

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Caracterização elétrica e físico-química de estruturas  
dielétrico/4H-SiC obtidas por oxidação térmica**

**Rodrigo Palmieri**

Tese elaborada sob orientação do Prof. Dr. Henri I. Boudinov e co-orientação do Prof. Dr. Cláudio Radtke, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Doutor em Física.

Trabalho realizado com o apoio do CNPq e CAPES.

**Porto Alegre, outubro de 2009.**



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à minha família, por tudo que ela representa para mim.

À Talita, com muito amor, pela companhia maravilhosa, pelo carinho, apoio e compreensão.

Ao Professor Henri pela oportunidade, orientação, paciência e amizade durante todos esses anos.

Ao Professor Cláudio, pelo apoio e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Microeletrônica, que ajudaram a tornar este trabalho mais fácil e fazem deste um grande grupo de pesquisa.

Aos meus amigos pelas horas de descontração e aconselhamento.

A todos o meu muito obrigado. Sem eles, este trabalho seria inviável.

## RESUMO

O carbeto de silício (SiC) apresenta várias propriedades extremamente interessantes para a fabricação de dispositivos eletrônicos submetidos a condições extremas como alta temperatura (300 a 600 °C), alta frequência e alta potência. Além disso, é o único semiconductor composto que, reagindo com o oxigênio, forma um óxido isolante estável, o SiO<sub>2</sub>. No entanto, as propriedades elétricas de estruturas de SiO<sub>2</sub>/SiC são degradadas pela alta concentração de estados eletricamente ativos na interface dielétrico/semiconductor. Tal característica representa uma barreira para a fabricação de dispositivos baseados nesse material. Nesta tese foram comparadas e analisadas as propriedades de estruturas SiO<sub>2</sub>/4H-SiC obtidas por diferentes processos de oxidação térmica. As estruturas resultantes foram caracterizadas por medidas de corrente-tensão, capacitância-tensão e condutância *ac* de alta frequência, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X, análise por reação nuclear e microscopia de força atômica. O uso dessas técnicas analíticas visou a correlacionar o comportamento elétrico das estruturas obtidas com suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, composição e estrutura química do óxido formado. Os resultados evidenciam diferenças específicas entre os ambientes de oxidação e temperaturas aos quais as amostras foram submetidas, com uma forte distinção entre 4H-SiC tipo-n e tipo-p. Em geral, amostras do substrato tipo-n apresentaram menores quantidades de defeitos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC em comparação com as do tipo-p. Foram identificados comportamentos relacionados a defeitos no óxido, próximos à interface, responsáveis pela captura de portadores majoritários provenientes do semiconductor. Ficou evidente que alguns ambientes e temperaturas de oxidação beneficiam a interface em detrimento da qualidade do filme de óxido e vice-versa. Uma atmosfera de oxidação alternativa, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, foi proposta. Tal processo mostrou-se eficaz na redução da quantidade de estados eletricamente ativos na interface em estruturas tipo-n através da conversão de compostos carbonados em SiO<sub>2</sub> no filme dielétrico formado.

Palavras-chave: carbeto de silício, densidade de estados da interface, oxidação, tratamento térmico.

## ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) presents many advantageous properties for electronic devices designed to work under extreme conditions such as high-temperature (300 ~ 600 °C), high-frequency, and high-power. In addition, the formation of an insulating oxide layer (SiO<sub>2</sub>) by thermal oxidation is an attractive property for the microelectronics industry. Nevertheless, large densities of interface states at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface degrade electrical properties of the resulting structure. Such states are responsible for undesirable effects which hamper the development of SiC-based devices. In this thesis, the properties of SiO<sub>2</sub>/4H-SiC structures obtained by distinct oxidation processes were analyzed and compared. The resulting structures were characterized by current-voltage, high-frequency capacitance-voltage and ac conductance, X-ray photoelectron spectroscopy, nuclear reaction analysis, and atomic force microscopy. Such techniques were employed in order to correlate electrical and physico-chemical properties of the formed structures like composition and chemical bonding of the oxide layer. Results evidence differences among samples prepared under several oxidation atmospheres and temperatures, with a strong distinction among n- and p-type 4H-SiC. Overall, p-type samples presented larger values of interface states densities in comparison with their n-type counterparts. Near-interface traps in the oxide layer, responsible for capture of majority carriers from the semiconductor substrate, were identified. We could evidence that some oxidation conditions improve the bulk properties of the oxide layer, at the same time that they degrade the SiO<sub>2</sub>/SiC interface quality, and vice versa. An alternative oxidation process using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizing agent was proposed. Such process has shown to reduce the amount of electrically active defects at the interface in n-type samples by converting carbonaceous compounds in SiO<sub>2</sub> in the formed dielectric layer.

Keywords: silicon carbide, interface states density, oxidation, thermal annealing.

## **PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTA TESE**

R. Palmieri, H. Boudinov, C. Radtke, E. F. da Silva Jr., *Applied Surface Science* **255(3)**, 706 (2008).

R. Palmieri, C. Radtke, M. R. Silva, H. Boudinov, E. F. da Silva Jr., *Journal of Physics D: Applied Physics* **42(12)**, 125301 (2009).

R. Palmieri, C. Radtke, H. Boudinov, E. F. da Silva Jr., *Applied Physics Letters* **95(11)**, 113504 (2009).

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CI – Circuito Integrado

BJT – Transistor de Junção Bipolar (*Bipolar Junction Transistor*)

MOS – Metal-Óxido-Semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor*)

MOSFET – Transistor Metal-Óxido-Semicondutor de Efeito de Campo (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*)

NMOSFET – MOSFET de canal tipo-n

SOI – Silício Sobre Isolante (*Silicon On Insulator*)

IGBT – Transistor Bipolar de Porta Isolada (*Insulated Gate Bipolar Transistor*)

VDMOS – MOS com Difusão Vertical (*Vertical Diffusion MOS*)

LED – Diodo Emissor de Luz (*Light-Emitting Diode*)

NV-RAM – Memória de Acesso Randômico Não Volátil (*Non-Volatile Random-Access Memory*)

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*)

SOE – Oxidação Melhorada por Sódio (*Sodium Enhanced Oxidation*)

I-V – Medida Corrente-Tensão

C-V – Medida Capacitância-Tensão

G-V – Medida Condutância-Tensão

G- $\omega$  – Método da Condutância de Extração da Densidade de Estados da Interface

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

SPM – Microscópio de Varredura por Sonda (*Scanning-Probe Microscope*)

AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

RCA – *Radio Corporation of America*

*dc* – corrente contínua (*direct current*)

*ac* – corrente alternada (*alternated current*)

UV – Ultra Violeta

MOCVD – Deposição Química por Vapor Metal-Orgânico (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$c$ -Si – silício monocristalino	$q$ – carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$ C)
$n_i$ – concentração intrínseca de portadores de carga	$k_B$ – constante de Boltzmann ( $1,38066 \times 10^{-23}$ J·K <sup>-1</sup> )
$E$ – energia	$h$ – Constante de Planck ( $4,1357 \times 10^{-15}$ eV·s)
$E_g$ – energia da banda proibida	$V$ – tensão aplicada na estrutura MOS
$E_F$ – energia do nível de Fermi	$T$ – temperatura
$E_C$ ( $E_V$ ) – energia da banda de condução (valência)	$V_b$ – tensão de ruptura ( <i>blocking voltage</i> ) do transistor VDMOS
$E_i$ – energia do nível intrínseco	$V_T$ – tensão de ruptura ( <i>threshold voltage</i> ) da estrutura MOS
$E_K$ – energia cinética dos elétrons	$V_{ox}$ – tensão na camada de óxido
$E_B$ – energia de ligação	$V_{FB}$ – tensão de banda plana
$\chi$ – afinidade eletrônica do semiconductor	$V_{ac}$ – amplitude do sinal <i>ac</i>
$\chi_i$ – afinidade eletrônica do isolante	$V_G$ – tensão aplicada no metal
$\phi_m$ – função trabalho do metal	$V_R$ – tensão de ruptura do óxido
$\phi_{ms}$ – diferença de função trabalho entre metal e semiconductor	$\Delta V$ – deslocamento em tensão da curva C-V pelas cargas no óxido
$\phi_B$ – barreira de potencial entre o metal e o óxido	$\Delta V_f$ – deslocamento em tensão da curva C-V pelas cargas efetivas
$\phi_a$ – função trabalho do analisador	$Q$ – densidade de carga
$\Psi$ – potencial no semiconductor	$\bar{Q}$ – densidade média de cargas
$\Psi_S$ – potencial na superfície do semiconductor	$Q_{it}$ – densidade de cargas nos estados da interface
$\Psi_B$ – diferença entre o potencial do nível intrínseco e potencial no nível de Fermi	$Q_f$ – densidade de cargas fixas
$d$ – espessura da camada de isolante	$Q_a$ – densidade de cargas aprisionadas no óxido

$Q_m$ – densidade de cargas móveis	$R_{on}$ – resistência do estado ligado do MOSFET de potência
$Q_{ox}$ – densidade intrínseca de portadores	$R_f (R_d)$ – resistência da fonte (dreno) do MOSFET
$Q_{eff}$ – densidade de carga efetiva	$R_{ca}$ – resistência do canal do MOSFET
$Q_s$ – densidade de cargas na superfície do semiconductor	$R_e$ – resistência da camada epitaxial do MOSFET de alta potência
$Q_M$ – densidade de carga no metal	$R_j$ – resistência da mudança de orientação da corrente no cristal do substrato do MOSFET de potência
$Q_n$ – densidade de carga de portadores (elétrons) na região de depleção	$R_n$ – resistência da camada epitaxial do MOSFET
$Q_T$ – densidade total de cargas no metal	$R_{it}$ – resistência dos estados da interface óxido/semiconductor
$C$ – capacitância	$N_C (N_V)$ – concentração de estados da banda de condução (valência)
$C_{ox}$ – capacitância do óxido	$N_D, N_D^+$ – concentração de dopantes doadores (ionizados) no semiconductor
$C_{FB}$ – capacitância de banda plana	$N_A, N_A^+$ – concentração de dopantes aceitadores (ionizados) no semiconductor
$C_{min}$ – capacitância mínima	$N_e$ – concentração de dopantes da camada epitaxial do MOSFET
$C_D$ – capacitância na depleção	$N_{it}$ – concentração de armadilhas próximas à interface óxido/semiconductor
$C_{it}$ – capacitância dos estados da interface	$n(p)$ – concentração de elétrons (lacunas) no semiconductor
$C_m$ – capacitância medida	$n_s(p_s)$ – concentração de elétrons (lacunas) na superfície do semiconductor
$G_m$ – condutância medida	$n_p(n_{p0})$ – concentração de elétrons (no equilíbrio) no semiconductor tipo-p
$C_p$ – capacitância paralela	$n_{s0}$ – concentração no equilíbrio de elétrons na superfície do semiconductor
$G_p$ – condutância paralela	
$Y_m$ – admitância medida	
$Y_{it}$ – admitância dos estados da interface óxido/semiconductor	
$D_s$ – densidade de estados na superfície do semiconductor	
$D_{it}$ – densidade de estados na interface óxido/semiconductor	

$p_n (p_{n0})$  – concentração (no equilíbrio) de lacunas no semicondutor tipo-n

$p_{s0}$  – concentração no equilíbrio de lacunas na superfície do semicondutor

$p_p (p_{p0})$  – concentração (no equilíbrio) de lacunas no semicondutor tipo-p

$\mu$  – mobilidade

$\mu_e (\mu_p)$  – mobilidade dos elétrons (lacunas)

$\epsilon_0$  – permissividade dielétrica no vácuo ( $8,854 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$\epsilon_s$  – constante dielétrica do semicondutor

$\epsilon_{ox}$  – constante dielétrica do óxido

$\mathcal{E}$  – campo elétrico

$\mathcal{E}_s$  – campo elétrico na superfície do semicondutor

$\mathcal{E}_{ox}$  – campo elétrico de ruptura do óxido

$L_D$  – comprimento de Debye

$W$  – largura da camada de depleção

$W_m$  – largura máxima da região de depleção

$A$  – área

$t_{ox}$  – espessura da camada de óxido

$\omega$  – frequência angular

$f_0$  – função de Fermi estabelecida pela tensão aplicada à estrutura MOS

$c_n (c_p)$  – probabilidade de captura de elétrons (lacunas)

$\tau$  – tempo de resposta dos estados na interface óxido/semicondutor

$\tau_m$  – constante de tempo dos estados na interface óxido/semicondutor

$u_s$  – potencial de superfície adimensional

$u_B$  – diferença adimensional entre o potencial do nível intrínseco e potencial no nível de Fermi

$\bar{u}_s$  – potencial de superfície médio adimensional

$\alpha$  – área característica

$\nu$  – frequência do fóton

$I_0$  – quantidade de fotoelétrons na superfície

$\lambda$  – livre caminho médio inelástico

$Z$  – número atômico

$\Theta$  – ângulo entre a direção de emissão de fotoelétrons e a normal à superfície

$\sigma_s$  – desvio padrão da flutuação na distribuição de cargas na superfície do semicondutor

$\sigma_B$  – desvio padrão da flutuação na distribuição de aceitadores ou doadores na superfície do semicondutor

$J$  – densidade de corrente

$R_{RMS}$  – média quadrática da rugosidade

$z$  – eixo da altura em imagens de AFM

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Estrutura MOS e transistor MOSFET .....	4
1.2 Origem do SiC e a fabricação de substratos cristalinos.....	11
1.3 Propriedades do SiC .....	13
1.4 A interface SiO <sub>2</sub> /SiC.....	16
1.5 Proposta deste trabalho .....	25
2. METODOLOGIA UTILIZADA .....	27
2.1 Técnicas para medidas elétricas .....	27
2.1.1 Medidas I-V .....	27
2.1.2 Medidas C-V .....	28
2.1.3 Método da Condutância.....	47
2.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....	62
2.3 Microscopia de força atômica (AFM) .....	66
2.4 Análise por reações nucleares (NRA) .....	69
3. OXIDAÇÕES TÉRMICAS DO 4H-SiC EM DIFERENTES AMBIENTES.....	73
3.1 Preparação das amostras .....	73
3.2 Resultados e discussão.....	74
3.2.1 Caracterização elétrica.....	74
3.2.2 Caracterização físico-química .....	82
3.3 Conclusões .....	86
4. OXIDAÇÕES TÉRMICAS DO 4H-SiC EM DIFERENTES TEMPERATURAS ...	88
4.1 Preparação das amostras .....	89
4.2 Resultados e discussão.....	89

4.2.1 Caracterização elétrica.....	89
4.2.2 Caracterização físico-química.....	93
4.3 Conclusões.....	96
5. MELHORIAS DA INTERFACE SiO <sub>2</sub> /4H-SiC.....	98
5.1 Oxidação térmica do 4H-SiC em ambiente com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	98
5.1.1 Preparação das amostras.....	98
5.1.2 Caracterização elétrica.....	99
5.2 Limpeza utilizando banho químico e tratamento térmico com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	102
5.2.1 Análises por NRA e XPS.....	104
5.2.2 Deposição de filmes de SiO <sub>2</sub> sobre 4H-SiC.....	107
5.3 Conclusões.....	108
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	110
REFERÊNCIAS.....	112

# 1. INTRODUÇÃO

Dispositivos baseados em tecnologia de microeletrônica estão presentes em praticamente todos os produtos da indústria eletroeletrônica, constituindo a pedra fundamental de um dos setores mais dinâmicos da economia mundial. Do celular ao computador, do automóvel aos eletrodomésticos, qualquer equipamento pode conter algum circuito eletrônico integrado (CI).

Os avanços na compreensão da física da matéria condensada entre 1920 e 1945, deram início, em 1948, à era da eletrônica baseada em semicondutores. Em dezembro de 1947, John Bardeen, Walter H. Brattain e William B. Shockley inventaram o primeiro transistor. Tal invenção revolucionou a miniaturização e barateou os dispositivos eletrônicos, até então baseados em válvulas<sup>1</sup>. Por esse trabalho, os autores receberam o prêmio Nobel em física de 1956 [1]. A ideia de avançar na miniaturização, colocando circuitos inteiros em um pequeno pedaço de lâmina de silício (*chip*) levou à invenção do circuito integrado por Jack Kilby, e independentemente por Robert Noyce, em 1958, laureando Jack Kilby com metade do prêmio Nobel em física de 2000 [2]. O lançamento comercial dos circuitos integrados ocorreu rapidamente, em 1961, principalmente na forma do transistor de junção bipolar (BJT).

Desde então, a quantidade de componentes eletrônicos colocados em um mesmo circuito integrado vem aumentando exponencialmente ao longo dos anos, devido a uma miniaturização também exponencial das dimensões desses componentes [3,4]. O aumento no número de transistores por *chip* significa um aumento da sua funcionalidade e redução do seu custo. Até 1965 não havia nenhuma previsão real sobre a evolução dos circuitos integrados, quando então Gordon E. Moore<sup>2</sup> notou que desde 1959 o número de componentes por chip dobrara a cada 18 meses e previu que esse comportamento continuaria [5]. Essa previsão tornou-se realidade e acabou ganhando o nome de Lei de Moore, guiando a indústria da microeletrônica até hoje, sendo usada para nortear o desenvolvimento econômico de grande parte desse setor. De fato, a evolução tem sido tão grande que, atualmente, o mercado mundial de microeletrônica

---

<sup>1</sup> Dispositivo baseado em dois elementos, chamado de diodo, cuja estrutura era encerrada em um tubo de vácuo. Foi inventado em 1904 por John Ambrose Fleming.

<sup>2</sup> Moore era diretor da então Fairchild, e mais tarde foi o fundador e presidente da Intel.

movimenta mais de 500 bilhões de dólares por ano, cifra superior a da indústria automobilística.

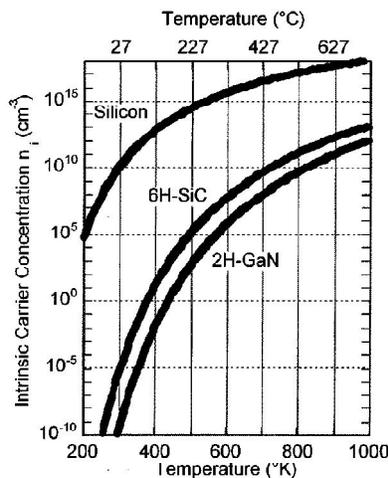
Desde o advento dessa tecnologia, o material semicondutor usado para a maioria das aplicações em microeletrônica tem sido o Si monocristalino (*c*-Si). A interface termodinamicamente estável e de excelente qualidade elétrica dos filmes dielétricos de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) crescidos termicamente sobre Si se tornou uma peça chave nessa evolução e possibilitou a fabricação de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFETs na sigla em inglês) [6,7]. Devido à baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/Si [6], quando comparada com a de outros filmes dielétricos sobre Si, o MOSFET baseado em Si e SiO<sub>2</sub> tornou-se a estrutura básica dos circuitos integrados em larga escala estáveis e confiáveis. Esses MOSFETs são a base para muitas aplicações, principalmente elementos processadores, memórias e sensores.

No entanto, em aplicações envolvendo alta temperatura (acima de 150 °C), alta frequência (da ordem de GHz) e/ou alta potência (da ordem de kW), os MOSFETs baseados em Si apresentam limitações. A maioria desses dispositivos pode operar, de maneira segura, em temperaturas de até 150 °C [8,9]. Utilizando-se tecnologia SOI (*silicon on insulator*, ou silício sobre isolante), pode-se aumentar essa temperatura crítica para até 250 °C [9,10,11]. Porém, quando existe a necessidade do uso de um dispositivo, por exemplo, para monitorar ou controlar um ambiente mantido sob altas temperaturas (superiores a 250 °C) o mesmo tem de ser colocado em regiões mais frias, fisicamente afastado do calor, ou ainda necessita de um sistema de refrigeração. Isso acaba por prejudicar sua funcionalidade e aumentar custos de instalação e operação. Exemplos de aplicações desse tipo surgem em sistemas automotivos, aeroespaciais, petrolíferos e processos industriais dos mais diversos. Tais situações têm elevado a temperatura típica de operação dos dispositivos a valores nos quais não podem operar.

Esses e outros motivos têm forçado a indústria da microeletrônica a pesquisar e desenvolver dispositivos eletrônicos que serão submetidos a condições extremas de funcionamento. O contínuo crescimento da tecnologia de alta potência e de alta temperatura projeta para 2010 um mercado de US\$ 43,6 bilhões por ano [12].

Desenvolver dispositivos baseados em semicondutores com banda proibida mais larga é um eficiente modo de resolver a questão do uso de dispositivos eletrônicos

submetidos à alta temperatura, alta frequência e alta potência. Isso porque existe uma limitação física fundamental para a utilização de Si nessas aplicações que justifica a mudança para semicondutores de alta banda proibida. Conforme a temperatura aumenta, os dispositivos semicondutores começam a apresentar falhas até uma determinada temperatura em que perdem totalmente a sua funcionalidade. Um importante mecanismo de degradação está relacionado à concentração de portadores livres, que controlam o funcionamento do dispositivo. A figura 1.1 mostra a concentração de portadores intrínsecos,  $n_i$ , calculada [13,14,15] para três tipos de semicondutores. Na temperatura ambiente, a  $n_i$  do Si fica em torno de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , que é desprezível comparada com a concentração usual de dopantes, entre  $10^{14}$  e  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Quando a temperatura atinge cerca de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_i$  torna-se da ordem da concentração dos portadores introduzidos pelos dopantes, de modo que as regiões não dopadas começam a conduzir de maneira comparada à das regiões dopadas. Isso leva à perda no controle do chaveamento do dispositivo, e conseqüente perda de funcionalidade do circuito. No caso de semicondutores de banda proibida larga como o SiC e o GaN (figura 1.1), o valor de  $n_i$  é muito inferior ao do Si, logo, só apresentam problemas desse tipo em temperaturas superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.1.** Concentração de portadores,  $n_i$ , em função da temperatura para o Si, 6H-SiC e 2H-GaN. Reproduzida de [16].

Semicondutores de banda proibida maior que 2 eV, tais como SiC [17,18,19], diamante [20,21] e nitretos do grupo 13 (GaN, AlN, InN) [22,23] são alguns dos potenciais candidatos para substituir o Si em aplicações de condições extremas. O SiC é

o mais promissor entre esses por possuir a vantagem de poder ser oxidado termicamente para a formação de um filme de  $\text{SiO}_2$  [24,25,26], similar ao caso do Si [6,27,28]. Isso torna viável a utilização de boa parte da tecnologia já desenvolvida para o Si.

A excelente interface entre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  faz com que o MOSFET baseado em Si seja o mais utilizado, uma vez que na tecnologia MOS, a qualidade da interface entre o dielétrico (ou óxido) de porta e o semicondutor determinam o desempenho final do dispositivo [4,6]. No entanto, a interface entre o  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre SiC e este ( $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ) apresenta propriedades elétricas inferiores às da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [19,29,30,31,32,33]. Essa questão tem sido a principal barreira para a fabricação de dispositivos MOSFET confiáveis baseados em SiC, e é o assunto principal deste trabalho.

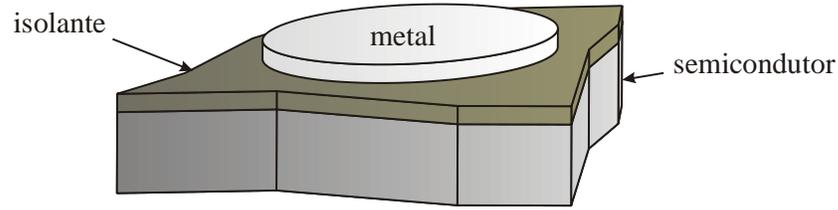
## 1.1 Estrutura MOS e transistor MOSFET

A confiabilidade e a estabilidade dos dispositivos semicondutores e circuitos integrados estão intimamente relacionadas às propriedades elétricas da interface dielétrico/semicondutor. O estudo dessas propriedades através de estruturas MOS é de extrema importância para a compreensão do funcionamento desses dispositivos.

Dentre os motivos que tornam tão importante o estudo dessa estrutura no âmbito da física básica e da tecnologia, estão:

- a compreensão das propriedades do semicondutor e do dielétrico, bem como dos efeitos de processos de fabricação sobre essa estrutura;
- o entendimento dos processos inerentes à interface dielétrico/semicondutor;
- as características do transistor de efeito de campo (MOSFET).

Como a sigla MOS sugere, há um dielétrico entre um terminal metálico (*gate*, ou porta) e o semicondutor, formando um capacitor, como mostra a figura 1.2.



**Figura 1.2.** Representação tridimensional de um capacitor MOS.

Esta parte do trabalho tem por objetivo abordar os conceitos básicos envolvidos no estudo deste tipo de estrutura. Tais conceitos são necessários para se desenvolver e entender os procedimentos ligados à caracterização elétrica pertinentes a esse trabalho.

O conceito de diagrama de bandas de energia é consolidado no estudo de estruturas semicondutoras. Os elétrons são férmions por obedecerem à estatística de Fermi-Dirac, o que nos permite definir o nível de energia de Fermi,  $E_F$ . A figura 1.3 ilustra o diagrama de energia para uma estrutura MOS ideal. A condição de banda plana, em que o campo elétrico é nulo, implica na igualdade entre os níveis de Fermi para o metal e o semicondutor.  $\phi_m$  é a função trabalho do metal,  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $\chi_i$  a afinidade eletrônica do isolante,  $E_g$  é a energia da banda proibida (ou *gap*),  $\phi_b$  é a barreira de potencial entre o metal e o óxido,  $d$  é a espessura do material dielétrico e  $\Psi_B$  a diferença de potencial entre o nível  $E_i$  e o nível de Fermi. O nível  $E_i$  é o nível de Fermi no semicondutor intrínseco e  $E_C$  e  $E_V$  são as energias no fundo da banda de condução e no topo da banda de valência, respectivamente.

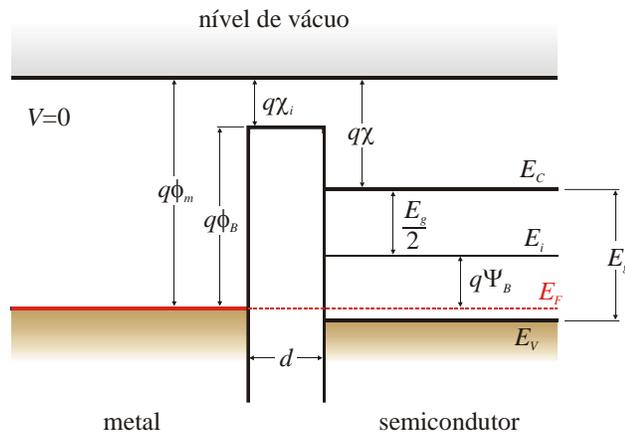
Uma estrutura MOS ideal satisfaz as seguintes afirmações [13]:

(1) a diferença de função trabalho entre o metal e o semicondutor  $\phi_{ms}$  é igual a zero:

$$\phi_{ms} \equiv \phi_m - \left( \chi + \frac{E_g}{2q} + \Psi_B \right) = 0 \quad (1.1)$$

(2) as únicas cargas presentes na estrutura sob qualquer tensão aplicada estão no metal e no semicondutor; não há cargas no isolante;

(3) não há transporte de portadores de carga através do óxido sob tensão *dc* aplicada, ou seja, o óxido funciona como um isolante perfeito.



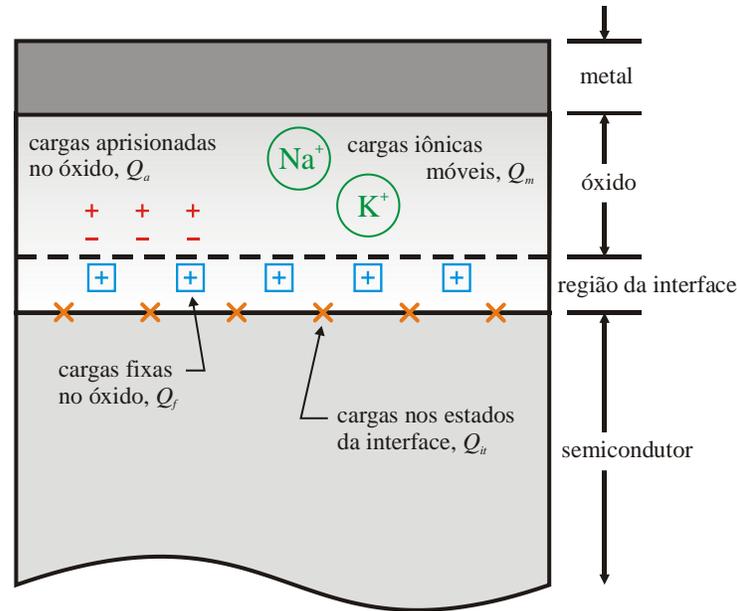
**Figura 1.3.** Diagrama de energia para uma estrutura MOS ideal em  $V = 0$  (condição de banda plana) para semicondutor tipo-p.

