os índices de Miller para as estruturas xH-SiC são definidos no sistema de eixos hexagonal, com os três primeiros índices referentes aos eixos a_1 , a_2 e a_3 do plano, que formam um ângulo de 120° entre eles, e o último dado pelo eixo c perpendicular a esses, como está representado na Figura 3.

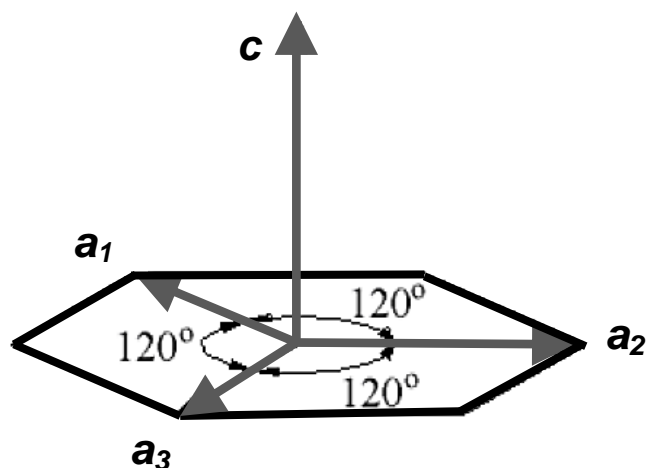


Figura 3 – Representação de um sistema hexagonal de eixos, conforme a definição dos índices de Miller para o SiC. Reproduzido de [49].

Neste trabalho foram utilizadas lâminas de 6H-SiC polidas na face Si (0001) e lâminas de 4H-SiC polidas em ambas as faces, Si (0001) e C (000 $\bar{1}$), cuja representação encontra-se na Figura 4.

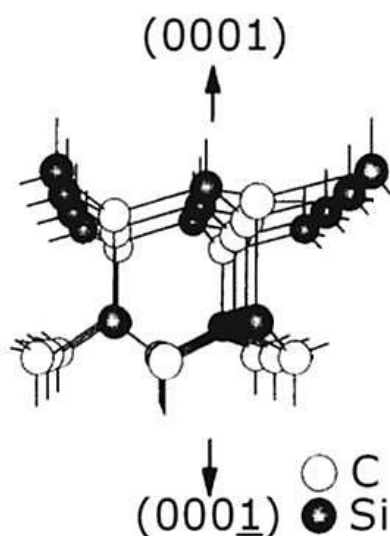


Figura 4 – Estruturas do c-SiC ilustrando as faces Si (0001) e C (000 $\bar{1}$). Reproduzida de [50].

3.1.2 Propriedades físico-químicas do SiC

O SiC possui várias propriedades físicas muito interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos submetidos a alta temperatura, alta frequência e/ou alta potência. Algumas dessas propriedades estão fortemente relacionadas com o polítipo e podem variar com a concentração de dopantes introduzida. A Tabela I

apresenta uma comparação entre as propriedades do Si e de diferentes politipos de SiC.

Tabela I – Propriedades físicas de 4H- e 6H-SiC comparadas com o Si. Dados reproduzidos de [51,52].

PROPRIEDADE	Si	4H-SiC	6H-SiC
Largura da banda proibida (eV)	1,12	3,28	3,08
Campo elétrico de ruptura E_B (MV cm ⁻¹) (a $N_D = 5 \times 10^{15}$ cm ⁻³)	0,30	2,30	2,20
Concentração de portadores intrínsecos n_i (cm ⁻³) (a 300K)	1×10^{10}	5×10^{-9}	$1,6 \times 10^{-6}$
Mobilidade dos elétrons μ_n (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350	800	370
Mobilidade das lacunas μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	480	120	80
Condutividade térmica κ (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1,50	4,90	4,90
Constante dielétrica ϵ	11,8	9,70	9,70
Parâmetros de rede (Å)	5,43	a = 3,08 c = 10,08	a = 3,08 c = 15,12

O carbeto de silício possui largura da banda proibida em torno de 3 eV, maior que a do Si (1,1 eV), o que reduz a densidade de corrente de fuga e de portadores intrínsecos em altas temperaturas. Seu elevado campo elétrico de ruptura e sua alta condutividade térmica (que lhe confere eficiência na transferência de calor para o ambiente) tornam o SiC um material compatível para o emprego em circuitos micro e nanoeletrônicos que operem em altas temperaturas (350 a 500°C). Essa é uma condição necessária na instrumentação para aviação, satélites, uso em regiões próximas a motores e caldeiras, por exemplo, bem como em aplicações que exijam alta frequência e/ou potência. O SiC possui ainda outras características industrialmente interessantes, como: a alta estabilidade térmica, sendo infusível à pressão atmosférica; dureza elevada; alta resistência a danos por radiação, o que possibilita seu uso, por exemplo, em reatores nucleares; transparência em comprimentos de onda na faixa da luz visível [7,11] e inércia química elevada, sendo reativo a um número restrito de agentes químicos e apenas sob condições drásticas de temperatura. Ele não reage ao ataque ácido e tem como melhores agentes para a decomposição compostos alcalinos fundidos, como os hidróxidos que, na presença de oxigênio do ar, formam peróxidos alcalinos que atuam como oxidantes [53].

3.2 OS DISPOSITIVOS MOSFET

A fabricação de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor, os MOSFETs, é a base da tecnologia empregada para o Si [7], pois são os dispositivos que mais se aproximam do elemento de comutação ideal¹. O dispositivo MOSFET é composto por um substrato semicondutor, sobre o qual é crescido ou depositado um filme dielétrico chamado de dielétrico de porta ou óxido de porta, cuja principal função é isolar eletricamente o substrato semicondutor do eletrodo ou metal de porta, que fica sobre o óxido de porta. É dessa estrutura que vem a sigla MOS (metal-óxido-semicondutor), que funciona de maneira similar a um capacitor de placas paralelas. A Figura 5 mostra uma seção transversal de um dispositivo desse tipo, em cujo detalhe estão representados alguns dos defeitos presentes na interface SiO₂/SiC, responsáveis pelas suas características elétricas inferiores às da interface SiO₂/Si e que serão explicados mais profundamente ao longo deste texto.

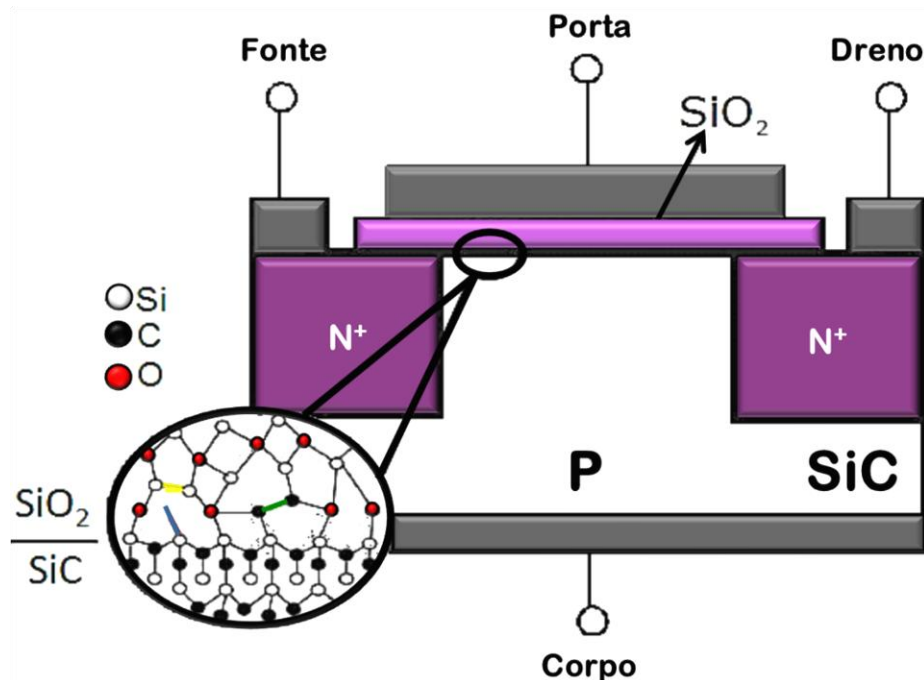


Figura 5 – Seção transversal de um MOSFET de canal n. **Detalhe:** ampliação da região da interface mostrando os defeitos da interface SiO₂/SiC. Ligações Si-Si (em amarelo), ligações C-C (em verde), ligações não completadas de Si (em azul). Reproduzida de [49].

¹ Elemento de comutação ideal é um componente que bloqueia tensões elevadas no estado aberto e admite altas correntes no estado de condução, consumindo o mínimo de energia ao passar de um estado para outro, preferencialmente sem perdas.

No caso do MOSFET de canal tipo-n ou NMOSFET, representado na figura 5, aplicando-se uma tensão positiva no eletrodo de porta em relação ao corpo, o campo elétrico gerado penetra através do óxido e atrai os elétrons da região p do semicondutor para a interface dielétrico/semicondutor. Se a tensão aplicada for maior que a tensão de limiar, tem-se a inversão² de portadores majoritários em uma camada fina (da ordem de nm) do semicondutor tipo-p, formando-se nessa interface uma região chamada de canal, que se comporta como uma fina região tipo-n dentro do substrato tipo-p. Ligadas à extremidade do canal, conforme a Figura 5, há as regiões de fonte e dreno que são fortemente dopadas tipo-n, de modo que há um caminho condutor de elétrons entre a fonte e o dreno. O estado ligado do transistor é caracterizado pelo fluxo de elétrons através do canal para o dreno quando uma tensão positiva é aplicada no dreno em relação à fonte. O nome transistor de efeito de campo é dado porque é o campo elétrico o responsável por formar o canal entre fonte e dreno. Em outras palavras, o MOSFET funciona como uma chave, que pode estar em estado ligado ou desligado. Um MOSFET de alta potência é projetado para trabalhar sob altas tensões e correntes (de 1 kV até 3 kV e de 1 A até 600 A, respectivamente). Os MOSFETs de baixa potência, por sua vez, atuam sob correntes e tensões em torno de dezenas de μA e alguns V, respectivamente. Existem outros dispositivos de potência, como o IGBT (transistor bipolar de porta isolada), que pode ser considerado um MOSFET modificado e que evita os inconvenientes do primeiro ao preço de ter perdas de comutação mais altas. Nos anos 80, o IGBT superou o BJT (transistor de junção bipolar) como semicondutor de potência para tensões de bloqueio desde centenas a milhares de Volts. Como em uma estrutura planar, a tensão de ruptura e a corrente máximas permitidas são funções do comprimento e da largura do canal. Assim, áreas muito grandes em uma mesma lâmina de semicondutor eram necessárias para construir os dispositivos de alta potência. A alternativa foi substituir as arquiteturas planares por estruturas verticais, como o VDMOS (metal-óxido-semicondutor com difusão vertical), já que nesse tipo de configuração, a tensão de ruptura depende mais fortemente da espessura e da dopagem da camada epitaxial tipo-n (mostrada na Figura 6) e a corrente máxima é função da largura e do comprimento do canal. Essas duas

² A inversão ocorre quando uma região tipo-n é transformada em tipo-p e vice-versa.

características ainda permitem aos dispositivos suportar altas tensões reversas no estado desligado e altos valores de corrente no estado ligado.

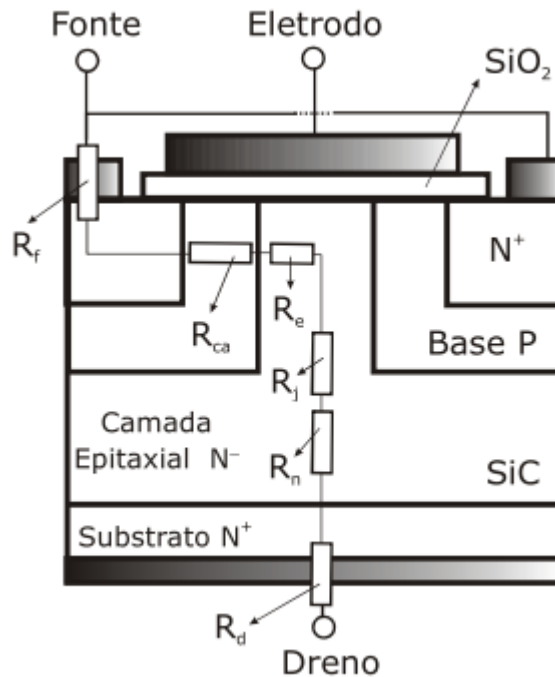


Figura 6 - Seção transversal de um VDMOS. Reproduzida de [47].

No estado ligado, existe uma resistência associada entre os terminais de fonte e dreno (R_{on}), formada pela contribuição em série de seis elementos de resistência presentes no MOSFET de potência [8,54]:

- ◊ Resistência da fonte (R_f): representa todas as resistências entre o terminal da fonte e o canal do MOSFET;
- ◊ Resistência do canal (R_{ca}): é diretamente proporcional à largura do canal;
- ◊ Resistência da camada epitaxial (R_e): age diretamente sob o eletrodo de porta, onde a direção da corrente é horizontal;
- ◊ Resistência gerada pela mudança de orientação da corrente dentro do cristal (R_j);
- ◊ R_d é equivalente à R_f da fonte, representando as resistências do substrato e todas as demais associadas ao terminal do dreno;
- ◊ Resistência da camada epitaxial responsável por bloquear a tensão no estado desligado (R_n).

A camada epitaxial para um MOSFET de alta potência deve ser espessa (entre 10 e 500 μm) e de baixa dopagem (entre $10^{13}/\text{cm}^3$ e $10^{15}/\text{cm}^3$) para voltagens de operação entre 0,2 kV e 5 kV, enquanto para um MOSFET de baixa potência necessita de uma camada epitaxial fina ($<4 \mu\text{m}$) e de alta dopagem (entre $10^{15}/\text{cm}^3$ e $10^{18}/\text{cm}^3$). Por isso, R_n é o principal fator responsável pela resistência no estado ligado (R_{on}) de MOSFETs de alta potência. A resistência no estado ligado (R_{on}) é dada pela soma de todas essas contribuições. Contudo, B.J. Baliga [55] demonstrou que a R_{on} pode ser estimada pela expressão:

$$R_{on} \propto \mu^{-1} E_g^{-3} \quad (1)$$

onde, μ é a mobilidade dos elétrons na direção perpendicular a superfície e E_g é a largura da banda proibida do semiconductor. A partir de (1) podemos observar que quanto maior a largura da banda proibida, menor a resistência no estado ligado e conseqüentemente maior a corrente máxima permitida para uma mesma voltagem. Para a tensão de ruptura, S.M. Sze e G. Gibbons [56] mostraram que ela está relacionada com a largura da banda proibida do semiconductor por:

$$V_b \propto (E_g)^{3/2} (N_e)^{-3/4} \quad (2)$$

onde V_b é a tensão de ruptura, em Volts, E_g é a largura da banda proibida do semiconductor em elétron-volts e N_e é a dopagem da camada epitaxial.

De acordo com a relação (2), um MOSFET de potência fabricado a partir de um semiconductor de larga banda proibida (alto E_g) como o SiC apresenta grandes vantagens no que diz respeito à tensão de ruptura e ao valor máximo de corrente (devido a menor resistência) no estado ligado. Quando se encontra no estado desligado, o MOSFET de potência é equivalente a um diodo PIN, constituído por uma região p^+ , uma camada epitaxial tipo-n (que faz o papel do semiconductor intrínseco, por ter baixa dopagem) e um substrato tipo- n^+ , em série. Nesse estado, a tensão reversa concentra-se principalmente na região epitaxial tipo-n. Isso significa que, nessa condição de estado desligado, essa camada deve suportar praticamente toda a tensão entre fonte e dreno do MOSFET. Porém, no estado ligado, essa camada fracamente dopada não tem função a não ser adicionar resistência ao estado ligado do MOSFET. Assim, os dois parâmetros regem a tensão de ruptura e a R_{on} do transistor são: a espessura e dopagem da camada epitaxial tipo-n [57].

Quanto mais espessa a camada epitaxial e menor a dopagem da mesma, maior a tensão de ruptura do dispositivo. Por outro lado, quanto mais fina a camada epitaxial e maior a dopagem, menor R_{on} e maior a corrente no estado ligado. Em resumo, num projeto de MOSFET de potência, deve haver um equilíbrio entre a espessura e a dopagem da camada N de acordo com as especificações desejadas. A Figura 7 mostra uma comparação dos limites teóricos entre diferentes semicondutores, para R_{on} em função V_b , assim como resultados experimentais de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky baseados em 4H, evidenciando que os dispositivos baseados em SiC são os que apresentam as propriedades mais adequadas.

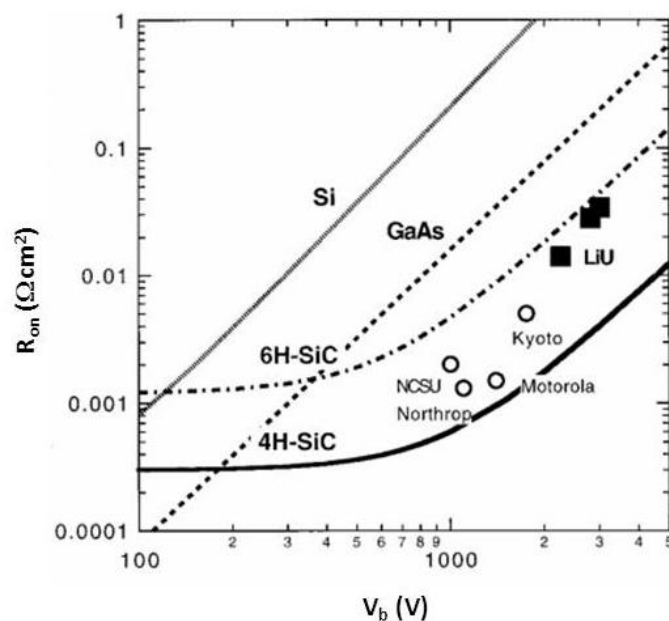


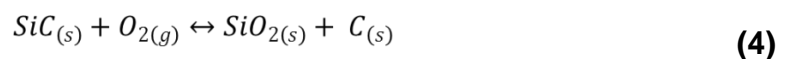
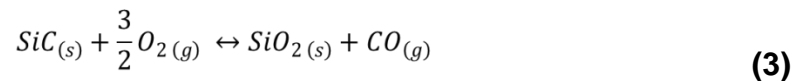
Figura 7 – Resistência no estado ligado em função da tensão de ruptura para diodos de barreira Schottky baseados em diferentes semicondutores. Linhas representam limites teóricos enquanto os pontos representam dados de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky baseados em 4H-SiC. Reproduzida de [58].

3.3 CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DIELÉTRICOS E A INTERFACE SiO₂/SiC FORMADA

3.3.1 Crescimento térmico de filmes de SiO₂ sobre c-SiC

O crescimento térmico é a metodologia mais empregada pela indústria microeletrônica na obtenção do filme dielétrico de SiO₂, já que métodos como a deposição química ou física a partir de vapor geram uma maior densidade de defeitos eletricamente ativos na interface [1]. No caso dos filmes de SiO₂, o substrato é exposto a uma atmosfera oxidante, de maneira análoga ao procedimento realizado para o Si. No entanto, devido à baixa reatividade do SiC, seu processo de oxidação térmica requer condições mais drásticas. Para crescer um filme de SiO₂ sobre SiC com espessura adequada às aplicações em micro e nanoeletrônica, é necessária uma condição de temperatura entre 1100°C e 1300°C (para o processo utilizando substrato de Si, essa temperatura fica em torno de 900°C). Características de polítipo, face terminal do cristal e presença do C na estrutura do substrato e parâmetros como a pressão parcial de oxigênio utilizados e concentração de dopantes no semicondutor [59,60,61] também influenciam no processo de oxidação do SiC.

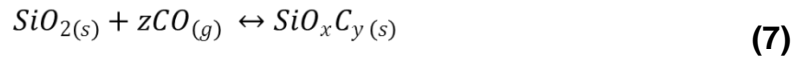
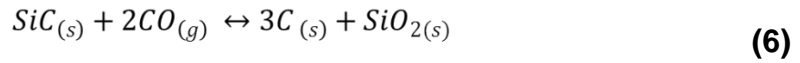
Os filmes de SiO₂ podem ser obtidos expondo o substrato a uma atmosfera de O₂ (oxidação seca) ou H₂O (oxidação úmida). Neste trabalho, somente foram realizadas oxidações em ambiente seco, cujas principais reações químicas que ocorrem na interface são [60]:



A reação (3) mostra a formação de dióxido de silício sólido e CO gasoso, que difunde para fora do óxido. A maior parte do C sólido obtido como produto da reação (4) reage com o oxigênio formando CO gasoso, que também difunde para fora do óxido (5), enquanto uma pequena parte acumula-se na região interfacial.



Já o CO formado na reação (4), pode também reagir com o substrato formando óxido e carbono sólido (6) ou com a camada de óxido já formada (7).



Os índices x e y (7) representam a estequiometria variável dos compostos contendo Si, O e C (oxicarbeto de silício) [20,62,63].

A alta densidade de defeitos eletricamente ativos na interface SiO₂/SiC em relação à SiO₂/Si está diretamente relacionada com a presença do carbono no substrato, verificada através de medidas da distribuição em energia dos estados de interface (D_{it}) para o caso de SiO₂/SiC utilizando diferentes politipos, indicando um comportamento comum entre os politipos investigados [17].

O carbono gerado na região interfacial pode formar uma ligação estável com outros átomos de C, originando um complexo relativamente estável na forma de aglomerado (do inglês *cluster*) [60]. Já as moléculas de CO, difundem através da rede e podem formar compostos de diferentes estequiometrias contendo carbono [64]. Estudos teóricos demonstraram que a formação de uma camada interfacial não estequiométrica composta de Si, C e O (oxicarbeto de silício) é termodinamicamente favorável [65] e geometricamente inevitável na transição entre o SiC e o SiO₂ [66]. Essa camada interfacial não estequiométrica também foi identificada através de investigações por Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios X (XPS) [62] e por Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons [67].

3.3.2 Métodos de passivação de defeitos na interface dielétrico/SiC

A passivação dos estados eletricamente ativos presentes na região interfacial do sistema SiO₂/Si normalmente é realizada com o tratamento em ambiente de H₂ sob temperaturas em torno de 450°C reduzindo a densidade de estados de interface em duas ordens de grandeza (de 10¹² para 10¹⁰ cm⁻²eV⁻¹), devido à passivação de ligações pendentes da superfície do cristal de Si. Já para o caso do sistema SiO₂/SiC, essa redução de estados de interface não é simples, devido a características do substrato e a maior densidade de defeitos. Por isso, diferentes tipos de tratamentos antes e após o crescimento térmico do filme de óxido vêm

sendo estudados. Inicialmente, as tentativas foram concentradas em mudança nos parâmetros (temperatura, tempo e pressão parcial do gás oxidante) e ambientes de oxidação (seca, úmida, ou pirogênica³), porém não foram obtidos resultados satisfatórios. Posteriormente, foram feitas tentativas de reoxidação em atmosferas oxidantes a temperaturas abaixo da temperatura da primeira oxidação do SiC, obtendo-se redução significativa nos valores de D_{it} [^{66,68,69}] e aumento da mobilidade no canal para alguns casos [^{70,71}], mas ainda não aceitáveis do ponto de vista de fabricação de dispositivos. Tratamentos térmicos em H_2 em temperatura de aproximadamente $450^\circ C$, como as usadas para Si, não foram eficientes para substratos de SiC, mas apresentaram bons resultados para temperaturas acima de $700^\circ C$ [^{17,26,72,73}]. Esses tratamentos em H_2 a alta temperatura ocasionaram um dos mais promissores aumentos na mobilidade [⁷⁴].

Cálculos de primeiros princípios [^{18,75}] indicaram a possibilidade de eliminação de determinados tipos de defeitos relacionados à presença de carbono próximo à banda de condução após reação com N, deslocando-os energeticamente para a parte inferior da banda proibida. Tratamentos térmicos em ambientes de NO e N_2O [^{76,77}] mostraram a redução dos valores de D_{it} próximo à banda de condução (o que indicou remoção ou passivação dos aglomerados de carbono) devido à incorporação do nitrogênio na interface SiO_2/SiC [^{18,23,78}]. Tratamentos sequenciais em diferentes ambientes (NO seguidos de deposição de eletrodos de platina para a formação de estruturas MOS com tratamento posterior em atmosfera de H_2) também foram realizados [⁷⁹], resultando na redução de D_{it} para valores na ordem de $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ próximo da banda de valência.

Recentemente, o uso de oxigênio borbulhado em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante sobre 4H-SiC resultou em uma diminuição considerável da densidade de defeitos na interface SiO_2/SiC , em relação a processos utilizando somente água, devido à redução da produção de oxicarbeto de silício. Utilizando pré-tratamento do substrato em H_2 ou NO pós-tratamento em NO, ambos em amostras cujo óxido foi crescido em oxigênio borbulhado em H_2O_2 , houve melhora na qualidade da interface dielétrico/SiC [²⁷].

³ Oxidação pirogênica é um processo ativado por alta temperatura utilizando uma mistura de gases (H_2 e O_2) que formam vapor de água ultrapuro.

4 METODOLOGIA

As metodologias utilizadas consistiram inicialmente na limpeza dos substratos de SiC, seguidas pelo crescimento térmico dos filmes dielétricos que foram ou não seguidos por tratamentos térmicos. Após a preparação das amostras, foram feitas as análises através das diversas técnicas, descritas logo após a explicação dos processos de obtenção das amostras.

4.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO DE c-SiC

O processo de limpeza das amostras é de extrema importância, pois 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 do semicondutor. Os substratos utilizados foram lâminas de 6H-SiC polidas na face Si (0001) e 4H-SiC polidas em ambas as faces: Si (0001) e C (0001) adquiridas da Cree® e polidas pela empresa Novasic®, através de uma colaboração com nosso grupo de trabalho. Após a limpeza em uma solução denominada “piranha”, foi utilizado o procedimento de limpeza RCA (*Radio Corporation of America*) [80], padrão na indústria de microeletrônica, que utiliza duas soluções que promovem a remoção das impurezas e partículas da superfície sem causar danos ao substrato. O método consistiu em uma sequência de três etapas, nas quais o substrato foi mergulhado e aquecido a 85°C em diferentes soluções, durante 10 minutos, para remover diferentes contaminações, como descrito a seguir. Após cada etapa de limpeza, as amostras foram enxaguadas em água deionizada. Na sequência, as amostras foram submetidas a um ataque com uma solução aquosa de ácido fluorídrico durante um minuto, em temperatura ambiente, a fim de remover o óxido nativo. Finalmente, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas sob fluxo de nitrogênio gasoso. Cada etapa e as respectivas proporções de reagentes estão descritas a seguir. Os reagentes utilizados foram adquiridos da empresa Merck®, com grau de pureza P.A.

- H₂SO₄: H₂O₂ (4:1): solução “piranha”. Remove principalmente as gorduras e materiais orgânicos depositados na superfície das lâminas, em meio ácido;

- $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4): remove contaminantes orgânicos e metais como Au, Cu, Ag, Ni, Co Cr, Zn e Cd, em meio alcalino;
- $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4): dissolve íons alcalinos e hidróxidos insolúveis de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+2} , além de traços de Cu e Au que porventura permaneceram após a etapa anterior nas superfícies das lâminas.
- $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10): remove o SiO_2 proveniente da exposição do substrato ao ar.

Após essas etapas, as amostras foram imediatamente introduzidas no reator, que foi imediatamente evacuado (a fim de evitar novas contaminações e minimizar oxidações) e posteriormente tratadas, como descrito a seguir:

- Lâminas de 4H-SiC polidas em ambas as faces foram tratadas termicamente em $^{16}\text{O}_2$ ou $^{18}\text{O}_2$ por diferentes tempos de exposição ao gás oxidante induzindo o crescimento de filme de óxido de silício como descrito na seção 4.3.
- Substratos de 6H-SiC polidos na face (0001) foram submetidos a tratamentos térmicos com NO e $^{18}\text{O}_2$, como descrito na seção 4.3.

4.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE SiO_2 SOBRE 4H-SiC

Para crescer termicamente o filme de SiO_2 sobre o substrato de SiC, foi utilizado um reator de atmosfera estática (Figura 8), aquecido por efeito Joule, do Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esse reator consiste basicamente num forno tubular, no interior do qual é introduzido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades que, por sua vez, tem a outra extremidade conectada a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de 10^{-7} mbar.

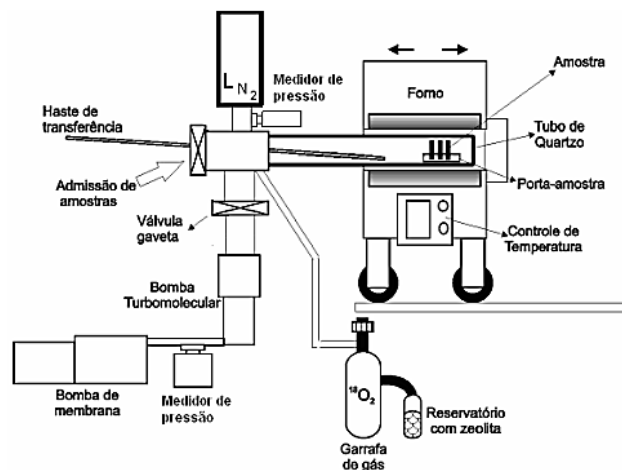


Figura 8– Representação esquemática do reator de atmosfera estática. Reproduzida de [53].

Após a limpeza dos substratos conforme descrito na seção 4.1, as amostras foram introduzidas no interior do tubo de quartzo com a ajuda de uma haste e, após o fechamento do tubo, o processo de bombeamento foi iniciado, esperando até que a pressão de base (10^{-7} mbar) fosse atingida. Para as oxidações realizadas em atmosfera seca de $^{18}\text{O}_2$ (enriquecido a 98,5% no isótopo de massa 18, da marca *Isotec Inc.*), uma armadilha criogênica foi instalada, utilizando nitrogênio líquido para condensar as moléculas de vapor d'água que, por ventura, estivessem no interior do tubo. Quando a pressão de base desejada foi atingida, uma válvula gaveta que conecta o tubo de quartzo ao sistema de bombeamento foi fechada. Então, o gás $^{18}\text{O}_2$ foi introduzido até que o sensor indicasse a pressão de 100 mbar e o reator, que já estava na temperatura de tratamento, foi deslocado sobre trilhos até que amostra se encontrasse na região do patamar de temperatura (a incerteza da temperatura é de $\pm 1^\circ\text{C}$ e o patamar é de $2,0 \pm 0,2$ cm). Terminado o tratamento, o gás foi recuperado, resfriando em nitrogênio líquido o reservatório com zeólita previamente ativada conectado ao cilindro. Desse modo, o gás isotopicamente enriquecido, de custo elevado, foi adsorvido na zeólita, voltando para o interior de seu recipiente, cuja válvula foi, então, fechada. A utilização desse isótopo ^{18}O (0,2% de abundância natural) para o crescimento térmico dos filmes de dióxido de silício permitiu o emprego da técnica de Análise por Reação Nuclear (NRA, na sigla em inglês), garantindo que as densidades superficiais determinadas não apresentassem influência da possível incorporação do oxigênio proveniente da exposição ao ar, no qual o isótopo mais abundante é o ^{16}O .

Para o caso das amostras oxidadas em ambiente seco de O₂ natural, com 99,8% do isótopo ¹⁶O, e por isso denominado ¹⁶O₂, não foi necessária a armadilha criogênica e o gás foi admitido para dentro do tubo de quartzo até atingir a pressão ambiente (1 atm), não sendo recuperado ao final do tratamento. O gás utilizado nesse tratamento foi adquirido da empresa *White Martins*.

Foi preparado um conjunto de amostras em que frações (de tamanho aproximado de 6x5 mm²) de lâminas de 4H-SiC, polidas nas faces Si (0001) e C (0001), foram oxidadas a 1100°C, variando o gás oxidante e o tempo de tratamento (ver seção 5.1.1), conforme os procedimentos descritos acima.

4.3 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DIELÉTRICO SOBRE 6H-SiC

O segundo conjunto de amostras foi preparado a partir de frações de lâminas (com cerca de 6x5 mm²) de 6H-SiC polidas na face Si (0001) para um trabalho do grupo que antecedeu a este [49], utilizando tratamentos em “¹⁸O₂”, que consistiu em uma oxidação a 1100°C, por 1 hora em atmosfera estática de 100 mbar de oxigênio enriquecido em 97% no seu isótopo de massa 18, conforme procedimento descrito no item 4.2.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Análises por feixes de íons

Existem várias técnicas utilizando feixe de íons para caracterizar os mais diversos materiais. Nesta dissertação, foram utilizadas duas dessas técnicas com intuito de quantificar o oxigênio presente na amostra, que foi, posteriormente, relacionado com a espessura do filme de dielétrico: Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em geometria de canalização (c-RBS) e Análise por Reações Nucleares (NRA), ambas disponíveis no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, onde foram realizadas as análises.

4.4.1.1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

Esta técnica é baseada no bombardeamento do material a ser analisado com íons de alta energia (na faixa de centenas de keV para H^+ e alguns MeV para He^+). 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, como mostra o esquema da Figura 9. Essa hipótese vale quando a energia dos íons incidentes é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo, mas não suficiente para gerar reações nucleares.

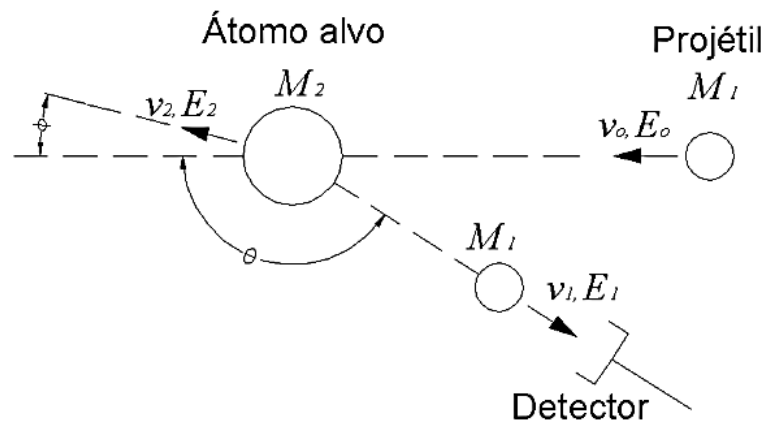


Figura 9 – Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 acelerado com energia E_0 em um átomo com massa M_2 . Após a colisão o projétil possui velocidade v_0 e energia $E_1 < E_0$ [81].

Além da análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, é possível determinar a quantidade do elemento presente, relacionado com a quantidade de íons detectados. Para isso, pode ser usado um padrão com quantidade previamente conhecida desse elemento, comparando o número de partículas espalhadas por ele no filme de interesse com o número de partículas espalhadas por esse mesmo elemento no filme padrão, mantendo as mesmas condições experimentais (como geometria do experimento e número de partículas incidentes). Caso não haja um filme padrão com o elemento de interesse, é possível utilizar um padrão outro contendo um elemento diferente, desde que seja considerada a diferença de seção de choque entre os dois. A seção de choque de espalhamento

tem dependência com o quadrado do número atômico Z, ou seja, quanto mais pesado o núcleo, maior a seção de choque. Na prática, se tivermos uma amostra contendo o elemento “A” e uma amostra padrão contendo o elemento “P”, de quantidade conhecida, para as mesmas condições experimentais teremos (8):

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_P \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P} \quad (8)$$

Em outras palavras, a razão entre o número de partículas espalhadas pelo elemento “A” da primeira amostra e “P” da segunda amostra é igual à razão das quantidades totais 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.

No presente trabalho foram investigadas estruturas compostas basicamente por SiO₂/SiC. Como os elementos Si e O presentes nos filmes dielétricos sobre SiC tem massa igual ou menor que o Si presente no substrato de SiC e que a quantidade de Si no substrato é duas vezes superior à quantidade de qualquer elemento no filme fino, a determinação da quantidade desses elementos leves sobre um substrato de massa superior é prejudicada. Isso ocorre 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 espectro (energia zero), deixando a razão sinal de interesse/fundo muito baixa. Uma forma de se contornar esse problema é a utilização de uma geometria específica, conhecida como canalização, descrita a seguir.

4.4.1.1.1 Canalização

Canalização ocorre quando os íons incidentes encontram um canal ou plano atômico do monocristal. Ela é realizada através do alinhamento da direção de incidência do feixe de íons com essa determinada direção cristalina da amostra, o que resulta numa sensível diminuição do número de partículas retroespalhadas. A origem desse fenômeno baseia-se no fato que a maior parte dos íons incidentes em um sólido cristalino sofre apenas pequenas deflexões em suas trajetórias devido a interações com os átomos da amostra. Se esses íons incidem em uma

determinada direção de um sólido monocristalinos, eles sofrem uma sequência de deflexões causada por linhas ou planos de átomos no cristal, que guiam esses íons numa trajetória oscilatória, conforme mostrado na Figura 10.

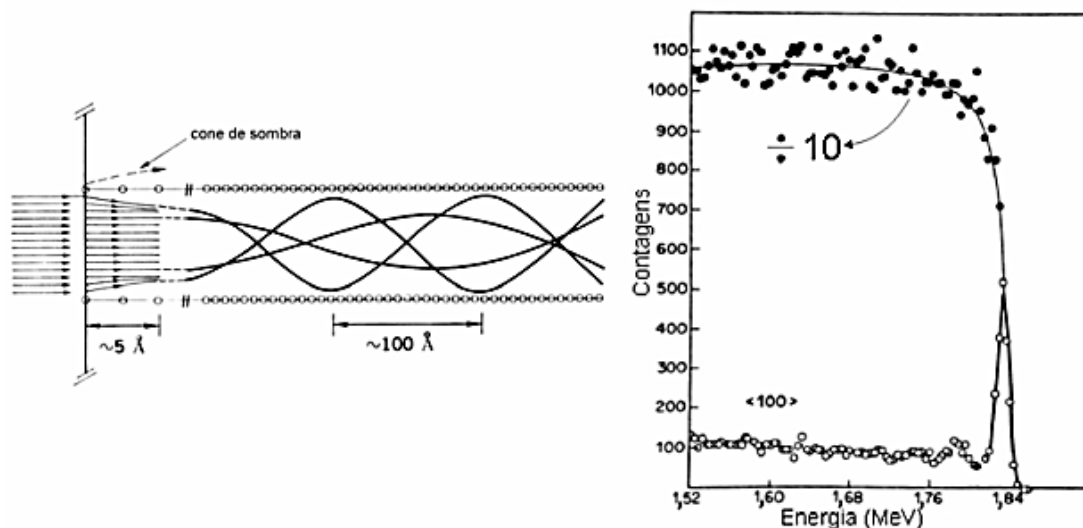


Figura 10 – Lado esquerdo: Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido, canalizadas ao longo do cristal. **Lado direito:** Espectro de espalhamento de íons de He^+ de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de tungstênio alinhado na direção (001) (círculos vazados) e em uma geometria não canalizada (círculos preenchidos) A contagem, no segundo caso, foi dividida por um fator 10. Adaptada de [82].

A técnica pode ser utilizada principalmente para medir o grau de ordenamento de uma estrutura, avaliar o ordenamento em função da profundidade, na determinação do tipo de sítio de rede em que se encontram átomos de impureza e em medidas de composição e espessura de camadas superficiais amorfas [81].

Em relação ao feixe, o cristal pode estar em três possíveis configurações, como mostra a Figura 11:

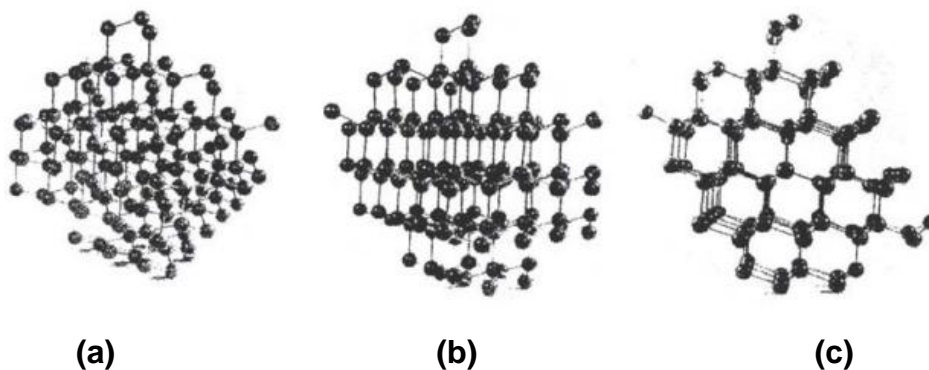


Figura 11– Cristal de silício alinhado em relação ao feixe de três diferentes orientações: **(a)** amostra orientada de forma que os átomos não se encontram alinhados com o feixe, semelhante ao comportamento de um sólido amorfo, **(b)** amostra orientada de tal maneira que seus átomos fiquem distribuídos ao longo dos planos em relação ao feixe incidente, configurando a denominada canalização planar e **(c)** amostra orientada de tal forma que seus átomos fiquem distribuídos ao longo de canais cujos eixos são coaxiais com a direção do feixe. Essa configuração é denominada canalização axial e ocorre quando o feixe está alinhado com algum eixo cristalino de baixo índice de Miller. Adaptada de [79, 81].

Para as análises desta dissertação, foi utilizada a canalização axial, que possibilitou um decréscimo de considerável na contagem de partículas retroespalhadas, quando comparada à configuração aleatória dos átomos. O feixe de He^+ de 2 MeV foi gerado em um acelerador de partículas tipo Tandem de 3 MV – *High Voltage Engineering Europa*[®] (HVEE) – do Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF - UFRGS). A densidade de corrente média do feixe foi de 20 nA/mm². Os ângulos de detecção foram de 170° e 110° e os detectores de estado sólido tipo diodo obtidos por implantação iônica de 78,5 mm² – *ORTEC*[®] foram utilizados. As quantidades de ¹⁶O 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 o padrão de Si¹⁶O/Si, com quantidade de ¹⁶O conhecida (5,71×10¹⁷ át.cm⁻²). Assim, determinadas as quantidades de ¹⁶O das amostras e utilizando-se a relação abaixo, foram obtidas as espessuras dos filmes dielétricos.

$$10^{15} \text{ át. } ^{18}\text{Ocm}^{-2} = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (9)$$

Essa relação provém da densidade do filme de SiO₂ crescido termicamente, que é de 2,21 g.cm⁻³ [83,84]. Como o óxido crescido termicamente sobre SiC é muito semelhante ao crescido sobre Si [7,85], é possível considerar a mesma densidade para ambos. No entanto, como essa relação considera uma série de aproximações matemáticas e como os resultados são obtidos a partir de simulações, o valor calculado para a espessura do filme é aproximado.

4.4.1.2 Análise por Reação Nuclear (NRA)

Uma reação nuclear ocorre quando um alvo é irradiado com energia suficientemente alta para que atravesse a barreira Coulombiana do núcleo atômico. No caso de reações induzidas por partículas, o feixe de íons incidente é escolhido de modo que gere a reação no núcleo de interesse, enquanto a detecção de um dos produtos da reação possibilita a quantificação desse núcleo. A representação genérica de uma reação nuclear é dada por:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (10)$$

onde A₁ é o feixe de íons e A₂ o alvo, resultando nos produtos A₃, detectados e A₄, que geralmente permaneceram na amostra. No caso do nuclideio ¹⁸O, que apresenta reação nuclear ¹⁸O(p,α)¹⁵N, a reação também pode ser representada por:



o que significa que uma amostra contendo ¹⁸O foi bombardeada com próton, resultando em uma partícula α e em um núcleo de ¹⁵N.