Um capacitor MOS real, por sua vez, apresenta  $\phi_{ms} \neq 0$  e cargas presentes no óxido e na interface dielétrico/semicondutor [34]. Essas cargas estão representadas na figura 1.4, e estão classificadas de acordo com sua natureza: (1) cargas nos estados da interface dielétrico/semicondutor, dentro da banda proibida do semicondutor,  $Q_{it}$  (“it” de *interface traps*, ou armadilhas da interface), dadas em  $\text{cm}^{-2}$ ; (2) cargas fixas no óxido,  $Q_f$ , que estão localizadas próximas ou na interface e são imóveis sob um campo elétrico aplicado; (3) cargas aprisionadas no óxido,  $Q_a$ , que estão distribuídas dentro da camada de óxido podendo ser geradas durante o funcionamento do dispositivo; (4) cargas iônicas móveis,  $Q_m$ , como íons de sódio, que podem se mover sob tensão aplicada entre o metal e o substrato.

A definição de densidade de estados da interface,  $D_{it}$ , surge da relação:

$$Q_{it} = \int_{E_v}^{E_c} D_{it} dE \quad (1.2)$$

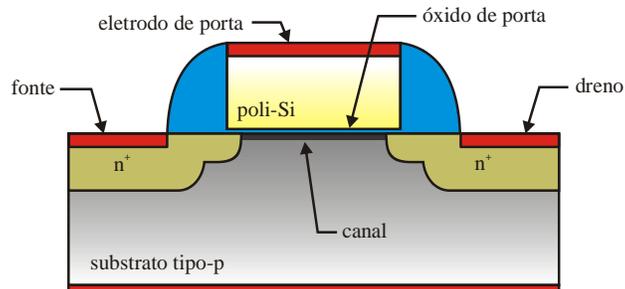
e é dada em  $eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ .



**Figura 1.4.** Cargas presentes em uma estrutura metal/óxido/semicondutor real.

Os detalhes sobre os efeitos causados pela presença desses estados na interface e das cargas na estrutura MOS real serão discutidos no capítulo 2.

O capacitor MOS constitui a estrutura básica a partir da qual é construído o MOSFET (*MOS Field Effect Transistor*, ou transistor MOS de efeito de campo). O MOSFET é o tipo mais comum de transistor de efeito de campo em circuitos tanto digitais quanto analógicos [4,13,35]. A figura 1.5 mostra a secção transversal de um dispositivo desse tipo. A principal função do óxido de porta é isolar eletricamente o substrato semicondutor do eletrodo de porta, ou metal de porta, que fica sobre o óxido isolante. A explicação do funcionamento do MOSFET descrita a seguir serve para transistores de canal tipo-n ou NMOSFET. Quando uma tensão positiva é aplicada no eletrodo de porta em relação ao corpo, o campo elétrico através do óxido atrai elétrons da região p (minoritários) do semicondutor para a interface  $SiO_2$ /semicondutor. Se a tensão aplicada for maior que a de limiar, será formada uma camada de inversão (ver secção 2.1.2), fina – da ordem de nm – no semicondutor, chamada de canal. O canal comporta-se como uma pequena região tipo-n dentro do substrato tipo-p. Adjacentes às

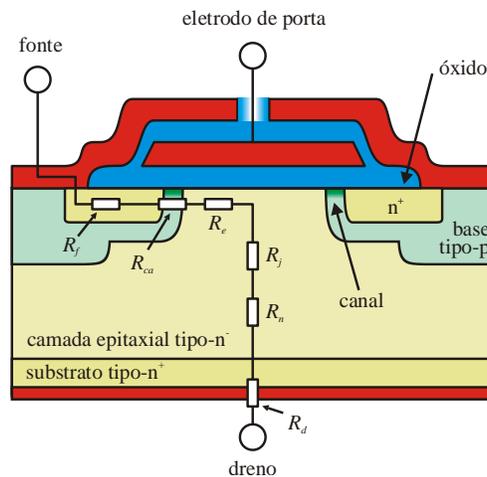


**Figura 1.5.** Esquema da secção transversal de um MOSFET.

extremidades do canal, temos as regiões de fonte e dreno, que são fortemente dopadas tipo-n (por essa razão usa-se  $n^+$ ), entre as quais agora existe um caminho condutor de elétrons. Aplicando-se uma tensão positiva no dreno em relação à fonte, um fluxo de elétrons passa a existir através do canal para o dreno, o que caracteriza o estado ligado do transistor. Diz-se transistor de efeito de campo, pois o campo elétrico é o responsável por formar o canal entre fonte e dreno. Assim, o MOSFET pode funcionar como uma chave em estado ligado ou desligado, ou como um resistor controlado pela tensão da porta.

Um MOSFET de potência é um tipo específico de MOSFET projetado para suportar altos valores de corrente (1 ~ 600 A) e tensão (de 1 ~ 3 kV), enquanto que os de baixa potência atuam com correntes e tensões em torno de dezenas de  $\mu\text{A}$  e alguns volts, respectivamente. Comparados com outros dispositivos de potência, como o IGBT (*Insulated Gate Bipolar Transistor*, ou transistor bipolar de porta isolada) e o tiristor, o MOSFET tem a vantagem de operar em frequências mais altas. Diversas arquiteturas de construção para o MOSFET foram exploradas no início dos anos 1980, porém a maioria foi abandonada dando lugar aos VDMOS (*Vertical Diffusion MOS*, ou MOS com difusão vertical). A figura 1.6 ilustra o esquema da secção transversal dessa estrutura. MOSFETs de potência têm uma estrutura diferente dos MOSFETs laterais representados na figura 1.5. Sua estrutura, como a maioria dos dispositivos de potência, não é planar, e sim vertical. O principal motivo para isso é que em uma estrutura planar a tensão de ruptura e a corrente máxima permitida são funções do comprimento e largura do canal, que no caso dos dispositivos de potência acarretaria no uso de áreas muito grandes em uma mesma lâmina de semiconductor. Na estrutura vertical, a tensão de ruptura depende mais fortemente da espessura e da dopagem da camada epitaxial tipo-n mostrada na figura 1.6, enquanto que a corrente máxima é função da largura e do

comprimento do canal. Essas duas vantagens permitem aos dispositivos suportar altas tensões reversas no estado desligado e altos valores de corrente no estado ligado. No estado ligado, existe uma resistência associada entre os terminais de fonte e dreno,  $R_{on}$ , formada pela contribuição em série de resistências presentes no MOSFET de potência [18,36]: resistências da fonte e dreno,  $R_f$  e  $R_d$ ; resistência do canal,  $R_{ca}$ ; resistência da camada epitaxial diretamente sob o eletrodo de porta,  $R_e$ , onde a direção da corrente é horizontal; resistência gerada pela mudança de orientação da corrente dentro do cristal,  $R_j$ ; resistência da camada epitaxial responsável por bloquear a voltagem no estado desligado. Um MOSFET de alta potência necessita de uma camada epitaxial espessa (entre 10 e 500  $\mu\text{m}$ ) de baixa dopagem (entre  $10^{13}$  e  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) para voltagens de operação de 0,2 kV a 5 kV, enquanto um MOSFET de baixa potência necessita de uma camada epitaxial fina (menor que 4  $\mu\text{m}$ ) e de alta dopagem (entre  $10^{15}$  e  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).



**Figura 1.6.** Esquema da seção transversal de um VDMOS.

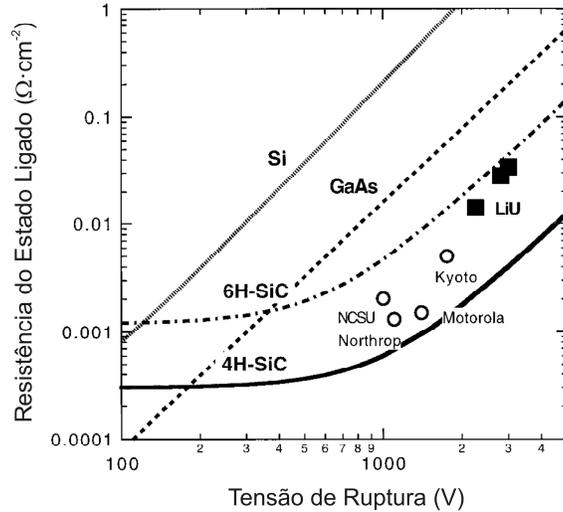
Assim,  $R_n$  é o principal fator responsável pela resistência no estado ligado de MOSFETs de alta potência. A resistência no estado ligado,  $R_{on}$  é dada pela soma de todas as contribuições. Porém, foi demonstrado [37] que  $R_{on}$  pode ser estimada por

$$R_{on} \propto \frac{1}{\mu E_g^3} \quad (1.3)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos elétrons na direção perpendicular à superfície. A relação (1.3) permite dizer que quanto maior a largura da banda proibida,  $E_g$ , menor a resistência do estado ligado e, conseqüentemente, maior a corrente máxima permitida para um dado valor de tensão. Para a tensão de ruptura,  $V_b$  (do inglês, *blocking voltage*), foi mostrado [38] que esta está relacionada com  $E_g$  por

$$V_b \propto \frac{E_g^{3/2}}{N_e^{3/4}} \quad (1.4)$$

onde  $N_e$  é a concentração de dopantes da camada epitaxial. Novamente, um valor grande de  $E_g$  do semiconductor permite uma maior tensão de ruptura no dispositivo. Assim, MOSFETs de potência fabricados usando semicondutores de banda proibida mais larga como o SiC têm grandes vantagens no que diz respeito à tensão de ruptura e ao valor máximo de corrente no estado ligado. Quando se encontra no estado desligado, a voltagem reversa no MOSFET de potência concentra-se principalmente na região epitaxial tipo-n. Isso significa que, nessa região de estado ligado, essa camada deve suportar praticamente toda a tensão entre fonte e dreno do MOSFET. No estado ligado, porém, essa camada fracamente dopada não tem função a não ser adicionar resistência ao MOSFET. Deste modo, dois parâmetros regem a tensão de ruptura e a  $R_{on}$  do transistor: a espessura e a dopagem da camada epitaxial tipo-n [18]. Quanto mais espessa a camada epitaxial e menor sua dopagem, 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. Isso ilustra como, num projeto de MOSFET de potência, deve haver um equilíbrio entre a espessura e a dopagem da camada tipo-n de acordo com as especificações desejadas. A figura 1.7 mostra uma comparação, entre diferentes semicondutores, dos limites teóricos para  $R_{on}$  em função de  $V_b$ , assim como resultados experimentais de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky construídos em 4H-SiC, evidenciando que os dispositivos baseados em SiC são os que apresentam as propriedades mais adequadas.

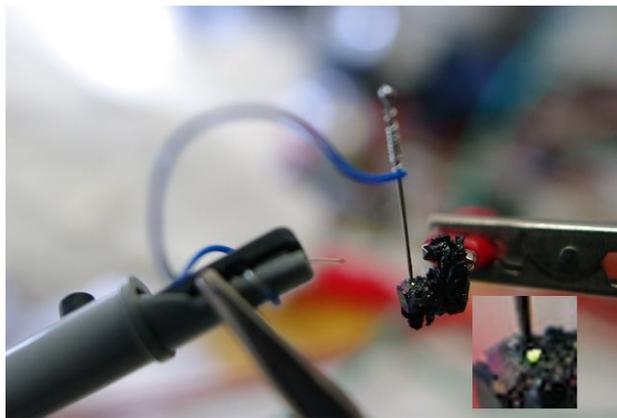


**Figura 1.7.** Resistência no estado ligado em função da tensão de ruptura para diodos de barreira Schottky baseados em diferentes semicondutores. Linhas representam limites teóricos enquanto os pontos representam dados de diferentes grupos de pesquisa para diodos Schottky construídos em 4H-SiC. Adaptada de [39].

## 1.2 Origem do SiC e a fabricação de substratos cristalinos

O carbeto de silício (SiC) foi descoberto em 1824 pelo cientista sueco Jöns Jacob Berzelius [40]. Embora seja um composto estável térmica e mecanicamente e cujos constituintes são abundantes, fontes significativas de carbeto de silício nunca foram encontrados na natureza. Em 1905, o ganhador do prêmio Nobel em química, Ferdinand Henri Moissan, identificou o composto SiC enquanto estudava fragmentos de um meteorito de ferro descoberto em Canyon Diabolo, no Arizona, EUA [41]. Em homenagem à descoberta de Moissan, o SiC natural é chamado de moissanita. A forma mais simples de se obter SiC é fundindo areia e grafite a temperaturas entre 1600 e 2500 °C. O SiC sintético já era conhecido em 1892 por “carborundum” por A. G. Acheson [42]. Com a invenção de fornos a arco voltaico, tornou-se possível a produção de SiC sintético em larga escala. Sendo um material muito duro e quimicamente inerte, o SiC foi primeiramente usado como abrasivo para corte ou polimento de materiais. No entanto, com o tempo, inúmeras outras aplicações foram desenvolvidas com esse material, como a fabricação de peças para alta temperatura de baixo custo e longa duração, revestimento de células de combustível para reatores nucleares, cerâmicas para freios de automóveis e muitas outras. No início do século XX, o SiC foi usado como

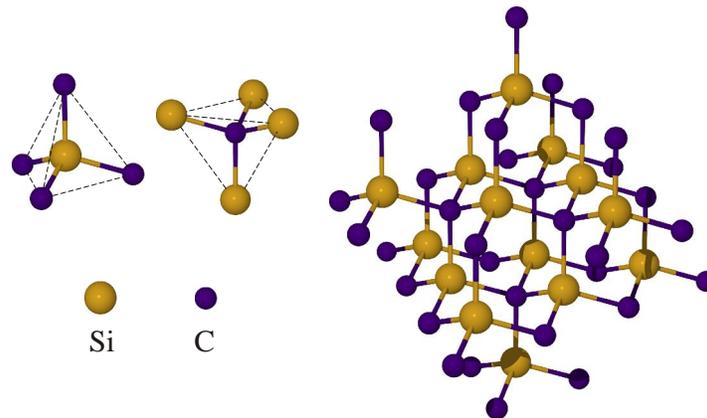
detector nas primeiras transmissões de rádio [43], e em 1907, Henry Joseph Round produziu o primeiro LED (*light emitting diode*, ou diodo emissor de luz) aplicando uma tensão a um cristal de SiC e observando emissão de luz amarela, verde e laranja no catodo [44] (figura 1.8). A partir daí, outras propriedades desse material começaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos. Porém, para que seja possível o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de estado sólido, materiais semicondutores monocristalinos de alta qualidade devem estar disponíveis. O primeiro método para o crescimento de monocristais de SiC foi desenvolvido em 1955 por Lely [45] a partir de uma “semente” de um monocristal do material. O problema observado foi o de que esses substratos assim sintetizados apresentavam um tipo principal de defeitos chamados de microtubos (ou *micropipes*). Esses microtubos formam-se no cristal durante seu crescimento, e são constituídos de cilindros ocos de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e percorrem quase toda a extensão em profundidade da lâmina de SiC, e cuja densidade no final da década de 1950 era da ordem de  $500\text{ cm}^{-2}$ . Essa técnica começou a ser aprimorada no final dos anos 1970 [46]. Com o desenvolvimento do “método de Lely modificado” [47,48,49], no começo da década de 1990 os monocristais de SiC passaram a ser disponíveis comercialmente, com densidades de microtubos da ordem de  $20\text{ cm}^{-2}$  [50]. Mais recentemente, Nakamura e colaboradores [51], utilizando um método de crescimento perpendicular ao eixo-*c* do cristal, possibilitaram a redução da densidade de microtubos para valores tão baixos quanto  $0,02\text{ cm}^{-2}$ .



**Figura 1.8.** Reprodução do experimento de H. J. Round. No detalhe, a luz emitida no catodo de SiC.

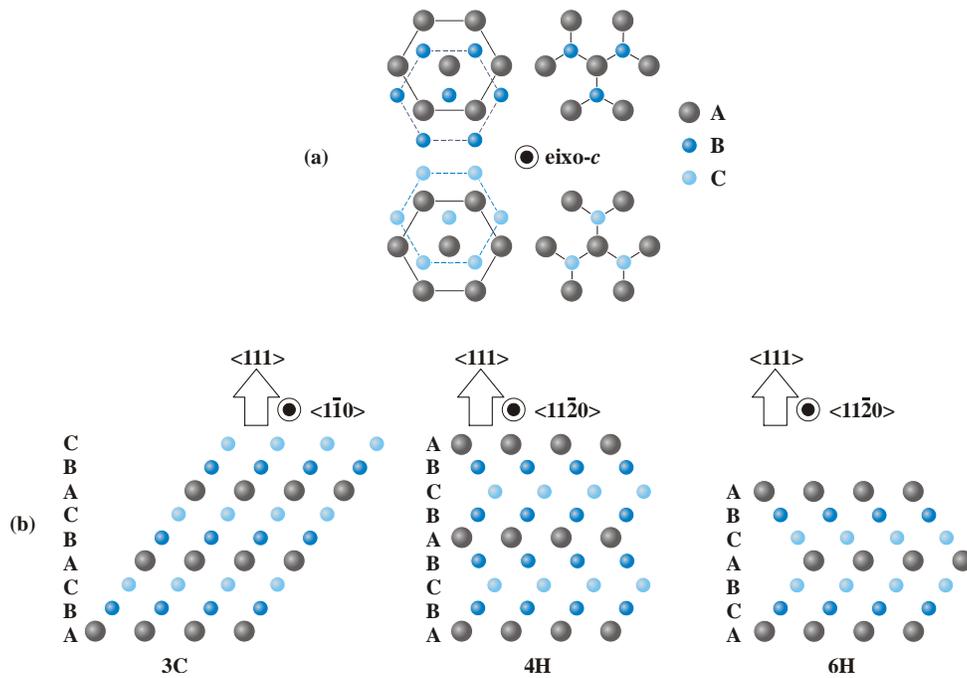
### 1.3 Propriedades do SiC

O carbeto de silício é o único composto estável do sistema silício-carbono. Existem mais de 200 diferentes estruturas cristalinas (chamadas politipos) deste composto. A estrutura básica de todos os politipos são tetraedros de Si-C. Em cada tetraedro, um átomo de C está ligado a quatro átomos de Si, da mesma forma que cada átomo de Si está ligado a quatro átomos de C (figura 1.9). A diferença entre os diversos politipos está na ordem de empilhamento dos tetraedros ao longo do eixo-*c*. A figura 1.10(a) mostra átomos de Si (em cinza) alinhados num mesmo plano (A), chamado de plano basal, formando uma matriz hexagonal. Um plano hexagonal de átomos de carbono (em azul) mais abaixo pode estar ligado aos átomos do plano do silício em duas configurações possíveis, B ou C. Durante a formação de um cristal de SiC pelo empilhamento sucessivo de planos hexagonais compostos de silício e de carbono, cada camada desses átomos pode ser disposta seguindo as posições A, B ou C. Uma sequência de empilhamento de um plano A seguida de um plano B é chamada AB, do mesmo modo que uma sequência de um plano A seguida de um plano C é chamada AC. Essas sequências de empilhamento determinam os diferentes politipos de SiC, através da interposição de planos de Si e C.



**Figura 1.9.** Arranjo dos tetraedros de Si e C no SiC.

A nomenclatura de empilhamento que caracteriza os politipos baseia-se na sequência de empilhamento de um único plano de átomos, Si ou C. Por exemplo, tomando um plano de átomos de Si em um politipo 2H, que se caracteriza pela sequência AB, significa dizer que o plano B de átomos de Si está sobre um plano de átomos de carbono em uma determinada configuração, que por sua vez está sobre um plano de átomos de Si, que em relação ao plano de átomos de Si tipo B, está em uma configuração tipo A. Dessa forma, quando falamos em sequências de empilhamento ABABAB..., estamos nos referindo à repetição de planos de silício (ou carbono) na direção do eixo-*c*. As sequências mais simples de empilhamento são ABCABC... e ABAB..., originando as estruturas “blenda de zinco” (politipo 3C, cúbico) e “wurtzita” (politipo 2H, hexagonal), respectivamente. Os politipos mais utilizados para aplicações eletrônicas são: 3C, 4H, 6H (figura 1.10(b)) e 15R, mas a disponibilidade comercial de lâminas de SiC monocristalino em larga escala está restrita aos politipos 4H e 6H, pois são os politipos que apresentam características elétricas mais promissoras.



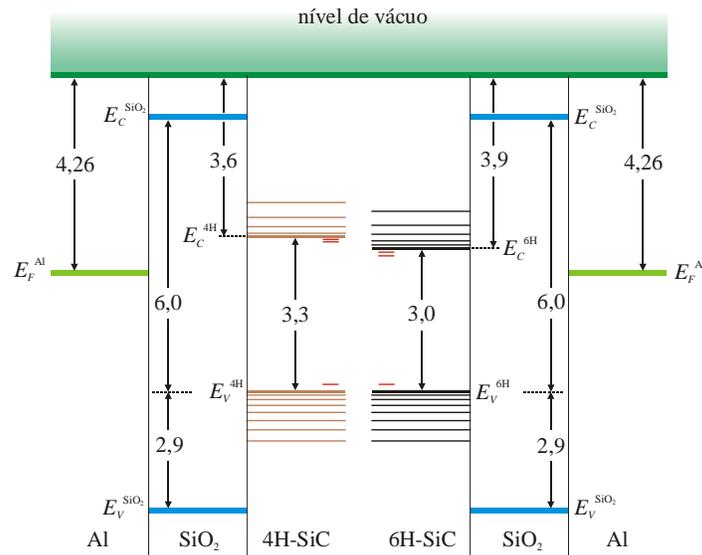
**Figura 1.10.** (a) **Lado esquerdo:** Representação do empilhamento de uma matriz hexagonal de átomos de silício (esferas cinzas) sobre uma matriz hexagonal de átomos de carbono na sequência BA (azul escuro) e CA (azul claro). **Lado direito:** Ligações químicas dos átomos de silício do plano superior A com os átomos de carbono do plano contíguo inferior B ou C. Note que os átomos de silício tem uma ligação química apontando para fora do plano da página, enquanto que os átomos de carbono tem uma ligação química para dentro do plano da página. Os símbolos usados são os mesmos do lado esquerdo. O eixo-*c*, ou eixo de empilhamento, é perpendicular e está saindo do plano da página. (b) Empilhamento nos politipos 3C, 4H e 6H.

Muitas das propriedades físicas do SiC o tornam extremamente atrativo para aplicação em dispositivos eletrônicos submetidos a alta temperatura, alta frequência e/ou alta potência. Essas propriedades estão fortemente relacionadas com o politipo. A tabela 1 compara as propriedades físicas entre Si, 4H- e 6H-SiC.

**Tabela 1.** Propriedades físicas do Si, 4H- e 6H-SiC a 300 K. Dados obtidos das referências [14,18,19,52,53].

Propriedade	Si	4H-SiC		6H-SiC	
Largura da banda proibida (eV)	1,12	3,22		3,06	
Densidade de portadores intrínsecos (cm <sup>-3</sup> )	1,45×10 <sup>10</sup>	8,2×10 <sup>-9</sup>		2,0×10 <sup>-6</sup>	
Constante dielétrica relativa	11,9	9,7		9,7	
Mobilidade das lacunas (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	471	≤ 120		≤ 90	
Mobilidade dos elétrons (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1417	$\mu_e \perp c$ 880	$\mu_e \parallel c$ 800	$\mu_e \perp c$ 360	$\mu_e \parallel c$ 97
Condutividade térmica (W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1,5	4,9		4,9	
Velocidade de saturação (cm·s <sup>-1</sup> )	1,0×10 <sup>7</sup>	2,0×10 <sup>7</sup>		2,0×10 <sup>7</sup>	
Campo elétrico de ruptura (MV·cm <sup>-1</sup> )	0,2	2,0		4,0	

A figura 1.11 mostra uma comparação esquemática entre os diagramas de energia das bandas da estrutura MOS para os politipos 4H e 6H-SiC. Para o 6H-SiC teremos  $q\chi = 3,90$  eV e para o 4H-SiC,  $q\chi = 3,64$  eV. Por possuir largura de banda cerca de três vezes a do Si, campo elétrico de ruptura cerca de 10 vezes maior e alta condutividade térmica, o SiC torna a tecnologia MOSFET factível sob altas potências e temperaturas. Além disso, sua baixa densidade de portadores intrínsecos contribui para uma taxa de geração e recombinação de portadores extremamente baixa, propicia baixas densidades de correntes de fuga em temperaturas mais altas e permite que o SiC seja considerado na fabricação de elementos de memória não volátil (NV-RAM) [54,55]. A alta velocidade de saturação, por sua vez, permite a fabricação de dispositivos que operem em altas frequências.



**Figura 1.11.** Comparação entre as larguras de banda das estruturas MOS para os politipos 4H e 6H-SiC. O metal ilustrado é o alumínio. As linhas curtas na banda proibida do SiC marcam os níveis aceitadores e doadores para os dopantes nitrogênio e alumínio, respectivamente. Todos os valores são dados em eV [13,56,57].

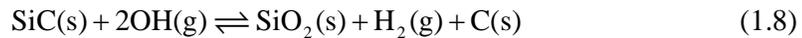
## 1.4 A interface SiO<sub>2</sub>/SiC

O carbeto de silício é o único semiconductor composto que, reagindo com o oxigênio, forma um óxido isolante estável, o SiO<sub>2</sub> [17,41]. Esse crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> permite que boa parte da tecnologia empregada para o Si seja transferida sem modificações para o SiC. Métodos envolvendo deposição química a partir do vapor ou física de dielétricos são evitados pela indústria, pois acarretam um número maior de defeitos eletricamente ativos na interface, além de um custo maior de produção quando comparados com óxidos térmicos [6]. Apesar dessa similaridade com o Si, a inércia química do SiC resulta em uma alta resistência à oxidação, de modo que as temperaturas típicas para a formação do SiO<sub>2</sub> sobre o SiC situam-se na faixa entre 1100 e 1300 °C, contra 900 a 1050 °C para o Si. Em princípio, a oxidação do SiC pode ocorrer a temperaturas menores, porém, a cinética da reação é extremamente lenta e economicamente inviável. Tal crescimento térmico é obtido expondo-se o semiconductor a uma atmosfera de O<sub>2</sub> (oxidação seca) ou de H<sub>2</sub>O (oxidação úmida) sob uma temperatura adequada a cada semiconductor.

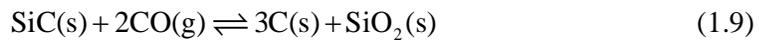
As principais reações químicas que ocorrem na interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante o processo de oxidação seca são [26,58]:



Em ambiente úmido, as principais reações serão dadas por [59]:



A taxa de crescimento térmico do SiO<sub>2</sub> sobre o SiC é mais lenta do que no caso do Si para quaisquer temperaturas. Além disso, essa taxa depende do politipo de SiC usado e, principalmente, da face do cristal oxidada, onde a face carbono tem uma taxa de oxidação da ordem de cinco vezes a taxa na face Si [28,60]. A compreensão do processo de oxidação torna-se bem mais complexa do que no caso do Si, uma vez que existem dois elementos presentes no semicondutor: C e Si. A reação (1.5) mostra que o carbono proveniente do SiC é removido na forma de CO que, estando na forma gasosa nas temperaturas típicas de oxidação, difunde para fora da camada de SiO<sub>2</sub>. No entanto, a reação (1.6) indica haver geração simultânea de carbono sólido durante a formação do filme de SiO<sub>2</sub>, que em temperaturas abaixo de 1500 °C acumula-se na interface SiO<sub>2</sub>/SiC [58]. A quantidade desse carbono também é determinada pelas reações secundárias [58]:

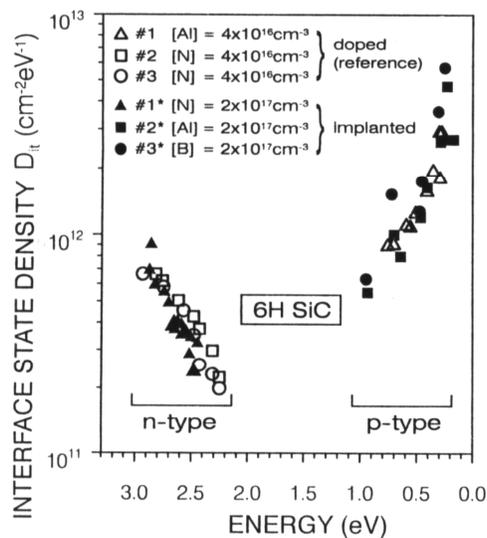


A reação (1.10) aponta uma maior precipitação de C no caso de uma deficiência de oxigênio na região da interface, o que seria possível caso a taxa de crescimento do filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC fosse limitada pela difusão da espécie oxidante (O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O), como no caso da oxidação térmica do Si [61]. No entanto, foi mostrado que o crescimento térmico dos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC é limitado pelas reações químicas na região da interface [58,62]. Como as reações químicas na região da interface são a etapa limitante do crescimento em ambiente seco dos filmes de SiO<sub>2</sub>

sobre SiC, a quantidade final de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC será definida pelo equilíbrio químico entre as reações (1.5), (1.6) e (1.9). A interdependência entre produtos e reagentes e a falta de informações a respeito das energias de ativação de cada reação na literatura torna difícil a determinação de uma condição ideal de temperatura, tempo e pressão para a formação de uma interface SiO<sub>2</sub>/SiC livre de carbono.