Se um núcleo de ¹⁸O, for atingido por um próton com energia suficiente para que haja essa reação nuclear, o ¹⁸O absorve esse próton formando um núcleo de ¹⁹F, em um estado nuclear excitado do qual decai através de um canal (ou modo de decaimento) para um nível mais baixo de energia (estado fundamental), emitindo uma partícula α com energia de 3,4 MeV e resultando em um núcleo de ¹⁵N.

Para cada conjunto íon-alvo-produto, existe 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 reagentes. No entanto, cabe ressaltar que esses

parâmetros dependem também do ângulo de espalhamento. As curvas de seção de choque para a reação de ^{18}O , em dois ângulos de detecção (90° e 135°) encontram-se na Figura 12.

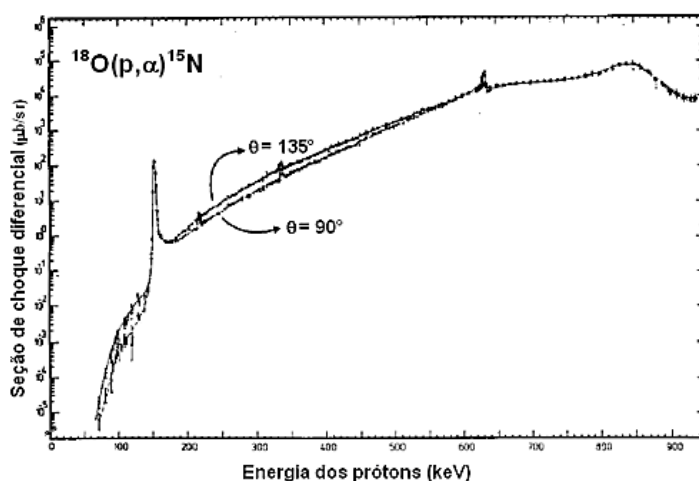


Figura 12– Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ para dois ângulos de detecção (90° e 135°). Reproduzida de [86].

As curvas são praticamente sobreponíveis em muitos intervalos de energia, mostrando a distribuição angular isotrópica da reação nessas regiões. De forma geral, aumentando a energia das partículas incidentes (nesse caso, prótons), a seção de choque também aumenta, da mesma forma que a probabilidade de tunelamento dos prótons para dentro do núcleo de ^{18}O . Já as ressonâncias (picos com seção de choque maior que a vizinhança) estão relacionadas com níveis nucleares excitados do núcleo composto formado. Conhecer as curvas de seção de choque do material de interesse é de suma importância para determinar o tipo de análise que será realizada. No caso de reações nucleares não ressonantes, são utilizadas as regiões de platô de seção de choque enquanto que para as reações nucleares ressonantes, as ressonâncias estreitas da curva são interessantes. Nesta dissertação, foram usadas somente análises nucleares não ressonantes (NRA) para a quantificação de ^{18}O .

Essa técnica permitiu determinar a quantidade de ^{18}O presente nas amostras a partir da quantidade de partículas detectadas, comparadas com um padrão de

quantidade conhecida. Para energias imediatamente menores que 730 keV (veja Figura 12), 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 dos prótons perderem energia ao penetrarem no material, a seção de choque seja constante para qualquer profundidade da amostra analisada. Portanto, desde que a espessura máxima do filme seja menor que a largura em energia da região de platô, toda a sua espessura pode ser analisada com igual probabilidade.

O feixe de prótons de 730 keV foi gerado no acelerador Tandetron de 3MV – *High Voltage Engineering Europa*[®] (HVEE) – do Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS), com densidade de corrente do feixe entre 50 a 400 nA/mm². Um detector de estado sólido tipo diodo de 1200 mm² – *ORTEC*[®] – centrado a 150° com relação à direção de incidência do feixe foi utilizado. Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de *Mylar*[®] aluminizado de 10 μm que impede a detecção de prótons retroespalhados com energias menores que 638 keV, que é a energia correspondente ao espalhamento elástico com os átomos de silício da superfície da amostra. Já as partículas α de 3,4 MeV chegam ao detector, pois o seu alcance é maior que a espessura do filme de *Mylar*[®]. Dessa forma, as contagens de fundo do espectro de interesse diminuíram sensivelmente [84]. Os sinais gerados pelas partículas detectadas foram amplificados, convertidos para sinal digital e enviados a um analisador multicanal, dando origem a um gráfico do número de contagens em função do número do canal (que tem relação linear com a energia das partículas detectadas), denominado espectro. Nessas condições experimentais, a sensibilidade da técnica foi de ~ 10¹² ¹⁸O.cm⁻², o que corresponde à cerca de um milésimo de monocamada [87]. A incerteza relativa à estatística de contagens e à precisão do padrão foi de 5%.

Na Figura 13, encontra-se um espectro típico das partículas α detectadas e o arranjo experimental utilizado nas análises. Note a quase ausência de fundo e o pico de interesse isolado de qualquer outro. A quantidade de ¹⁸O na amostra foi obtida integrando a curva do pico das partículas α detectadas, para um dado número de prótons incidentes, e comparando-a com a área do pico de um padrão de filme de SiO₂ crescido termicamente sobre Si com 3,31x10¹⁶ ¹⁸O.cm⁻². Depois, foi utilizada a

relação (9) apresentada na seção 4.4.1.1.1 para determinar a espessura do filme de SiO_2 .

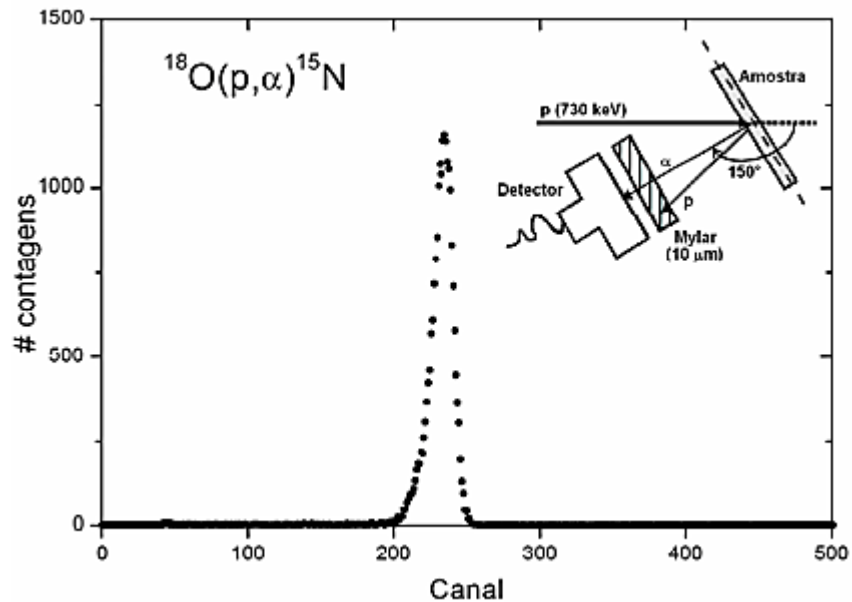


Figura 13- Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ após atravessar um filme de *Mylar* de 10 μm de espessura. Reproduzida de [49].

É importante ressaltar que nesse tipo de análise nenhuma informação sobre a distribuição em profundidade do elemento foi obtida. Além disso, uma característica importante da técnica de NRA foi a seletividade isotópica a um nuclídeo de interesse, diferente do caso do RBS.

4.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

A Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS, na sigla em inglês), também é conhecida por espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) e é uma técnica usada para determinar a composição química de superfícies e regiões superficiais.

Para proceder à análise, a amostra foi inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (10^{-10} mbar) e foi irradiada com fótons com energia na faixa dos raios X de uma fonte de magnésio ($\text{Mg-K}\alpha$). Esses raios X incidentes arrancaram elétrons

principalmente de níveis internos da amostra através do efeito fotoelétrico, representado na Figura 14.

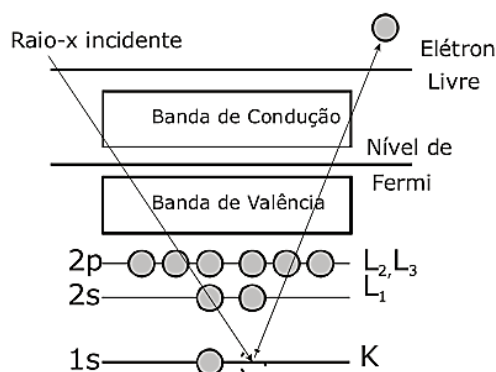


Figura 14– Ilustração do efeito fotoelétrico. Reproduzida de [49].

Os elétrons emitidos (fotoelétrons) da região superficial da amostra foram analisados por um analisador hemisférico, que os discriminou em energia, e, então, foram contados com sete contadores do tipo *Channeltron*[®]. A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra. Já a quantidade de fotoelétrons está relacionada com a concentração do átomo emissor na amostra.

A notação para os fotoelétrons observados é descrita de acordo com seus números quânticos, de acordo com o esquema $n l_j$ [88]. A primeira parte da notação refere-se ao número quântico principal, n , dado por números inteiros: 0, 1, 2, etc. A segunda parte da nomenclatura, l , é o número quântico que descreve o momento angular orbital do elétron e seu valor é dado por números inteiros ≥ 0 , embora, normalmente seja representada por letras, como indicado na Tabela II. Se os elementos presentes na amostra estiverem presentes em concentrações atômicas iguais ou superiores a 1%, é possível utilizar essa técnica para identificá-los, com exceção de H e He para os quais a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena.

Tabela II – Notação dada para os números quânticos que descrevem o momento angular orbital. Reproduzida de [49].

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

Os picos no espectro de XPS provenientes de elétrons de orbitais que têm momento angular maior do que 0 (p , d , f), normalmente apresentam-se divididos em dois. Cada elétron tem um número quântico associado com o momento angular de spin s^4 . O valor de s pode ser $1/2$ ou $-1/2$. Os dois momentos angulares são adicionados vetorialmente para produzir j . Então, um elétron de um orbital p pode ter um j com valor de $1/2$ ($l - s$) ou $3/2$ ($l + s$); da mesma forma que um elétron de um orbital d , pode ter valores de j iguais a $3/2$ ou $5/2$. A intensidade relativa das componentes desses dubletos deve-se ao acoplamento spin-órbita e depende de suas populações relativas, dada pela expressão $(2j + 1)$. Desse modo, para um elétron de um orbital p , a intensidade relativa dos picos $1/2$ e $3/2$ é 1:2. O espaçamento em energia entre as componentes do dubleto depende da intensidade do acoplamento spin-órbita. Para um dado valor de n e l , a separação aumenta com o aumento do número atômico do átomo. Para um dado átomo, ela diminui com o aumento de n e com o aumento de l [89].

Utilizando fótons energéticos o suficiente para produzir fotoelétrons, a quantidade desses fotoelétrons será proporcional à intensidade (número de fótons) da radiação incidente. O fenômeno da fotoemissão foi descrito pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A \quad (12)$$

na qual BE é a energia de ligação do elétron no átomo, $h\nu$ é a energia dos raios X incidentes, KE é a energia cinética dos fotoelétrons que são detectados e Φ_A é a função trabalho da amostra. Dessa forma, a energia de ligação, que contém as

⁴ O número quântico de spin s não deve ser confundido com a descrição do orbital que apresenta momento angular igual a zero.

informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é calculada a partir dos valores de $h\nu$ (conhecido), KE (determinado no experimento) e Φ_A (conhecido para cada material).

As energias de ligação são expressas em relação a um nível de referência. Na fotoemissão na fase gasosa, as energias de ligação são medidas em relação ao nível de vácuo. Já na análise em estado sólido, o nível de Fermi é utilizado como referência [82]. No caso de amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados. Assim, nivela-se o nível de Fermi (E_F) de ambos a um mesmo valor energético. Através desse procedimento, determina-se KE como indicado na Figura 15.

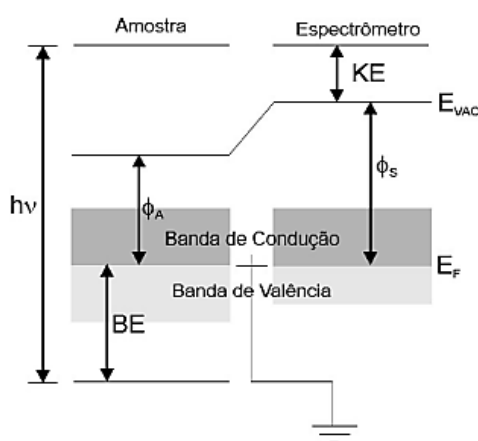


Figura 15– Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de tal forma que BE é referenciado a E_F . Adaptada de [82].

A Figura 15 mostra que a soma de KE , BE e Φ_A não é mais igual à energia dos Raios X, como calculado na equação (10). A diferença deve-se à função trabalho do espectrômetro (ϕ_S). A função trabalho genérica, ϕ , está relacionada com E_F e a energia do nível de vácuo (E_{VAC}) por:

$$\phi = E_{vac} - E_F \quad (13)$$

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

$$BE = h\nu - KE - \phi_S \quad (14)$$

Os espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons (BE). Em certos tipos de amostras, são observados pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos, que trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. Essa diferença na energia de ligação dos diferentes estados químicos de um determinado átomo deve-se principalmente à redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que acaba por afetar também a energia de ligação em níveis mais internos (caroço). Quanto maior a densidade eletrônica em torno do átomo sonda, menor a BE de seus elétrons e vice-versa. As energias dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos são geralmente comparadas com valores padrão existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos. O deslocamento químico como função do ambiente químico está mostrado na Figura 16 para os fotoelétrons provenientes dos orbitais $2p$ de átomos de Si presentes numa amostra composta de um filme fino de SiO_2 sobre um substrato de Si.

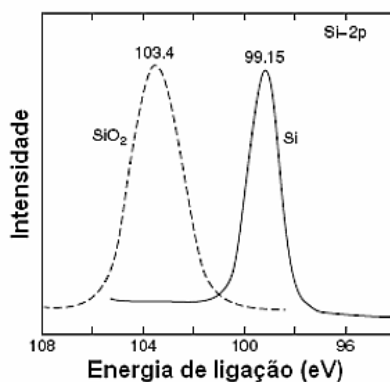


Figura 16- O deslocamento na energia de ligação para os fotoelétrons provenientes do orbital $2p$ do Si no substrato e no filme de SiO_2 . Adaptada de [82].

Geralmente, quanto maior o estado de oxidação do átomo emissor, maior a energia de ligação do fotoelétron. Todos esses picos correspondem a fotoelétrons detectados que não sofreram perda de energia após deixar o material, pois os que sofreram perda de energia não contribuem para os picos de fotoemissão e sim para as contagens de fundo do espectro. A probabilidade de ocorrência de um processo de espalhamento inelástico do fotoelétron é determinada pela energia desse

fotoelétron e pelo material pelo qual ele está atravessando. Dessa forma, a quantidade de fotoelétrons emitidos de uma profundidade x é dada por:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(K,E,Z)} \cdot \cos\theta\right)} \quad (15)$$

onde I_0 é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra, $I(x)$ é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia oriundos de uma profundidade x , θ é o ângulo entre a direção de emissão desses fotoelétrons e a normal à superfície da amostra, $\lambda(K,E,Z)$ é uma constante denominada caminho livre médio inelástico que depende do número atômico do material analisado e da energia cinética do fotoelétron (KE).

A probabilidade de escape elástico está apresentada na Figura 17 em função de números inteiros de λ . Observa-se que 63% dos fotoelétrons que contribuem para o espectro de XPS são provenientes de uma profundidade na amostra entre 0 e 1λ , 23% entre 1 e 2λ e 9% entre 2 e 3λ . Esse valor é obtido pela integral da probabilidade de escape elástico em cada intervalo de profundidade dado. A soma dessas probabilidades individuais fornece a percentagem de fotoelétrons provenientes da amostra: por exemplo, 95% para uma profundidade desde 0 até 3λ . Embora seja possível detectar fotoelétrons de camadas mais internas, sua contribuição para os espectros começa a ser muito pequena de modo que se estabelece a profundidade de análise da técnica em 3λ , ou seja, 3 vezes o caminho livre médio inelástico.

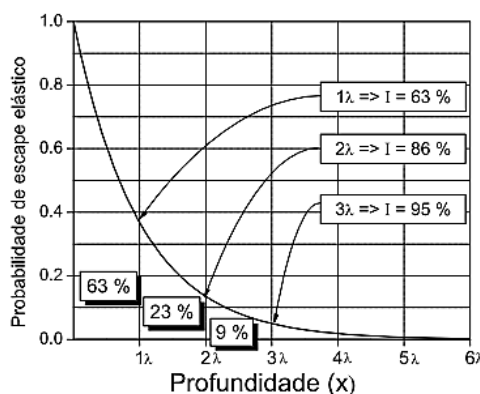


Figura 17– Probabilidade de escape elástico para fotoelétrons em função da profundidade de análise. Os valores sob a curva referem-se à probabilidade de escape de fotoelétrons integrada no intervalo de uma unidade de λ no qual o valor se encontra. Valores indicados pelas setas representam a quantidade de fotoelétrons (I) que não sofreram espalhamento inelástico para cada profundidade. Esse valor é obtido pela integração da probabilidade de escape elástico para cada uma das profundidades indicadas: 1, 2 e 3λ . Adaptada de [50].

O caminho livre médio inelástico já foi determinado para vários elementos e energias dos fotoelétrons. A sua dependência com a energia dos fotoelétrons está ilustrada na

Figura 18. Nas energias cinéticas dos fotoelétrons de interesse em análises por XPS [90], λ está situado no intervalo entre 1 e 3 nm. Desse modo, a profundidade de análise estando na faixa de 3λ , temos uma profundidade de análise entre 3 e 9 nm.

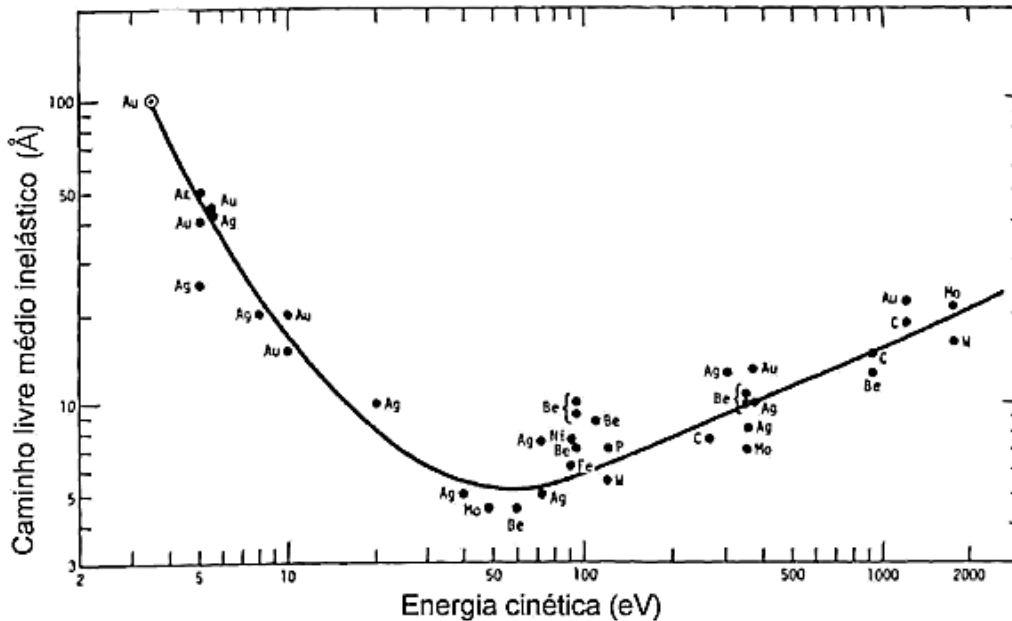


Figura 18— “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética dos fotoelétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais. Adaptada de [88].

Cabe ressaltar a importância da dependência da profundidade de análise com o cosseno do ângulo θ . Na Figura 19, está representada esquematicamente como a mudança de θ , entre a normal à amostra e o eixo de detecção, altera a profundidade de análise. Desse modo, a análise pode ser realizada, por exemplo, em um modo mais sensível à superfície ou ao volume da amostra.

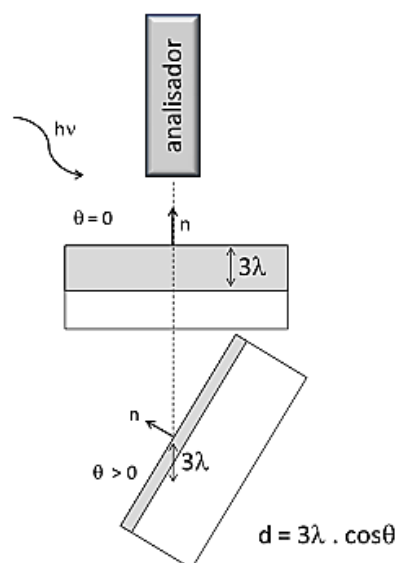


Figura 19– Ilustração do efeito do ângulo de detecção na profundidade da amostra analisada por XPS. São apresentadas duas situações: na parte superior com o ângulo θ entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção igual a zero (modo sensível ao volume da amostra) e abaixo para $\theta \gg 0$ (modo sensível à superfície). A espessura sondada (d) está representada pela camada cinza. Reproduzido de [49].

As análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, no IF-UFRGS utilizando um equipamento *Omicron*[®] de análise de superfícies. Uma representação do esquema experimental encontra-se na Figura 20(a) e uma foto do equipamento usado, na Figura 20(b). Esse equipamento possui fontes de raios X não-monocromatizados de Al e de Mg, esta última com largura de linha de 0,7 eV, centrada em 1253,6 eV. O valor de ϕ_s para esse equipamento é de 4,5 eV e o alargamento de linha devido ao espalhamento de energia dos raios X incidentes e da resolução do analisador é de 0,96 eV. O alargamento de linha referente ao carregamento da amostra é eliminado com o uso de uma fita condutora.

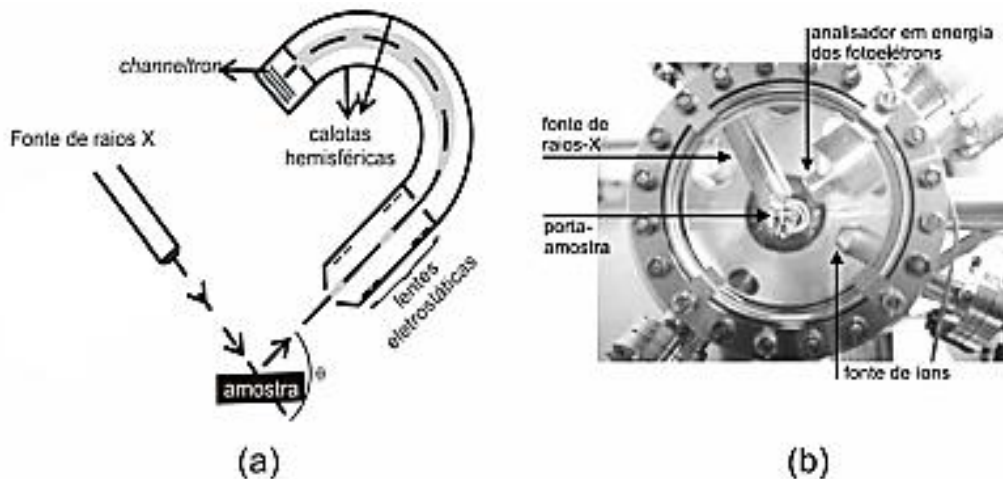


Figura 20– (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS.
 (b) Foto da câmara de análise de superfícies. Reproduzido de [49].

O equipamento possui um analisador hemisférico de energia (modelo EA125 SPHERA), que é responsável por determinar a energia dos fotoelétrons. Após passarem pelo analisador de energia, os fotoelétrons chegam a sete contadores do tipo *Channeltron*[®]. Nos *channeltrons*, os elétrons primários geram elétrons secundários que foram acelerados por um potencial positivo em torno de 2 kV (Figura 21). Esses elétrons colidiram nas paredes do detector produzindo elétrons adicionais progressivamente ao longo do detector. Na seção final do detector, o fator de amplificação ficou entre 10^7 e 10^8 . O sinal gerado foi, então, processado e registrado.

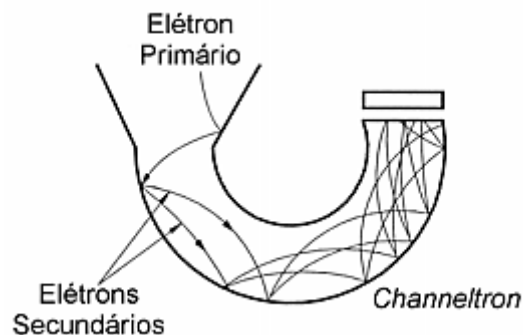


Figura 21– Esquema do detector de elétrons do tipo *channeltron*. Reproduzido de [49].

O processo de aquisição de um espectro de XPS consistiu em modificar passo a passo a polarização das lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas. Assim, para cada etapa, correspondente a um valor de energia dos fotoelétrons detectados, determinou-se o seu número, construindo-se o espectro. A energia de passagem do analisador eletrostático de energia dos elétrons foi fixada em 10 eV em todas as medidas. O objetivo de utilizar esta técnica na análise das amostras do presente trabalho foi, principalmente, determinar a vizinhança química dos átomos de Si, O, N e de C.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, na sigla em inglês) é uma das principais técnicas de caracterização de materiais nanoestruturados. O microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente por uma fonte de elétrons (cátodo) que fica no topo do equipamento, da qual são extraídos os elétrons que são acelerados através de ânodos podendo atingir a ordem de dezenas de kV até 1,25 MV ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade, colimação, etc. do feixe eletrônico antes e após atravessar a amostra, até atingir o filme fotográfico, câmera CCD ou tela de observação, tudo mantido em baixa pressão que varia principalmente com o tipo de fonte de elétrons utilizada (entre 10^{-3} e 10^{-10} mbar). Conforme a configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração), como mostra o diagrama de raios da Figura 22.

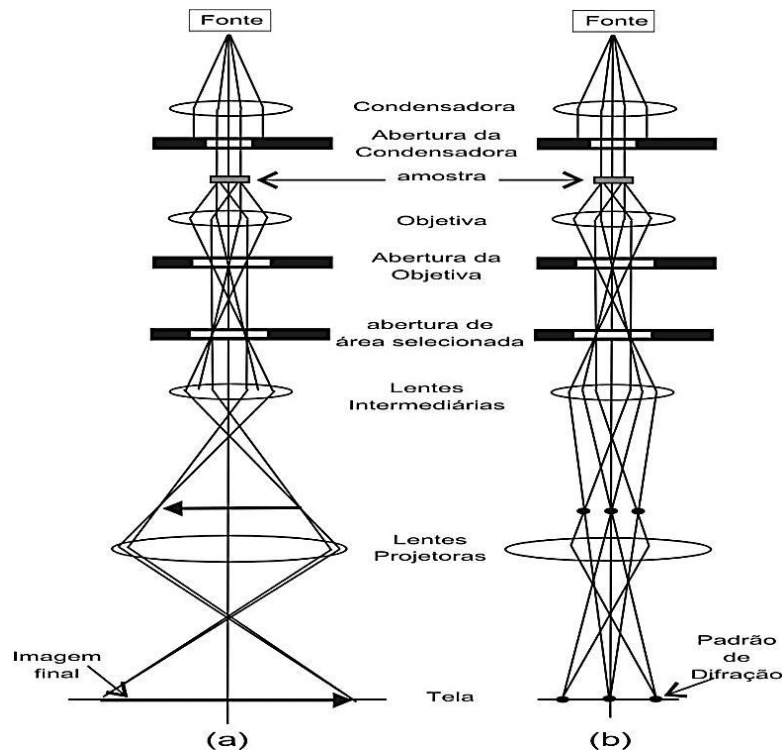


Figura 22 – Diagrama do TEM nos modos de operação
(a) imagem e **(b)** difração. Adaptado de [91].

As fontes de elétrons são determinantes para a resolução do equipamento. Podem ser do tipo filamento de emissão termiônica, que gera um feixe de elétrons quando aquecido e submetido a uma tensão de extração (filamento tungstênio ou cristal de hexaboreto de lantânio, LaB_6), ou do tipo fonte de emissão de campo, que produz o feixe de elétrons sob ação de um elevado potencial elétrico entre a fonte e um ânodo (fonte de emissão de campo, FEG, na sigla em inglês). Existem ainda as fontes de emissão Schottky, que combinam ambas: aquecimento e emissão de campo.

Entre as lentes, existem algumas aberturas com objetivos diferentes, como controlar o número de elétrons que incidirá sobre a amostra (abertura da condensadora), definir uma área para análise no modo difração (abertura para difração de área selecionada, SAD, *Selected Area Diffraction*, em inglês) e separar os elétrons espalhados dos não espalhados para que se obtenha contraste entre regiões de espessuras, estruturas e/ou composições diferentes (abertura da objetiva) [92].

A formação da imagem por TEM depende basicamente do tipo de interação (espalhamento) que o feixe eletrônico sofre ao atravessar um material sólido e de sua espessura. Os tipos mais significativos são: a) o elétron é transmitido sem interagir com qualquer átomo; b) o elétron é espalhado elasticamente ou c) o elétron é espalhado inelasticamente, transferindo energia para elétrons secundários, gerando Raios X, etc. A intensidade com que cada espalhamento ocorrerá dependerá do tipo de amostra: composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina, conforme mostra o esquema da Figura 23.

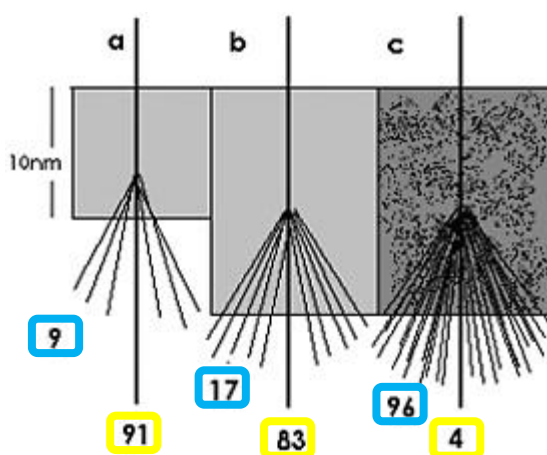


Figura 23 – Representação esquemática da interação do feixe de elétrons com a amostra, considerando uma incidência de 100 elétrons: (a) 10 nm de carbono amorfo, (b) 20 nm de carbono amorfo e (c) 20 nm de chumbo amorfo. Os valores marcados em amarelo correspondem ao feixe direto ou transmitido e os valores em azul referem-se ao feixe espalhado inelasticamente.

O contraste no TEM é obtido devido às mudanças de amplitude e fase que o feixe de elétrons sofre ao atravessar o material. Na maioria das situações ambos (contraste de amplitude e de fase) contribuem para a formação da imagem, embora um seja predominante.

O contraste de amplitude é obtido ao selecionar apenas um dos feixes que atravessa a amostra com a abertura da objetiva e pode ser de dois tipos, relacionados à informação contida na imagem gerada por um único feixe:

- **Contraste de massa/espessura:** proveniente do espalhamento que os elétrons sofrem ao se aproximarem dos núcleos atômicos, que é fortemente dependente do número atômico Z (consequentemente, da massa), também da densidade e da espessura da amostra. Regiões com Z de valor mais alto espalham mais do que regiões com Z menor de mesma

espessura. Da mesma forma, regiões mais espessas ou mais densas espalharão mais elétrons do que regiões mais finas de mesmo Z. Na prática, os elétrons espalhados são bloqueados pela abertura da objetiva e a imagem resultante será mais ou menos clara de acordo com a intensidade espalhada de cada região da amostra.

- **Contraste de difração:** Em semelhança ao contraste de massa/espessura, também é formado devido à exclusão de feixes espalhados pela abertura da objetiva. Mas, nesse caso, o espalhamento em questão é devido à difração de Bragg (equação 16, onde λ é o comprimento de onda do elétron e d é o espaçamento dos átomos na rede cristalina), ou seja, o espalhamento dependerá da estrutura cristalina e orientação da amostra em relação ao feixe incidente, como está esquematizado na Figura 24. Assim, diferenças de contraste claro/escuro estarão relacionadas a regiões de diferentes orientações e/ou estruturas cristalinas [92].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (16)$$

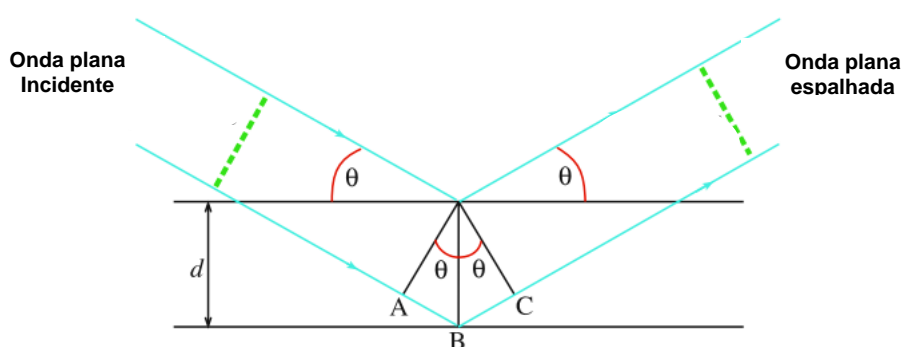


Figura 24 - Descrição da difração de Bragg em termos da reflexão de uma onda plana (de comprimento de onda λ) incidente a um ângulo θ ao plano de átomos de espaçamento d [92].

O contraste de amplitude pode ser classificado também quando à seleção dos feixes direto e/ou difratados:

- Campo claro: quando a abertura da lente objetiva seleciona apenas o feixe direto (que atravessa a amostra, mas permanece paralelo à direção do feixe incidente).
- Campo escuro: quando a abertura da lente objetiva seleciona apenas feixe(s) difratado(s). Nesse modo, apenas as regiões que difratam nas orientações selecionadas aparecem claras na imagem.

O contraste de fase é originado devido a diferenças nas fases das ondas eletrônicas espalhadas (espalhamento incoerente), sendo obtido quando são selecionados mais de um feixe pela abertura da objetiva. Com isso, a imagem carrega informação sobre a interação desses vários feixes, podendo mostrar a própria estrutura atômica (imagem de alta resolução) [92].

A difração de área selecionada permite obter o padrão de difração de uma área específica da amostra. Os elétrons que satisfazem a condição de Bragg (16) são difratados e formam o padrão de difração característico da estrutura cristalina da amostra no plano focal da lente objetiva. O padrão de difração nos permite calcular as distâncias interplanares, bem como a orientação da amostra.

Nesta dissertação, foram utilizados dois microscópios eletrônicos de transmissão. Para obtenção de imagens em campo claro (algumas em alta resolução) e padrões de difração com objetivo de avaliar estrutura da região interfacial e espessura dos filmes dielétricos nas amostras de 4H-SiC, foi utilizado o JEOL JEM 2010 do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, operando a 200 kV. Já para análise da amostra de 6H-SiC por STEM/EELS (ver seção 4.4.3.1) e imagens de alta resolução, foi utilizado o FEI Titan 80-300TM do INMETRO - RJ, em colaboração com o Prof. Daniel L. Baptista, operando a 300 kV, utilizando um filtro de energia da *Gatan Inc* (modelo P863 GIF *Tridiem*).

4.4.3.1 Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

A Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS, na sigla em inglês) é uma técnica analítica que mede a mudança de energia cinética dos elétrons do feixe de alta energia após sua interação⁵ com a amostra. Essa mudança de energia não é aleatória, ela está diretamente relacionada com o elétron ou núcleo e com determinado orbital do átomo onde a colisão ocorreu. Em condições favoráveis (alta tensão estabilizada, vibrações mecânicas da sala minimizadas e amostra bem fina) a técnica é capaz de fornecer informações estruturais e químicas de um material em nível de colunas atômicas. A típica resolução em energia é de 1 eV, podendo chegar

⁵Essa interação envolve forças eletrostáticas decorrentes do fato de que o elétron incidente e os componentes de um átomo (núcleos e elétrons) são partículas carregadas. Se o elétron incidente interage com o campo do núcleo, o espalhamento é elástico, enquanto que, se essa interação ocorre com os elétrons, o espalhamento é inelástico.

a 0,1 eV em equipamentos mais modernos que utilizem um monocromador do feixe de elétrons incidente [93,94].

As principais aplicações da técnica são: medida de espessura; medida de propriedades eletrônicas de semicondutores e isolantes; espectroscopia de *plasmons*, que está relacionada com as propriedades mecânicas do material; identificação de elementos presentes na amostra; medidas magnéticas e defeitos causados por radiação.

O equipamento TEM-EELS contém um espectrômetro, que é um filtro de energia (que opera em uma faixa dinâmica limitada) posicionado após a coluna do TEM e que consiste num prisma magnético, onde é gerado, através de eletroímãs alinhados com a peça polar, um campo magnético H (da ordem de 0,01 T) que é uniforme e perpendicular ao feixe incidente. Os elétrons que passam pela amostra, são selecionados por uma abertura, passam pelo prisma/espectrômetro, sendo desviados pelo campo magnético (de um ângulo $\geq 90^\circ$ em relação ao eixo da coluna do microscópio) e separados de acordo com sua energia cinética (dada pela energia do elétron incidente menos a perda de energia que ele sofreu na interação com a amostra). Os elétrons que perderam mais energia são mais desviados. No plano de dispersão é formado um espectro de distribuição de intensidade desses elétrons que, por sua vez, é capturado por uma câmera CCD. A Figura 25 mostra esquematicamente a instrumentação e o diagrama de raios do sistema [92].

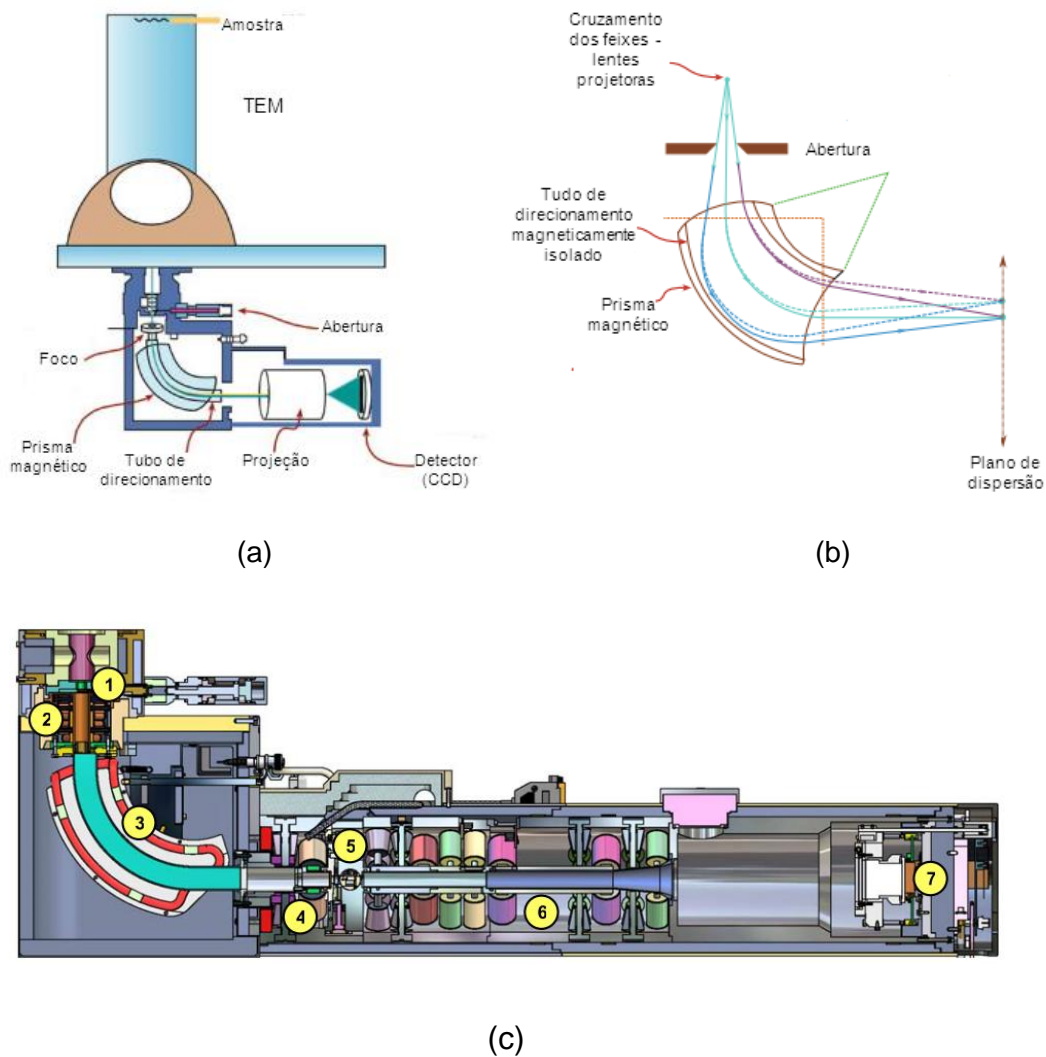


Figura 25 – (a) Representação esquemática mostrando a localização do espectrômetro e dos seus componentes em relação ao TEM; (b) Diagrama de raios do feixe de elétrons (reproduzidos de [92]); (c) Representação esquemática em visualização transversal do filtro GIF P863 utilizado: (1) Abertura de entrada do feixe de elétrons, (2) Prisma de pré-focalização e lentes de alinhamento, (3) Prisma magnético, (4) Quadrupolos de seleção de energia, (5) Fenda de seleção de energia, (6) Sistema de lentes projetoras (quadrupolos, hexapolos e octapolos), (7) Câmera CCD de alto desempenho (reproduzido de [95]).

O modo Scanning-Transmission Electron Microscopy (STEM, na sigla em inglês) é uma técnica que combina microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, usando o feixe convergente em uma sonda que varre a amostra e captura as variações de massa e de espessura da amostra e convertendo em imagem com contraste de massa/espessura, descrito na sessão 4.4.3., que

apresenta tons claros para regiões menos densas e/ou espessas e tons escuros para as regiões mais densas e/ou espessas.

A imagem formada em campo escuro anular em alto ângulo (HAADF, na sigla em inglês) representa os elétrons transmitidos espalhados através de ângulos relativamente grandes (quando comparados aos ângulos de difração). Ela é obtida através do sinal de um detector em forma de anel a um dispositivo de exibição digital em sincronismo com a varredura da sonda. Os elétrons espalhados por ângulos menores produzem o espectro de EELS para uma determinada posição da sonda na amostra.

Trabalhos anteriores a este utilizaram EELS para identificar camadas de transição na interface entre o SiO_2 e o SiC, como mostra a Figura 26.

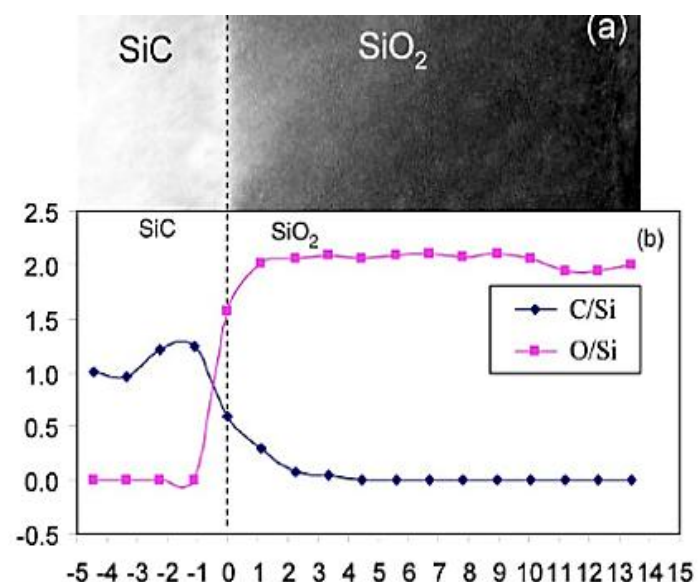


Figura 26 – Imagem e espectro de EELS mostrando o aumento do teor de carbono em ambos os lados da interface que se correlaciona com as camadas de transição interfacial. Reproduzido de [67].