A caracterização de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC utilizando espectroscopia eletrônica, ótica de raios-X, além de técnicas de feixe de íons, mostraram que o mesmo é estequiométrico e livre de carbono em seu volume. Porém, inúmeras observações experimentais diretas e indiretas relataram a presença de excesso de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC [26,32,56,63,64,65,66,67,68,69]. Investigações utilizando espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS, ou *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) revelaram a existência de uma camada interfacial não estequiométrica composta de Si, C e O denominada oxycarbeto de silício [63,70,71,72]. Estudos teóricos mostraram que a existência dessa camada é favorecida termodinamicamente e com espessuras entre 1 e 3 nm [73,74]. Uma camada interfacial livre de carbono com excesso de Si não completamente oxidado também foi observada, embora as condições de crescimento dos filmes de SiO<sub>2</sub> fossem bastante particulares [75,76]. Além disso, ligações pendentes de carbono (*dangling bonds*, ou ligações por fazer devido a elétrons desemparelhados) foram observadas na superfície do cristal de SiC, próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC, através de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [77,78,79]. Vale ressaltar que, na maioria dos estudos de detecção de carbono de qualquer espécie na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, as quantidades observadas estão muito próximas dos limites de detecção das técnicas, de modo que existe uma grande variação na literatura quanto à quantidade de carbono em excesso na interface, cuja concentração varia entre 10<sup>13</sup> e 10<sup>15</sup> átomos·cm<sup>-2</sup>. Embora se saiba que a maioria dos defeitos citados são eletricamente ativos, a maneira exata como cada um deles contribui para as características elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC permanece inconclusiva. O que se pode afirmar é que o carbono certamente representa um papel chave no elevado número de defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, sendo que a presença do carbono é a principal diferença entre essa interface e a interface SiO<sub>2</sub>/Si.

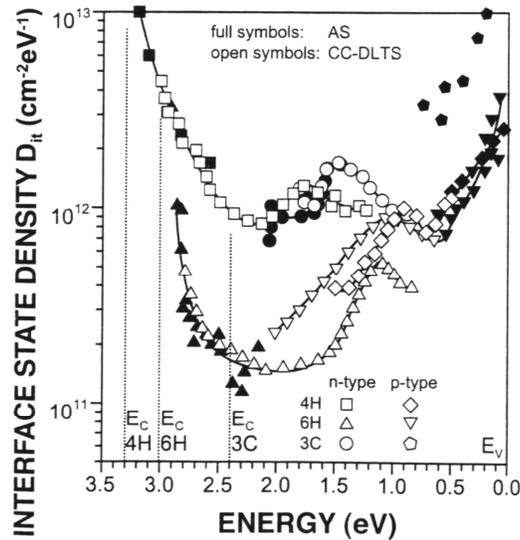
Numa tentativa de explicar a razão do maior número de estados serem detectados nas estruturas MOS tipo-p em relação à estrutura tipo-n, foi sugerido que o alumínio, usado como dopante no SiC tipo-p, difunde através da interface até o óxido, contribuindo para valores maiores de  $D_{it}$  [80]. No entanto, V. V. Afanas'ev e colaboradores [81] mostraram que nenhuma melhora é observada ao se substituir o Al por B como dopante (figura 1.12). Além disso, nenhum efeito adverso foi evidenciado em estruturas MOS construídas em 6H-SiC tipo-p convertidas para tipo-n por compensação com implantação de  $N^+$  [82]. Portanto, a incorporação de alumínio parece não prover nenhuma contribuição significativa à densidade de estados na interface  $SiO_2/SiC$ .



**Figura 1.12.** Densidades de estados da interface em função da energia medidas para o politipo 6H com diferentes concentrações de dopantes B, N e Al. Reproduzido de [81].

Neste mesmo trabalho, mediram pela primeira vez a distribuição em energia da densidade de estados na interface  $SiO_2/SiC$  para vários politipos do SiC. Eles observaram que a distribuição é similar para os diferentes politipos medidos, conforme mostrado na figura 1.13, indicando uma origem comum no SiC para os estados da interface. Com essa evidência, foi proposto por eles o “modelo dos aglomerados de carbono” (do inglês *carbon cluster model*). De acordo com esse modelo, carbono com ligações- $\pi$  (hibridização  $sp^2$ ) em forma de aglomerados presentes na interface  $SiO_2/SiC$  e armadilhas no  $SiO_2$  são os principais responsáveis pelos altos valores de densidade de estados. Este modelo é, até hoje, o mais aceito para explicar a elevada densidade de

defeitos eletricamente ativos ( $D_{it} \sim 10^{13} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . V. R. Vathulya e colaboradores [83] confirmaram a relação direta das características elétricas da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  com a presença de carbono. Os autores observaram um aumento gradual dos valores de carga fixa na interface com o aumento da quantidade de carbono nessa região.



**Figura 1.13.** Densidade de estados da interface como função da energia para  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre 3C, 4H e 6H-SiC, tipo-p e tipo-n. A energia de referência (zero) corresponde ao topo da banda de valência do SiC. Os valores de energia correspondente ao fundo da banda de condução para cada polítipo estão indicados pelas linhas verticais hachuradas. Reproduzido de [81].

A estrutura e a maneira precisa de como os aglomerados de carbono estão ligados ainda é desconhecida. No entanto, duas possibilidades são as mais aceitas na literatura para a configuração desse carbono residual. À medida que a oxidação ocorre, as ligações Si-C são rompidas na interface, gerando, além de  $\text{SiO}_2$ , CO e C. A maior parte desse carbono sólido reage com o oxigênio para formar CO gasoso, que por sua vez difunde para fora do óxido, enquanto uma pequena parte acumula-se na região de interface. A primeira possibilidade é a de que esse carbono acumulado liga-se na forma de pequenos aglomerados de C com hibridização  $sp^2$ . Esses pequenos aglomerados teriam características similares às de carbono amorfo hidrogenado (a:C-H) e de um semiconductor de banda proibida larga ( $\sim 3 \text{ eV}$ ). Medidas elétricas de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre a:C-H [84] revelaram defeitos muito similares aos da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , corroborando essa hipótese. Os estados da banda de valência do a:C-H estão localizados energeticamente dentro da banda proibida do SiC, como mostra a figura 1.14(a). Num

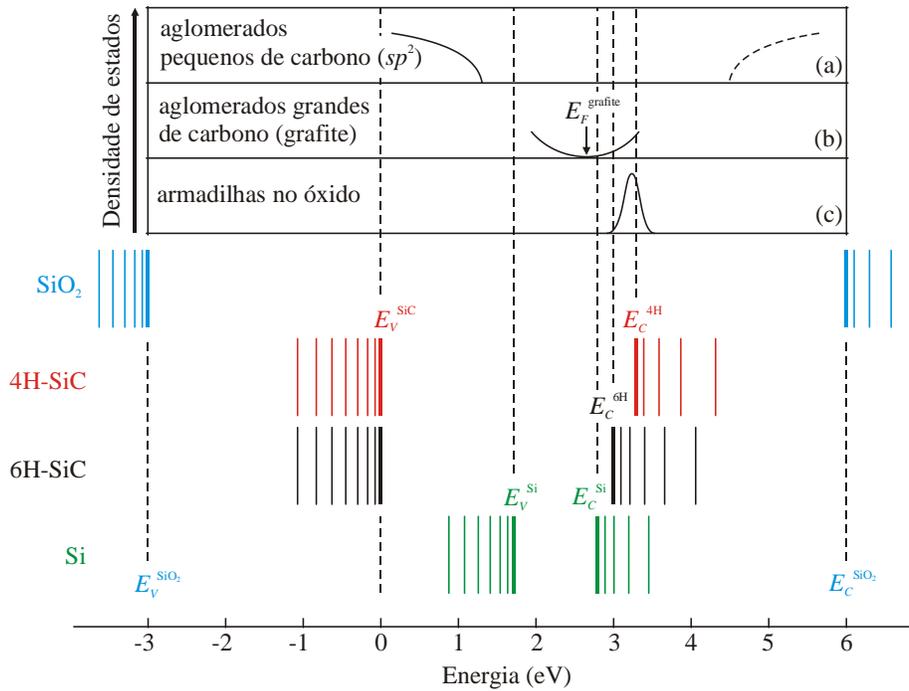
segundo caso, com o aumento da densidade de C na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, teremos aglomerados maiores, os quais possuem estados eletrônicos que estão por toda a banda proibida (figura 1.14(b)), e cuja densidade se aproxima da do grafite<sup>3</sup>. Esses estados são anfóteros, ou seja, atuam tanto como doadores quanto como aceitadores. O outro tipo de defeito desse modelo refere-se a armadilhas no óxido próximas à interface SiO<sub>2</sub>/SiC capazes de capturar elétrons. A natureza química dessas armadilhas ainda não foi esclarecida, porém, uma deficiência de oxigênio no SiO<sub>2</sub> próxima à interface com o SiC [85] pode ser a origem dessas armadilhas, que já foram observadas na interface SiO<sub>2</sub>/Si [86]. No entanto, como a largura da banda proibida do Si é menor que a do SiC, essas armadilhas acabam localizando-se energeticamente dentro da banda de condução do Si, não afetando as características elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/Si, conforme mostra a figura 1.14(c). Experimentos utilizando espectroscopia de aniquilação de pósitrons [87,88] mostraram a existência de espaços vazios na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, confirmando a suspeita de vacâncias de oxigênio. No caso do SiC, esses estados provenientes de defeitos no SiO<sub>2</sub> acabam por se localizar próximos ao fundo da banda de condução, contribuindo para a densidade de defeitos eletricamente ativos próximos à banda de condução (figura 1.14(c)).

Embora o modelo dos aglomerados de carbono explique de maneira satisfatória a densidade de estados de interface observada na literatura, sua caracterização físico-química permanece um desafio. O principal motivo para tal é a densidade de defeitos, em torno de 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> (aproximadamente um centésimo de uma monocamada), que está abaixo do limite de detecção de muitas técnicas utilizadas na determinação das quantidades de carbono, e ao mesmo tempo extremamente relevantes do ponto de vista elétrico dos dispositivos. Vale lembrar que a densidade de estados da interface SiO<sub>2</sub>/Si após passivação com H<sub>2</sub> é da ordem de 10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, valor considerado aceitável para a fabricação de dispositivos MOSFET em larga escala. A relativamente alta densidade de estados observada na interface SiO<sub>2</sub>/SiC [17,32] pode ser devida aos parâmetros não otimizados no processo de crescimento do SiO<sub>2</sub>, dando origem aos defeitos relacionados ao carbono aqui mencionados, ou aos defeitos inerentes da interface SiO<sub>2</sub>/semicondutor (armadilhas no óxido), que são observados devido à largura de banda maior do SiC. De

---

<sup>3</sup> Pela semelhança com o carbono-grafite, esses aglomerados ficaram conhecidos como “aglomerados tipo grafite”.

qualquer forma, obter baixos valores de densidade de estados da interface ( $D_{it}$ ) é essencial para comercialização de MOSFETs de potência baseados em SiC.



**Figura 1.14.** Representação esquemática do modelo da distribuição energética dos estados da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  para os politipos 4H e 6H-SiC. Esses estados são provenientes de aglomerados de carbono pequenos (a), grandes (b) e de armadilhas no óxido (c). O ponto de referência da energia (zero) é o topo da banda de valência do SiC. As posições das bandas do Si e  $\text{SiO}_2$  também estão representadas para fins de comparação. Adaptado de [81].

Estados de interface do sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  podem ser facilmente passivados com um tratamento térmico em  $\text{H}_2$  a temperaturas em torno de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  [6], diminuindo-se  $D_{it}$  de  $10^{12}$  para  $10^{10}\text{ eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Tal efeito é atribuído à passivação de ligações pendentes da superfície do cristal de Si devido à criação de ligações  $\text{H-Si}\equiv\text{Si}_3$ . As ligações pendentes de Si são consideradas a principal causa dos defeitos eletricamente ativos na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Desde a observação dos altos valores de  $D_{it}$  ( $\sim 10^{13}\text{ eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), assim como os baixos valores de mobilidade,  $\mu$ , de portadores no caso do sistema  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (em alguns casos, tão baixos quanto 2% da mobilidade no volume do SiC), muitos esforços têm sido direcionados no intuito de reduzir os valores de  $D_{it}$ , aumentando assim, os valores de  $\mu$ . Uma solução similar à obtida para o Si para a interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , executando um único tratamento térmico num dado ambiente e condição que reduza de maneira eficaz os defeitos eletricamente ativos, seria o caso ideal. No entanto, devido à maior densidade de defeitos dessa interface somada às

diversas diferentes características do SiC em relação ao Si, tem-se encontrado uma dificuldade bem maior em obter uma interface com reduzido número de defeitos eletricamente ativos [89]. Neste contexto, diferentes tratamentos térmicos realizados após o crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC têm sido propostos e investigados. Em uma primeira abordagem, focou-se em uma variação nos parâmetros (temperatura, tempo e pressão parcial do gás oxidante) e ambientes de oxidação (seca, úmida ou pirogênica<sup>4</sup>). No entanto, os resultados obtidos não foram significativamente melhores. Investigou-se também o efeito de tratamentos térmicos posteriores à oxidação em atmosferas oxidantes a temperaturas menores que a temperatura da primeira oxidação do SiC (reoxidação). Após essa etapa, observou-se uma redução expressiva nos valores de  $D_{it}$ , para algo em torno de  $5 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  [90,91,92], que foi atribuída a uma redução na quantidade de carbono presente na interface e, em alguns casos, um aumento da mobilidade no canal do transistor [90, 93].

Ligações pendentes de C e Si também são esperados na interface SiO<sub>2</sub>/SiC e foram observadas em alguns trabalhos [78,79]. É esperado, então, que tratamentos térmicos em H<sub>2</sub> possam passivar essas ligações pendentes. Contudo, tais tratamentos a temperaturas típicas de processamento do Si (~ 450 °C) mostraram-se ineficientes para o SiC [30,81,94]. Reduções significativas em  $D_{it}$  só foram observadas após tratamentos com H<sub>2</sub> sob temperaturas superiores a 700 °C [81,94,95]. Além disso, mesmo com tratamentos em H<sub>2</sub> a temperaturas mais elevadas, a redução não é tão grande quanto no Si, obtendo-se no SiC uma redução de três vezes nos valores de  $D_{it}$  contra 100 vezes para o Si. Mesmo assim, esses tratamentos possibilitaram uma das melhoras mais promissoras na mobilidade para o politipo 6H-SiC [96]. A razão pela qual a melhora no SiC não é tão significativa quanto no caso do Si permanece em aberto, podendo ser atribuída a problemas nos processos de hidrogenação ou devido a características intrínsecas dos defeitos presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC, que impedem uma maior redução de  $D_{it}$  utilizando-se H<sub>2</sub>.

Até o momento, os melhores resultados dos esforços para a passivação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC têm sido alcançados após tratamentos térmicos em atmosferas

---

<sup>4</sup> Oxidação pirogênica refere-se a uma mistura de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, formando vapor de H<sub>2</sub>O ultrapuro. Este processo é ativado pela alta temperatura do tratamento térmico.

nitretantes, contendo, por exemplo, NO e N<sub>2</sub>O. Observou-se que o nitrogênio é incorporado na interface SiO<sub>2</sub>/SiC durante esses tratamentos térmicos [97,98], promovendo a redução nos valores de  $D_{it}$  próximo à banda de condução [99,100,101] de mais de 10<sup>13</sup> para 10<sup>12</sup> eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Como os estados da interface próximos à banda de condução são atribuídos aos aglomerados de carbono formados durante a oxidação do SiC, esse efeito passivador do nitrogênio pode estar associado à remoção e/ou passivação desses aglomerados. Cálculos de primeiros princípios [73,101] mostraram que, de fato, o N promove um deslocamento energético dos defeitos relacionados aos estados da interface para fora da região da banda proibida, tornando possível a eliminação de certos defeitos relativos ao carbono próximo à banda de condução. Valores experimentais promissores de mobilidade também foram obtidos após tratamentos térmicos em NO [102,103,104,105]. Através da nitretação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC com tratamento térmico em NO seguida de um tratamento térmico com H<sub>2</sub>, S. Dhar e colaboradores [103] obtiveram uma redução nos valores de  $D_{it}$  para ~ 5×10<sup>11</sup> eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> próximo da banda de valência. Crescimentos térmicos utilizando N<sub>2</sub>O também resultaram em uma redução na  $D_{it}$  [106] e um consequente aumento na mobilidade no canal [107]. Também foi mostrado que a oxidação seca de do 4H-SiC pré-implantado com N reduz significativamente a  $D_{it}$  [108]. A vantagem da implantação de nitrogênio sobre as oxidações utilizando NO e N<sub>2</sub>O está no maior controle da quantidade de N inserida na estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC [109,110].

Técnicas de crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre 4H-SiC utilizando sódio, conhecidas por SOE (do inglês, *sodium enhanced oxidation*) resultaram na redução da quantidade de armadilhas no óxido próximas à interface SiO<sub>2</sub>/SiC com energias próximas à banda de condução [111,112]. Óxidos de porta crescidos dessa maneira foram utilizados para demonstrar o funcionamento de MOSFETs com mobilidade no canal de 150 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> [113]. Recentemente, V. Tilak e colaboradores [114], publicaram um trabalho no qual obtiveram, utilizando SOE, valores de  $D_{it}$  da ordem de 1×10<sup>11</sup> eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> próximos à banda de condução. Ainda que esse valor esteja acima do ideal (~ 10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>) para a fabricação comercial de MOSFETs de potência, tal trabalho ilustra como a tecnologia para a construção de uma interface adequada para a completa utilização do SiC como material semiconductor está evoluindo.

## 1.5 Proposta deste trabalho

Até aqui, procuramos expor o contexto em que este trabalho se insere. Primeiramente foi resumido o conceito básico de estruturas MOS, sua importância no estudo das interfaces dielétrico/semicondutor, e foi explicado o funcionamento do MOSFET de baixa e alta potências e suas limitações. Num segundo momento, foram enumeradas as características que fazem do SiC um semicondutor promissor para a microeletrônica, destacando as suas diferenças em relação ao Si, e as vantagens de sua aplicação em MOSFETs de alta potência, alta frequência, alta temperatura, entre outras. Foram apresentadas também as características da interface SiO<sub>2</sub>/SiC, o processo de formação desta, os modelos propostos para descrever os defeitos presentes nesta interface e propostas de métodos para passivação desses defeitos.

Embora inúmeras conquistas no que diz respeito a propriedades elétricas tenham sido alcançadas na fabricação de dispositivos baseados em SiO<sub>2</sub>/SiC, ainda existe um grande vazio no que se refere à compreensão da natureza elétrica e estrutural dos defeitos observados experimentalmente na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Este vazio afeta severamente a compreensão do papel que os processos de oxidação e tratamentos em diferentes ambientes desempenham na formação ou passivação desses defeitos. Dessa maneira, o presente trabalho busca investigar os efeitos elétricos e físico-químicos que possam ser determinantes na definição da quantidade e atividade elétrica dos defeitos da interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

A proposta é utilizar diversas ferramentas de análise, de maneira a obter uma descrição mais completa possível da influência de diferentes ambientes e temperaturas de oxidação nas características da estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC, identificar os fatores responsáveis por essas características, e tentar melhorar essa interface no que se refere aos defeitos eletricamente ativos. Tais técnicas compreendem medidas elétricas (curvas I-V, C-V, G-V e G- $\omega$ ), análises por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e reações nucleares (NRA) e microscopia de força atômica (AFM), cujo uso simultâneo constitui uma vantagem neste trabalho. Para complementar esse conjunto, no início do trabalho foi desenvolvida uma base de medidas C-V e G- $\omega$  com temperatura variável (até 300 °C). Processos químicos de limpeza e um ambiente de oxidação alternativos também foram utilizados na tentativa de melhorar a interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

O capítulo 2 descreve as técnicas utilizadas na caracterização das amostras. Os capítulos seguintes dividem os resultados e discussões entre as três abordagens de estudo sobre os quais trata a presente tese. No capítulo 3 são estudadas as características da interface SiO<sub>2</sub>/SiC de estruturas MOS construídas em três ambientes de oxidação distintos (O<sub>2</sub> seco por 6 h, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> úmidos por 2 h) a 1120 °C. O capítulo seguinte segue esse estudo para estruturas construídas em quatro temperaturas de oxidação diferentes (entre 900 e 1200 °C) no mesmo ambiente. No capítulo 5, são apresentadas as tentativas de melhoria da interface baseadas em tratamentos físico-químicos para limpeza da interface, crescimento térmico de óxido em atmosfera de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e deposições de SiO<sub>2</sub> sobre SiC e as análises e resultados pertinentes. Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões e perspectivas referentes a esta tese, seguido das referências e artigos publicados a partir deste trabalho.

## 2. METODOLOGIA UTILIZADA

Este capítulo descreve as técnicas de medida e análise utilizadas neste trabalho. Todas as amostras foram preparadas a partir de lâminas de 4H-SiC tipo-p (dopadas com Al) e tipo-n (dopadas com N), face-Si, com camada epitaxial crescida 8° fora do eixo (0001) do cristal. As lâminas são dopadas com Al (tipo-p) e N (tipo-n) com concentrações de  $1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente.

As lâminas foram cortadas em pedaços de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  de área os quais todos, antes de quaisquer processos, passaram por limpeza química. Primeiramente, as amostras são limpas em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1) (4 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e uma parte de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 min. Este passo é responsável pela remoção de metais e alguns contaminantes orgânicos. Esse processo é seguido por uma limpeza RCA [115], que é um padrão na indústria de semicondutores e é usada para remoção de componentes orgânicos e íons metálicos. A limpeza RCA consiste em uma etapa com  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1:1) a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e outra com  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1:1) a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , ambas durante 10 min. Cada etapa é intercalada por um enxágue em  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup> durante 5 min. Para a remoção do óxido nativo<sup>6</sup>, uma última etapa em  $\text{HF}(40\%):\text{H}_2\text{O}$  (1:4) é realizada em temperatura ambiente durante 10 minutos, enxágue e secagem com  $\text{N}_2$  seco.

### 2.1 Técnicas para medidas elétricas

Para os estudos apresentados neste trabalho, foram utilizadas técnicas para medida de corrente, capacitância e condutância com o intuito de caracterizar eletricamente os capacitores MOS construídos com SiC. Tais técnicas encontram-se descritas a seguir, e estão todas disponíveis do Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.

#### 2.1.1 Medidas I-V

As medidas de corrente-tensão (I-V) são largamente utilizadas para caracterizar diversos dispositivos de microeletrônica, e consistem basicamente na aplicação de uma diferença de potencial elétrico através de determinado dispositivo enquanto se mede a

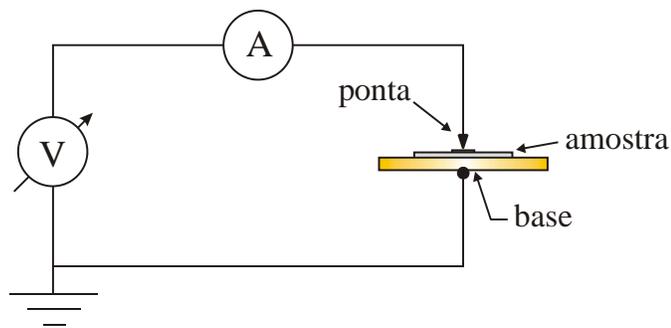
---

<sup>5</sup> Em todos os processos de limpeza, sempre se utiliza água deionizada.

<sup>6</sup> Óxido nativo se refere ao  $\text{SiO}_2$  formado sobre o substrato devido à sua exposição à atmosfera.

resposta deste em corrente. O uso de curvas I-V em estruturas MOS permite obter informações sobre corrente de fuga e estimar grandezas como, por exemplo, rigidez dielétrica e campo de ruptura.

Neste trabalho, as curvas I-V são obtidas de capacitores MOS de SiC. A figura 2.1 ilustra o circuito da medida I-V. Os contatos de Al da amostra são tocados por uma ponta metálica. A amostra fica apoiada sobre uma base metálica, a qual está em contato ôhmico com as costas da lâmina. Então, é aplicada uma tensão variável dc através do capacitor, da ponta para a base, e a corrente que passa pelo circuito é medida. Esse processo é controlado por um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A.



**Figura 2.1.** Circuito para as medidas I-V.

Para as amostras de SiC, foram realizadas medidas em ambiente escuro e também sob iluminação ultravioleta.

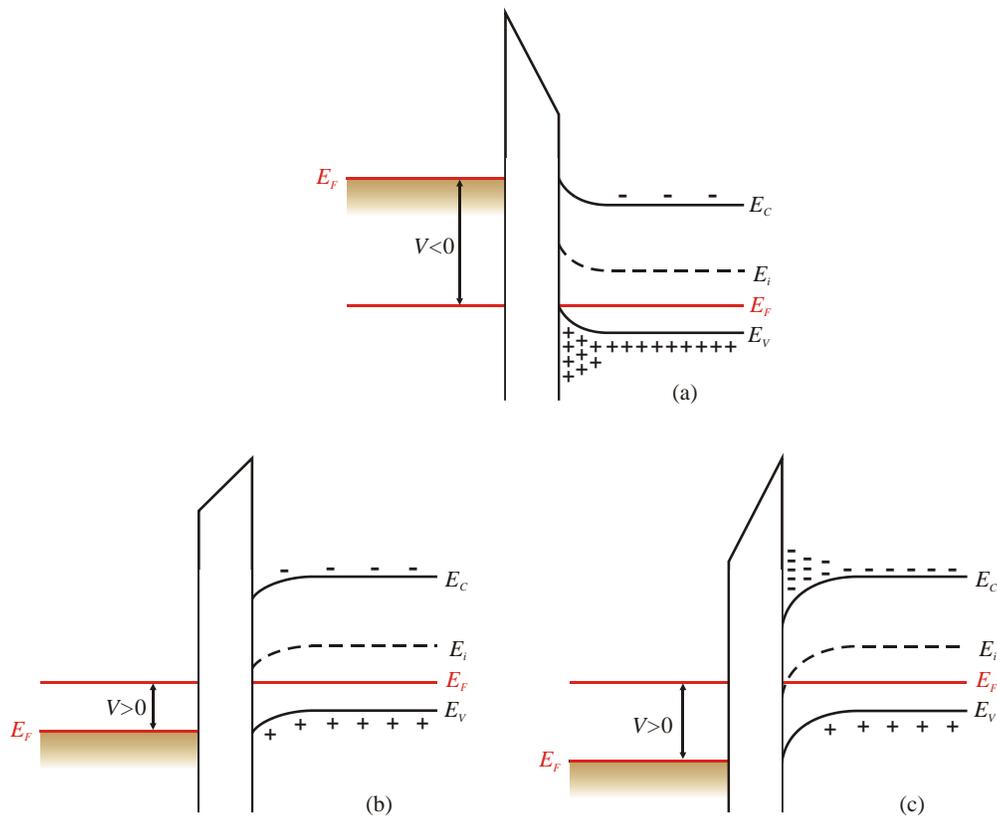
### 2.1.2 Medidas C-V

Na seção 1.1 definimos os conceitos básicos em relação a uma estrutura MOS e as principais diferenças entre as estruturas MOS ideal e real. A seguir, teremos uma visão geral de como a estrutura se comporta sob tensão *dc* e *ac* aplicadas e que tipo de informação podemos obter a partir deste comportamento.