4.4.3.2 Preparação de amostras para observação por TEM e EELS

Amostras para TEM devem possuir regiões finas o suficiente para que sejam transparentes aos elétrons. Mas transparência não significa apenas que os elétrons sejam capazes de atravessar o material: para que a informação possa ser

interpretada, esses elétrons devem interagir com a amostra. Assim, amostras finas o suficiente devem ter regiões com espessura típica em torno de 100 nm, dependendo do material e da energia do feixe de elétrons. Há diversas técnicas diferentes de preparação de amostras para TEM dependentes do tipo de material e da região que se quer observar [92].

A preparação de amostras para microscopia deste trabalho foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS e na sala de preparação de amostras do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Para a visualização de filmes depositados em substratos, é necessário fazer uso de amostras em vistas transversais (*cross-section*). Sendo assim, inicialmente foram preparados os chamados sanduíches (composições de lâminas de amostra com lâminas de Si como suporte). As lâminas de SiC previamente tratadas conforme descrito nas seções 4.2 e 4.3, foram cortadas com o auxílio de uma serra circular (modelo 650 da *South Bay Technology Inc.*), visando obter pequenos pedaços de amostra (de aproximadamente $2,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$), em duas direções perpendiculares. Pequenos pedaços de Si puro foram clivados nas mesmas dimensões para uso como suporte. Para a colagem do “sanduíche”, foi utilizada uma cola de dois componentes (G1 da *Gatan Inc*), usando filmes finos da cola em ambos os lados das lâminas, colando-as da seguinte forma: no centro, foram coladas duas lâminas de SiC com o filme de dielétrico, sendo que os filmes ficaram face a face um com o outro. Na parte posterior de cada uma dessas lâminas centrais foram coladas lâminas de Si, uma de cada lado. O sanduíche foi aquecido a 100°C por 30 min para curar a cola. As “fatias” do sanduíche foram cortadas na serra circular em tamanho adequado para não necessitar o corte no cortador de ultrassom. Para o polimento da amostra foi utilizada uma técnica de polimento mecânico com auxílio de um *grinder*⁶ e de politrizes de alta e de baixa velocidade (SBT Modelos 900 e 910, respectivamente) e lixas de diamante de granulometria de 30 μm , 6 μm , e 0,1 μm . O polimento foi feito em ambas as faces da amostra. A amostra foi colada em um *stub* de alumínio com cera de baixo ponto de fusão (MWH135 da *South Bay Technology Inc.*) de maneira a não formar bolhas de ar entre a cera e a amostra, ou a cera e a base. Então, foi feito o polimento do primeiro lado da amostra, utilizando as lixas de diamante na

⁶ O *grinder* consiste basicamente de uma base cilíndrica autossustentada e um cilindro removível (*stub*) de alumínio ou vidro pirex que é colocado no centro do *grinder* e cuja altura é controlada por um parafuso de micrômetro

sequência 30 μm , 6 μm , com auxílio da politriz de alta velocidade e com a lixa de 0,1 μm na politriz de baixa velocidade. Após o polimento com a lixa de 0,1 μm , a amostra foi descolada da base (mergulhando-a em acetona) e colada novamente com o lado não polido para fora, desta vez em um *stub* de vidro pyrex. Nessa segunda etapa, foi repetido o procedimento da primeira, porém tomando cuidado para que a amostra ficasse o mais fina possível, ou seja, o polimento com as lixas de maior granulometria foi feito por mais tempo. A amostra foi considerada fina o suficiente quando sua espessura, medida pelo micrômetro do *grinder*, foi de aproximadamente 80 μm . A amostra foi levada ao *dimpler* (Modelo 656 da *Gatan Inc*) onde foi feito o desbaste côncavo mecânico da região central do “sanduíche”. Esse polimento usa um disco de bronze fosforoso de 1,5 mm de espessura, que é colocado em um braço giratório. O *stub* contendo a amostra foi colocado no centro da mesa giratória do equipamento. Sobre a amostra foi colocada pasta de diamante (JP4 - de granulometria entre 3 e 6 μm da marca *Christensen Hoder*) e uma gota de água destilada. O polimento usando o disco de bronze fosforoso e diamante foi feito até a espessura de 25 μm , medida no próprio micrômetro do *dimpler*. Após o desbaste côncavo, foi feito o polimento dessa região mais fina usando também um disco de feltro específico para polimentos finos (da *Gatan Inc*), com as pastas de diamante JP4 (3-6 μm), JP1 (1 μm) e JP1/2 (0,5 μm) da marca *Christensen Hoder*. Foi usado um feltro para cada granulometria de pasta a fim de evitar ranhuras na superfície da amostra. Após, o polimento final foi feito por desbaste iônico no sistema PIPSTM, modelo 691, com e sem estágio de refrigeração, ambos fabricados pela *Gatan Inc*. A técnica de *ion milling* consistiu em bombardear a amostra, já bastante fina (~100 nm), com íons de alta e/ou baixa energia de forma a remover parte do material superficial, afinando ainda mais a amostra que pode ser bombardeada pelos dois lados sendo que o ângulo de incidência dos feixes de íons pode ser ajustado. Para manter maior homogeneidade lateral, o porta-amostra fica girando em torno de seu eixo com a velocidade desejada. As variáveis que podem ser ajustadas nesse procedimento são: o tempo de desbaste, a energia do íon, o ângulo de incidência e a velocidade de rotação da amostra. Para o conjunto de amostras do politipo 4H (preparadas conforme descrito na seção 4.2), foi utilizado somente o equipamento sem estágio de refrigeração, para íons de alta energia bombardeando a amostra por cima e por baixo, com ângulo de incidência inicial de

9° com relação à superfície da amostra, energia de 5 keV e corrente em torno de 45 μA . Depois de perfurada a região central da amostra, o ângulo foi diminuído para 4°, mantendo a mesma energia, por uma a duas horas, para aumentar a região fina e diminuir a amorfização do SiC nas bordas. Já as amostras destinadas à análise por EELS (preparadas conforme descrito na seção 4.3) foram furadas no equipamento com estágio de refrigeração, pelo bombardeamento com íons de argônio, com ângulo de incidência de 4° em relação à superfície por 3 a 4 horas, energia de 1 keV e corrente de 2 μA . Quanto maior o ângulo, a transferência de energia ocorre para um número lateralmente menor de átomos da amostra. Ângulos altos - sendo o máximo 90° - significam implantar os íons dentro da amostra, interagindo com mais átomos (em profundidade) e gerando mais defeitos, a ponto de amorfizar a amostra naquela região [92, 96]. O tempo dispendido nesse equipamento depende da condição que foi conseguida com o polimento mecânico, mas foi tipicamente de 3 a 5 h. O tempo total para o preparo de uma amostra, depois de acertadas as condições de trabalho foi, em média, de 10 h.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE SiO₂ SOBRE 4H-SiC E A INTERFACE FORMADA

5.1.1 Preparação das amostras

Amostras de 4H-SiC polidas nas faces Si (0001) e C (000 $\bar{1}$), foram limpas conforme o procedimento descrito na seção 4.1 e oxidadas de acordo com a descrição do item 4.2 a 1100°C, variando o gás oxidante e o tempo de tratamento, conforme mostra a Figura 27.

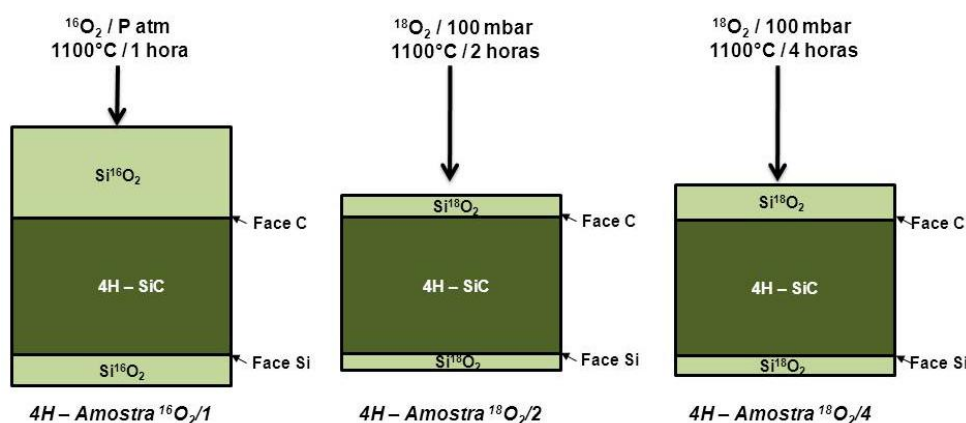


Figura 27 – Resumo das condições de tratamentos das amostras tratadas em ¹⁶O₂ e ¹⁸O₂.

Uma fração de cada amostra foi separada para a realização das análises de XPS e com feixe de íons, enquanto as demais foram utilizadas para a preparação dos sanduíches para visualização por TEM, conforme descrito na seção 4.4.3.2.

5.1.2 Resultados e discussão

5.1.2.1 Caracterização do ambiente químico por análise de XPS

Os ambientes químicos do Si foram investigados por XPS. Os fotoelétrons dos níveis 2p do Si foram detectados para três diferentes ângulos com relação à normal das amostras: 0° (sensível ao volume) e 53° e 70° (mais sensíveis à superfície da

amostra) conforme descrito na seção 4.4.2. As amostras $^{16}\text{O}_2/1$ e $^{18}\text{O}_2/2$ foram analisadas e as Figuras 28 e 29 apresentam os espectros dos fotoelétrons provenientes dos orbitais $2p$ do Si nos modos: (a) sensível ao volume, a 0° e (b) sensível à superfície da amostra, a 53° . Em ambas as configurações, as amostras foram analisadas na face Si, depois foram submetidas a ataque químico em HF 1% (em volume) por 10 minutos para a remoção do filme de SiO_2 e reanalisadas nas mesmas condições. O processo de simulação foi realizado com o programa CasaXPS 2.3.15 e consistiu em supor inicialmente um fundo do tipo Shirley [96] para todas as regiões. As componentes utilizadas nos espectros dos fotoelétrons Si $2p$ foram dubletos cuja razão de áreas das componentes ($2p_{1/2} / 2p_{3/2}$) foi de 0,5 (seção 4.4.2) e separação em energia foi de 0,6 eV, com largura fixa 0,96 eV e forma dada pela soma ponderada das funções Gaussiana (80%) e Lorentziana (20%), denominada Pseudo Voigt. A componente correspondente ao Si no SiC nos espectros foi utilizada como referência de energia de ligação SiC ($2p_{3/2} = 100,4$ eV).

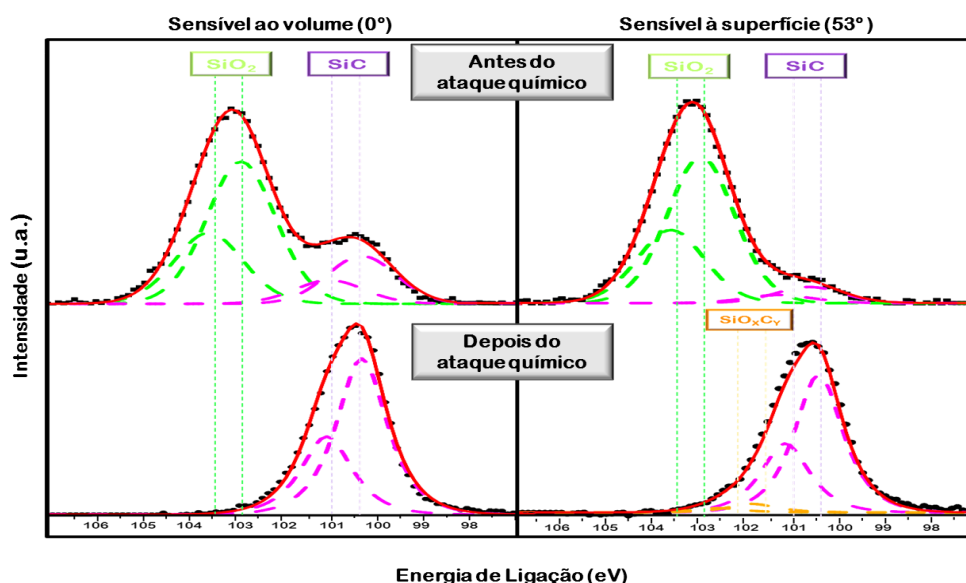


Figura 28 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível $2p$ do Si para ângulos com relação à normal da superfície de: 0° (sensível ao volume) e 53° (sensível à superfície) para a face Si da amostra $^{16}\text{O}_2/1$, analisada antes e depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes do Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ relativas às ligações do Si nas configurações SiO_2 , SiC e SiO_xC_y são mostradas, sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha contínua, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.

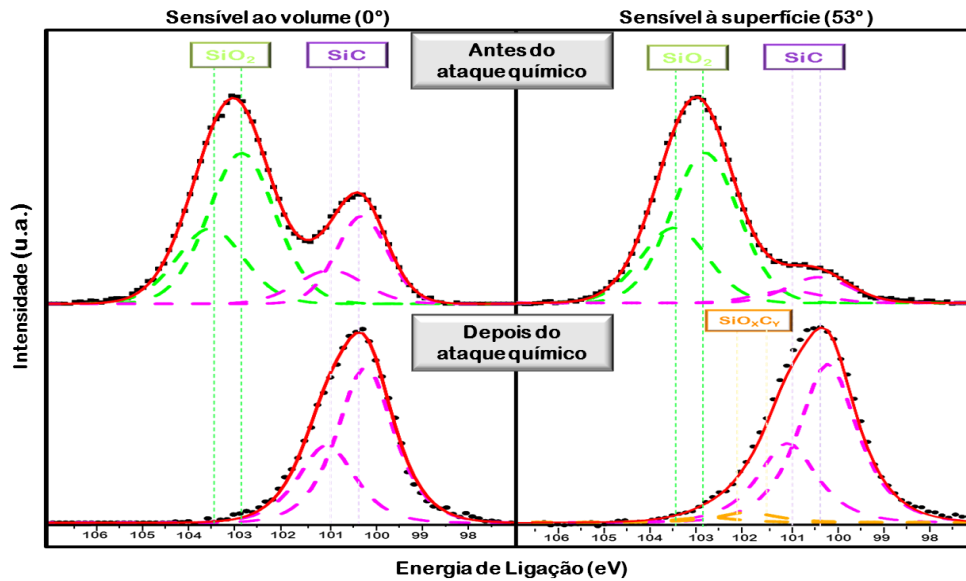


Figura 29 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível $2p$ do Si para ângulos com relação à normal da superfície de: 0° (sensível ao volume) e 53° (sensível à superfície) para a face Si da amostra $^{18}\text{O}_2/2$, analisada antes e depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes do Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ relativas às ligações do Si nas configurações SiO_2 , SiC e SiO_xC_y são mostradas, sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha contínua, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.

Em ambas as amostras, as análises realizadas na configuração mais sensível à interface (ao volume) antes do ataque químico permitiram a melhor identificação das componentes Si-C (em 100,4 eV), atribuídas às ligações do Si no substrato [20,67], como esperado. As componentes correspondentes ao óxido também foram identificadas (102,8 eV) [97] e as componentes referentes ao SiO_xC_y não foram visíveis em nenhuma das amostras. Já a configuração sensível à superfície nas análises das amostras após o ataque químico permitiu identificar as componentes correspondentes ao oxycarbeto de silício (101,6 eV) (Figuras 28 e 29).

Para confirmar a presença da camada interfacial composta basicamente por oxycarbeto de silício nas amostras após o ataque químico, foram realizadas novas análises, agora com ângulo mais rasante de 70° . A Figura 30 mostra os espectros dos fotoelétrons provenientes dos orbitais $2p$ do Si a 70° , mais sensível à superfície

da amostra em comparação com os resultados anteriormente obtidos para a configuração a 53°.

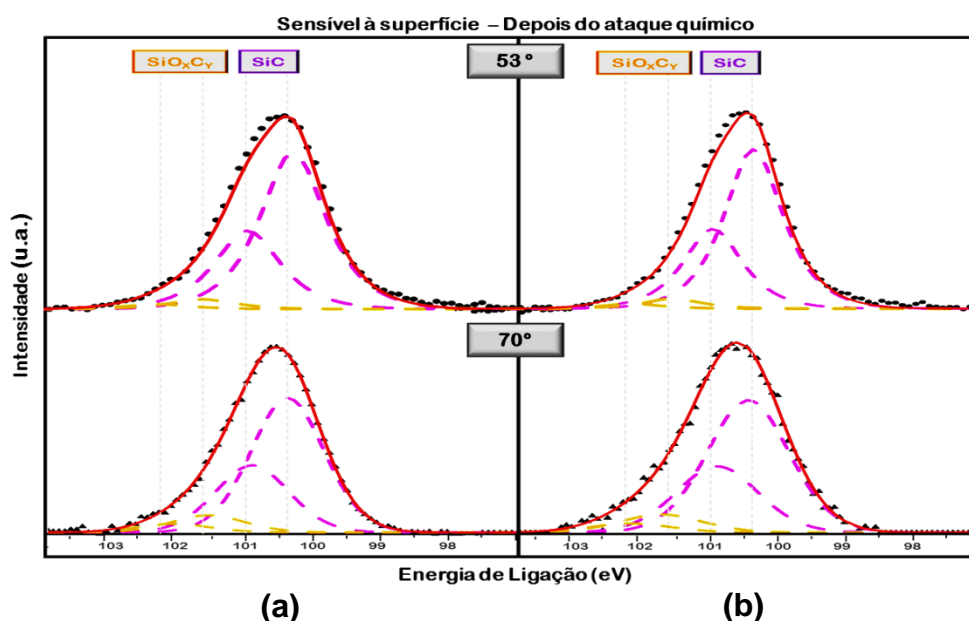


Figura 30 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Si para ângulos com relação à normal da superfície de: 53° e 70°, sendo o ângulo de 70° mais sensível à superfície, para a face Si das amostras: (a) $^{16}\text{O}_2/1$ e (b) $^{18}\text{O}_2/2$, analisadas depois do ataque químico. As posições em energia para as componentes do Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ relativas às ligações do Si nas configurações SiC e SiO_xC_y são mostradas sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.

Foi possível comparar áreas proporcionais das curvas correspondentes às componentes Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ do SiO_xC_y para as medidas realizadas a 53° e a 70°. Os valores encontrados mostram um aumento na área dos picos para a configuração mais sensível à superfície (70°) e estão dispostos na Tabela III.

Tabela III – Comparativo das áreas proporcionais das curvas correspondentes ao Si do SiO_xC_y para as análises feitas em ângulos de 53° e 70° com relação à normal das amostras.

AMOSTRA	53°	70°
$^{16}\text{O}_2/1$	11,3%	12,4%
$^{18}\text{O}_2/2$	12,0%	13,4%

Foram realizadas análises em ângulo de 70° na face C de ambas as amostras. A Figura 31 apresenta os espectros comparando as faces e as amostras na mesma configuração, sendo que em ambas foi possível visualizar as componentes do substrato e do oxicarbeto de silício.

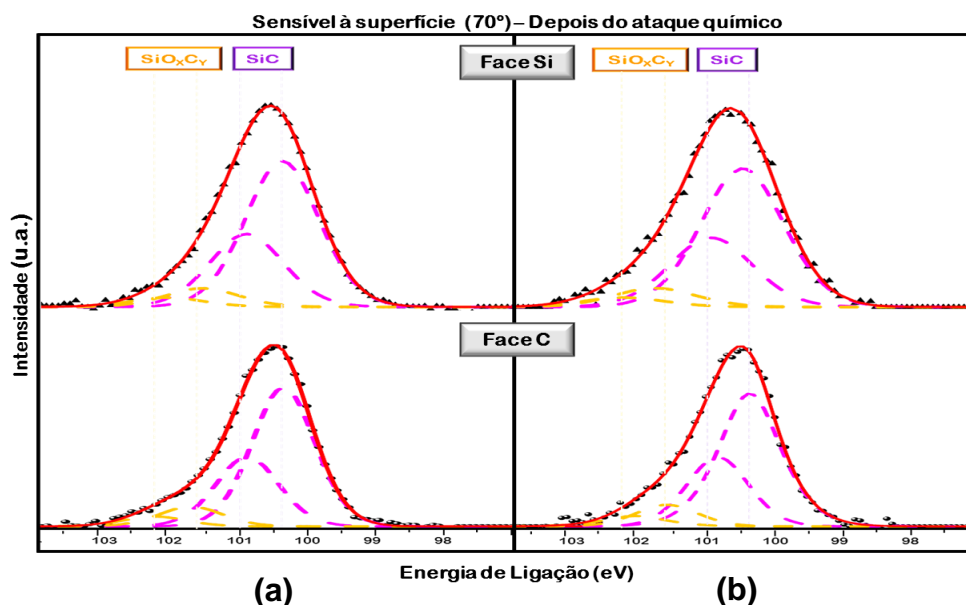


Figura 31 – Espectros dos fotoelétrons provenientes do nível 2p do Si para ângulo com relação à normal da superfície de 70° para as faces Si e C das amostras de 4H–SiC tratadas em: (a) $^{16}\text{O}_2/1$ e (b) $^{18}\text{O}_2/2$, analisadas depois do *ataque químico*. As posições em energia para as componentes Si 2p_{1/2} e Si 2p_{3/2} relativas às ligações do Si nas configurações SiC e SiO_xC_y são mostradas sendo que os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas tracejadas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e a curva em linha, à sua soma. A intensidade é dada em u.a., que corresponde a unidades arbitrárias.

As áreas proporcionais das curvas correspondentes às componentes Si 2p_{1/2} e Si 2p_{3/2} do SiO_xC_y para as medidas realizadas a 70° nas faces Si e C de ambas as amostras foram calculadas e seus valores estão dispostos na Tabela IV. É possível notar um aumento na área dos picos para a face C, nos dois casos.

Tabela IV IV – Comparativo das áreas proporcionais das curvas correspondentes ao Si do SiO_xC_y para as análises nas faces Si e C, medidas a 70° com relação à normal das amostras.

AMOSTRA	53°	70°
$^{16}\text{O}_2/1$	11,3%	12,4%
$^{18}\text{O}_2/2$	12,0%	13,4%

Através das análises por XPS das amostras de 4H-SiC ($^{16}\text{O}_2/1$ e $^{18}\text{O}_2/2$, ambas as faces), foi possível caracterizar a vizinhança química do Si na interface. Com um ângulo sensível ao volume (0°) antes do ataque químico, foi possível identificar as componentes Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ referentes ao SiC e ao filme de SiO_2 , mas não das componentes referentes ao SiO_xC_y . A partir da análise sob ângulos sensíveis à superfície (53° e 70°), em ambas as amostras e após o ataque químico, foram identificadas as componentes Si $2p_{1/2}$ e Si $2p_{3/2}$ do substrato e do oxidocarbeto de silício, sendo que as áreas proporcionais dos picos aumentam com o aumento do ângulo de detecção e na face C em relação à face Si.

5.1.2.2 Determinação da espessura do filme dielétrico através de c-RBS e NRA

As amostras $^{16}\text{O}_2/1$, $^{18}\text{O}_2/2$ e $^{18}\text{O}_2/4$, em ambas as faces, tiveram suas densidades superficiais de ^{16}O e ^{18}O determinadas por c-RBS e NRA, respectivamente, conforme descrito na seção 4.4.1. A simulação foi realizada com auxílio do programa *OriginPro 7.5*, utilizando o recurso *Peak Fitting* para ajuste da gaussiana e cálculo da área do pico. A Tabela V apresenta as densidades superficiais de ^{16}O e ^{18}O determinadas por c-RBS e NRA para cada uma das amostras em ambas as faces. Os respectivos valores de espessura foram calculados a partir da relação $10^{15} \text{ O.cm}^{-2} \sim 0,226 \text{ nm SiO}_2$ (ver seção 4.4.1.1.1).

Tabela V – Densidades superficiais de ^{16}O e ^{18}O determinadas por c-RBS e NRA, respectivamente, e espessuras correspondentes calculadas para cada uma das amostras.

Amostra	^{16}O ($10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$)	^{18}O	Espessura (nm)
$^{16}\text{O}_2/1\text{h}$ - face Si	$50 \pm 2,50$	-	11,3
$^{16}\text{O}_2/1\text{h}$ - face C	$360 \pm 18,00$	-	81,4
$^{18}\text{O}_2/2\text{h}$ - face Si	-	$28 \pm 1,40$	6,3
$^{18}\text{O}_2/2\text{h}$ - face C	-	$45 \pm 2,25$	10,1
$^{18}\text{O}_2/4\text{h}$ - face Si	-	$29 \pm 1,45$	6,5
$^{18}\text{O}_2/4\text{h}$ - face C	-	$82 \pm 4,10$	18,6

Esses valores serão comparados com os valores obtidos por TEM (sessão 5.1.2.3).

5.1.2.3 Determinação da espessura do filme dielétrico através de TEM e análise de HRTEM

As amostras $^{16}\text{O}_2/1$, $^{18}\text{O}_2/2$ e $^{18}\text{O}_2/4$, em ambas as faces, foram submetidas à preparação de amostras com vista transversal (*cross section*) e analisadas no TEM operando a 200 kV, conforme descrito na seção 4.4.3. Utilizando o modo difração foi possível orientar as amostras em um eixo de zona conhecido e perpendicular ao plano de crescimento do óxido, o que permitiu medir a espessura do filme de dióxido de silício, com auxílio do programa *Digital Micrograph 3.8.2* da *Gatan Inc*. As Figuras 32, 33, e 34 mostram imagens em campo claro das amostras analisadas, bem como a linha de medida da espessura (em vermelho).

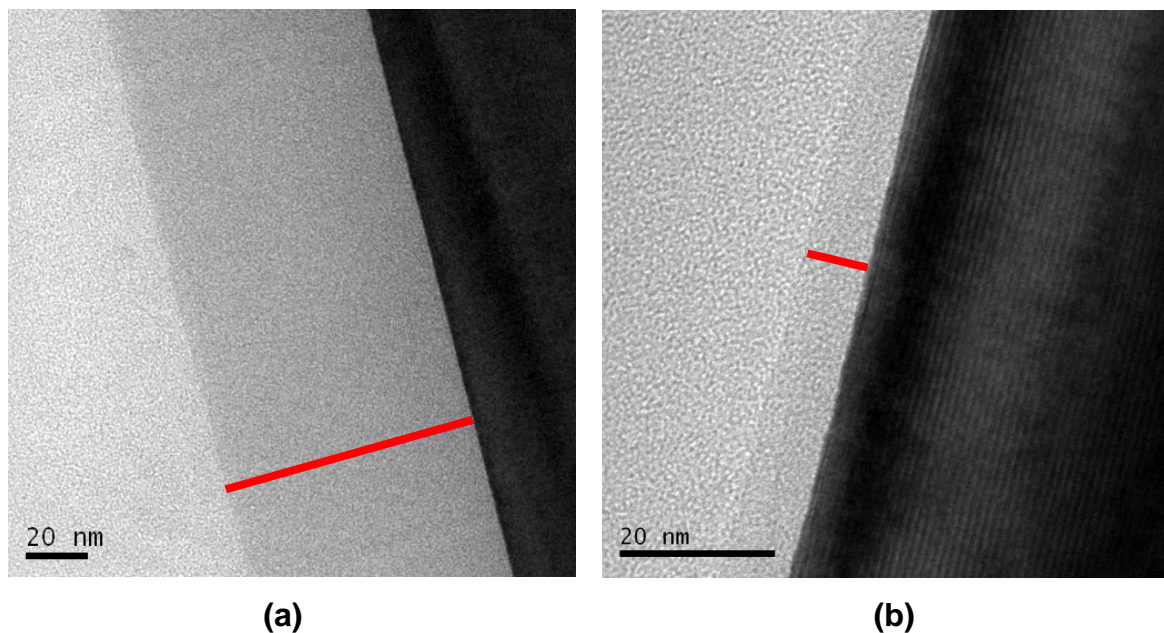


Figura 32- Imagem de TEM das amostras $^{16}\text{O}_2/1$: **(a)** Face C: 81,9 nm e **(b)** Face Si: 8,9 nm, ambas orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. As linhas mostram a espessura média de SiO_2 obtida a partir da medida de dez regiões diferentes ao longo da imagem.

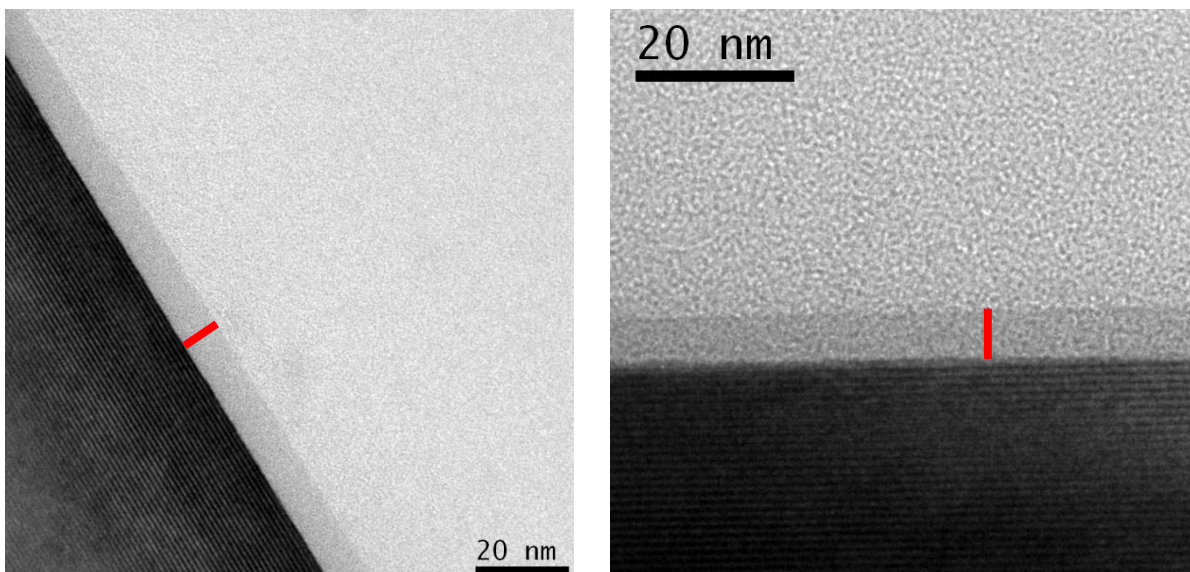


Figura 33 - Imagem de TEM das amostras $^{18}\text{O}_2/2$: **(a)** Face C: 8,8 nm e **(b)** Face Si: 5,7 nm, ambas orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. As linhas mostram a espessura média de SiO_2 obtida a partir da medida de dez regiões diferentes ao longo da imagem.

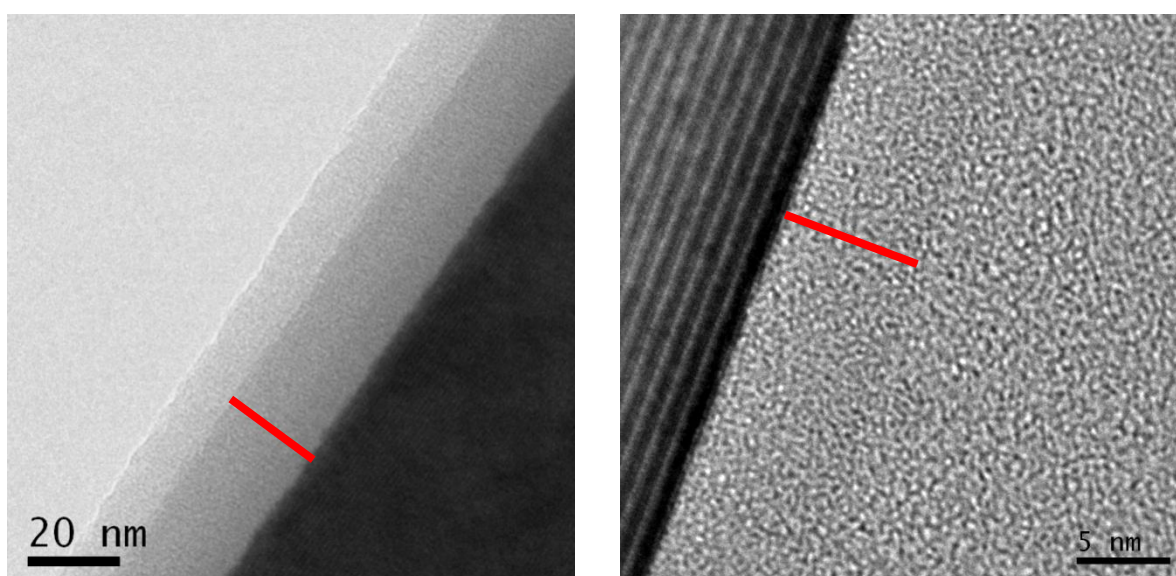


Figura 34 - Imagem de TEM das amostras $^{18}\text{O}_2/4$: **(a)** Face C: 20,5 nm e **(b)** Face Si: 7,1 nm, ambas orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. As linhas mostram a espessura média de SiO_2 obtida a partir da medida de dez regiões diferentes ao longo da imagem.

A Tabela VI apresenta um comparativo dos valores de espessura de filme dielétrico determinadas por c-RBS, NRA e TEM. Os resultados obtidos por técnicas com feixe de íons foram semelhantes aos encontrados através de análise por TEM.

Tabela VI - Densidades superficiais de ^{16}O e ^{18}O determinadas por c-RBS e NRA, respectivamente, e espessuras correspondentes calculadas para cada uma das amostras.

Amostra	Espessura (nm)	
	c-RBS ou NRA	TEM
$^{16}\text{O}_2/1\text{h}$ - face Si	11,3 \pm 0,6	8,9 \pm 0,9
$^{16}\text{O}_2/1\text{h}$ - face C	81,4 \pm 4,1	81,9 \pm 0,3
$^{18}\text{O}_2/2\text{h}$ - face Si	6,3 \pm 0,3	6,7 \pm 0,4
$^{18}\text{O}_2/2\text{h}$ - face C	10,1 \pm 0,5	8,8 \pm 0,5
$^{18}\text{O}_2/4\text{h}$ - face Si	6,5 \pm 0,3	7,1 \pm 0,7
$^{18}\text{O}_2/4\text{h}$ - face C	18,6 \pm 0,9	20,5 \pm 0,4

A Figura 35 mostra o padrão de difração da amostra $^{18}\text{O}_2/2$ face C que foi orientada na família de planos $\langle 1\ 1\ \underline{2}\ 0 \rangle$. O mapa de Kikuchi⁷ referente ao c-SiC, é mostrado na Figura 36. As demais amostras foram orientadas no mesmo eixo.

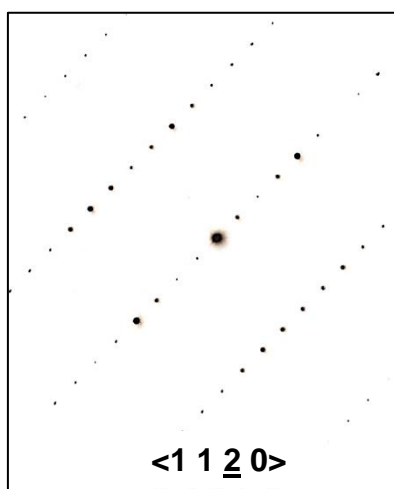


Figura 35 - Padrão de difração da amostra $^{18}\text{O}_2/2$ face C orientada na família de planos $\langle 1\ 1\ \underline{2}\ 0 \rangle$.

⁷ Mapa de Kikuchi: é um mapa relativo a um cristal, contendo as linhas de Kikuchi, que são obtidas através da difração de feixe divergente de elétrons do cristal, devido ao espalhamento incoerente que os elétrons sofrem ao atravessarem o material monocristalino. O Mapa de Kikuchi fornece dados sobre as possíveis orientações cristalográficas do material.

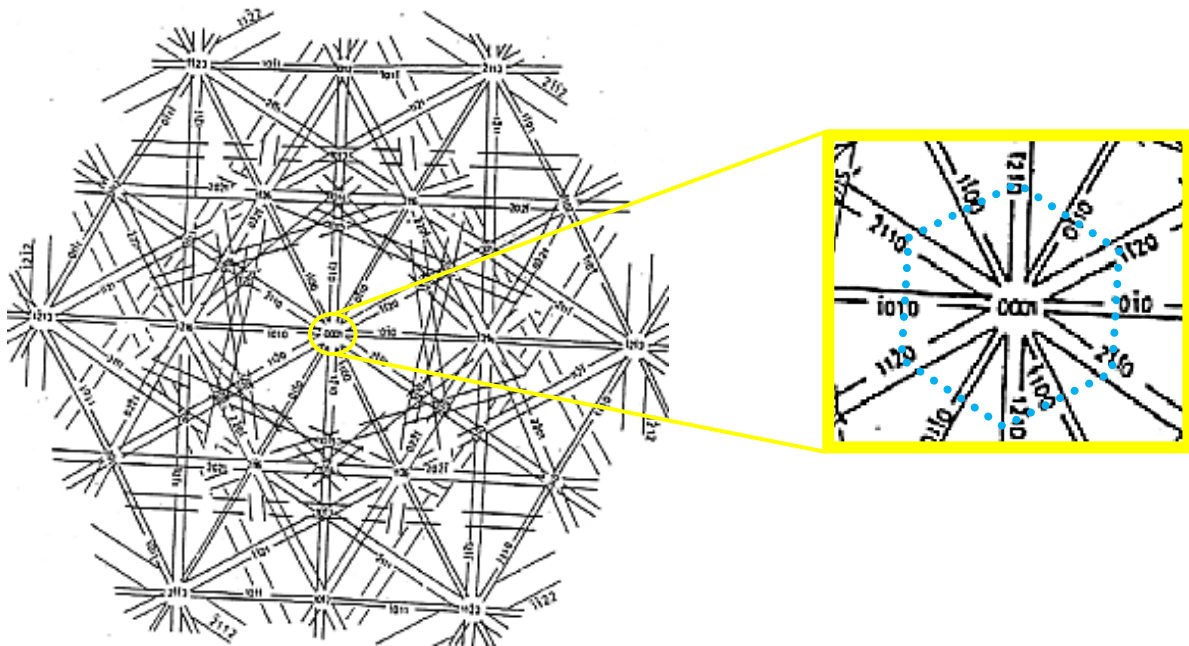


Figura 36 – Mapa de Kikuchi do c-SiC. No detalhe, a família de planos $\langle 1\ 1\ 2\ 0 \rangle$ na qual as amostras foram orientadas [92,98].

Também foi possível obter imagens em alta resolução⁸, permitindo a identificação de uma interface irregular (~1 a 2 nm) entre a região do substrato (cristalino) e do óxido (amorfo), onde foram identificados os oxicarbeto de silício por XPS, no presente trabalho. A Figura 37 mostra uma imagem de alta resolução da amostra $^{18}\text{O}_2/2$ Face C.

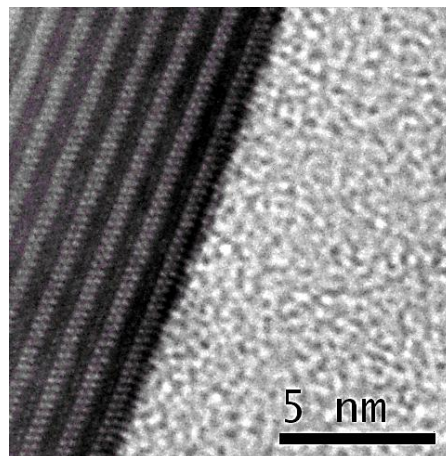


Figura 37 - Imagem de alta resolução da amostra $^{18}\text{O}_2/2$ Face C orientada na família de planos $\langle 1\ 1\ 2\ 0 \rangle$ mostrando a interface irregular entre o substrato e o filme dielétrico, conforme previsto [20].

⁸ Imagens de alta resolução são aquelas nas quais é possível definir ou resolver os planos cristalinos (colunas de átomos), assim como os defeitos presentes na rede cristalina.

5.2 CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE DIELÉTRICO SOBRE 6H-SiC E A INTERFACE FORMADA

A amostra 6H/1, previamente caracterizada em um trabalho do grupo [50], quanto à espessura por análise de NRA e quanto ao ambiente químico por XPS, foi analisada por TEM, STEM e EELS. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Titan 80-300TM, descrito na seção 4.4.3. As Figuras 38 e 39 mostram uma imagem de alta resolução que permitiu a identificação de uma interface irregular (~1 a 2 nm) entre a região cristalina (do substrato) e a região amorfa (do óxido), conforme previsto [20].

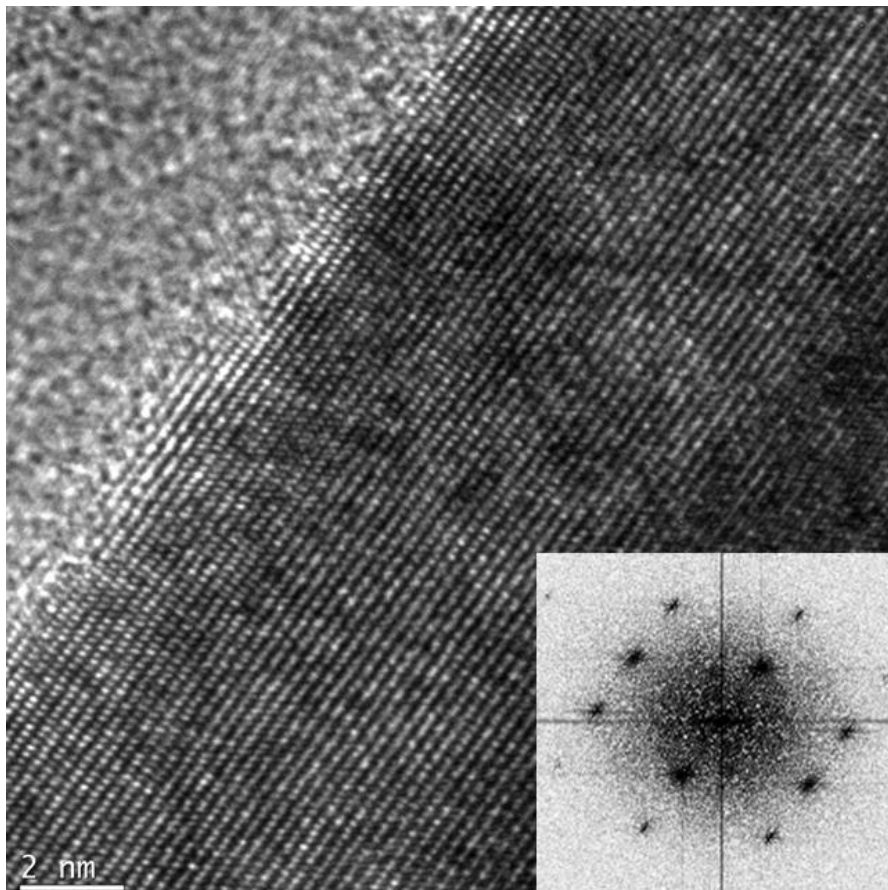


Figura 38 – Imagem de alta resolução da amostra 6H/1 orientadas na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$. (conforme mostra a Transformada de Fourier), evidenciando a interface irregular entre o substrato e o filme dielétrico.

É visível uma variação de contraste na região interfacial que poderia indicar diferença de orientação do cristal. Para verificar essa possibilidade, foram feitas imagens de transformada de Fourier (FFT) nas regiões A, B e C como mostra a imagem da Figura 39.