Quando um capacitor MOS ideal é polarizado, qualitativamente três situações podem ocorrer próximo à superfície do semicondutor, conforme representado na figura 2.2. Quando uma tensão negativa ( $V < 0$ ) é aplicada ao metal, o topo da banda de valência é curvado para cima e se aproxima do nível de Fermi (figura 2.2(a)). No

capacitor MOS ideal, nenhuma corrente flui através da estrutura, e o nível de Fermi permanece constante no semiconductor. Pelo fato dos portadores majoritários serem atraídos pelo campo elétrico e se acumularem perto da interface óxido/semicondutor, esse estado do capacitor é chamado “acumulação”.

Quando uma pequena tensão positiva ( $V > 0$ ) é aplicada, as bandas são curvadas para baixo e os portadores majoritários são expulsos (figura 2.2(b)). Esse estado é chamado de “depleção”. Aqui, a quantidade de carga necessária para compensar a carga no metal é provida pela carga fixa no semiconductor, nesse caso, os aceitadores.



**Figura 2.2.** Diagramas de bandas de energia de uma estrutura MOS ideal tipo-p quando  $V \neq 0$  para os casos de (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão.

Aplicando-se uma tensão positiva maior, a curvatura das bandas se torna ainda maior, de modo que o nível  $E_i$  na interface cruza o nível de Fermi  $E_F$  (figura 2.2(c)). Neste ponto, o número de portadores minoritários (elétrons) na interface óxido/semicondutor supera o número de portadores majoritários (lacunas). A

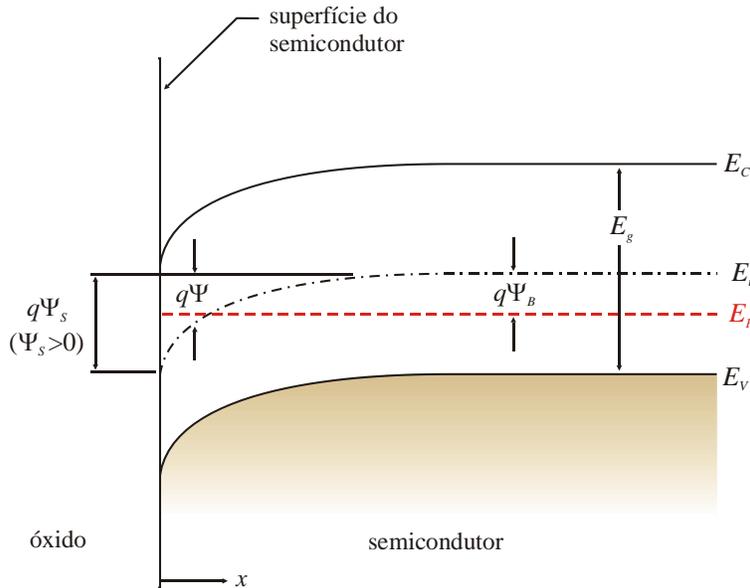
condutividade na interface, então, é invertida de tipo-p para tipo-n e chamamos este estado de “inversão”. A partir desse ponto, praticamente toda a carga adicional na porta é compensada pela camada de inversão, limitando a extensão da região de depleção.

A fim de descrever as características da estrutura MOS ideal, vamos derivar as relações entre o potencial de superfície, a carga espacial e o campo elétrico. A figura 2.3 mostra um diagrama de bandas mais detalhado da superfície de um semiconductor tipo-p. O potencial  $\Psi$  é definido como zero no corpo do semiconductor e é medido em relação ao nível  $E_i$ . Na interface do semiconductor com o óxido,  $\Psi = \Psi_s$ , e  $\Psi_s$  é o potencial de superfície. As concentrações de elétrons e lacunas como funções de  $\Psi$  são dadas por:

$$n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{q\Psi}{k_B T}\right) = n_{p0} \exp(\beta\Psi) \quad (2.1)$$

e

$$p_p = p_{p0} \exp\left(-\frac{q\Psi}{k_B T}\right) = p_{p0} \exp(-\beta\Psi) \quad (2.2)$$



**Figura 2.3.** Diagramas de bandas de energia na superfície de um semiconductor tipo-p.

onde  $\Psi$  é positivo quando a banda é curvada para baixo,  $n_{p0}$  e  $p_{p0}$  são as densidades dos elétrons e das lacunas no equilíbrio, respectivamente, no corpo do semiconductor;  $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann e  $\beta \equiv q/k_B T$ . Na superfície, temos:

$$\begin{aligned} n_s &= n_{p0} \exp(\beta \Psi_s) \\ p_s &= p_{p0} \exp(-\beta \Psi_s). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Os seguintes intervalos ou regiões do potencial de superfície podem ser definidos:

$\Psi_s < 0$	acumulação de lacunas (bandas curvadas para cima)
$\Psi_s = 0$	condição de banda plana
$\Psi_B > \Psi_s > 0$	depleção de lacunas (bandas curvadas para baixo)
$\Psi_s = \Psi_B$	condição de concentração intrínseca, $n_s = p_s = n_i$
$2\Psi_B > \Psi_s > \Psi_B$	inversão fraca (formação da camada de elétrons, bandas curvadas para baixo)
$\Psi_s \approx 2\Psi_B$	inversão forte, $n_s = p_{p0}$

O potencial  $\Psi$  como função da distância pode ser obtido através da equação de Poisson em uma dimensão:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \quad (2.4)$$

onde  $\varepsilon_s$  é a constante dielétrica do semiconductor (adimensional),  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo, em  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$  e  $\rho(x)$  é a densidade total de carga espacial, em  $\text{cm}^{-3}$ , dada por:

$$\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p_p - n_p) \quad (2.5)$$

onde  $N_D^+$  e  $N_A^-$  são as densidades dos doadores e aceitadores ionizados, respectivamente. No *bulk* do semiconductor, longe da superfície, a neutralidade de carga deve existir, o que implica  $\rho(x) = 0$  e  $\Psi = 0$ , o que nos dá:

$$N_D^+ - N_A^- = n_{p0} - p_{p0}. \quad (2.6)$$

Em geral, para qualquer valor de  $\Psi$ , obtemos, das equações (2.1) e (2.2)

$$p_p - n_p = p_{p0} \exp(-\beta\Psi) - n_{p0} \exp(\beta\Psi). \quad (2.7)$$

A equação de Poisson resultante a ser resolvida é

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon_s \epsilon_0} \left[ p_{p0} (e^{-\beta\Psi} - 1) - n_{p0} (e^{\beta\Psi} - 1) \right], \quad (2.8)$$

cuja integração do corpo do semiconductor à superfície [116],

$$\int_0^{\partial\Psi/\partial x} \left( \frac{\partial\Psi'}{\partial x} \right) d \left( \frac{\partial\Psi'}{\partial x} \right) = -\frac{q}{\epsilon_s \epsilon_0} \int_0^{\Psi} \left[ p_{p0} (e^{-\beta\Psi'} - 1) - n_{p0} (e^{\beta\Psi'} - 1) \right] d\Psi', \quad (2.9)$$

fornece a relação entre o campo elétrico ( $\mathcal{E} \equiv -d\Psi/dx$ ) e o potencial  $\Psi$ :

$$\mathcal{E}^2 = \left( \frac{2k_B T}{q} \right)^2 \left( \frac{q p_{p0} \beta}{2\epsilon_s \epsilon_0} \right) \left[ (e^{-\beta\Psi} + \beta\Psi - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (e^{\beta\Psi} - \beta\Psi - 1) \right]. \quad (2.10)$$

Cabe aqui, definir as seguintes abreviações:

$$L_D = \sqrt{\frac{2k_B T \epsilon_s \epsilon_0}{p_{p0} q^2}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0}{q p_{p0} \beta}} \quad (2.11)$$

e

$$F \left( \beta\Psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right) \equiv \left[ (e^{-\beta\Psi} + \beta\Psi - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (e^{\beta\Psi} - \beta\Psi - 1) \right]^{1/2} \geq 0 \quad (2.12)$$

onde  $L_D$  é chamado comprimento de Debye para lacunas. O campo elétrico fica:

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial\Psi}{\partial x} = \pm \frac{\sqrt{2}k_B T}{qL_D} F\left(\beta\Psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right) \quad (2.13)$$

com sinal positivo para  $\Psi > 0$  e negativo para  $\Psi < 0$ . A fim de determinar o campo elétrico na superfície do semiconductor, fazemos  $\Psi = \Psi_s$  :

$$\mathcal{E}_s = \pm \frac{\sqrt{2}k_B T}{qL_D} F\left(\beta\Psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right). \quad (2.14)$$

Pela lei de Gauss, a carga espacial por unidade de área necessária para produzir esse campo é

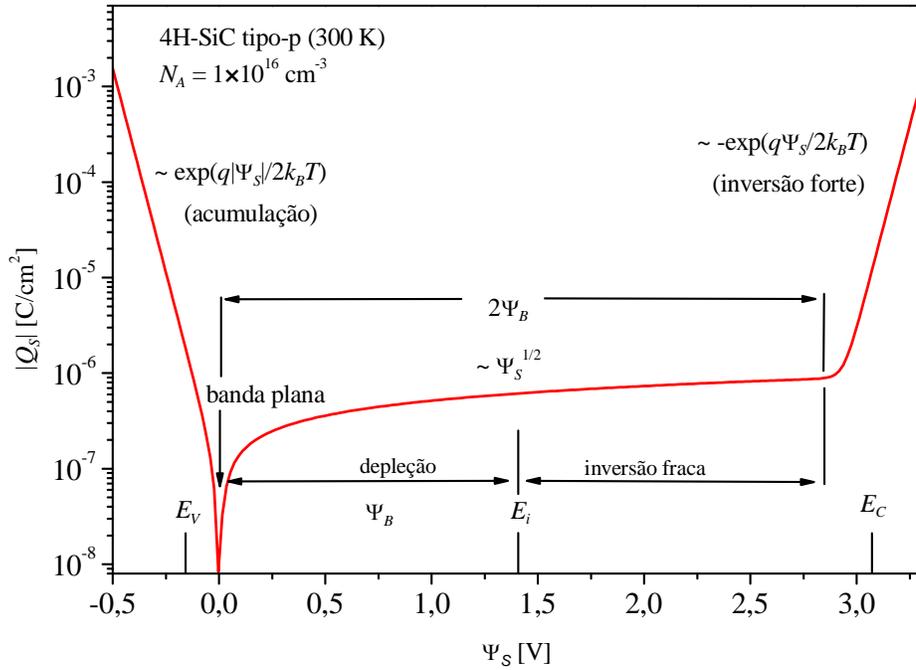
$$Q_s = -\varepsilon_s \varepsilon_0 \mathcal{E}_s = \mp \frac{\sqrt{2}\varepsilon_s \varepsilon_0 k_B T}{qL_D} F\left(\beta\Psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right). \quad (2.15)$$

O comportamento típico da densidade de carga espacial  $Q_s$  em função do potencial de superfície  $\Psi_s$  é representado na figura 2.4 para o 4H-SiC. A função  $F$  é dominada pelo primeiro termo na equação (2.12), ou seja,  $Q_s \sim \exp(\beta|\Psi_s|/2)$ . Para  $\Psi_s = 0$ , temos a condição de banda plana e  $Q_s = 0$ . Para  $\Psi_B > \Psi_s > 0$ ,  $Q_s$  é negativa, e temos a condição de depleção. A partir desse ponto, a função  $F$  passa a ser governada pelo segundo termo,  $Q_s \sim \sqrt{\Psi_s}$ . Para  $\Psi_s \gg \Psi_B$ , temos a inversão com  $F$  dominada pelo quarto termo,  $Q_s \sim -\exp(\beta\Psi_s/2)$ . É importante observar que a inversão forte começa no valor de potencial de superfície dado por:

$$\Psi_s(\text{inv}) \approx 2\Psi_B = \frac{2k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right). \quad (2.16)$$

A capacitância da camada de depleção na superfície do semiconductor é dada por:

$$C_D \equiv \frac{\partial Q_s}{\partial \Psi_s} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D} \frac{[1 - e^{-\beta \Psi_s} + (n_{p0}/p_{p0})(e^{\beta \Psi_s} - 1)]}{F(\beta \Psi_s, n_{p0}/p_{p0})} \quad (2.17)$$



**Figura 2.4.** Variação da densidade de carga espacial no semiconductor em função do potencial de superfície para 4H-SiC tipo-p com  $N_A = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  em temperatura ambiente.

em  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Na condição de banda plana, onde  $\Psi_s = 0$ ,  $C_D$  pode ser obtida pela expansão dos termos de dependência exponencial em séries de potência para obtermos

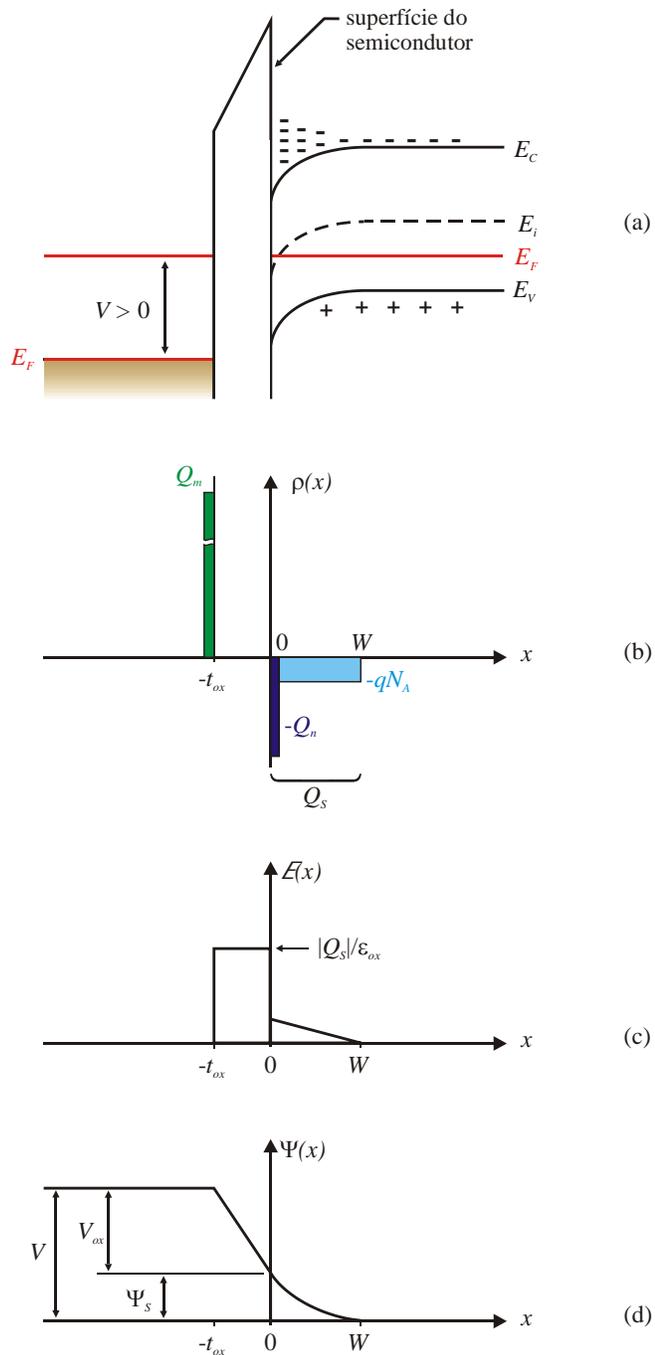
$$C_D (\text{banda plana}) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D} \quad (2.18)$$

em  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### Curvas C-V do Capacitor MOS ideal

A figura 2.5(a) mostra o diagrama de bandas de energia de uma estrutura MOS em inversão. A distribuição de carga é representada na figura 2.5(b). Para que haja neutralidade de carga no sistema, é necessário que

$$Q_M = Q_n + qN_A W = -Q_S \quad (2.19)$$



**Figura 2.5.** (a) Diagrama de bandas da estrutura MOS tipo-p ideal. (b) Distribuição espacial de cargas na inversão. (c) Distribuição do campo elétrico. (d) Distribuição do potencial.

onde  $Q_M$  é a densidade de carga no metal,  $Q_n$  é o número de elétrons por unidade de área na região de inversão,  $qN_AW$  é o número de aceitadores por unidade de área na região de carga espacial com largura  $W$  e  $Q_S$  é a densidade total de cargas no semiconductor. O potencial e o campo elétrico obtidos pela integração da equação de Poisson são mostrados na figura 2.5(c) e 2.5(d), respectivamente.

A tensão aplicada irá aparecer parte através do óxido e parte através do semiconductor. Assim,

$$V = V_{ox} + \Psi_s \quad (2.20)$$

onde  $V_{ox}$  é o potencial através do óxido e é dado (figura 2.5(c)) por

$$V_{ox} = \mathcal{E}_{ox} d = \frac{|Q_s| d}{\epsilon_{ox} \epsilon_0} \left( \equiv \frac{|Q_s|}{C_{ox}} \right) \quad (2.21)$$

onde  $\epsilon_{ox}$  é a constante dielétrica do óxido. A capacitância total  $C$  do sistema é uma associação em série entre a capacitância do óxido  $C_{ox}$  ( $= \epsilon_{ox} \epsilon_0 / d$ ), e a capacitância da camada de depleção do semiconductor,  $C_D$ :

$$C = \frac{C_{ox} C_D}{C_{ox} + C_D} \quad (2.22)$$

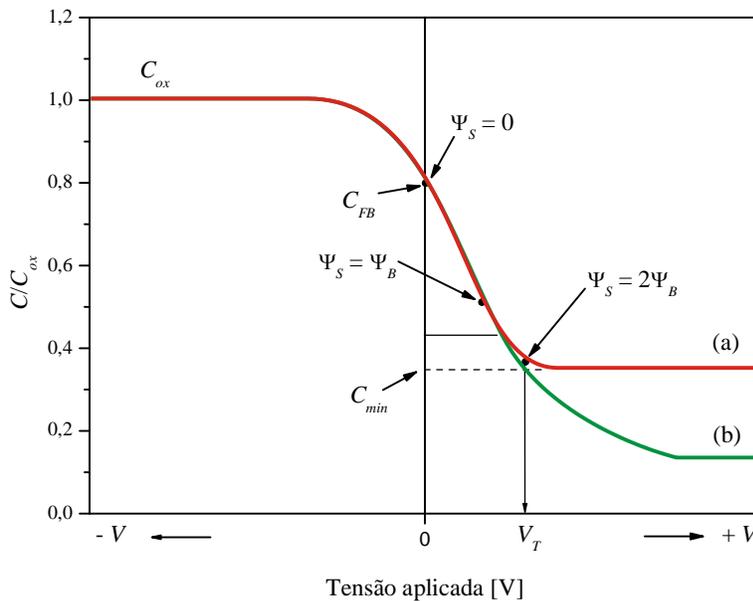
em  $F \cdot \text{cm}^{-2}$ . Para uma dada espessura de óxido  $d$ , o valor de  $C_{ox}$  é constante e corresponde à capacitância máxima do sistema. A capacitância  $C_D$  na forma dada pela equação (2.17) depende da tensão aplicada. A combinação das equações (2.20), (2.21), e (2.22) fornece a descrição completa da curva MOS ideal, como representado na figura 2.6, curva (a). Um caso particular e de interesse é a capacitância total medida na condição de banda plana,  $C_{FB}$  (do inglês, *flat band*), ou seja, com  $\Psi_s = 0$ .

Das equações (2.18) e (2.22) temos

$$C_{FB}(\Psi_s = 0) = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0}{d + (\epsilon_{ox} / \epsilon_s) L_D} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0}{d + (\epsilon_{ox} / \epsilon_s) \sqrt{k_B T \epsilon_s / p_{p0} q^2}} \quad (2.23)$$

onde  $L_D$  é dado pela equação (2.11).

Vamos analisar a curva C-V da figura 2.6 começando da esquerda, onde a tensão é negativa, há acumulação de lacunas e uma capacitância diferencial mais alta no semiconductor. Como resultado,  $C \cong C_{ox}$ . Assim que a tensão negativa é suficientemente reduzida, forma-se uma região de depleção próxima à interface, a qual atua como um dielétrico em série com o óxido. Com isso, a capacitância total diminui e ocorre a formação da camada de inversão. Como estamos considerando que existe um sinal *ac* de baixa amplitude e frequência alta aplicado juntamente à tensão *dc*, os portadores minoritários que formam a camada de inversão deixam de responder por possuírem tempos de geração e recombinação muito maiores que o ciclo da frequência aplicada.



**Figura 2.6.** Curvas C-V para a estrutura MOS de (a) alta frequência e (b) depleção profunda.

Logo, a capacitância da depleção medida será a da camada de depleção, que varia com a tensão *dc*. Desse modo, a capacitância atinge um mínimo,  $C_{min}$ , como indicado na curva (a) da figura 2.6.

A figura 2.6 ainda mostra os potenciais de superfície correspondentes. Para um sistema MOS ideal, a capacitância de banda plana ocorre em  $V = 0$ , onde  $\Psi_s = 0$ . A região de depleção corresponde ao intervalo do potencial de superfície que vai de  $\Psi_s = 0$  a  $\Psi_s = \Psi_B$ , onde se inicia a chamada inversão fraca. O início da inversão forte

ocorre para  $\Psi_s = 2\Psi_B$ . Neste ponto, a largura da camada de depleção atinge seu máximo e é chamada largura máxima da camada de depleção,  $W_m$ , e é dada por

$$W_m \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 \Psi_s(\text{inv})}{qN_A}} = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{C_{\min}} \quad (2.24)$$

onde  $\Psi_s(\text{inv})$  está definida pela equação (2.16).

A curva de alta frequência pode ser obtida usando-se uma aproximação análoga a uma junção p-n abrupta. Quando a superfície do semiconductor é depletada, a quantidade de aceitadores ionizados na região de depleção é dada por  $(-qN_A W)$ , onde  $W$  é a largura da camada de depleção. Integrando a equação de Poisson unidimensional, obtemos a distribuição do potencial na região de depleção:

$$\Psi = \Psi_s \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2 \quad (2.25)$$

onde o potencial de superfície  $\Psi_s$  é dado por

$$\Psi_s = \frac{qN_A W^2}{2\varepsilon_s \varepsilon_0}. \quad (2.26)$$

Quando a tensão aplicada aumenta,  $\Psi_s$  e  $W$  aumentam. Como mostra a figura 2.6, a inversão forte começa em  $\Psi_s(\text{inv}) \approx 2\Psi_B$ . Nesse ponto, a largura da camada de depleção atinge um máximo. Quando as bandas estão suficientemente curvadas para baixo, em  $\Psi_s = 2\Psi_B$ , o semiconductor é efetivamente blindado de posteriores penetrações do campo elétrico pela camada de inversão. Até mesmo um pequeno aumento na curvatura (correspondente a um pequeno aumento na largura da depleção) resulta em um grande aumento na densidade de carga dentro da camada de inversão.

A curva (b) da figura 2.6 mostra uma situação de depleção profunda. Isso ocorre quando a camada de inversão,  $Q_n$ , não possui portadores suficientes para compensar a carga no metal,  $Q_M$ . Então, para que a equação (2.19) continue valendo,  $Q_M$  é compensada pelo termo  $qN_A W$ , fazendo com que a largura da região de carga espacial,  $W$ , estenda-se além de  $W_m$ , reduzindo o valor de  $C_{\min}$ . Essa carência de

portadores minoritários na camada de inversão pode ser causada por uma variação muito rápida na tensão  $dc$  aplicada e/ou por um número muito baixo de portadores intrínsecos, como é o caso do SiC (ver tabela 1). Para evitar esse tipo de efeito, usa-se uma variação mais lenta na tensão aplicada e exposição do capacitor a luz de energia da ordem da largura de banda do semiconductor. Para o SiC, é necessário o uso de luz com comprimento de onda na região do ultravioleta.

A largura máxima da região de depleção da superfície,  $W_m$ , sob condições estacionárias, pode ser obtida das equações (2.25) e (2.26):

$$W_m \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 \Psi_{S(\text{inv})}}{qN_A}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_s \varepsilon_0 k_B T \ln(N_A/n_i)}{q^2 N_A}}. \quad (2.27)$$

Podemos encontrar a concentração de portadores  $N_A$  no semiconductor resolvendo numericamente a equação (2.27) em conjunto com a equação

$$W_m = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{C_D (\Psi_S = 2\Psi_B)} \quad (2.28)$$

onde  $C_D(W = W_m)$  é obtida da curva experimental.

A capacitância total correspondente é:

$$C_{\min} \approx \frac{\varepsilon_{ox} \varepsilon_0}{d + (\varepsilon_{ox}/\varepsilon_s) W_m} \quad (2.29)$$

Outra quantidade importante é a chamada tensão de limiar (do inglês, *threshold voltage*),  $V_T$ , na qual ocorre a inversão forte. Das equações (2.16) e (2.20) obtemos

$$V_T = \frac{|Q_S|}{C_{ox}} + 2\Psi_B. \quad (2.30)$$

Devido ao fato de no início da inversão forte  $|Q_S| = qN_A W_m$ , a tensão de limiar pode ser obtida da equação (2.19):

$$V_T \approx \frac{\sqrt{2\varepsilon_s \varepsilon_0 q N_A (2\Psi_B)}}{C_{ox}} + 2\Psi_B. \quad (2.31)$$

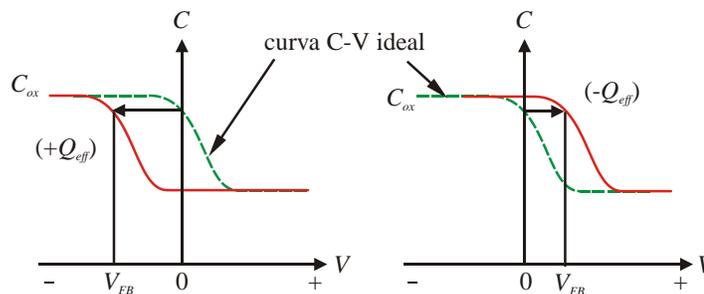
## Curvas C-V do Capacitor MOS real

Considerando agora um capacitor MOS real, devemos levar em conta a presença das cargas no óxido e na interface, descritas na seção 1.1. Dentre elas, as cargas no óxido,  $Q_{ox}$  (também chamadas carga efetiva,  $Q_{eff}$ ), e as cargas nos estados da interface óxido/semicondutor,  $Q_{it}$ , são as que podem ser medidas quantitativamente através das medidas C-V.

A compensação das cargas no metal, para  $Q_{eff} = 0$ , dá-se pelos doadores ionizados presentes no semicondutor. Quando existem cargas efetivas no óxido, estas passam a compensar parte da carga do metal. A figura 2.7 mostra como essas cargas efetivas deslocam a curva C-V no eixo da tensão aplicada, em comparação com a curva ideal, onde  $Q_{eff} = 0$ . Quantidades de carga efetiva positivas deslocam as curvas, por uma quantidade  $\Delta V$ , para a esquerda, enquanto que cargas efetivas negativas exercem o efeito contrário, deslocando a curva para a direita:

$$\Delta V = -\frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (2.32)$$

Outro fato que deve ser levado em conta é o de que a diferença de função trabalho entre metal e semicondutor,  $\phi_{ms}$ , é diferente de zero. Assim, o deslocamento na



**Figura 2.7.** Deslocamento das curvas C-V ao longo do eixo de tensão aplicada devido à presença de cargas fixas no óxido para semicondutor tipo-p.