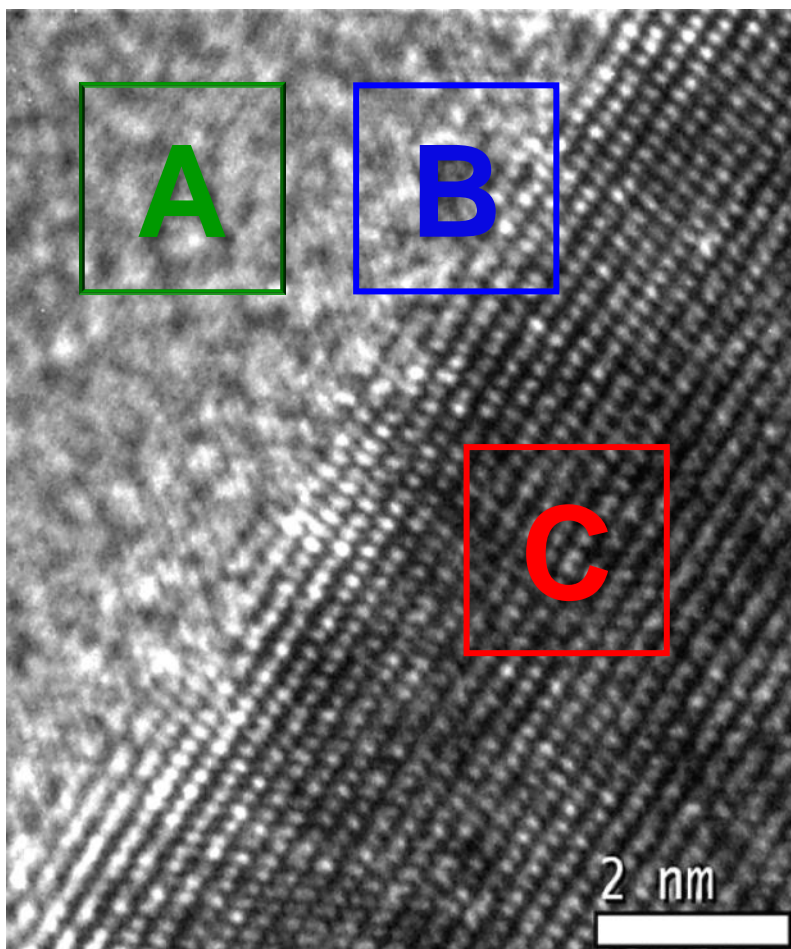


Figura 39 – Detalhe da imagem da Figura 38. A, B e C representam as regiões utilizadas para comparação da estrutura cristalina (via transformada de Fourier): (a) e (b) referem-se às regiões de início do óxido e interface, respectivamente, enquanto (c) mostra uma região do substrato.

A partir das FFTs das regiões assinaladas na Figura 39, foram obtidas imagens em espaço real utilizando máscaras, com o software *Digital Micrograph 3.8.2* da *Gatan Inc*, como mostra a Figura 40.

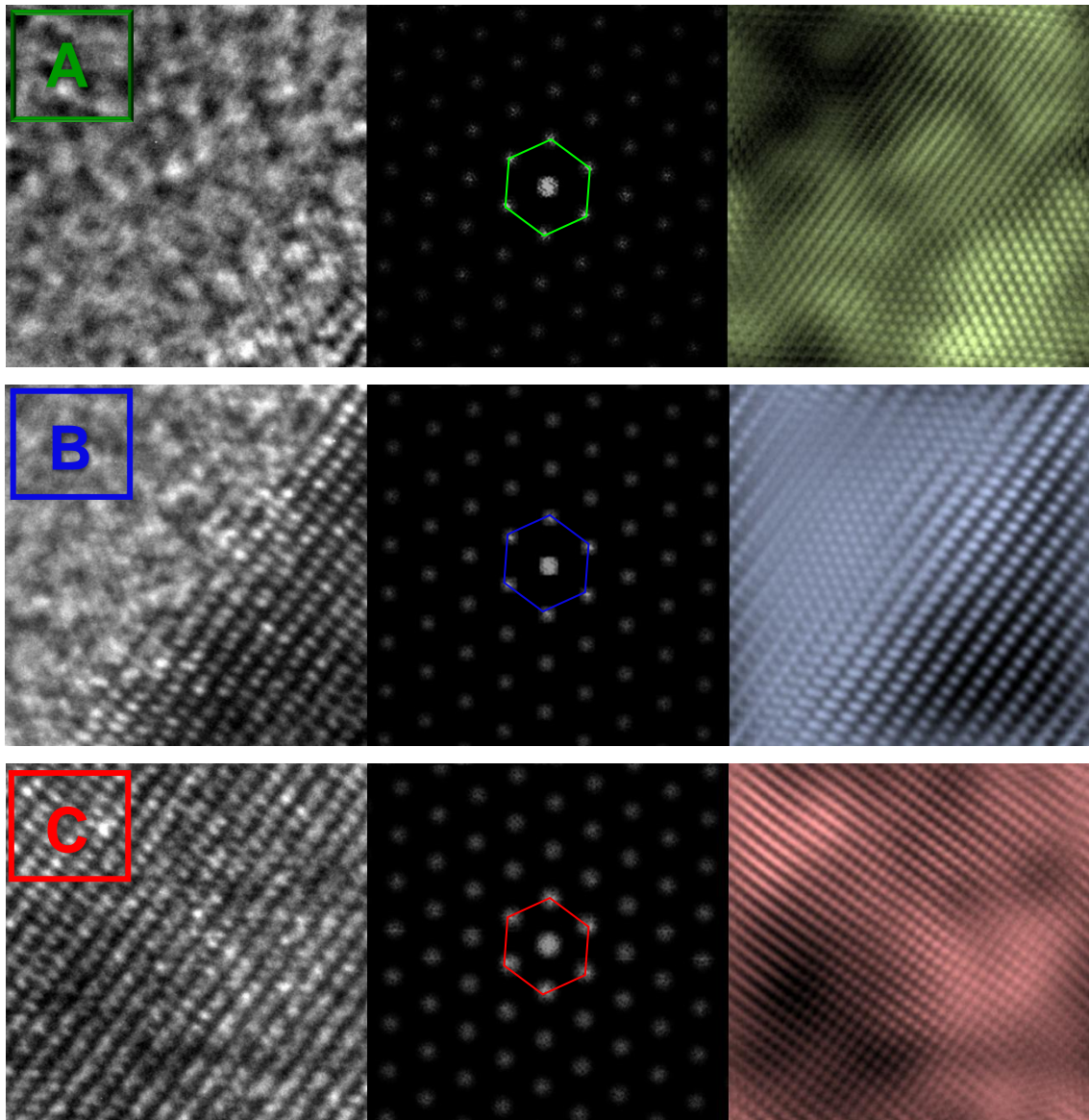


Figura 40 – *Direita*: detalhes da imagem da Figura 39 (à direita). *Centro*: imagens de FFT com as máscaras utilizadas. *Esquerda*: imagens obtidas a partir dessas máscaras.

Na figura 40, mesmo que visualmente as orientações das três regiões pareçam ser de diferentes estruturas, os tratamentos de imagem mostram que todas possuem a estrutura do SiC (orientada na família de planos $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$). Essa diferença visual pode ser atribuída a mudanças de espessura da amostra. No entanto, não pode ser descartada a possibilidade da presença dos oxicarbeto de silício nessa região, já que sua estrutura não é conhecida em termos de imagens de TEM. Outro dado importante da imagem é que a interface é irregular, o que leva a crer na presença dos oxicarbeto de silício.

A Figura 41 também é uma imagem em alta resolução e permite realizar a medida da camada de SiO_2 , conforme mostra a linha vermelha na figura. O valor encontrado, 5,2 nm, é comparável ao dado do trabalho anterior, medido por análise com feixe de íons (5 nm) [50].

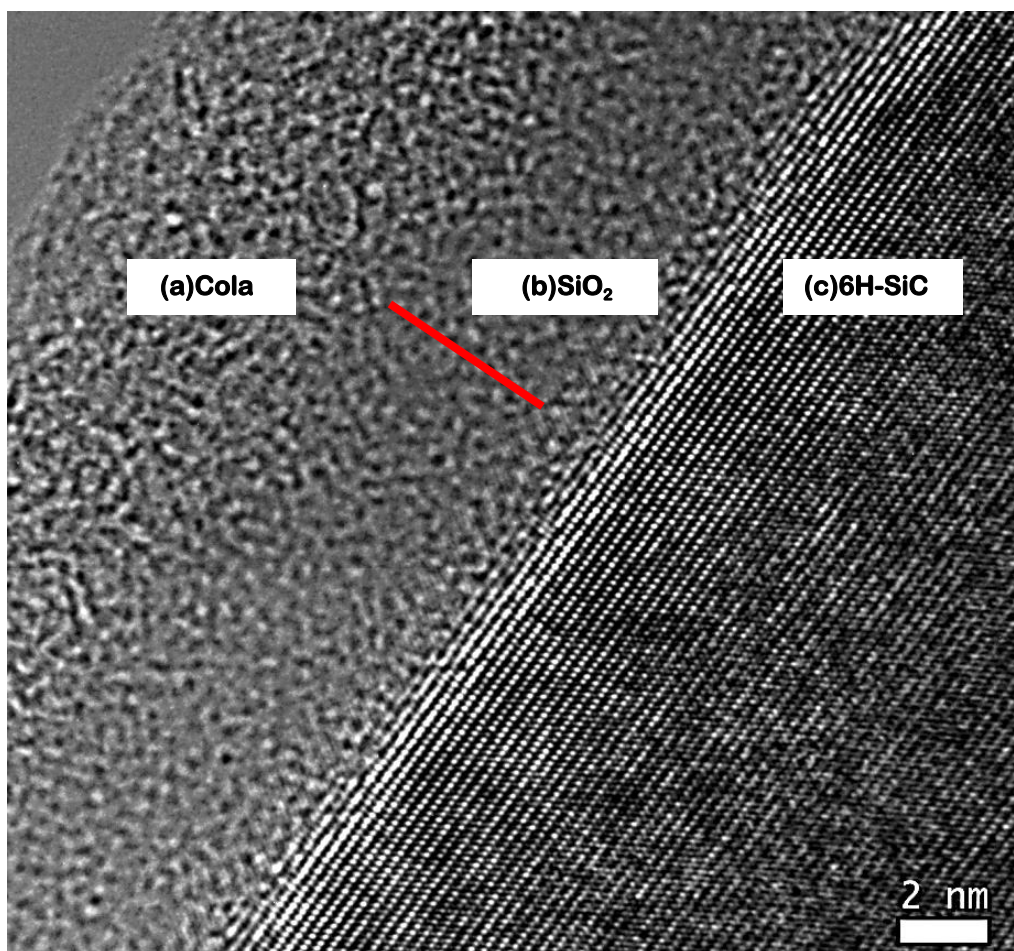


Figura 41 – Imagem em alta resolução que mostra uma diferença de contraste entre as regiões da cola **(a)**, do filme de SiO_2 **(b)** e do substrato de 6H-SiC **(c)**, permitindo obter o valor da espessura do filme dielétrico (5,2 nm).

A amostra foi, então, caracterizada por STEM/EELS. A Figura 41 mostra uma imagem da interface em campo escuro anular de alto-ângulo (HAADF, na sigla em inglês). Neste modo, é obtido alto contraste de número atômico Z , bem como de densidade. Como a diferença de Z entre o SiC e filme dielétrico é muito pequena, a caracterização foi baseada na densidade dos dois materiais. Sendo o SiC mais denso que o SiO_2 ($3,21 \text{ g.cm}^{-3}$ e $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente [99]) a região

apresenta-se mais clara. A linha vermelha indica a região onde foi realizada a análise de EELS em perfil.

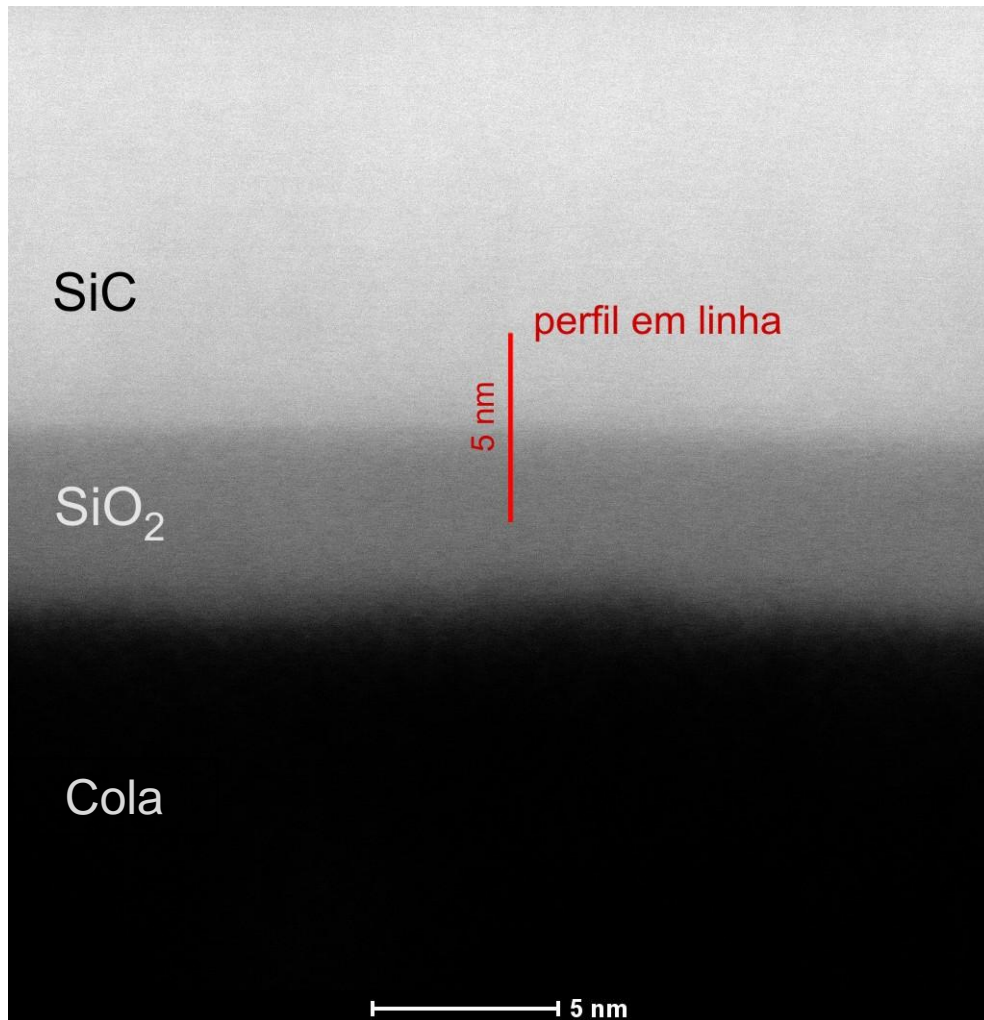


Figura 42 – Imagem em modo STEM da amostra 6h/1. A região mais clara indica a presença de SiC, a intermediária, do SiO₂ e a mais escura indica a região da cola.

A partir dessa imagem, foi estabelecida uma linha de análise ponto a ponto (resolução de feixe ~ 0,1 nm) através do filtro GIF, obtendo os resultados de EELS mostrados nas Figura 43 a 46, medidos de forma separada para cada elemento.

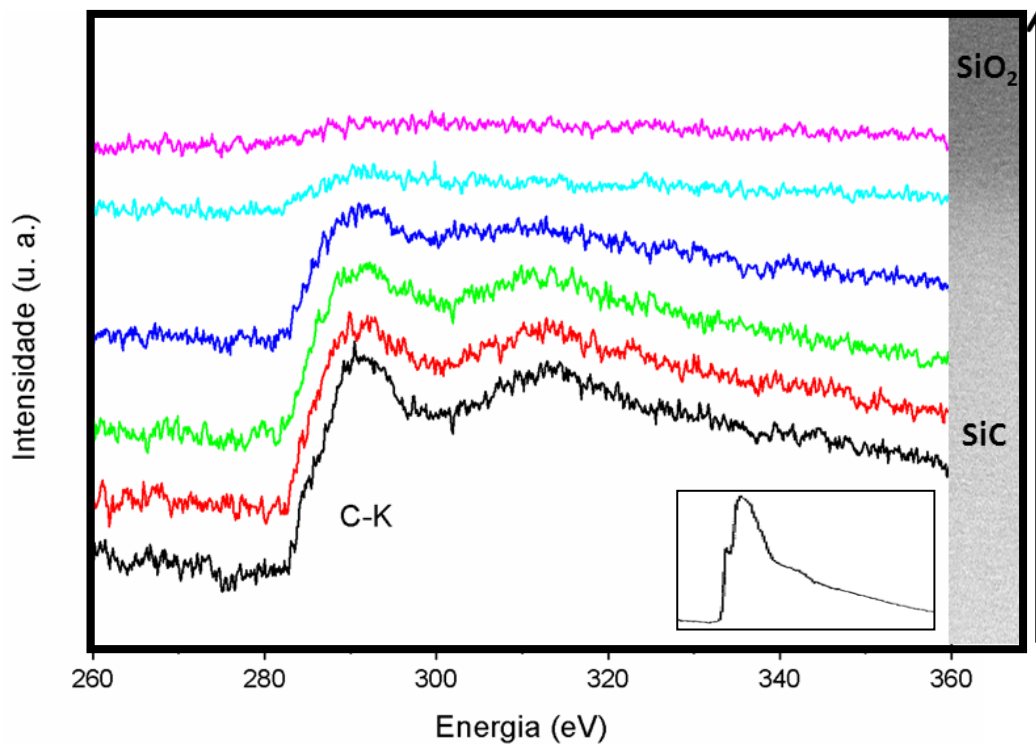


Figura 43 – Espectros de EELS, com dispersão de 0,1 eV/canal, referente ao Carbono (linha K), partindo em linha do SiC até a região do SiO₂. No detalhe, o espectro esperado para o C-K [¹⁰⁰].

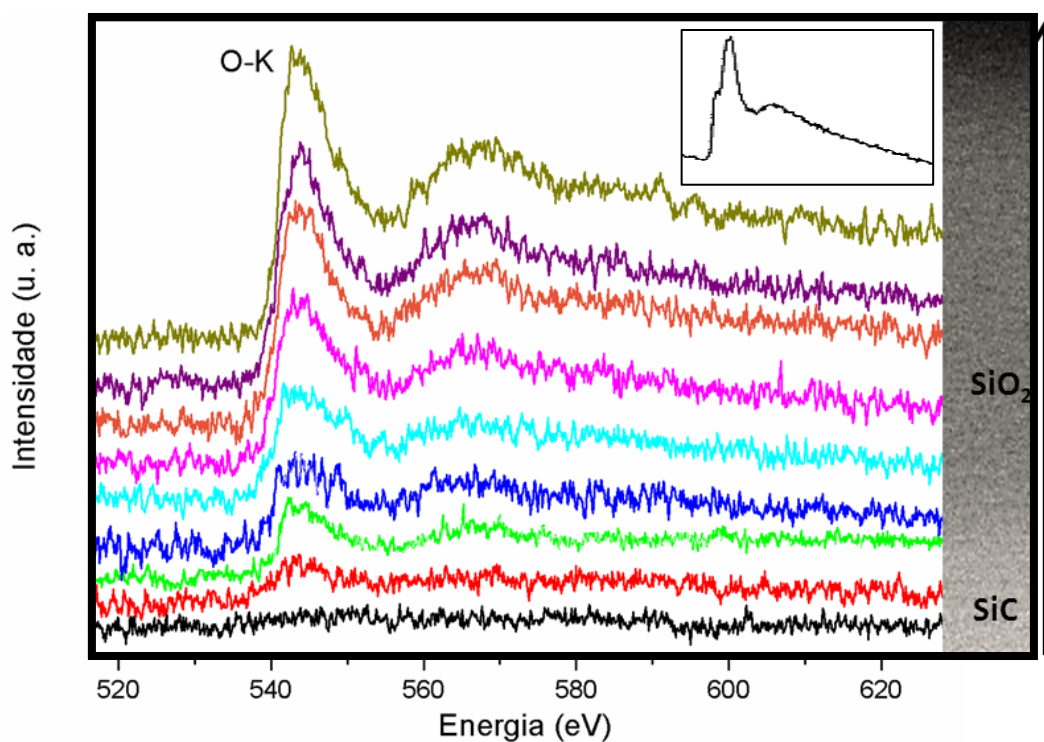


Figura 44 – Espectros de EELS, com dispersão de 0,1 eV/canal, referente ao Oxigênio (linha K), partindo em linha do SiC até a região do SiO₂. No detalhe, o espectro esperado para o O-L [¹⁰⁰].

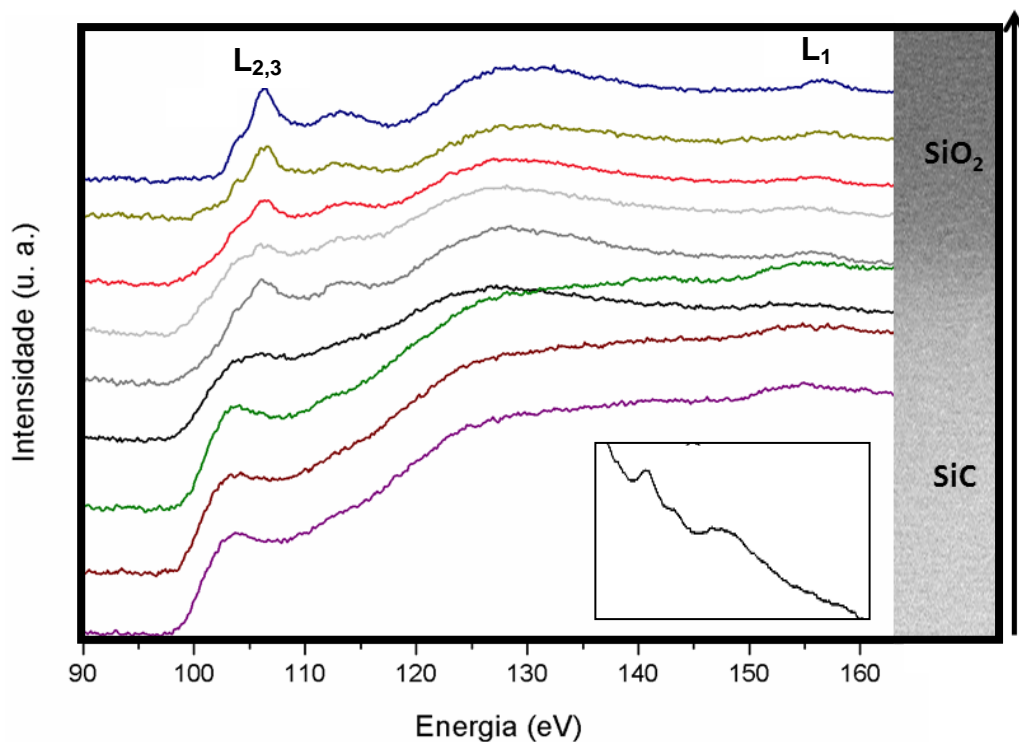


Figura 45 – Espectros de EELS, com dispersão de 0,1 eV/canal, referente ao Silício (linhas L₁, L₂ e L₃), ao longo de uma linha do SiC até a região do SiO₂. No detalhe, o espectro esperado para o Si-L_{1,2,3} [¹⁰⁰].

Nas Figuras 42, 43 e 44, a evolução da análise mostra a presença de C no SiC, O no SiO₂ e de Si em todo o perfil analisado, como era esperado. Pequenas alterações nas curvas da região de transição podem ser observadas, mas não possibilitam identificar, em termos da presença de SiO_xC_y, a região interfacial.

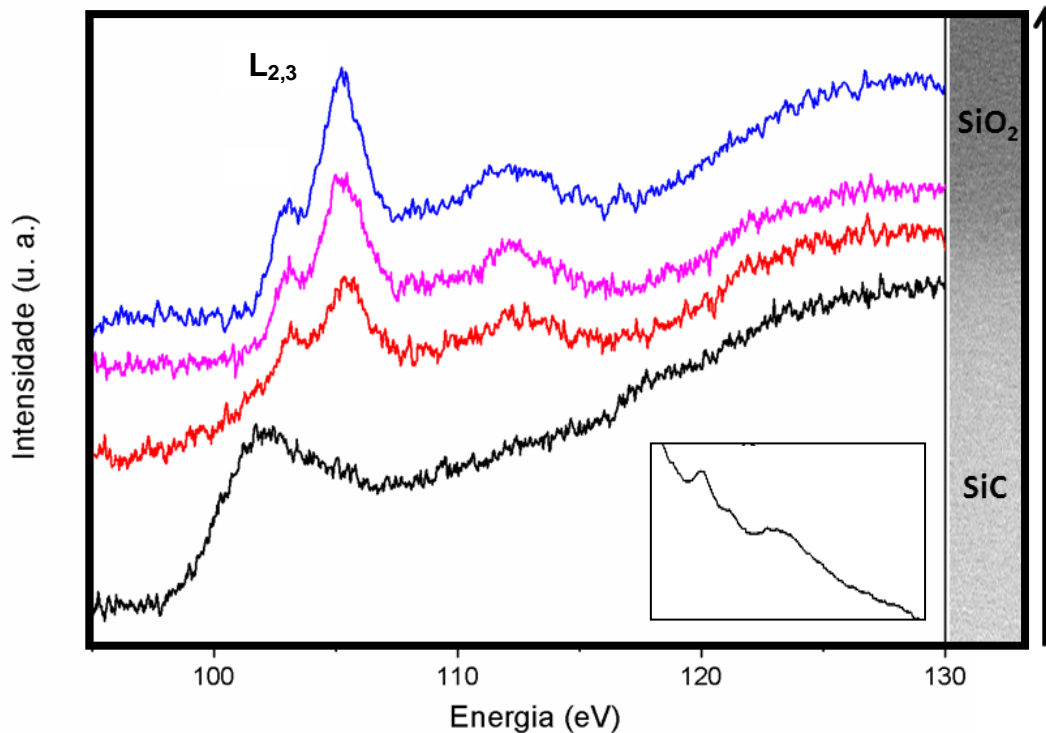


Figura 46 – Espectros de EELS, com dispersão em energia de 0,03 eV/canal, referente ao Silício.
 No detalhe, o espectro esperado para o Si-L_{1,2,3} [100].

Não foi possível obter os resultados de EELS com uma amostragem que permitisse verificar a presença de uma camada interfacial de oxycarbeto de silício entre o filme de SiO₂ e o substrato de SiC, mesmo utilizando uma dispersão de 0,03 eV/canal. Fatores inerentes à técnica, à amostra e/ou ao equipamento como: deposição de carbono durante a aquisição dos espectros, contaminação e deslocamento da amostra não permitiram o uso de uma resolução maior e/ou aumento no tempo de aquisição dos dados. Com isso, não foi possível quantificar a evolução dos espectros obtidos.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizadas medidas comparativas da espessura do filme dielétrico crescido termicamente sobre o substrato de 4H-SiC através de análises envolvendo feixe de íons e TEM, obtendo-se resultados semelhantes em ambas as técnicas. Também foi possível caracterizar vizinhança química do Si, por análises de XPS, evidenciando a existência de uma região contendo SiO_xC_y na região interfacial SiO_2/SiC .

As análises de HRTEM permitiram a medida da espessura do filme dielétrico na amostra 6H/1, com resultado muito semelhante ao obtido por análise com feixe de íons no trabalho que antecedeu a este [50]. Também evidenciaram para as amostras de 4H-SiC e de 6H-SiC as interfaces abruptas (~1 a 2 nm) e irregulares, porém não foram conclusivas para definir a camada de SiO_xC_y entre o substrato de SiC e o filme de SiO_2 devido à pequena diferença de contraste de massa entre os compostos.

Os resultados de STEM/EELS não permitiram identificar a presença de SiO_xC_y na região interfacial entre o dielétrico e o substrato. Fatores como a deposição excessiva de carbono e o deslocamento da amostra durante a análise não permitiram que o tempo e a resolução das aquisições dos espectros de EELS fossem maiores, prejudicando a exatidão dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ GREEN, M.L.; GUSEV, E.P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E.L.; **J. Appl. Phys.**, 90, 2057, 2001.
- ² DEGRAEVE, R.; KACZER, B.; GROESENEKEN, G.; **Microelectron. Reliab.**, 39, 1445, 1999.
- ³ DRAPER, B.; PALMER, D.; **IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.**, 2, 399, 1979.
- ⁴ JEON, D.-S.; BURK, D.E.; **IEEE Trans. Electron Devices**, 38, 2101, 1991.
- ⁵ AGARWAL, A.; SADDOW, S.E.; **Advances in Silicon Carbide Processing and Application.**, v.1; Artech House INC.: New York, 2004.
- ⁶ SINGH, R.; **Microelectron. Reliab.**, 46, 713, 2006.
- ⁷ CASADY, J.B.; JOHNSON, R.W.; **Solid-State Electron.**, 39, 1409, 1996.
- ⁸ BHATNAGAR, M.; BALIGA, B.J.; **IEEE Trans. Electron Devices**, 40, 645, 1993.
- ⁹ COOPER JR., J.A.; MELLOCH, M.R.; SINGH, R.; AGARWAL, A.; PALMOUR, J.W.; **IEEE Trans. Electron Devices**, 49, 658, 2002.
- ¹⁰ TREW, R.J.; YAN, J.B.; MOCK, P.M.; **Proc. IEEE**, 79, 598, 1991.
- ¹¹ MORKOC, H.; STRITE, S.; GAO, G.B.; LIN, M.E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M.; **J. Appl. Phys.**, 76, 1363, 1994.
- ¹² BUNTYAN, V.V.; AROUNTIOUNIAN, V.M.; **J. Phys. D**, 40, 6355, 2007.
- ¹³ ERVIN JR., G.; **J. Am. Ceram. Soc.**, 41, 347, 1958.
- ¹⁴ JORGENSEN, P.J.; WADSWORTH, M.E.; CULTER, I.B.; **J. Am. Ceram. Soc.**, 42, 613, 1959.
- ¹⁵ HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V.; **Microelectron. Eng.**, 36, 167, 1997.
- ¹⁶ DEAL, B.E.; GROVE, A.S.; **J. Appl. Phys.**, 36, 3770, 1965.

-
- ¹⁷ AFANASEV, V.V.; BASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULZ, M.; **Phys. Status Solidi A**, 162, 321, 1997.
- ¹⁸ CHUNG, G.Y.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; MCDONALD, K.; DI VENTRA, M.D.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; WELLER, R.A.; **Appl. Phys. Let.**, 76 (13), 1713, 2000.
- ¹⁹ AFANAS'EV, V.V.; **Microelectron. Eng.**, 48, 241, 1999.
- ²⁰ ÖNNEBY, C.; PANTANO, C.G.; **J. Vac. Sci. Technol. A**, 15, 1597, 1997.
- ²¹ CANTIN, J.L.; VON BARDELEBEN, H.J.; SHISHKIN, Y.; KE, Y.; DEVATY, R.P.; CHOYKE, W.J.; **Phys. Rev. Let.**, 92, 015502, 2004.
- ²² CHANG, K.C.; NUHFER, N.T.; PORTER, L.M.; WAHAB, Q.; **Appl. Phys. Let.**, 77, 2186, 2000.
- ²³ LI, H.-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H.B.; SWEATMAN, D.; **Appl. Phys. Let.**, 70, 2028, 1997.
- ²⁴ LIPKIN, L.A.; DAS, M. K.; PALMOUR, J.W.; **Mater. Sci. Forum**, 389-393, 985, 2002.
- ²⁵ CHUNG, G.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; MCDONALD, K.; DI VENTRA, M.; CHANANA, R.K.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; WELLER, R. A.; **Appl. Phys. Let.**, 77, 3601, 2000.
- ²⁶ FUKUDA, K.; SUZUKI, S.; TANAKA, T.; ARAI, K.; **Appl. Phys. Let.**, 76 (12), 1585, 2000.
- ²⁷ PALMIERI, R.; RADTKE, C.; BOUDINOV, H.; DA SILVA, E. F., JR; **Appl. Phys. Let.**, 95, 113504, 2009.
- ²⁸ Ryu, S-H.; Agarwal, A.; Richmond, J.; Palmour, J.; Saks, N.; Williams, **IEEE Electron Device Let.**, 23, 321, 2002.
- ²⁹ PETERS, D.; SCHÖNER, A.; FRIEDRICHS, P.; STEPHANI, D.; **Mat. Science Forum**, 769, 433, 2003.
- ³⁰ GODIGON, P.; MARTIN, I.; GABRIEL, G.; GOMEZ, R.; PLACIDI, M.; VILLA, R.; **Mat. Science Forum**, 645-648, 1097, 2010.
- ³¹ BIELA, J.; SCHWEIZER, M.; WAFFLER, S.; WRZECIONKO, B.; KOLAR, J. W.; **Mat. Science Forum**, 645-648, 1101, 2010.

-
- ³² HILSENBECK, J.; XI, Z.; DOMES, D.; RÜSCHENSCHMIDT, K.; TREV, M.; RUPP, R.; **Mat. Science Forum**, 645-648, 1167, 2010.
- ³³ www.rohm.com/news/101004.html - acesso em 24/11/2010.
- ³⁴ WEITZEL, C.E.; PALMOUR, J.W.; CARTER, C.H., JR.; MOORE, K.; NORDQUIST, K.K.; ALLEN, S.; THERO, C.; BHATNAGAR, M.; **Electron Devices IEEE Transactions**, 43, (10),1732,1996.
- ³⁵ PLATANIA, E., CHEN, Z., CHIMENTO, F., LU, L., SANTI, E., RACITI, A., HUDGINS, J., MANTOOTH, A.; SHERIDAN, D., CASSADY, J., **Industry Applications Society Annual Meeting** ,1-8, 5-9, 2008.
- ³⁶ www.cree.com/products/power.asp - acesso em 10/12/2011, 10h.
- ³⁷ ROUND, H. J.; **Electrical Word**, 49, 309, 1907.
- ³⁸ CALAS, R.; PASCAL, P.; WYART, J.; **“Nouveau Traité de Chimie Minérale”**. Paris: Masson, 570-579, 1965.
- ³⁹ LELY, J.A.; **Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft**, 32, 229, 1955.
- ⁴⁰ TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F.; **J. Cryst. Growth**, 43, 209, 1978.
- ⁴¹ TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F.; **J. Cryst. Growth**, 52, 146, 1981.
- ⁴² KANAYA, M.; TAKAHASHI, J.; FUJIWARA, Y.; MORITANI, A.; **Appl. Phys. Let.**, 58, 56, 1991.
- ⁴³ 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.; **J. Cryst. Growth**, 211, 325, 2000.
- ⁴⁴ NAKAMURA, D.; GUNJISHIMA, I.; YAMAGUCHI, S.T.; OKAMOTO, A.; KONDO, H.; ONDA, S.; TAKATORI, K.; **Nature**, 430, 1009, 2004.
- ⁴⁵ NEUDECK, P. G.; **Glenn Research Center**, Cleveland, Ohio, NASA/TM, 209647, 1999.
- ⁴⁶ STRAUBINGER T.; SCHMITT, E.; STORM, S.; VOGEL, M.; WEBER, A-D.; WOHLFART, A.; **Mat. Science Forum**, 645-648, 3, 2010.

-
- ⁴⁷ MAKAROV, YU.N.; LITVIN, D.P.; VASILIEV, A.V.; SEGAL, A.S.; NAGALYUK, S.S.; HELAVA, H.; VORONOVA, M.I; SCHERBACHOV, K.D.; **Mat. Science Forum**, 645-648, 25, 2010.
- ⁴⁸ VAN LOAN, P. R.; **American Mineralogist**, 52, 946, 1967.
- ⁴⁹ CORRÊA, S.A.; **Propriedades físico-químicas de estruturas dielétrico/SiC e da camada interfacial formada**, Dissertação de mestrado, PGQ UFRGS, 2009.
- ⁵⁰ MUEHLHOFF, L.; CHOYKE, W.J.; BOZACK, M.J.; YATES JR.; **J. of Appl. Phys.**, 60 (8), 1986.
- ⁵¹ LECLERC, S.; **Damage induced by helium implantation in silicon carbide**, PhD Thesis, Université de Poitiers, 2007.
- ⁵² ROCCAFORTE, F.; GIANNAZZO, F.; RAINERI, V.; **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 43, 223001, 2010.
- ⁵³ EPHRAIM, F.; **"Inorganic Chemistry"** 2nd ed.; New York: Interscience Publishers, p. 885, 1954.
- ⁵⁴ GHANDHI, S.K.; **Semiconductor power devices**; John Wiley and Sons, 1977.
- ⁵⁵ BALIGA, B.J.; **J. of Appl. Phys.**, 53 (3), 1759, 1982.
- ⁵⁶ SZE, S.M., GIBBONS, G.; **Appl. Phys. Let.**, 8, 111, 1966.
- ⁵⁷ BHATNAGAR, M.; BALIGA, B.J.; **IEEE Trans. Electron Devices**, 40 (3), 645, 1993.
- ⁵⁸ WAHAB, Q.; KIMOTO, T.; ELLISO, A.; HALLIN, C.; TOUMINEN, M.; YAKIMOVA, R.; HENRY, A.; BERGMAN, J.P.; JAZÉN, E.; **Appl. Phys. Let.**, 72 (4), 445, 1998.
- ⁵⁹ COSTELLO, J.A.; TRESSLER, R.E.; **J. of the Am. Ceram. Soc.**, 69 (9), 674, 1986.
- ⁶⁰ HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V.; **Microelectronic Eng.**, 36, 167, 1997.
- ⁶¹ ZHENG, Z.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E.; **J. of Electrochem. Soc.**, 137 (3), 854, 1990.
- ⁶² RADTKE, C.; BAUMVOL, I. J. R. ; MORAIS, J. ; STEDILE, F. C.; **Appl. Phys.Let.**, 78 (23), 3601, 2001.
- ⁶³ CORRÊA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; **Electrochem. Solid-State Let.**, 11, H258, 2008.

-
- ⁶⁴ RADTKE, C.; STEDILE, F. C.; SOARES, G. V.; KRUG, C.; DA ROSA, E. B. O.; DRIEMEIER, C.; BAUMVOL I. J. R.; PEZZI, R. P.; **Appl. Phys. Let.**, 92, 252909, 2008.
- ⁶⁵ DA SILVA, C.R.S.; JUSTO, J.F.; PEREYRA, I.; **Appl. Phys. Let.**, 84 (24), 4845, 2004.
- ⁶⁶ BUCZKO, R.; PENNYCOOK, S.J.; PANTELIDES, S.T.; **Phys. Rev. Let.**, 84 (5), 943, 2000.
- ⁶⁷ ZHELEVA, T.; LELIS, A.; DUSCHER, G.; LIU, F.; LEVIN, I.; DAS, M.; **Appl. Phys. Let.**, 93, 022108, 2008.
- ⁶⁸ LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W.; **IEEE Trans. on Electron Devices**, 46(3), 525, 1999.
- ⁶⁹ EKOUE, A.; RENAULT, O.; BILLION, T.; DI CIOCCIO, L.; GUILLOT, G.; **Mat. Science Forum**, 433, 555, 2002.
- ⁷⁰ LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W.; **J. of Electronic Mat.**, 25 (5), 909, 1996.
- ⁷¹ HARADA, S.; SUZUKI, S.; SENSAKI, J.; KOSUGI, R.; ADACHI, K.; FUKUDA, K.; ARAI, K.; **IEEE Elec. Device Let.**, 22 (6), 272, 2001.
- ⁷² COOPER JR., **Physica Status Solidi**, 162, 305, 1997.
- ⁷³ CHO, W.J.; KOSUGI, R.; FUKUDA, K.; ARAI, K.; SUZUKI, S.; **Appl. Phys. Let.**, 78, 1215, 2000.
- ⁷⁴ SENZAKI, J.; FUKUDA, K.; KOJIMA, K.; HARADA, S.; KOSUGI, R.; SUZUKI, S.; ARAI, K.; **Mat. Science Forum**, 338, 1077, 2002.
- ⁷⁵ WANG, S.W.; DHAR, S.; WANG, S.R.; AHVI, A.C.; FRANCESCHETTI, A.; WILLIAMS, J.R.; FELDMAN, L.C.; PANTELIDES, S.T.; **Phys. Rev. Let.**, 98 (2), 026101, 2007.
- ⁷⁶ MCDONALD, K.; HUANG, M.B.; WELLER, R.A.; FELDMAN, L.C.; WILLIAMS, J.R.; STEDILE, F.C.; BAUMVOL, I.J.R.; RADTKE, C.; **Appl. Phys. Let.**, 76 (5), 568, 2000.
- ⁷⁷ DHAR, S.; SONG, Y.W.; FELDMAN, L.C.; ISAACS-SMITH, T.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; CHUNG, G.; NISHIMURA, T.; STADUB, D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E.L.; **Appl. Phys. Let.**, 84 (9), 1498, 2004.
- ⁷⁸ LI, H-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H.B.; **IEEE Elec. Device Let.**, 19, 279, 1998.

-
- ⁷⁹ DHAR, S.; FELDMAN, L.C.; WANG, S.; ISAACS-SMITH, T.; WILLIAMS, J.R.; **J. Appl.Phys.**, 98, 014902, 2005.
- ⁸⁰ KERN, W.; PUOTINEN, D.A.; **RCA Review**, 187, 1970.
- ⁸¹ CHU, W.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.A.; **Backscattering Spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- ⁸² ALFORD, T.; FELDMAN, L.C.; MAYER, J.W.; **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**, Springer: New York, 2007.
- ⁸³ RIGO, S.; **Silica films on silicon: techniques and mechanisms of growth, the theories of silicon oxidation**. In: Barbottin, G.; Vapaille, A. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 1986.
- ⁸⁴ BAUMVOL, I.J.R.; **Surf. Sci. Reports**, 36, 1, 1999.
- ⁸⁵ JOHNSON, M. B.; ZVANUT, M. E.; RICHARDSON, O.; **J. of Electronic Mat.**, 29 (3), 368, 2000.
- ⁸⁶ LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H.P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W.S.; **Nucl. Phys. A**, 313, 346, 1979.
- ⁸⁷ AMSEL, G.; NADAI, J.P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J.; **Nucl. Instrum. Methods**, 92, 481, 1971.
- ⁸⁸ SEAH, M.P.; **Quantification of AES and XPS**. In: BRIGGS, D.; SEAH, M.P. (Eds.). In: Practical Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy; John Wiley: New York, 186, 1985.
- ⁸⁹ WATTS, J.F.; WOLSTENHOLME, J.; **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**; Wiley: New York, 2003.
- ⁹⁰ TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R.; **Surf. Interface Anal.**, 7, 911, 1991.
- ⁹¹ Manual do microscópio JEM 2010, **Electron Microscopy Instructions**, produzido por Jeol Ltd., 1994.
- ⁹² WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C.; **Transmission Electron Microscopy**. In: Springer: New York, 2^a ed., 2009.
- ⁹³ AHN, C. C. (ed); **Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy in Materials Science and the EELS atlas**. In: Wiley-Vch: Germany, 2^a ed., 2004.

⁹⁴ EGERTON, R.F.; **Rep. Prog.Phys.**, 72, 016502, 2009.

⁹⁵ Manual do Sistema GIF TRIDIEM modelo P863, produzido pela Gatan Inc, 2004.

⁹⁶ SHIRLEY, D. A.; *Phys. Rev. B*, 5, 4709, **1972**.

⁹⁷ **BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species**, Handbook of The Elements and Native Oxides XPS International, Inc. 1999.

⁹⁸ LEE, RAC. G.; **Transmission Electron Microscopy and Thermal Residual Stress Analysis of Ain Crystal**, Thesis, Texas Tech University, 2007.

⁹⁹ PATNAIK, P.; **Handbook of Inorganic Chemicals**, Mc-Graw Hill, 2002.

¹⁰⁰ REIMER, L.; KOHL, H.; **Transmission Electron Microscopy, physics of image formation**. In: Springer: New York, 5^a ed., 2008.