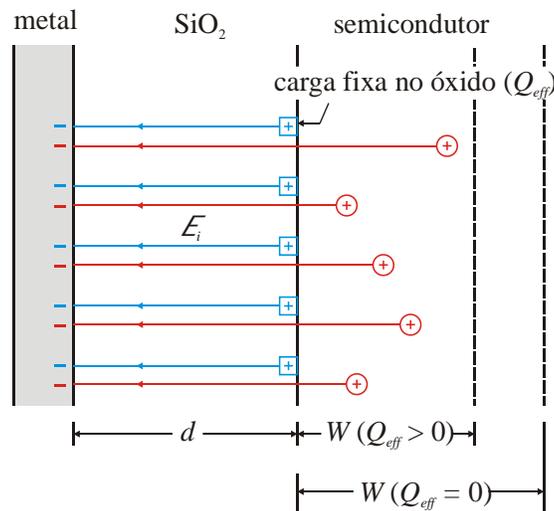
tensão de banda plana,  $V_{FB}$ , será dado por:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (2.33)$$

Finalmente, podemos definir a tensão de limiar do capacitor,  $V_T$ , deslocada por  $\phi_{ms}$  e  $\Delta V$ :

$$V_T = V_{FB} + \frac{\sqrt{4\epsilon_s \epsilon_0 q N_A \Psi_B}}{C_{ox}} + 2\Psi_B. \quad (2.34)$$

O deslocamento nas curvas C-V causadas pelas cargas  $Q_{eff}$  pode ser explicado com a ajuda da figura 2.8. A neutralidade de cargas impõe que toda a carga negativa no metal seja compensada por uma mesma quantidade de carga de sinal oposto no óxido e no semiconductor. Para o caso ideal, em que  $Q_{eff} = 0$ , essa compensação de cargas se dá inteiramente pelos doadores ionizados presentes no semiconductor. Em um capacitor MOS real com  $Q_{eff}$  positiva, parte da compensação de cargas é dada por  $Q_{eff}$  e parte pelos doadores ionizados, como mostrado na figura 2.8. Como é necessária uma quantidade menor de doadores ionizados, a camada de depleção do semiconductor será menor que no caso de  $Q_{eff} = 0$  para qualquer valor de tensão aplicada. A variação nesse deslocamento será dada por



**Figura 2.8.** Secção transversal de um capacitor MOS com tensão aplicada negativa representando o efeito da carga fixa no óxido.

$$\Delta V_f = -\frac{Q_{eff}}{C_{ox}}. \quad (2.35)$$

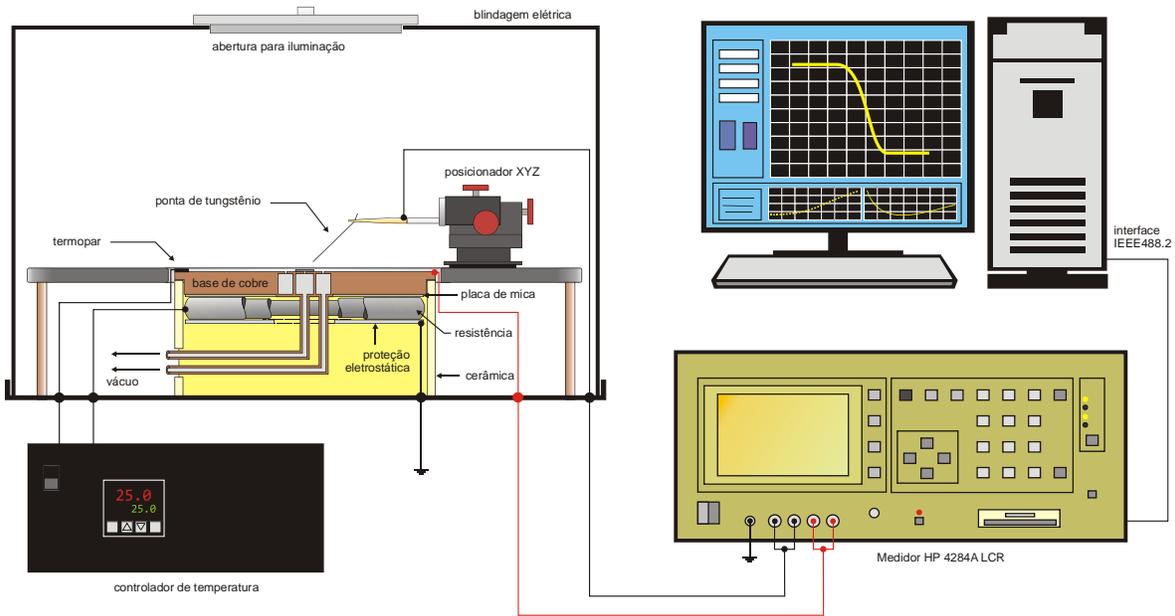
O efeito causado pelas cargas dos estados da interface,  $Q_{it}$ , é deformar a curva C-V, e não simplesmente deslocá-la por um  $\Delta V$ . Isso ocorre porque essas cargas contribuem também para a capacitância medida. Um dos métodos para a extração de informações quanto à densidade de estados da interface através da curva C-V é o chamado método de Terman [117]. Esse método não será utilizado neste trabalho por ser menos preciso e ser mais suscetível a erros que o método da condutância [118], a ser descrito na próxima seção.

### Metodologia experimental para medidas C-V de alta-frequência

A montagem do experimento está representada na figura 2.9. A amostra é fixada através de vácuo em uma base condutora, a qual está isolada de interferências eletromagnéticas por uma caixa metálica. A ponteira é posicionada sobre o contato metálico de um capacitor MOS na amostra por meio de um sistema *xyz* e com a ajuda de um microscópio óptico. A base e a ponteira estão ligadas a um medidor de precisão LCR HP4284A, que por sua vez é controlado por *software* via interface GPIB. A temperatura da amostra, que pode ser controlada até 300 °C, é medida através de um termopar em contato com a base metálica. Antes das medidas C-V, as amostras são iluminadas, durante aproximadamente 1 minuto, com luz ultravioleta<sup>7</sup> para evitar que o capacitor entre em depleção profunda através da geração de portadores minoritários. A tensão *dc* superposta ao sinal *ac* de baixa amplitude e alta frequência são aplicadas através da amostra pelo medidor LCR. Esse medidor pode trabalhar com frequências na faixa de 20 Hz a 1 MHz. Os parâmetros medidos como função da tensão aplicada, e que são de interesse neste trabalho são a capacitância,  $C_m$ , medida em Faraday, e a condutância,  $G_m$ , medida em Siemens ( $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ ).

---

<sup>7</sup> É necessária a luz ultravioleta, pois por ter largura de banda maior, o SiC é transparente à luz visível, utilizada para o Si.

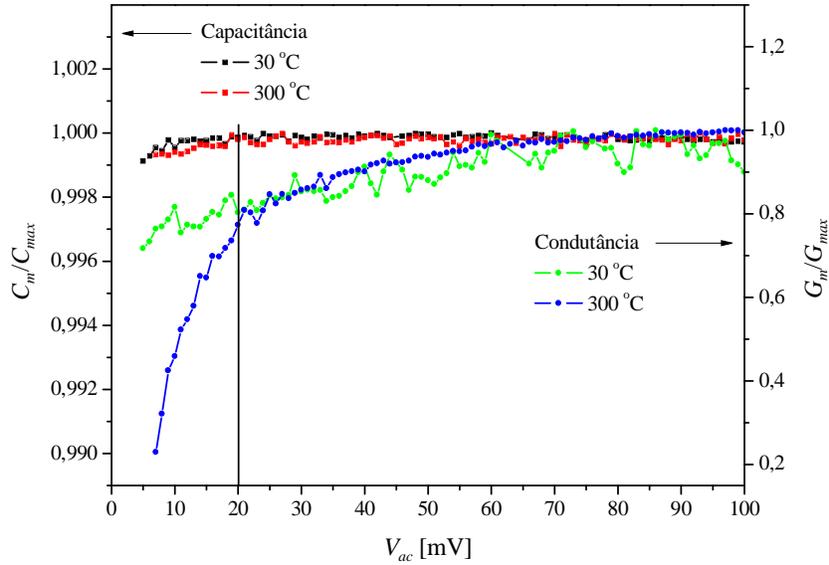


**Figura 2.9.** Esquema do sistema experimental para medidas C-V de alta frequência em sistemas MOS.

O valor da tensão *dc* aplicada na amostra,  $V$ , pode variar de -40 a 40 V. A amplitude do sinal *ac*,  $V_{ac}$ , pode variar de 5 mV a 1 V. No entanto, existe uma faixa de amplitude em que  $C_m$  e  $G_m$  são independentes de  $V_{ac}$ . O gráfico da figura 2.10 mostra a dependência de  $C_m$  e  $G_m$  com o valor de  $V_{ac}$  nas temperaturas de 30 e 300 °C, indicando uma variação menor que 1% para a capacitância e cerca de 18% para a condutância entre 20 e 100 mV. Além disso,  $V_{ac}$  não deve ser maior que o passo de variação de  $V$ . Levando em conta esses fatores, o valor da amplitude do sinal *ac* utilizado em todas as medidas foi de 20 mV, o que permitiu uma boa resolução das curvas medidas.

O *software* utilizado para as medidas foi o Agilent® VEE Pro 6.2. O mesmo permite a montagem de rotinas, através de interface gráfica, para controle e monitoramento do processo, aquisição e análise dos dados. Também possui a linguagem MATLAB® incorporada e oferece grande compatibilidade com os equipamentos e interfaces de comunicação envolvidos nas medidas.

Os parâmetros da medida (frequência e amplitude do sinal  $ac$ , área do capacitor MOS, temperatura da amostra, valores inicial e final de  $V$ , passo da medida, e o metal de porta) são informados na tela principal do programa. O procedimento para as medidas de curvas C-V de alta frequência e extração dos parâmetros das estruturas MOS consiste em alguns passos que serão resumidos a seguir.



**Figura 2.10.** Valores da capacitância (escala da esquerda) e da condutância (escala da direita) medidos em função da amplitude do sinal  $ac$  em 30 e 300 °C. O valor de amplitude utilizado em todas as medidas foi de 20 mV. Medida na acumulação (6 V) e frequência de 100 kHz para capacitor MOS de Al/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC tipo-n, com óxido crescido termicamente a 1120 °C em ambiente de O<sub>2</sub> por 6 horas.

(1) Em primeiro lugar, as constantes e os valores necessários ao programa e aos cálculos são definidos. A concentração intrínseca de portadores no 4H-SiC,  $n_i$ , dependente da temperatura é calculada através da equação (ver, por exemplo, a referência [13])

$$n_i = n_i(T) = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g(T)}{2k_B T}\right) \quad (2.36)$$

onde  $N_C \cong 3 \times 10^{15} T^{3/2}$  é a densidade de estados efetiva na banda de condução e  $N_V \cong 4.8 \times 10^{15} T^{3/2}$  a densidade de estados na banda de valência do 4H-SiC [119,120,121]. A energia da banda proibida,  $E_g(T)$ , é calculada através da relação [119]

$$E_g(T) = E_g(0) - 6,5 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 1300} \quad (2.37)$$

na qual  $E_g(0) = 3,26$  eV é a energia da banda proibida do 4H-SiC a  $T = 0$  K.

(2) Os valores de  $V$  máximo e mínimo para a medida são aplicados ao capacitor, em sequência, e são medidos os valores de capacitância,  $C_m$ , correspondentes. Esses valores são comparados para determinar se o capacitor é construído com semiconductor tipo-n ou tipo-p. O programa, então, comanda a variação de  $V$  da inversão para a acumulação, usando o passo de tensão fornecido. A capacitância obtida no medidor LCR,  $C_m$ , é plotada contra a tensão aplicada,  $V$ . O valor máximo de  $C_m$  (medido na acumulação) é tomado como a capacitância do óxido,  $C_{ox}$ , em F, e dividido pela área do capacitor. Através desses dados, a espessura do óxido,  $t_{ox}$ , em nm, é calculada [13]:

$$t_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 A}{C_{ox}} \times 10^7 \quad (2.38)$$

onde  $\epsilon_{ox} = 3,9$  é a constante dielétrica do  $\text{SiO}_2$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14}$  F·cm<sup>-1</sup> é a permissividade elétrica no vácuo e  $A$  é a área do capacitor em cm<sup>2</sup>. Também é tomado o valor mínimo da capacitância,  $C_{min}$  (figura 2.6), na inversão forte. Esse valor é usado para se obter a abertura máxima da camada de depleção,  $W_m$ , dada pela equação (2.29):

$$W_m = \left( \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{ox}} \right) \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 - t_{ox} C_{min}}{C_{min}}. \quad (2.39)$$

(3) Para o cálculo da concentração de portadores,  $N_A$  (considerando semiconductor tipo-p), é necessário resolver numericamente a equação (2.27). Isso é necessário porque  $N_A$  é argumento de uma função logarítmica e outra linear, na mesma equação. Reescrevemos (2.27), igualando essas funções:

$$N_A = \frac{4\epsilon_s \epsilon_0 k_B}{q^2 W_m^2} \ln \left( \frac{N_A}{n_i} \right). \quad (2.40)$$

O procedimento aqui é definir um valor numérico inicial para  $N_A$ , em  $\text{cm}^{-3}$ , maior que  $n_i$ , e iterar essa equação numericamente até que haja convergência no valor de  $N_A$ . Com o valor de  $N_A$  determinado, é calculada a concentração dos portadores majoritários através da equação (para semiconductor tipo-p):

$$p_{p0} = \frac{N_A}{2} + \sqrt{n_i^2 + \left(\frac{N_A}{2}\right)^2} \quad (2.41)$$

e a concentração dos portadores minoritários pela relação

$$n_{p0} = \frac{n_i^2}{p_{p0}}. \quad (2.42)$$

A capacitância na banda plana,  $C_{FB}$ , é calculada através da equação (2.23), em  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A partir daí, o valor de tensão na banda plana,  $V_{FB}$ , é obtido diretamente da curva C-V experimental por interpolação gráfica. Com o valor da função trabalho no metal,  $\phi_m$ , fornecida, e  $V_{FB}$  conhecida, é possível determinar o valor da concentração total de cargas, ou carga efetiva,  $Q_{eff}$ , em  $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pela equação:

$$Q_{eff} = C_{FB} |\phi_{ms} - V_{FB}| \quad (2.43)$$

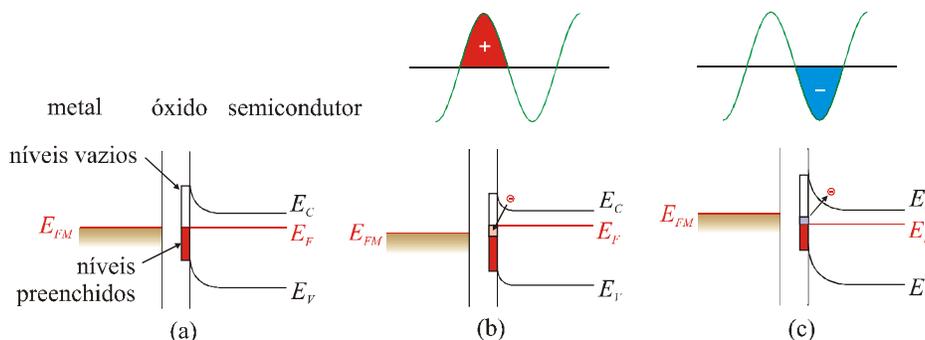
(4) O valor de  $\Psi_B$  é calculado através da equação (2.16). Assim, são estabelecidos quantitativamente os regimes de depleção ( $0 < \Psi_s < \Psi_B$ ), inversão fraca ( $\Psi_B \leq \Psi_s < 2\Psi_B$ ) e inversão forte,  $\Psi_s \geq 2\Psi_B$ . O comprimento de Debye,  $L_D$ , é obtido da equação (2.11).

(5) De posse dos valores limites do potencial de superfície, é traçada a curva teórica de  $C_D$  por  $\Psi_s$  usando-se as equações (2.17) e (2.18). A curva de  $\Psi_s$  por  $V$  é construída por interpolação gráfica das curvas C-V medida e  $C_D$  por  $\Psi_s$  calculada.

### 2.1.3 Método da Condutância

O método da condutância foi desenvolvido e utilizado pela primeira vez por Nicollian e Goetzberger [122,123]. Nesse método, os estados da interface são detectados através das perdas de energia resultantes das mudanças de ocupação dos níveis produzidas por variações na tensão aplicada. O sinal *ac* de baixa amplitude aplicado através do capacitor MOS move alternadamente os extremos das bandas na superfície do semiconductor para perto ou para longe do nível de Fermi. Os portadores majoritários, então, são capturados ou emitidos, mudando a ocupação dos níveis num intervalo pequeno de energia centrado em  $E_F$ . Essas capturas e emissões de portadores majoritários provocam uma perda de energia observada para todas as frequências, com exceção das frequências muito baixas – nas quais os estados da interface respondem imediatamente – e das frequências muito altas – nas quais os estados da interface não respondem.

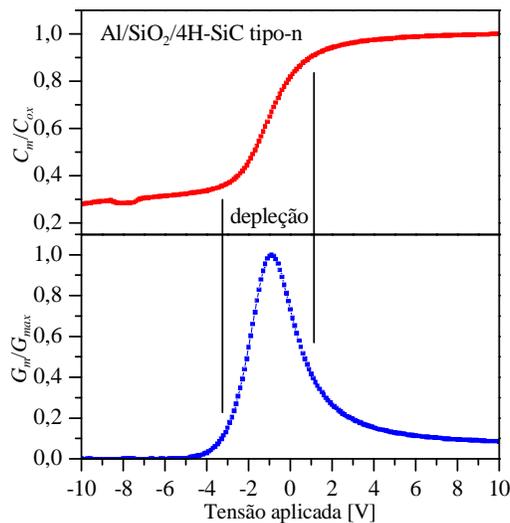
A figura 2.11(a) mostra a estrutura de bandas de um capacitor MOS tipo-n no equilíbrio e sem tensão aplicada. As curvaturas das bandas se devem somente a cargas no óxido e na interface e diferenças de função trabalho. Na metade positiva do ciclo da tensão *ac* aplicada, a banda de condução do semiconductor, na superfície, move-se em direção a  $E_F$  (figura 2.11(b)). A energia média dos elétrons na superfície do semiconductor aumenta. O processo de captura de elétrons pelos estados da interface apresenta um atraso em relação ao sinal *ac*, o que significa que existirão níveis não preenchidos na superfície, abaixo do nível de Fermi. Uma perda ocorrerá quando elétrons com energia média mais alta no silício forem capturados por estados da



**Figura 2.11.** Níveis dos estados da interface (a) no equilíbrio e em processo de (b) captura e (c) emissão por ação de um sinal *ac* aplicado.

interface com energia média mais baixa; a diferença de energia perdida é convertida em fônons, “aquecendo” a rede cristalina do silício.

Na metade negativa do ciclo da tensão *ac*, a banda de condução na superfície do silício se move para longe do nível de Fermi (figura 2.11(c)). Os elétrons que ocupam estados da interface acima do nível de Fermi estarão com energia maior que os elétrons no silício. À medida que os elétrons são emitidos pelos estados da interface para o silício, perdem energia novamente até que a energia dos elétrons aprisionados seja igual à energia dos elétrons livres. Os elétrons emitidos entram no regime de alta energia (a cauda de alta energia) da distribuição de Fermi, aumentando momentaneamente a energia média dos elétrons no silício. O conjunto estatístico de elétrons no silício, então, retorna à energia média original através dos fônons, novamente “aquecendo” a rede. Desse modo, haverá perdas de energia em ambas as metades do ciclo de tensão *ac* que precisam ser compensadas pelo sinal aplicado. Essa perda de energia é medida através de uma condutância, que atinge seu máximo na depleção, como mostrado na figura 2.12.



**Figura 2.12.** Curva G-V típica (parte inferior) para uma estrutura MOS Al/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC tipo-n mostrando o pico na região de depleção.

### Admitância de estados da interface de um nível

A fim de descrever o método da condutância e interpretar as medidas nos regimes de depleção e inversão fraca, vamos considerar, primeiramente, que os estados da interface possuem níveis discretos.

O circuito equivalente que incorpora o efeito dos estados da interface está mostrado na figura 2.13. O ramo paralelo do circuito da figura 2.13(a) pode ser convertido em uma capacitância  $C_p$  em paralelo com uma condutância  $G_p$  equivalentes, ambas dependentes da frequência, como mostra a figura 2.13(b), onde

$$C_p = C_D + \frac{C_{it}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.44)$$

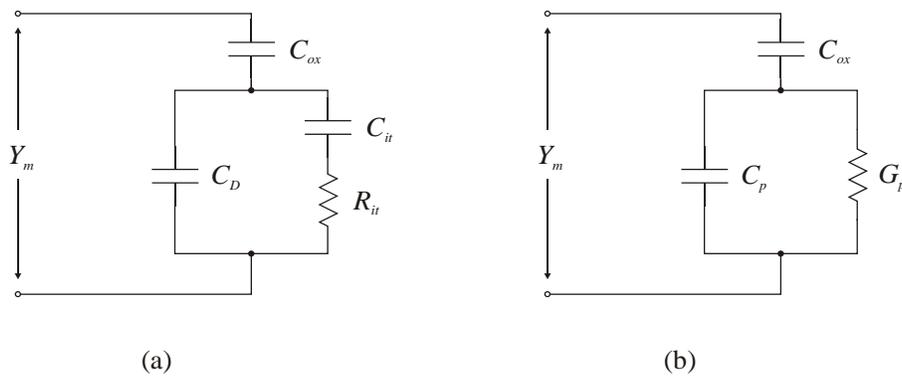
e

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_{it} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.45)$$

A admitância medida nos terminais,  $Y_m$ , é definida por

$$Y_m \equiv G_m + i\omega C_m \quad (2.46)$$

onde  $G_m$  e  $C_m$  são a condutância e a capacitância medidas.



**Figura 2.13.** (a) Circuito equivalente do sistema MOS incluindo o efeito dos estados da interface. (b) Circuito equivalente.

A admitância para o ramo do circuito da figura 2.13(a) que contém os parâmetros dos estados da interface, em Siemens, será dada por:

$$Y_{it} = i\omega \frac{q^2}{k_B T} \frac{D_s f_0 (1 - f_0)}{(1 + i\omega f_0 / c_n n_{s0})} \quad (2.47)$$

onde

$$D_s = \int_{E_v}^{E_c} D_{it} dE \quad (2.48)$$

é a densidade de estados na superfície do semiconductor, em  $\text{cm}^{-2}$ ;  $c_n$  é a probabilidade de captura de elétrons<sup>8</sup>, em  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $n_{s0}$  é a densidade de elétrons na superfície do semiconductor sob tensão aplicada, em  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\omega$  é a frequência do sinal *ac* aplicado em  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $f_0$  é a função de Fermi estabelecida pela tensão aplicada,  $f_0 = [1 + \exp \beta (\Psi - \Psi_s)]^{-1}$ . Na figura 2.13,  $C_{ox}$  e  $C_D$  são a capacitância do óxido e a capacitância da camada de depleção do semiconductor dada pela equação (2.17), respectivamente. A capacitância dos estados da interface pode ser escrita como  $C_{it} = q^2 D_s f_0 (1 - f_0) / k_B T$  e  $R_{it}$  é a resistência associada aos estados da interface; ambas dependem do potencial de superfície,  $\Psi_s$ . Na equação (2.47),  $\tau = f_0 / c_n n_{s0}$  é o tempo de vida ou tempo de resposta dos estados, em segundos, e determina a relação desses com a frequência do sinal *ac* aplicado.

$G_p / \omega$  (equação (2.45)) depende somente do ramo do circuito que incorpora a capacitância dos estados da interface,  $C_{it}$ , e atinge um máximo em  $\omega\tau = 1$ , o que nos fornece diretamente o valor de  $\tau$ . Nesse máximo,  $G_p / \omega$  vale  $C_{it} / 2$ . Desse modo, a condutância paralela equivalente corrigida para  $C_{ox}$  fornece  $C_{it}$  e  $\tau$  diretamente da condutância medida.

### **Admitância de um contínuo de estados da interface**

Para uma aproximação mais realista, devemos levar em conta que os estados da interface estão tão próximos uns dos outros que não podem ser considerados separadamente. Dessa maneira, eles aparecerão como um contínuo de níveis através da banda proibida do semiconductor. Então, a admitância dada por (2.47) tem de ser

---

<sup>8</sup> Essa probabilidade de captura é a média sobre todos os estados na banda de condução próximos à superfície do silício.

reescrita.

Para um contínuo de estados a uma dada temperatura, os processos de captura e emissão de portadores majoritários podem ocorrer para estados localizados próximos a  $E_F$ , como vimos para a admitância de estados da interface de um nível. Isso resulta numa dispersão da constante de tempo. A admitância desse contínuo é obtida integrando-se a equação (2.47) por toda a banda proibida do semiconductor:

$$Y_{it} = i\omega \left( \frac{q^2}{k_B T} \right) \int \frac{D_{it} f_0 (1 - f_0)}{(1 + i\omega f_0 / c_n n_{s0})} d\Psi. \quad (2.49)$$

O integrando da equação (2.49) apresenta um pico abrupto em torno de  $E_F/q$ , com largura da ordem de  $k_B T/q$ ; nesse intervalo, a probabilidade de captura<sup>9</sup>,  $c_n$ , não varia muito com  $\Psi$  no intervalo do pico. Com isso, podemos fazer  $f_0(1 - f_0) = (k_B T/q)(df_0/d\Psi)$  e transformar (2.49) em uma integral sobre  $f_0$  no intervalo de 0 a 1 para obter:

$$Y_{it} = \frac{qD_{it}}{2\tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2) + iq \frac{D_{it}}{\tau_m} \arctan(\omega \tau_m) \quad (2.50)$$

onde  $\tau_m = 1/c_n n_{s0}$ . A parte real de (2.50) nos dá, para um contínuo de estados,

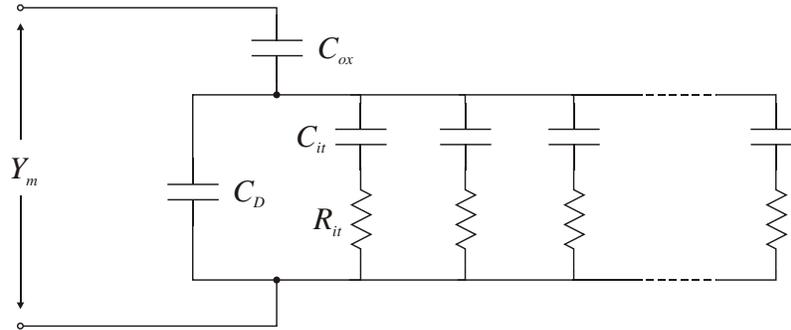
$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qD_{it}}{2\omega\tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2). \quad (2.51)$$

No entanto, a equação (2.51) não reproduz nenhuma curva  $G_p/\omega$  por  $\omega$  obtida experimentalmente, para nenhum valor de tensão aplicada. A equação (2.51) é apenas o primeiro passo na obtenção de uma expressão para  $G_p/\omega$  que corresponda aos resultados experimentais na depleção, levando em conta flutuações estatísticas nas concentrações de estados da interface e dos dopantes.

---

<sup>9</sup> Essa probabilidade de captura, agora, é a média sobre todos os estados de interface no intervalo da integral e todos os estados na banda de condução próximos à superfície do semiconductor.

A figura 2.14 ilustra o circuito equivalente para o regime de depleção, representando a dispersão causada pelas flutuações no potencial de superfície. Cada ramo formado por  $C_{it}$  e  $R_{it}$  em série representa uma constante de tempo do contínuo de estados da interface.



**Figura 2.14.** Circuito equivalente para o regime de depleção mostrando a dispersão na constante de tempo.

### Admitância de um contínuo de estados da interface com flutuações estatísticas

O modelo descrito a seguir para o alargamento na dispersão da constante de tempo observado experimentalmente na região de depleção assume a ocorrência de flutuações estatísticas do potencial de superfície no plano da interface óxido/semicondutor. A concentração de portadores majoritários na superfície relaciona-se com o potencial de superfície  $\Psi_s$  por:

$$\begin{aligned} n_{s0} &= N_D \exp(u_s) = n_i \exp(u_s - u_B) && \text{para tipo-n} \\ p_{s0} &= N_A \exp(-u_s) = n_i \exp-(u_s - u_B) && \text{para tipo-p,} \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde  $n_i$  é a concentração de portadores do semicondutor intrínseco (sem impurezas), em  $\text{cm}^{-3}$ ;  $u_B \equiv \beta\Psi_B = \ln(N_D/n_i)$  para semicondutor tipo-n e  $u_B \equiv \beta\Psi_B = \ln(N_A/n_i)$  para tipo-p;  $u_s \equiv \beta\Psi_s$  é o potencial de superfície;  $u_B$  é a diferença de potencial entre  $E_i$  e  $E_F$  na superfície do semicondutor.

A relação entre a constante de tempo,  $\tau_m$ , e o potencial de superfície,  $u_s$  é dada por:

$$\begin{aligned}\tau_m &= \frac{1}{c_n n_i} \exp-(u_s - u_B) && \text{para tipo-n} \\ \tau_m &= \frac{1}{c_p n_i} \exp(u_s - u_B) && \text{para tipo-p.}\end{aligned}\tag{2.53}$$

A equação (2.53) mostra que pequenas flutuações em  $u_s$  causarão grandes flutuações em  $\tau_m$  e, conseqüentemente, uma maior dispersão na constante de tempo. Se assumirmos que todas as cargas na superfície estão distribuídas aleatoriamente no plano da interface, o campo elétrico na superfície do semiconductor irá flutuar no plano da interface; flutuações no campo elétrico causam flutuações no potencial de superfície. Para expressar isso quantitativamente, dividimos, conceitualmente, o plano da interface em um número de quadrados de áreas iguais. A área de cada quadrado é chamada área característica,  $\alpha$ , em  $\text{cm}^2$ , e é a maior área na qual o potencial de superfície é uniforme. Agora, podemos tomar a equação (2.50) como sendo o resultado da integração da admitância para um único nível, (2.47), sobre todos os níveis localizados em uma área característica, ao invés de toda a área do capacitor. A admitância total, então, é obtida integrando-se a contribuição de cada área característica sobre todas as áreas características na área do capacitor. Isso precisa ser feito para cada valor de tensão aplicada e frequência para se obter uma família completa de curvas.

Vamos derivar uma expressão para a parte real da admitância dos estados da interface. Chamamos de  $P(N)$  a probabilidade de existirem  $N$  cargas na interface óxido/semiconductor em uma área característica. O número de áreas características que contêm entre  $N$  e  $N + dN$  cargas será

$$dv = P(N) dN.\tag{2.54}$$

A  $G_p/\omega$  total será a  $G_p/\omega$  para um contínuo de estados, (2.51) (agora localizados numa área característica), vezes o número de áreas características contendo entre  $N$  e  $N + dN$  cargas, (2.54), integrada sobre todas essas áreas. Para realizar essa integração, a equação (2.51) precisa ser expressa em termos de  $u_s$  através de (2.53) e

$P(N)$  transformada para  $P(u_s)$ , a probabilidade de que o potencial de superfície numa dada área característica seja  $u_s$ . A primeira transformação é:

$$P(Q) = P(N) dN/dQ \quad (2.55)$$

onde  $Q$  é a densidade total de cargas na interface, incluindo cargas dos estados da interface, em  $C \cdot cm^{-2}$ . A segunda transformação é:

$$P(u_s) = P(Q) dQ/du_s. \quad (2.56)$$

O número de áreas características cujo potencial de superfície está entre  $u_s$  e  $u_s + du_s$  é  $P(u_s) du_s$ . Multiplicando esse número por (2.51) e integrando em  $u_s$ , a  $G_p/\omega$  total será:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qD_{it}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega \tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2) P(u_s) du_s. \quad (2.57)$$

Em (2.57) assumimos que tanto a densidade de estados da interface quanto a probabilidade de captura são uniformes ao longo da banda proibida do semiconductor.

Substituímos (2.53) para tipo-p<sup>10</sup> em (2.57) para obtermos a mesma como função de  $u_s$

$$\begin{aligned} \frac{G_p}{\omega} = \frac{1}{2} qD_{it} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(u_B - u_s - u_0) \\ \cdot \ln \{1 + \exp[2(u_0 + u_s - u_B)]\} P(u_s) du_s \end{aligned} \quad (2.58)$$

onde  $u_0 = \ln(\omega/c_p n_i)$ .

O próximo passo é obter  $P(u_s)$  de  $P(N)$ . Trataremos  $\bar{N}$  como o número médio do total de cargas em uma área característica. Quando  $\bar{N}$  é grande,  $P(N)$  é dado pela aproximação gaussiana de uma distribuição de Poisson:

---

<sup>10</sup> Essa parte será conduzida para semiconductor tipo-p por motivo de simplificação dos cálculos.

$$P(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp\left[-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}\right]. \quad (2.59)$$

A área característica,  $\alpha$ , é a razão entre o número de cargas na superfície,  $\bar{N}$ , em  $\alpha$  e a respectiva densidade média  $\bar{n}$ :  $\alpha = \bar{N}/\bar{n}$ . Daí, a relação entre  $N$  e  $Q$  necessária para a primeira transformação é

$$N = \alpha \frac{Q}{q}. \quad (2.60)$$

Combinando (2.55), (2.59) e (2.60), temos:

$$P(Q) = \sqrt{\frac{q}{2\pi\alpha\bar{Q}}} \left(\frac{\alpha}{q}\right) \exp\left[-\frac{\alpha(Q - \bar{Q})^2}{2q\bar{Q}}\right] \quad (2.61)$$

onde  $\bar{Q}$  é a média de  $Q$ .

A transformação de  $P(Q)$  em  $P(u_s)$  consiste em transformar uma área no espaço das cargas  $Q$  em uma área no espaço  $u_s$ . Assumindo  $Q_T$  como sendo a densidade de carga total, em  $C \cdot \text{cm}^{-2}$ , para um dado valor de tensão aplicada:

$$Q_T = -|Q_s| + Q_{it} + Q_{ox} \quad \text{para semicondutor tipo-p} \quad (2.62)$$

onde  $Q_s$  é a densidade de carga espacial no semicondutor dada por (2.15),  $Q_{it}$  é a densidade de cargas nos estados da interface e  $Q_{ox}$  a densidade de cargas no óxido, todas em  $C \cdot \text{cm}^{-2}$ . A tensão total  $V_G = V + \delta V_{ac}$  aplicada no metal divide-se entre o semicondutor e o óxido, de maneira que

$$V_G(t) = V + \delta V_{ac} = \Psi_s(t) + \frac{Q_T}{C_{ox}} \quad (2.63)$$

onde  $V$  é a tensão  $dc$  aplicada e  $\delta V_{ac} = b \exp(i\omega t)$  é a tensão  $ac$  aplicada com amplitude igual a  $b$ . Mantendo somente os termos  $dc$  em (2.63), podemos escrever, usando a equação (2.62),

$$Q = Q_{it} + Q_{ox} = C_{ox} (V_{ox} + u_s / \beta) + |Q_s| \quad (2.64)$$

com  $Q_s = Q_s(u_s)$ .

Para realizarmos a transformação entre  $Q$  e  $u_s$ , fazemos a restrição do problema ao caso em que as flutuações  $Q - \bar{Q}$  são muito pequenas. Com isso, (2.64) pode ser diferenciada assumindo  $N_A$  e a espessura do óxido uniformes, para obter:

$$dQ = \frac{C_{ox}}{\beta} du_s + dQ_s. \quad (2.65)$$

Usando a equação (2.17), eliminamos  $dQ_s$  em (2.65), de maneira que

$$dQ_s = \left( \frac{C_D}{\beta} \right) du_s = \left( \frac{\varepsilon_s}{W\beta} \right) du_s \quad (2.66)$$

onde  $W = W(u_s)$  é a largura da camada de depleção, em cm, e está dada pela equação (2.26). Obtemos  $\bar{Q}$  usando  $u_s = \bar{u}_s$  em (2.64)<sup>11</sup>, o que permite considerar  $dQ$  em torno de  $\bar{Q}$  a cada valor de tensão aplicada, fazendo  $W = W(\bar{u}_s)$ . Com isso, reescrevemos (2.65) como:

$$dQ = \frac{1}{W(\bar{u}_s)} [W(\bar{u}_s) C_{ox} + \varepsilon_s] du_s. \quad (2.67)$$

Essa equação é a transformação que precisamos de um elemento de área no espaço  $Q$  para um elemento de área no espaço  $u_s$ . Substituindo  $dQ$  e  $du_s$ , em (2.67), pelas flutuações  $Q - \bar{Q}$  e  $u_s - \bar{u}_s$ , respectivamente, obtemos:

$$Q - \bar{Q} = \frac{1}{W(\bar{u}_s)\beta} [W(\bar{u}_s) C_{ox} + \varepsilon_s] (u_s - \bar{u}_s). \quad (2.68)$$

Combinando (2.56), (2.61), (2.67) e (2.68), temos:

---

<sup>11</sup> Aqui,  $\bar{u}_s = \beta \bar{\Psi}_s$  é o potencial de superfície médio correspondente ao valor de tensão  $dc$  aplicado e  $u_s = \beta \Psi_s$  é o potencial de superfície tomado no intervalo  $0 < u_s < u_b$  e centrado em  $\bar{u}_s$ .

$$P(u_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_s^2}} \exp\left[-\frac{(u_s - \bar{u}_s)^2}{2\sigma_s^2}\right] \quad (2.69)$$

onde o desvio padrão,  $\sigma_s$ , é dado por

$$\sigma_s = \frac{W(\bar{u}_s)\beta}{[W(\bar{u}_s)C_{ox} + \varepsilon_s]} \sqrt{\frac{q\bar{Q}}{\alpha}}. \quad (2.70)$$

Outro fator responsável pelas flutuações no potencial de superfície que deve ser levado em conta é a distribuição aleatória de aceitadores ionizados na região de carga espacial (região de depleção). O procedimento é similar ao realizado para calcular as flutuações devido às cargas na interface, substituindo o conceito de área característica pela ideia de um cubo característico com lados de tamanho  $W$ ; também assumimos que  $Q$  e  $N_A$  estão uniformemente distribuídos. Assim, o desvio padrão devido a flutuações causadas pela distribuição dos aceitadores [122],  $\sigma_B$ , será

$$\sigma_B = \frac{q\beta\sqrt{W(\bar{u}_s)\bar{N}_A} [1 - \exp(-\bar{u}_s)]}{2[W(\bar{u}_s)C_{ox} + \varepsilon_s]} \quad (2.71)$$

onde  $\bar{N}_A$  é a concentração média de aceitadores e é calculada da medida C-V.

Assim,  $P(u_s)$ , que inclui as contribuições das cargas da superfície e dos aceitadores ionizados às flutuações do potencial de superfície, será dada por:

$$P(u_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)}} \exp\left[-\frac{(u_s - \bar{u}_s)^2}{2(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)}\right]. \quad (2.72)$$

Substituindo (2.72) em (2.58),

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{1}{2} qD_{it} \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(z+y)] \ln(1+e^{2y}) du_s \quad (2.73)$$

onde  $y = \ln(\omega\tau_m) = u_0 + u_s - u_B$  e  $z = (u_s - \bar{u}_s)/2(\sigma_s^2 + \sigma_B^2)$ . O valor de  $\alpha$  é obtido experimentalmente [122] através de uma análise gráfica da equação (2.73) e é da ordem de  $(2W)^2$ .

Nas publicações anteriores [122,123], foi aceita a ideia da necessidade da aplicação da teoria estatística somente na região de depleção, e não na região de inversão fraca. Isso pode ser verdade em amostras com baixa concentração de dopantes ( $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) e baixa densidade de estados na interface ( $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), no caso do silício. Como as nossas amostras possuem valores de  $D_{it}$  geralmente acima de  $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , verificamos a necessidade de aplicar o método estatístico acima descrito tanto na depleção quanto na inversão fraca.

### Metodologia experimental para medidas G- $\omega$

Os parâmetros do capacitor MOS obtidos através da medida C-V descrita na seção 2.1.2 serão utilizados para as medidas de condutância na determinação da densidade de estados da interface.

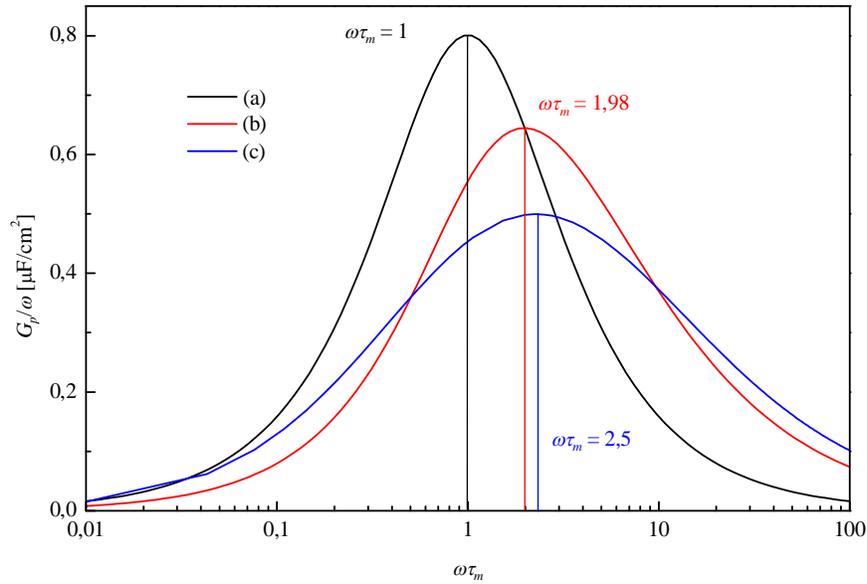
Antes de tudo, precisamos de uma expressão para obter  $G_p/\omega$  em termos dos parâmetros medidos, como  $C_{ox}$ ,  $G_m$ ,  $C_m$  e da frequência  $\omega$ . A expressão para  $G_p/\omega$ , pelo circuito da figura 2.13, é dada por:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G_m (G_m^2 + \omega^2 C_m^2)}{\omega^2 C_{ox}^2 G_m^2 + [\omega^2 C_m (C_{ox} - C_m) - G_m^2]^2}. \quad (2.74)$$

$C_{ox}$  é obtido da curva C-V, e  $G_m$  e  $C_m$  são medidos para cada valor de  $\omega$ . Assim, para cada valor de tensão aplicada,  $V$ , teremos uma curva de  $G_p/\omega$  por  $\omega$ . Os valores de  $G_m$  e  $C_m$  são lidos diretamente do medidor LCR, e a montagem do experimento é o da figura 2.9.

As curvas de  $G_p/\omega$  por  $\omega\tau_m$  da figura 2.15 são obtidas das equações (2.45) para a curva (a), (2.51) para a curva (b) e (2.73) para a curva (c), usando-se um valor arbitrário de  $D_{it}$  e parâmetros obtidos por medida C-V de um capacitor MOS de *poly-Si/SiO<sub>2</sub>/Si*. O valor da tensão *dc* aplicada corresponde aproximadamente ao centro da região de depleção. Pela curva (a), para o modelo de níveis discretos, temos o máximo em  $\omega\tau_m = 1$ ; na curva (b), para o modelo de um contínuo de estados, o máximo aparece em  $\omega\tau_m = 1,98$ ; já para o modelo estatístico, curva (c), o máximo está em  $\omega\tau_m = 2,5$ . Esses picos apresentam essas posições em  $\omega\tau_m$  para qualquer valor de tensão aplicada.

A condição  $\omega\tau_m = 2,5$  é utilizada para encontrar  $\tau_m$  através da frequência no máximo das curvas de  $G_p/\omega$  por  $\omega$  medidas, para cada valor de  $V$ . Os valores de  $\tau_m$  obtidos dessa maneira correspondem ao potencial de superfície médio,  $\bar{u}_s$ , para cada valor de  $V$ .



**Figura 2.15.**  $G_p/\omega$  calculado em função de  $\omega\tau_m$ . (a) Curva obtida pela equação (2.45), para níveis discretos. (b) Curva calculada da equação (2.51), para um contínuo de estados. (c) Curva obtida com a equação (2.73) para o modelo estatístico. Os parâmetros utilizados foram  $\alpha = 1,17 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$  e  $N_A = 5,86 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

A densidade de estados da interface em função da tensão  $dc$  aplicada é encontrada por integração numérica da equação (2.73) com  $\omega\tau_m = 2,5$ . Essa integração é realizada para o máximo de cada curva de  $G_p/\omega$  por  $\omega$  e resolvida para  $D_{it}$  em cada valor de  $V$ . A condição  $\omega\tau_m = 2,5$  é equivalente a fazer  $u_0 = u_B - u_s + \ln(2,5)$  em (2.73). Com isso, (2.73) fica:

$$\left(\frac{G_p}{\omega}\right)_{max} = \frac{1}{2} q D_{it} \left[ 2\pi (\sigma_s^2 + \sigma_B^2) \right]^{-1/2} I_{max} \quad (2.75)$$

e

$$I_{max} = \int_{-2u_B}^{2u_B} \exp[-(z + y_m)] \ln[1 + \exp(2y_m)] du_S, \quad (2.76)$$

onde  $y_m = u_S - \bar{u}_S + \ln(2,5)$  e  $z = (u_S - \bar{u}_S)^2 / 2(\sigma_S^2 + \sigma_B^2)$ .

Resolvendo (2.75) para  $D_{it}$ ,

$$D_{it} = 2 \left( \frac{G_p}{\omega} \right)_{max} \frac{\sqrt{2\pi(\sigma_S^2 + \sigma_B^2)}}{qI_{max}}. \quad (2.77)$$

Substituindo (2.76) em (2.77), podemos encontrar  $D_{it}$  como função da energia das bandas do semicondutor.

Para o regime de inversão fraca, a curva de  $G_p/\omega$  por  $\omega$  é obtida da equação (2.45), e a condição para  $G_p/\omega$  máximo é  $\omega\tau_m = 1$ , e

$$\left( \frac{G_p}{\omega} \right)_{max} = \frac{C_{it}}{2} = \frac{qD_{it}}{2}. \quad (2.78)$$

O funcionamento do programa para a medida G- $\omega$ , também construído através do *software* Agilent® VEE Pro 6.2, pode ser resumido em alguns passos.

(1) Os parâmetros necessários para a medida são: frequências e tensões inicial e final, bem como o passo, temperatura da amostra,  $\Psi_B$ , capacitância do óxido, amplitude do sinal *ac*, área do capacitor e nome do arquivo que contém a relação entre  $\Psi_S$  e  $V$ , obtido da medida C-V.  $W(\bar{u}_S)$  correspondente ao valor de tensão dado é calculado através da equação (2.26), e os valores de  $\sigma_S$  e  $\sigma_B$  pelas equações (2.70) e (2.71).

(2) A frequência então é variada entre os limites e no passo escolhidos, e são medidas simultaneamente  $C_m$  e  $G_m$ . Esses valores são utilizados para obter  $G_p/\omega$  para cada valor de frequência, através da equação (2.74), e as curvas de  $G_p/\omega$  por  $\omega$  são traçadas.

(3) Os valores máximos de cada curva  $G_p/\omega$  por  $\omega$  (obtidas para cada valor de tensão aplicada) são tomados, bem como o valor de  $\omega$  correspondente ao máximo.

$(G_p/\omega)_{max}$ , em  $F \cdot cm^{-2}$ , é usado para calcular a densidade de estados da interface no regime de inversão fraca através da equação (2.78). A integral (2.76) é resolvida numericamente [124] com os valores de  $\bar{u}_s$ ,  $\sigma_s$  e  $\sigma_B$  calculados, para ser inserida na equação (2.77), juntamente com  $(G_p/\omega)_{max}$ , fornecendo  $D_{it}$ , em  $eV^{-1} \cdot cm^{-2}$  na região de depleção.

(4) Com o valor de  $\omega$  determinado para cada  $(G_p/\omega)_{max}$ , é realizado o cálculo de  $\tau_m$ , em segundos, através de  $\tau_m = 1/\omega$  pra a região de inversão fraca e  $\tau_m = 2,5/\omega$  para a depleção.

(5) Por fim, é realizada a transformação da escala de energia através das relações

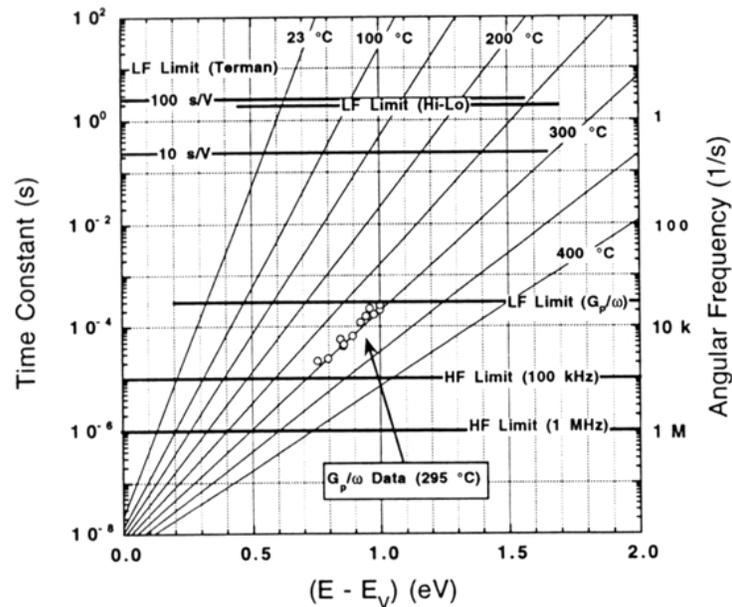
$$\begin{aligned} E - E_V &= \frac{E_g}{2} + q\Psi_s - q\Psi_{Bp} && \text{para semiconductor tipo-p} \\ E_C - E &= \frac{E_g}{2} - q\Psi_s - q\Psi_{Bn} && \text{para semiconductor tipo-n} \end{aligned} \quad (2.79)$$

onde  $E - E_V$  e  $E_C - E$  são os valores de energia dentro da banda proibida em relação ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução, respectivamente.

A figura 2.16 mostra um gráfico que relaciona o tempo de resposta dos estados da interface com a frequência do sinal  $ac$  aplicada em função da energia da banda proibida do 6H-SiC. A equação

$$\tau_p(E) \propto \exp\left(\frac{E - E_V}{k_B T}\right) \quad (2.80)$$

mostra que, para que esse tempo de resposta esteja em uma região de energia próxima a 1 eV a partir da banda de valência do SiC e para que possamos utilizar altas frequências, é necessário que a temperatura da medida esteja perto de 300 °C. Fora dessa temperatura, a resposta dos estados seria lenta e não conseguiríamos medir em energias mais profundas da banda proibida. Por esse motivo, um sistema de alta temperatura foi desenvolvido para as medidas elétricas pelo método da condutância (ver detalhes na figura 2.9).



**Figura 2.15.** Tempos de resposta para emissão de lacunas de um estado da interface em um semiconductor tipo-p. As secções de captura foram tiradas de medidas de condutância em 6H-SiC tipo-p. As linhas horizontais indicam as regiões de frequência utilizadas por diversas técnicas de caracterização elétrica. Reproduzido de [30].

## 2.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

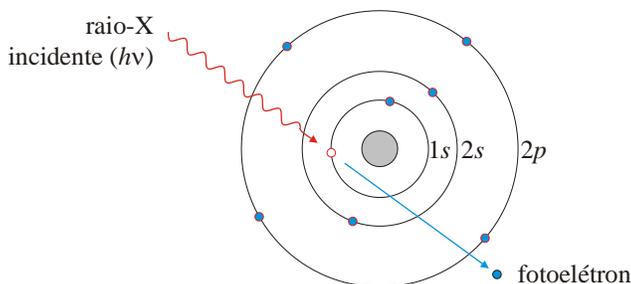
Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)<sup>12</sup> é uma técnica largamente utilizada para determinar a composição química de superfícies<sup>13</sup>. Essa técnica consiste em manter a amostra em um ambiente de ultra-alto vácuo (entre  $10^{-8}$  e  $10^{-12}$  mbar) e irradiá-la com fótons de energia na faixa dos raios-X. Esses raios-X incidentes provocam a emissão de elétrons de níveis internos dos átomos da amostra, processo conhecido como efeito fotoelétrico (figura 2.17).

Os fotoelétrons emitidos da superfície da amostra são analisados em energia e contados. A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o

<sup>12</sup> Também conhecida por *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA), ou espectroscopia de elétrons para análise química.

<sup>13</sup> Por superfície, entende-se a camada mais externa do material, com uma espessura menor ou igual a 10 nm.

ambiente químico em que esse átomo se encontra. Já a quantidade de fotoelétrons é relacionada à concentração do átomo emissor na amostra.



**Figura 2.17.** O raio-X incidente transfere sua energia para um elétron de um nível energético interno do átomo ocasionando sua emissão.

Vale lembrar que os elétrons só serão ejetados de um átomo quando a radiação incidente tiver uma energia maior ou igual a um certo valor característico. Se a energia for muito baixa, o processo de foto emissão não ocorrerá. À medida que a energia é aumentada, observar-se-á, a partir de um valor limite, o processo de foto emissão. O excesso de energia será transmitido aos elétrons sob a forma de energia cinética. Desse modo, a energia cinética dos elétrons,  $E_K$ , crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes. A equação de Einstein [125] descreve a física básica desse processo:

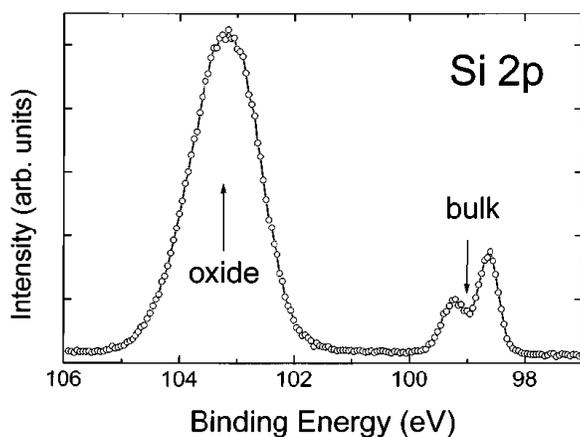
$$E_B = h\nu - E_K - \phi_a \quad (2.81)$$

na qual  $E_B$  é a energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi,  $h\nu$  é a energia dos raios-X incidentes e  $\phi_a$  é a função trabalho do analisador. Assim,  $E_B$ , que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de emissão, é facilmente calculada a partir de parâmetros conhecidos e  $E_K$  medida.

Os espectros de XPS mostram usualmente o número de fotoelétrons detectados como função da energia de ligação. Muitas vezes, esses espectros mostram deslocamentos menores na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos. Esses deslocamentos químicos 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 primeiramente à redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que

afetam também a energia de ligação de elétrons em níveis eletrônicos mais internos (caroço). As energias dos picos nos espectros de XPS são geralmente comparadas com valores existentes na literatura, o que torna possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos.

A figura 2.18 mostra a região correspondente ao nível de caroço Si 2p de um espectro típico de fotoelétrons de uma amostra composta de um filme de SiO<sub>2</sub> de 6,4 nm de espessura sobre um substrato de Si, ilustrando o efeito do deslocamento químico. O sinal centrado em torno de 99 eV corresponde a fotoelétrons emitidos de átomos de Si não oxidados no substrato. Esse sinal apresenta dois picos, que correspondem a duas linhas de emissão provenientes do desdobramento spin-órbita do nível Si 2p em Si 2p<sub>1/2</sub> e Si 2p<sub>3/2</sub> na ligação Si-Si [126]. O sinal próximo a 103 eV corresponde a fotoelétrons oriundos de átomos de Si ligados a átomos de O, ou seja, da camada de SiO<sub>2</sub>. De um modo geral, quanto maior a energia do fotoelétron, maior o estado de oxidação do átomo emissor.



**Figura 2.18.** Região do Si 2p de um espectro de XPS de um filme de SiO<sub>2</sub> de 6,4 nm de espessura sobre substrato de Si. Reproduzido de [127].

Nos experimentos de XPS, os fotoelétrons de interesse são aqueles que não interagem com o material analisado. Se um fotoelétron perder energia nesse processo, mas ainda assim tiver energia suficiente para sair do material, ele só irá contribuir para as contagens de fundo do espectro, não fazendo parte do pico de fotoemissão. A probabilidade de ocorrência de um processo de espalhamento inelástico do fotoelétron é determinada pela energia desse fotoelétron e pelo material que ele está atravessando. O

número de elétrons emitidos sem perda de energia varia com a profundidade do átomo emissor na amostra segundo a equação de decaimento exponencial:

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda(E_k, Z) \cos \Theta}\right). \quad (2.82)$$

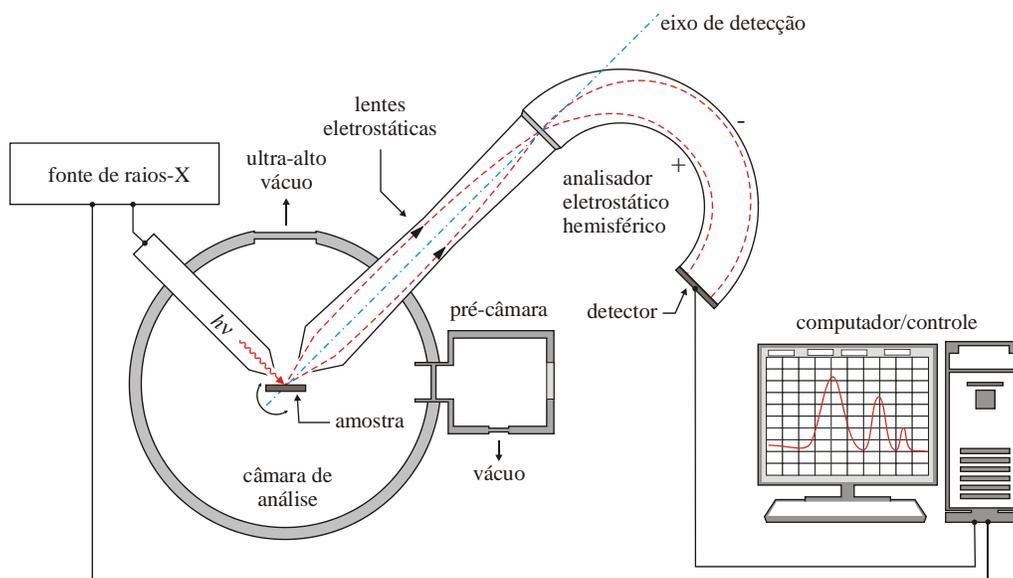
onde  $I_0$  é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra,  $I(x)$  é a quantidade de fotoelétrons oriundos de uma profundidade  $x$  e que não perderam energia,  $\Theta$  é o ângulo entre a direção de emissão e a normal à superfície da amostra e  $\lambda(E_k, Z)$  é uma constante que depende no material analisado,  $Z$ , e da energia cinética do fotoelétron,  $E_k$ , denominada livre caminho médio inelástico, cujo valor já foi determinado para vários materiais e energias dos fotoelétrons [128].

Devido ao comportamento exponencial dado pela equação (2.82), não é possível obter um único valor para a profundidade de análise da técnica de XPS. Como aproximadamente 63% dos fotoelétrons de um determinado pico são originados em uma camada junto à superfície da amostra, cuja espessura é  $\lambda \cos \Theta$ , utiliza-se o valor de  $\lambda$  (ou múltiplos do mesmo) como medida de profundidade de análise. Alguns valores múltiplos de  $\lambda$  com as correspondentes porcentagens de fotoelétrons que participam do pico de fotoemissão são  $2\lambda \sim 86\%$ ,  $3\lambda \sim 95\%$  e  $5\lambda \sim 99\%$ . Cabe ressaltar a importância da dependência da profundidade de análise com o cosseno do ângulo  $\Theta$ : diminuindo-se  $\Theta$ , aumenta-se a profundidade da amostra que é analisada.

Uma representação do esquema experimental está mostrada na figura 2.19. Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas no Instituto de Física da UFRGS. Foi utilizado um equipamento da marca Omicron<sup>®</sup> de análise de superfícies. Esse equipamento possui uma fonte de raios-X não monocromatizado com ânodo de Mg ( $h\nu = 1253,6$  eV) com largura de linha de 0,7 eV. Também possui um analisador hemisférico de energia (EA125).

A utilização dessa técnica visou à caracterização da região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC, observando a formação de compostos relacionados às altas densidades de estados eletricamente ativos, como aglomerados de C e oxicarbetos de Si (SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Para tanto, foi analisada a superfície do SiC, nos casos necessários, após oxidação e remoção por dissolução química do SiO<sub>2</sub> formado. Neste trabalho, os espectros de XPS foram

coletados em duas diferentes geometrias, utilizando dois valores de  $\Theta$  : 0 e 73°. Com a variação desse ângulo, puderam ser identificadas duas contribuições distintas na região Si 2p, as quais foram simuladas e ajustadas às medidas. Todos os espectros foram



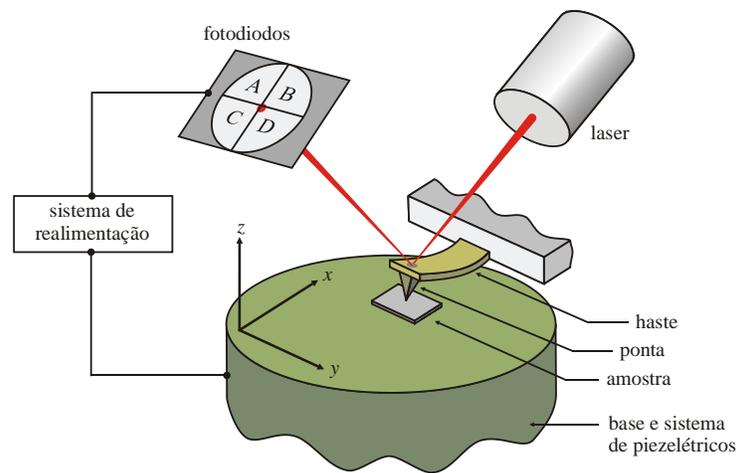
**Figura 2.19.** Esquema do aparato experimental utilizado para as análises de XPS. Os fotoelétrons são focalizados por uma lente eletrostática e analisados através de um analisador eletrostático hemisférico e um detector. A amostra é inserida para análise através de uma pré-câmara, de onde é transferida para a câmara de análise. A fonte de raios-X e o detector (Channeltron<sup>®</sup>) são controlados e monitorados por computador, que também é responsável pela aquisição dos dados.

ajustados assumindo-se um fundo do tipo Shirley [129]. As componentes utilizadas para a simulação da região do Si 2p eram compostas por duas linhas separadas por 0,6 eV e cuja razão de áreas foi  $2p_{1/2}/2p_{3/2} = 0,5$ .

### 2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Um microscópio de força atômica (no inglês *Atomic Force Microscope*, AFM) é capaz de resolver estruturas da ordem de 0,1 nm, uma resolução cerca de  $10^6$  vezes superior aos melhores microscópios ópticos. O primeiro AFM foi construído em 1986 por Binnig, Quate e Gerber [130]. Diversas informações podem ser extraídas de medidas de AFM, incluindo topografia e coeficiente de atrito da superfície analisada.

A figura 2.20 mostra um esquema simplificado de um microscópio de força atômica. Nessas análises, as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta (sonda) afiada atômicamente e que varre a amostra. A varredura é feita por um sistema que serve de base para a amostra e é constituído por cristais piezelétricos<sup>14</sup>, controlados por um sistema de realimentação, arrançados de forma a permitir um movimento da amostra nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  com precisão de centésimos de nm. Essas forças de interação entre ponta e superfície provocam a deflexão de uma haste que serve de suporte para a ponta. O deslocamento da haste causada por essa deflexão é medido por um laser, que por sua



**Figura 2.20.** Esquema experimental do AFM.

vez é refletido para um conjunto de fotodiodos sensíveis à posição. Para manter o laser sempre na mesma posição nos fotodiodos, o sistema de realimentação compensa o deslocamento da ponta movendo a amostra através do sistema de piezelétricos e registra a quantidade deslocada em um mapa tridimensional.

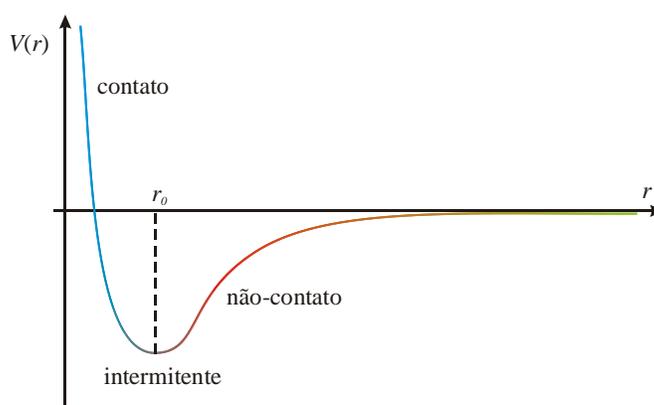
A força de interação pode ser medida pela deflexão da haste ao percorrer a superfície da amostra e calculada através da lei de Hooke. Como essas forças estão da ordem de  $10^{-12}$  N, a constante elástica da haste,  $k$ , deve ser pequena, de modo que seja sensível à ação das mesmas, e está situada na faixa de  $0,001 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Medindo-se a

---

<sup>14</sup> Piezelétricos são materiais, geralmente cristais, que se deformam com a aplicação de um campo elétrico.

diferença da intensidade do sinal entre os fotodiodos, é possível determinar o deslocamento da haste para valores tão baixos quanto 0,01 nm.

As medidas AFM podem ser feitas em três modos distintos: contato, intermitente e não-contato (figura 2.21). Por ‘contato’ (‘não-contato’) entende-se o regime de forças interatômicas repulsivas (atrativas) entre amostra e ponta. Neste trabalho, apenas o modo intermitente foi usado. Nesse modo, a haste oscila na sua frequência natural de ressonância e é posicionada acima da superfície a ser analisada, de modo que só se aproxima da superfície durante uma fração pequena do seu período de



**Figura 2.21.** Potencial de interação entre a ponta e a superfície da amostra.

oscilação. A ponta ainda estará em contato com a superfície, mas o tempo reduzido de contato diminui drasticamente as forças laterais sobre a haste. Esse modo é o mais utilizado para se obter topografias de superfícies.

As imagens e dados de AFM apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando-se um microscópio de varredura por sonda (*Scanning-Probe Microscope*, ou SPM), modelo NanoScope IIIa da empresa Digital Instruments<sup>®</sup>, no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS.

A técnica de AFM foi utilizada na determinação das características topográficas das amostras de SiC antes dos processos de oxidação e após remoção do SiO<sub>2</sub> em solução de HF. Com isso, observaram-se eventuais mudanças introduzidas pelas oxidações na superfície do SiC.

## 2.4 Análise por reações nucleares (NRA)

A análise por reações nucleares (NRA, ou *nuclear reaction analysis*) consiste em irradiar um alvo com partículas carregadas, que possuam energia suficientemente alta para penetrar a barreira coulombiana do núcleo atômico, produzindo assim uma reação nuclear. A escolha do feixe de íons incidente é feita de forma a induzir uma reação no núcleo de interesse. A quantificação desse núcleo é realizada pela detecção de um determinado produto da reação. Na maioria das reações nucleares os núcleos formados são diferentes do íon incidente e do alvo. Os produtos podem incluir íons, nêutrons e/ou raios-gama.

Uma reação nuclear pode ser representada da seguinte forma:



onde  $A_1$  é o feixe de íons e  $A_2$  o alvo, resultando nos produtos  $A_3$  e  $A_4$ . Se tomarmos como exemplo a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ , essa representação indica

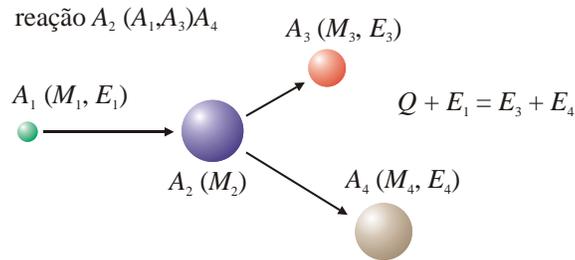


significando que uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  foi bombardeada com prótons ( $p$ ), resultando em uma partícula  $\alpha$ , que é detectada, e em  $^{15}\text{N}$ .

A energia da reação,  $Q$ , é uma grandeza fundamental relativa às reações nucleares. Essa grandeza faz um balanço entre as massas e energias cinéticas dos reagentes e produtos como é mostrado no diagrama da figura 2.22. Se houver liberação de energia quando ocorrer a reação (processo exoenergético),  $Q$  será positivo. Se for necessária uma quantidade adicional de energia para que se dê a transformação dos reagentes nos produtos, então  $Q$  será negativo. Para que haja conservação de energia, a soma das energias cinéticas dos produtos deve ser igual à soma da energia cinética da partícula incidente com o  $Q$  da reação. Se  $Q$  for positivo, existirá um rendimento finito mesmo a energias de bombardeamento muito baixas, embora o rendimento possa ser fortemente inibido pela repulsão coulombiana. Observa-se também que, no caso das reações exoenergéticas, a energia cinética dos produtos será maior que a do projétil.

Vale notar que a energia cinética das partículas emitidas também pode depender do ângulo de detecção.

Para cada conjunto íon-alvo-produtos, o  $Q$  da reação é diferente. Assim, normalmente, é possível determinar a quantidade de um determinado elemento no material, sem que a presença de outros núcleos (e mesmo seus próprios isótopos) interfira na análise.



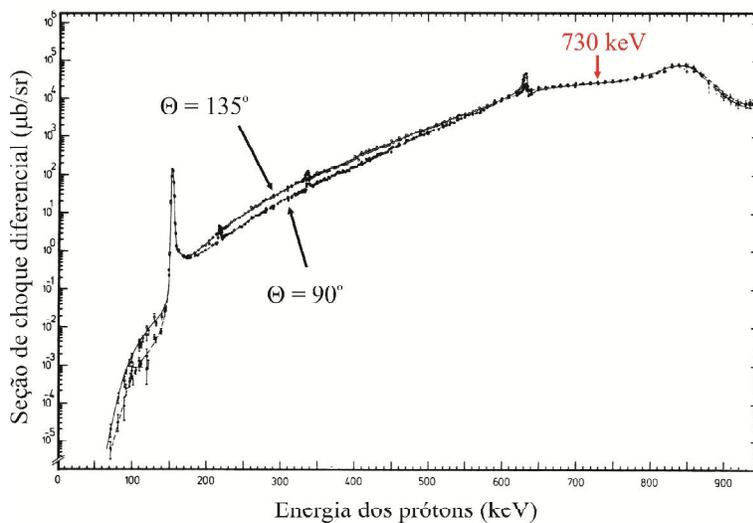
**Figura 2.22.** Esquema de uma reação nuclear entre o projétil  $A_1$ , com massa de repouso  $M_1$  e energia cinética  $E_1$ , e o alvo  $A_2$  com massa  $M_2$ , resultando nos produtos  $A_3$  e  $A_4$  com massas e energias cinéticas  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $E_3$  e  $E_4$ , respectivamente.  $Q$  é a energia da reação.

Quando um próton com energia suficiente colide com um núcleo de  $^{18}\text{O}$ , o mesmo reage com esse próton e forma um núcleo de  $^{19}\text{F}$ . Esse nuclídeo, em estado altamente excitado, é instável e decai através de um canal (ou modo de decaimento) para um nível mais baixo de energia, emitindo uma partícula  $\alpha$ , com energia de 3,4 MeV, e resultando em um núcleo de  $^{15}\text{N}$ . Essa partícula  $\alpha$  emitida é detectada por um detector semiconductor baseado em Si (junção p-n), tendo sua energia determinada através de uma eletrônica adequada [131]. Dessa forma, é construído um espectro das partículas  $\alpha$  detectadas.

Normalmente, a escolha da energia para induzir uma dada reação nuclear é baseada na curva de seção de choque diferencial obtida experimentalmente. Na figura 2.23 é mostrada a curva de seção de choque da reação (2.84), cujas partículas  $\alpha$  são detectadas a 90 e 135°. Genericamente, conforme a energia das partículas incidentes (nesse caso, prótons) aumenta, a seção de choque, que está relacionada com a probabilidade de ocorrência da reação nuclear, aumenta. Isso porque a probabilidade dos prótons penetrarem por tunelamento no núcleo de  $^{18}\text{O}$  também aumenta. Já as ressonâncias (picos de maior seção de choque) estão relacionadas com níveis nucleares excitados específicos do núcleo composto formado. O conhecimento dessas curvas de

seção de choque é extremamente importante para determinarmos o tipo de análise que queremos realizar.

Nas amostras deste trabalho, utilizamos NRA para determinar a quantidade total de  $^{18}\text{O}$  na superfície do SiC. Para tanto, foi utilizado um feixe de 730 keV, induzindo a reação (2.84). Em uma faixa de energia próxima a esse valor, a curva de seção de choque diferencial em função da energia dos prótons incidente apresenta um platô (ver figura 2.23). As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. O esquema experimental utilizado é mostrado na figura 2.24. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de incidência do feixe foi fixado em  $30^\circ$ , com a finalidade de se aumentar a espessura aparente dos filmes. Assim, um ponto na profundidade  $x$  com relação à superfície será alcançado somente depois de um íon percorrer a distância  $y = x/\cos 30^\circ$ , melhorando a sensibilidade da técnica. Em frente ao detector foi



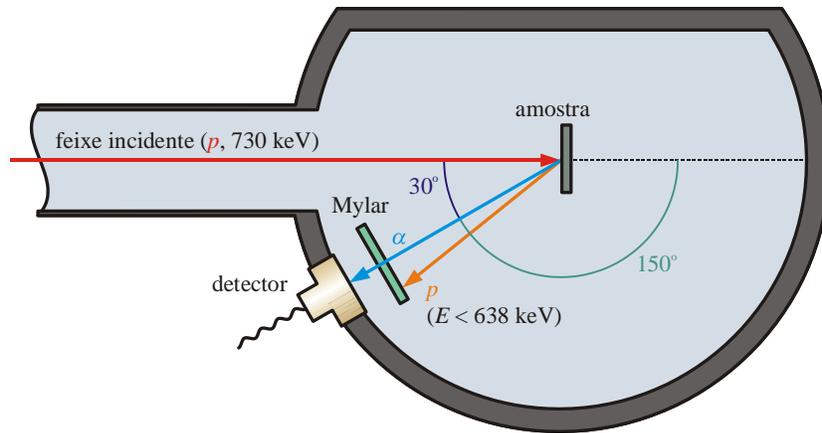
**Figura 2.23.** Curvas de seção de choque diferencial da reação  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ . Adaptado de [132].

colocada um filme de Mylar<sup>®15</sup> de  $13 \mu\text{m}$ , impedindo a detecção de íons retroespalhados com energias menores que 638 keV. Mesmo assim, as partículas  $\alpha$  de 3,4 MeV ainda conseguem chegar ao detector, uma vez que seu alcance é maior que a espessura do

---

<sup>15</sup> Mylar<sup>®</sup> aluminizado, um poliéster de fórmula mínima  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  coberta com uma fina camada de alumínio, usada como um filme absorvedor. Funciona como um filtro, impedindo que os íons espalhados cheguem ao detector.

filme de Mylar [133]. Assim, diminuem-se sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse. Nessas condições, obtém-se um limite de detecção de cerca de  $10^{12}$  átomos·cm<sup>-2</sup>, o que corresponde a um milésimo de uma monocamada [134].



**Figura 2.24.** Esquema experimental utilizado para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

Integrando-se o pico de partículas  $\alpha$  detectadas em cada amostra para um determinado número de partículas incidentes e comparando o resultado com a área do pico de um filme padrão ( $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  crescido termicamente sobre Si com  $1,1 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>  $^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), obtemos a densidade superficial de átomos de  $^{18}\text{O}$  em cada filme.

### 3. OXIDAÇÕES TÉRMICAS DO 4H-SiC EM DIFERENTES AMBIENTES

O objetivo dessa parte do trabalho é investigar a influência do ambiente de oxidação térmica do 4H-SiC sobre os defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC e na composição desses defeitos.

#### 3.1 Preparação das amostras

Foram preparados três conjuntos de amostras, cada conjunto contendo uma amostra de 4H-SiC tipo-n e uma tipo-p. Após o processo de limpeza descrito no capítulo anterior, as amostras passaram por oxidação térmica em um forno de tubo de quartzo horizontal localizado na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS. Cada conjunto passou por um processo de oxidação distinto, conforme mostrado na tabela 2.

**Tabela 2.** Oxidações realizadas nos três conjuntos de amostras de 4H-SiC tipo-n e tipo-p.

	<b>ambiente</b>	<b>temperatura</b>	<b>tempo</b>
<b>O<sub>2</sub> seco</b>	O <sub>2</sub> *	1120 °C	6 h
<b>O<sub>2</sub> úmido</b>	O <sub>2</sub> * + H <sub>2</sub> O	1120 °C	2 h
<b>N<sub>2</sub> úmido</b>	N <sub>2</sub> ** + H <sub>2</sub> O	1120 °C	2 h

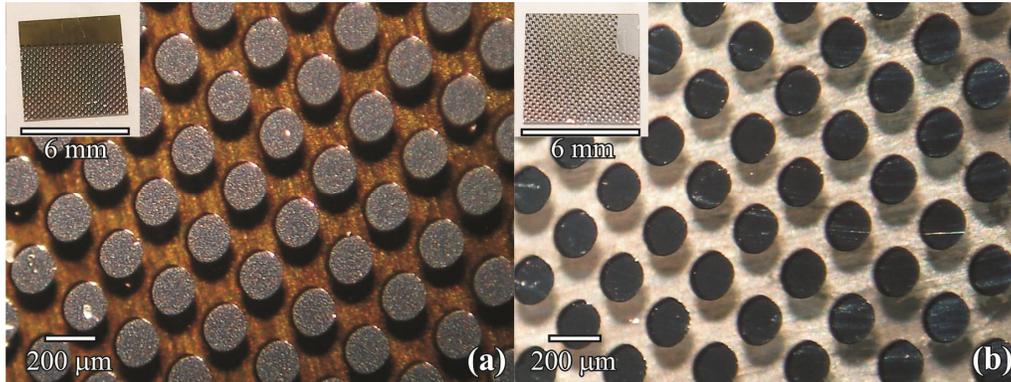
\* O<sub>2</sub> 2.8 (White-Martins)

\*\* N<sub>2</sub> industrial

Após, todas as amostras foram submetidas a um recozimento em atmosfera de Ar a 1100 °C por 30 min. Esse passo teve por objetivo diminuir a quantidade de oxigênio não reagido na camada de óxido formada.

A caracterização elétrica foi realizada em capacitores obtidos por evaporação térmica de Al através de uma máscara mecânica, formando contatos circulares com 200 μm de diâmetro e cerca de 0,6 μm de espessura sobre as amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC. A face posterior das amostras foi cuidadosamente raspada para retirada de óxido e foi aplicada uma fina camada de liga eutética de InGa, a fim de melhorar o contato traseiro. A figura 3.1 mostra as amostras após a construção dos capacitores. Note que, pelo fato do SiO<sub>2</sub> e o SiC serem transparentes à luz visível (devido às suas larguras de banda), é possível visualizar a sombra feita pelos capacitores na parte de trás das amostras.

Também é possível observar a diferença de coloração devido à espécie de dopante para cada tipo.



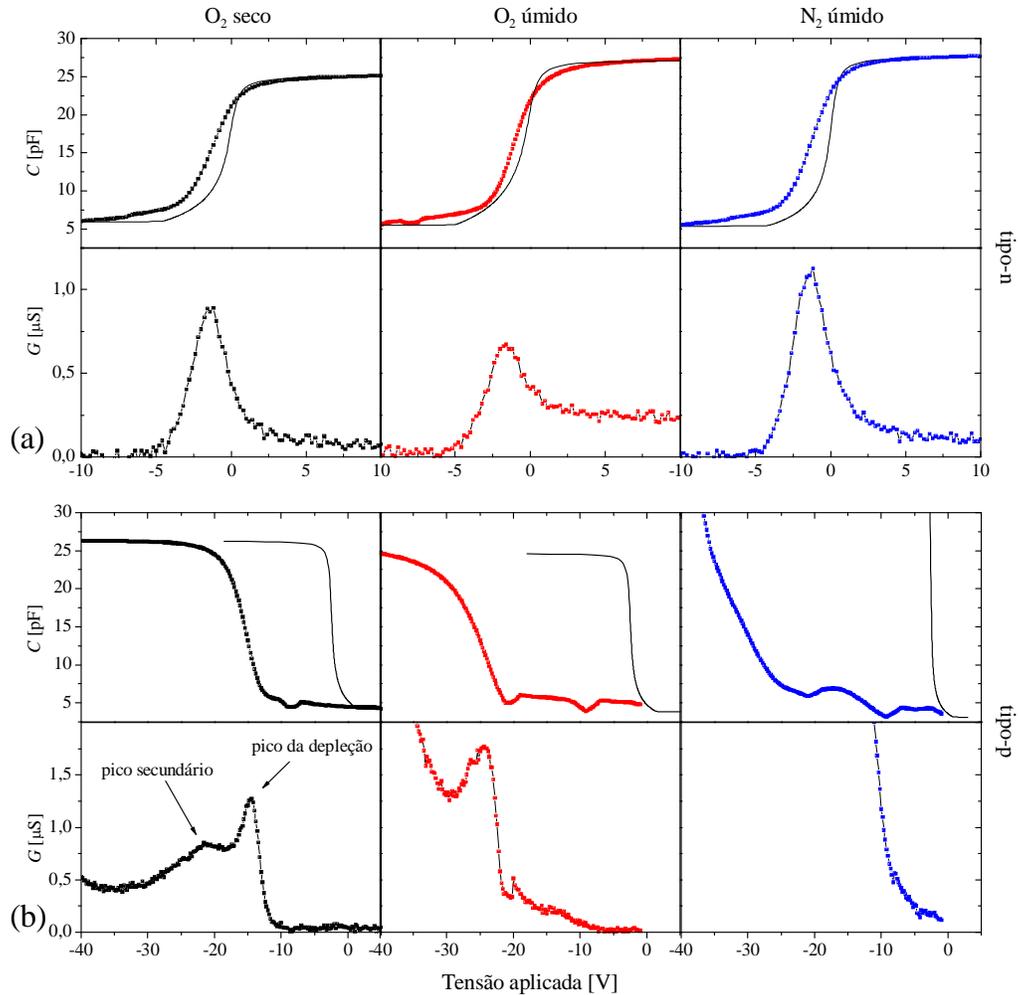
**Figura 3.1.** Capacitores de Al depositados sobre a estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC (a) tipo-n e (b) tipo-p. Nos detalhes, as fotos das amostras.

Para as medidas de XPS e AFM, os contatos de Al e os contatos traseiros foram removidos com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado, e a camada de óxido removida com solução de HF(40%):H<sub>2</sub>O (1:2) durante 10 minutos.

## 3.2 Resultados e discussão

### 3.2.1 Caracterização elétrica

As curvas C-V e G-V medidas a 100 kHz e com iluminação UV para todas as amostras estão mostradas na figura 3.2. As curvas C-V teóricas corrigidas para  $\phi_{ms}$  foram adicionadas para evidenciar o deslocamento na tensão provocado pelas cargas efetivas e a distorção ao longo da depleção causada pelos estados da interface. É possível notar, qualitativamente pelo deslocamento das curvas C-V, que as amostras tipo-p apresentam grande quantidade de carga efetiva,  $Q_{eff}$ , em comparação com as amostras tipo-n. A tabela 3 compara quantitativamente os valores de  $Q_{eff}$  calculados pela equação (2.43), além dos valores da espessura de óxido,  $t_{ox}$  (equação (2.38)), e de tensão de banda plana,  $V_{FB}$  (equação (2.33)), medidos através das curvas C-V da figura 3.2. Os valores de  $Q_{eff}$  foram até três ordens de grandeza maiores nos capacitores do tipo-p (figura 3.2(b)) em relação aos do tipo-n (figura 3.2(a)). De fato, densidades de



**Figura 3.2.** Curvas C-V e G-V medidas em 100 kHz para os capacitores MOS de 4H-SiC (a) tipo-n e (b) tipo-p para cada regime de oxidação. As curvas C-V teóricas estão mostradas para comparação. Os picos da depleção e o secundário para a amostra tipo-p, O<sub>2</sub> seco, estão indicados.

cargas efetivas muito baixas ou negativas para estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC tipo-n (como foi o caso da amostra tipo-n oxidada em O<sub>2</sub>), e geralmente muito altas para o tipo-p têm sido observadas, dependendo das condições de oxidação e tratamentos térmicos utilizados [29,135,136]. Essa diferença no deslocamento em tensão entre tipo-n e tipo-p deve-se à contribuição de armadilhas no dielétrico próximas à interface com o SiC. Tais armadilhas são capazes de capturar portadores majoritários da camada de acumulação. Apesar do grande número de publicações relacionadas à interface SiO<sub>2</sub>/SiC, não existe uma distinção clara entre estados da interface e armadilhas próximas à interface. Um trabalho de revisão realizado por D. M. Fleetwood e colaboradores discutiu um comportamento similar para a interface SiO<sub>2</sub>/Si [137]. As armadilhas próximas à interface (ou *near interface traps*,  $N_{it}$ ) são conhecidas por atuar tanto como armadilhas

dentro do filme de óxido quanto como estados da interface [81,85,138] e foram chamadas também de ‘armadilhas de borda’ em alguns trabalhos anteriores [139,140]. No SiC, as  $N_{it}$  são introduzidas pela formação dos aglomerados de carbono e  $SiC_xO_y$  (ver figura 1.14). Nos capacitores tipo-n, essas armadilhas são responsáveis pela neutralização das cargas fixas positivas no óxido pelas cargas dos portadores majoritários capturados, resultando em valores de  $Q_{eff}$  baixos. Se a quantidade de majoritários capturados for maior que a quantidade das cargas fixas presentes no óxido,  $Q_{eff}$  será negativa. Já nas estruturas tipo-p, as cargas positivas dos majoritários capturados se somam às cargas fixas, aumentando a densidade de carga efetiva medida e o consequente deslocamento em tensão das curvas C-V. Portanto, os dados mostram que, nas estruturas construídas sobre SiC, existe uma contribuição de cargas de diferentes origens:

- 1) portadores majoritários capturados pelas  $N_{it}$ , o que reflete a qualidade da região do óxido próxima à interface  $SiO_2/SiC$  e
- 2) a quantidade de cargas fixas positivas no óxido, que por sua vez são consequência da qualidade do filme de  $SiO_2$ .

No entanto, não é possível separar quantitativamente um tipo de carga de outro.

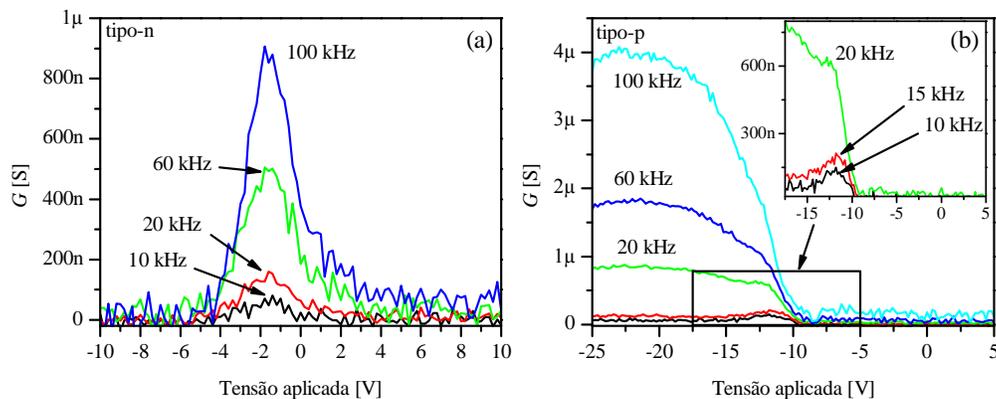
Todas as amostras tipo-n apresentaram curvas características de condutância, cujos picos da depleção estão bem caracterizados. A curva G-V da estrutura MOS tipo-p oxidada em  $O_2$  seco apresentou um pico secundário (indicado na figura 3.2(b)) além do pico da depleção. A posição deste pico corresponde energeticamente à região próxima à banda plana, e surge devido aos processos de captura e emissão que ocorrem nas armadilhas próximas à interface  $SiC/SiO_2$  ( $N_{it}$ ). As demais curvas G-V ( $O_2$  e  $N_2$  úmidos) tiveram esse pico secundário mascarado por causa da corrente de fuga através de contornos de grãos na camada de óxido evidenciada pelo aumento contínuo da condutância na mesma região. Também por esse motivo, a curva C-V da amostra tipo-p,  $N_2$  úmido, não apresentou a região de saturação, e os valores de espessura da camada de óxido, tensão de banda plana e densidade de carga efetiva não puderam ser calculados para essa amostra.

**Tabela 3.** Valores médios\* de espessuras de óxido, densidades de carga efetiva e tensões de banda plana medidos das curvas C-V a 100 kHz para os capacitores MOS construídos sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p.

	tipo-n			tipo-p		
	$t_{ox}$ [nm]	$Q_{eff}$ ( $\times 10^{11}$ cm $^{-2}$ )	$V_{FB}$ [V]	$t_{ox}$ [nm]	$Q_{eff}$ ( $\times 10^{11}$ cm $^{-2}$ )	$V_{FB}$ [V]
<b>O<sub>2</sub> seco</b>	42,8±1,2	0,8±0,1	0,10±0,05	45,0±3,8	80±15	-19±2
<b>O<sub>2</sub> úmido</b>	48,0±1,6	-0,2±0,7	-0,30±0,18	49,5±5,6	108±20	-32±4
<b>N<sub>2</sub> úmido</b>	39,6±2,9	3,1±2,0	-0,32±0,20	-	-	-

\*médias e desvios padrão tomados a partir das medidas de 5 capacitores para cada amostra.

A figura 3.3 mostra medidas de condutância, entre 10 e 100 kHz, das amostras (a) tipo-n e (b) tipo-p, O<sub>2</sub> seco. Pela figura 3.3(a), observa-se que a forma do pico da depleção se mantém para todas as frequências aplicadas. Para a amostra tipo-p (figura 3.3(b)), o pico da depleção é mascarado sob frequências mais altas, o que indica a presença de armadilhas rápidas (ou seja, que acompanham oscilações a frequências altas) na região das  $N_{it}$ . O detalhe da figura 3.3(b) mostra que o pico da depleção é recuperado se a frequência é suficientemente baixa. Isso significa que essas armadilhas são rápidas se comparadas à velocidade de captura e emissão responsáveis pelas perdas no pico da depleção.



**Figura 3.3.** Curvas G-V medidas em diferentes frequências das estruturas MOS (a) tipo-n e (b) tipo-p preparadas em O<sub>2</sub> seco. Os detalhes para as frequências mais baixas estão mostradas em (b).

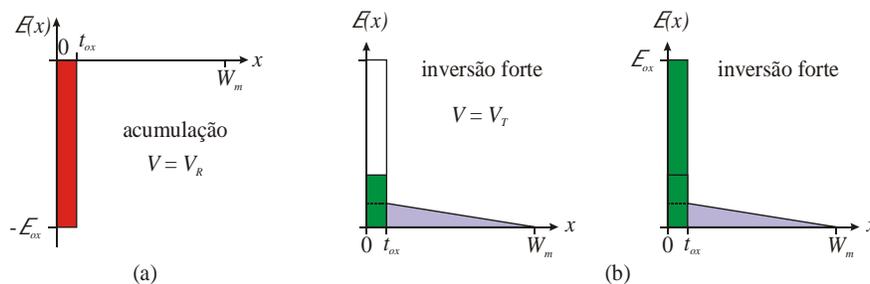
O fato de esse comportamento ser observado apenas nas amostras tipo-p, indica que essas armadilhas possuem energias definidas e próximas ao topo da banda de valência do 4H-SiC e contribuem para a condutância em frequências a partir de 20 kHz.

De acordo com o modelo apresentado na figura 1.14, tais armadilhas têm origem nos aglomerados de carbono formados na interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

As medidas I-V foram realizadas usando valores de tensão aplicada correspondentes às regiões de acumulação e inversão em todas as estruturas MOS. A figura 3.4 é um esquema da distribuição do campo elétrico com tensão aplicada nas regiões de (a) acumulação e (b) inversão ao longo da estrutura metal-óxido-semicondutor. Na acumulação, todo o campo elétrico aplicado na estrutura concentra-se no óxido. Aumentando-se a tensão aplicada, a camada de óxido se romperá quando não puder mais impedir a passagem de corrente. Esse rompimento é físico e irreversível, e a tensão em que isso ocorre é chamada tensão de ruptura,  $V_R$ . Esse valor de tensão pode ser obtido medindo-se a curva I-V da estrutura e é identificado quando a corrente medida através do circuito sobe bruscamente. Também depende da espessura do óxido: quanto mais espessa a camada do dielétrico, maior será sua resistência à ruptura. A grandeza que relaciona  $V_R$  à espessura do óxido,  $t_{ox}$ , é chamada rigidez dielétrica,  $\mathcal{E}_{ox}$ , medida em MV·cm<sup>-1</sup>:

$$\mathcal{E}_{ox} = \frac{V_R - \phi_{ms}^{n/p}}{t_{ox}}, \quad (3.1)$$

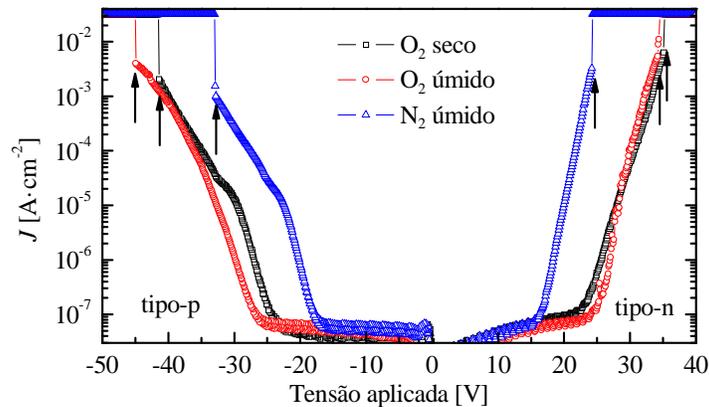
onde  $\phi_{ms}^{n/p}$  é a diferença de função trabalho entre o metal e o semiconductor tipo-n ou tipo-p (equação (1.1)). A rigidez dielétrica é uma grandeza indicadora da qualidade elétrica da camada de óxido. Quanto maior essa rigidez, maior é a qualidade da camada de óxido.



**Figura 3.4.** Diagramas do campo elétrico da estrutura MOS tipo-p para as regiões de (a) acumulação e (b) inversão forte.

Na inversão, quando o sinal da tensão aplicada é contrário ao da aplicada na acumulação, o campo elétrico passa a se distribuir por toda a estrutura MOS (figura 3.4(b)), e estende-se pelo semicondutor, da interface até  $W_m$  (ver equação (2.24)). No caso do SiC,  $W_m$  geralmente é ordens de grandeza maior que a espessura da camada de óxido. Uma vez atingido esse máximo, caracteriza-se o início da inversão forte, e o campo elétrico volta a se acumular na camada de óxido até ocorrer a ruptura. Idealmente, essa tensão de ruptura pela inversão deve ser igual àquela da acumulação.

As curvas I-V medidas na acumulação para todas as amostras estão na figura 3.5, em densidade de corrente como função da tensão aplicada. Curvas I-V medidas em estruturas MOS construídas sobre SiC apresentam diferenças em relação àquelas medidas em estruturas formadas sobre Si. No caso do  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , uma série de efeitos relacionados ao tunelamento através do óxido ficam evidenciados. Isso acontece porque, sendo o SiC um semicondutor de alta potência, a tensão aplicada durante a medida é bem mais alta (cerca de dez vezes maior) que a aplicada em uma estrutura MOS de Si. Entre esses efeitos, que causam o aumento abrupto da corrente sem caracterizar o rompimento do óxido, estão o tunelamento Fowler-Nordheim [17,141,142,143,144] e a emissão Poole-Frenkel [144]. Os pontos onde ocorre a ruptura do óxido estão indicados por setas na figura 3.5.



**Figura 3.5.** Densidade de corrente em função da tensão aplicada nos capacitores MOS na acumulação. Os pontos que caracterizam a ruptura estão indicados para cada amostra.

Os valores de  $V_R$  e  $\mathcal{E}_{ox}$  para cada amostra estão relacionados na tabela 4. Os valores de  $\phi_{ms}^{n/p}$  utilizados no cálculo de  $\mathcal{E}_{ox}$  através da equação (3.1) foram de 0,2 V

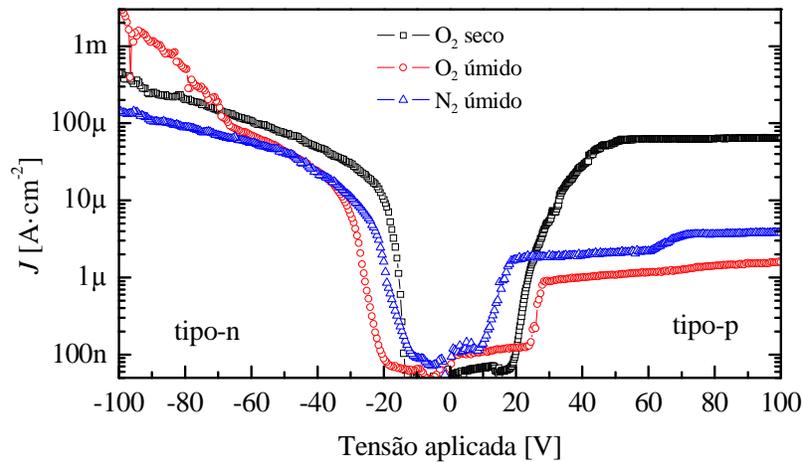
para tipo-n e -2,6 V para tipo-p, e os valores de  $t_{ox}$  estão relacionados na tabela 3. Com exceção da amostra tipo-p, N<sub>2</sub> úmido, cujo filme de óxido formado foi mais fino, as camadas de óxido crescidas sobre SiC tipo-p apresentaram valores maiores de  $\mathcal{E}_{ox}$  em comparação com suas contrapartes tipo-n. Esses valores mostram que, entre os regimes de oxidação úmida, a presença de N<sub>2</sub> fortaleceu as ligações químicas do SiO<sub>2</sub>, diminuindo a corrente de fuga por contornos de grãos, favorecendo a qualidade elétrica do óxido no sistema construído sobre o SiC tipo-n, o que não aconteceu na contraparte tipo-p. No entanto, o ambiente em O<sub>2</sub> úmido favoreceu a amostra tipo-p. Também observamos que a oxidação térmica em O<sub>2</sub> seco foi a que mostrou melhores resultados em ambos os tipos.

**Tabela 4.** Valores de tensão de ruptura e rigidez dielétrica do óxido para os capacitores MOS construídos sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p.

	tipo-n		tipo-p	
	$V_R$ [V]	$\mathcal{E}_{ox}$ [MV·cm <sup>-1</sup> ]	$V_R$ [V]	$\mathcal{E}_{ox}$ [MV·cm <sup>-1</sup> ]
<b>O<sub>2</sub> seco</b>	35,2	8,2	-41,5	-8,6
<b>O<sub>2</sub> úmido</b>	34,5	7,1	-45,0	-8,6
<b>N<sub>2</sub> úmido</b>	24,3	6,1	-39,3	-0,1*

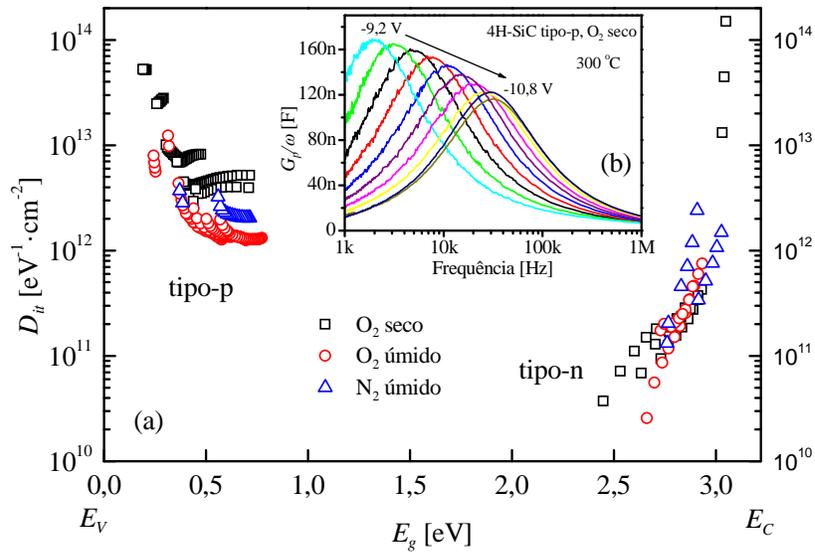
\*valor estimado.

As medidas de corrente realizadas na região de inversão estão mostradas na figura 3.6. Na inversão, as estruturas encontram-se em depleção profunda devido à baixa geração térmica de portadores minoritários em temperatura ambiente. Então, todas essas medidas foram realizadas sob iluminação UV, de maneira a aumentar a taxa de geração no SiC. Desse modo, esperou-se que a camada de depleção atingisse  $W_m$ , fazendo com que o campo elétrico voltasse a se concentrar na camada de óxido, atingindo assim, a ruptura. Esta por sua vez, poderia ser comparada com a tensão de ruptura na acumulação. No entanto, isso não foi possível, pois a luz UV aplicada ao semiconductor não foi suficiente para induzir esse efeito, visto que sua intensidade é muito baixa e existe absorção da mesma pelos contatos de Al.



**Figura 3.6.** Densidade de corrente em função da tensão aplicada dos capacitores MOS na inversão.

A figura 3.7(a) mostra a distribuição da densidade de estados da interface  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ ,  $D_{it}$ , em função da energia da banda proibida do 4H-SiC medida pelo método da condutância para todas as amostras. As estruturas tipo-p apresentaram valores de  $D_{it}$  muito maiores que as tipo-n para todos os regimes de oxidação, embora as amostras com óxido crescido em  $\text{O}_2$  úmido tenham apresentados os menores valores. Vimos, na seção 1.4, que a espécie utilizada na dopagem do SiC não influencia a magnitude e distribuição da  $D_{it}$  [81]. Logo, essa diferença se dá pela atividade elétrica dos defeitos dependendo da posição do nível de Fermi dentro da banda proibida. Como a densidade desses estados se mostrou maior para o tipo-p, ou seja, maior próximo à banda de valência, a causa destes é atribuída aos aglomerados de carbono, como mostra a teoria representada na figura 1.14(a). Já no caso das estruturas tipo-n, os estados, energeticamente próximos à banda de condução e em menor densidade, são atribuídos aos defeitos próximos à interface,  $N_{it}$ , e portanto, a compostos de Si, C e O ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ) formados durante a oxidação. A título de ilustração, as curvas de  $G_p/\omega$  medidas para a amostra tipo-p,  $\text{O}_2$  seco, utilizadas na construção da distribuição da figura 3.7(a), estão mostradas na figura 3.7(b).

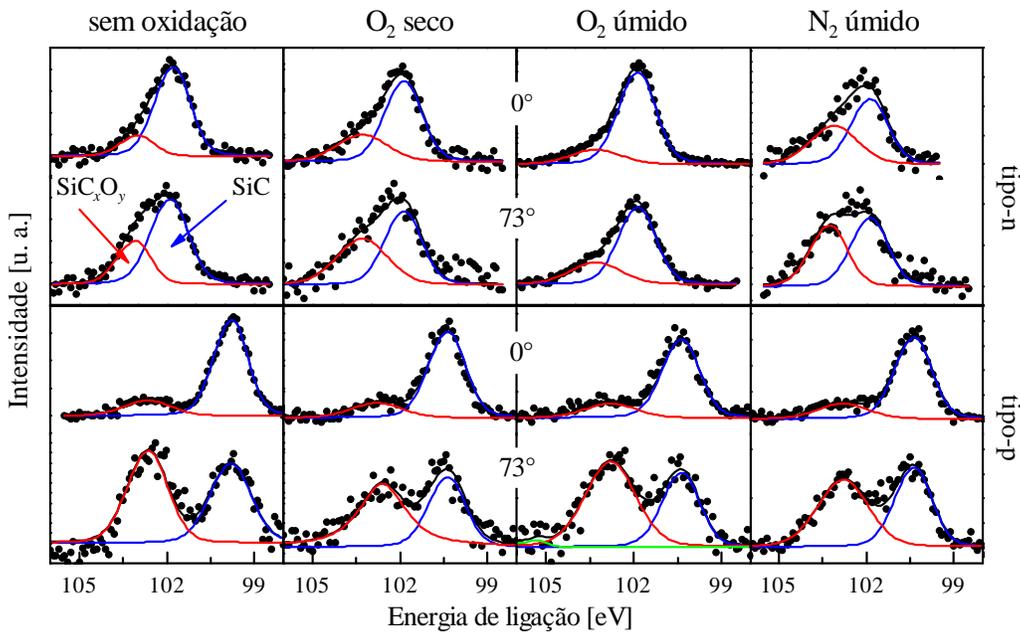


**Figura 3.7.** (a) Densidade de estados da interface  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  como função da energia da banda proibida do 4H-SiC. As medidas foram realizadas em temperaturas entre 30 e 300 °C. (b) Curvas  $G_p/\omega$  como função da frequência, medidas entre -9,2 e -10,8 V a 300 °C, usadas para construir a distribuição de densidade para a amostra tipo-p oxidada em  $\text{O}_2$  seco.

### 3.2.2 Caracterização físico-química

Como encontramos diferenças significativas nas características elétricas entre as amostras tipo-p e tipo-n, e entre os diferentes regimes de oxidação, decidimos analisar todas as amostras por XPS, procurando por diferenças na composição da superfície do SiC após remoção do óxido. A figura 3.8 mostra a região do Si 2p e dos espectros obtidos por XPS após limpeza do óxido nativo (amostras sem oxidações, primeira coluna), e após dissolução em HF da camada de  $\text{SiO}_2$  formada pelos regimes de oxidação estudados para as amostras tipo-n e tipo-p (demais colunas). As componentes com menor energia de ligação são assinaturas de Si ligado no substrato SiC. As componentes com energia de ligação mais alta referem-se às ligações químicas do Si em compostos com oxigênio. Como sabemos que o HF remove todo o  $\text{SiO}_2$  mas não ataca quimicamente os compostos de carbono [145], essas componentes evidenciam a presença de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . O aumento da intensidade das componentes relativas aos  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  em relação às referentes ao SiC, com o aumento de  $\Theta$ , demonstra que tais compostos se localizam na superfície das amostras. É possível inferir, qualitativamente, sobre a quantidade desses compostos na superfície de cada amostra analisando a intensidade do

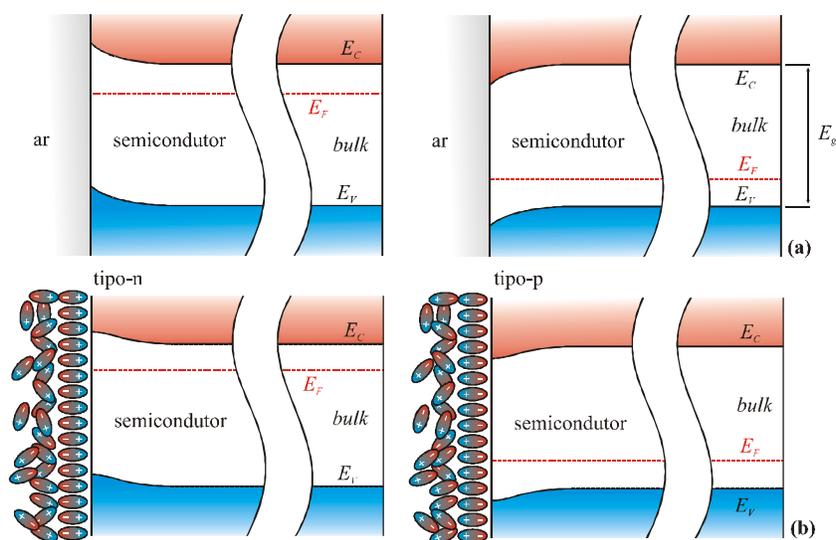
pico referente ao  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , em relação ao do SiC, nos espectros obtidos com  $\Theta$  sensível à superfície ( $73^\circ$ ). Nesse sentido, quanto maior a intensidade do pico do  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , em comparação com o do SiC, maior será a quantidade desses compostos na superfície. Desse modo, os espectros da figura 3.8 mostram que os oxicarbeto estão presentes nas amostras sem oxidação, continuam mesmo após as oxidações, e são consideravelmente maiores em todas as amostras tipo-p quando comparadas com suas contrapartes tipo-n. Essa observação corrobora o fato de todas as amostras tipo-p apresentarem maiores valores de  $D_{it}$ , e mostram que os  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  são a principal fonte dos defeitos responsáveis por isso.



**Figura 3.8.** Região do Si  $2p$  de espectros de XPS obtidos experimentalmente (pontos) e simulados (linhas) para as amostras tipo-n e tipo-p após limpeza RCA e HF (primeira coluna) e após oxidações e remoção química do óxido. Os dados foram coletados com  $\Theta = 0$  e  $73^\circ$ . As componentes com menores energias de ligação são atribuídas ao SiC e as outras, aos oxicarbeto de silício. As intensidades estão dadas em unidades arbitrárias.

Quando comparamos as energias de ligação nos diferentes espectros (picos das componentes), podemos notar deslocamentos em suas posições em energia entre as amostras tipo-n e tipo-p. Esse efeito está representado na figura 3.9. Na superfície de um semicondutor qualquer, haverá sempre uma curvatura das bandas graças à diferença de potencial entre o corpo do semicondutor e o material com o qual este forma interface (por exemplo, na interface com o ar). No caso do SiC, essa curvatura será mais

pronunciada por causa da maior largura da banda proibida. O sentido da curvatura será determinado pela natureza do dopante, tipo-n ou tipo-p (figura 3.9(a)). Quando um dielétrico está na superfície do semiconductor, seus dipolos serão orientados de maneira a compensar o campo elétrico da superfície e tornar todo o sistema neutro (figura 3.9(b)). A quantidade de dielétrico na superfície determina a intensidade da atenuação da curvatura das bandas na superfície do semiconductor. Isso afeta diretamente a energia das ligações dos compostos envolvidos e que estão na superfície. Tal efeito pode ser observado por XPS [126,146,147] através das diferenças nos picos de energia entre amostras tipo-n e tipo-p. Para um semiconductor tipo-n, um aumento na energia de ligação da componente relativa ao SiC na região do Si 2*p* se traduz em uma maior quantidade de dielétrico na superfície, enquanto que para um semiconductor tipo-p, isso significa uma redução nessa quantidade.

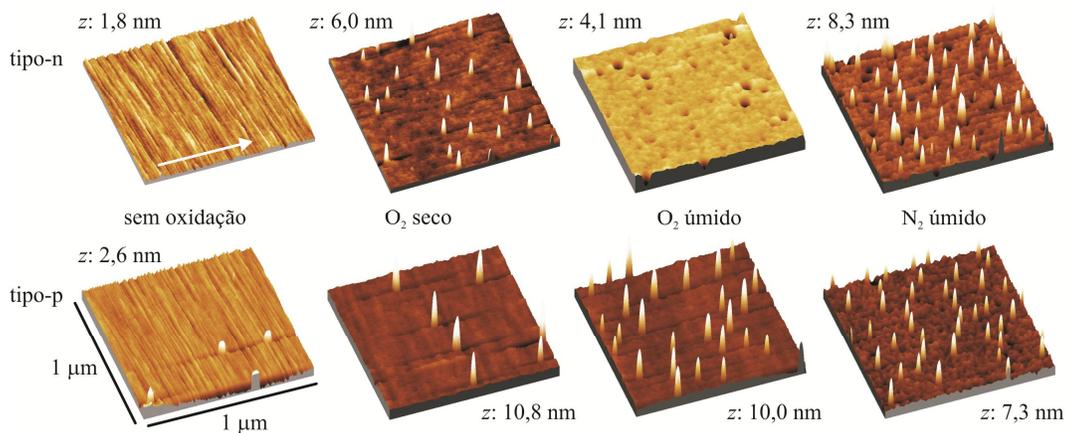


**Figura 3.9.** Curvaturas das bandas de um semiconductor na superfície causada pela interface (a) com o ar e (b) com um material dielétrico.

Entre as amostras tipo-n, a energia de ligação da componente SiC do Si 2*p* é a mesma tanto para as não oxidadas quanto para as oxidadas (101,7 eV), indicando que as oxidações não induziram mudanças significativas na quantidade de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> na superfície do SiC. Já para as amostras tipo-p, a energia de ligação da mesma componente foi deslocada de 99,6 para 100,2 eV após as oxidações, mostrando que estas foram responsáveis por uma diminuição na quantidade de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> na superfície. É importante ressaltar que os deslocamentos da energia permanecem inalterados entre os ambientes

de oxidação, evidenciando que a redução ou aumento da quantidade desses compostos não dependeu do ambiente oxidante.

Imagens de AFM das amostras foram feitas com o objetivo de verificar a morfologia da superfície do SiC após remoção dos filmes de SiO<sub>2</sub>, e estão mostradas na figura 3.10. As amostras não oxidadas mostram padrões de ranhuras de cerca de 2 nm de altura, produzidas pelo polimento durante a fabricação. A diminuição dessa rugosidade específica em todas as imagens das amostras oxidadas evidencia a formação de uma camada na superfície, que não foi removida pela solução de HF, e é atribuída ao SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Os buracos observados (evidentes, por exemplo, no substrato tipo-n, O<sub>2</sub> úmido) são atribuídos a defeitos originados durante o crescimento do cristal de 4H-SiC [148,149] e que se prolongam pela camada de óxido formada, até a superfície do substrato. Por acompanharem o crescimento da camada de óxido, esses buracos contribuem para a corrente de fuga e podem ser responsáveis pela baixa rigidez dielétrica medida para a estrutura crescida em O<sub>2</sub> úmido. A profundidade maior desses buracos sugere ainda a formação de uma camada mais espessa de compostos resistentes ao HF em comparação a todas as outras. Essa camada pode conter ainda aglomerados de carbono enterrados, que, no entanto, não puderam ser observados por essas imagens. O que se pode inferir é que essa camada possivelmente pode ter contribuído como fonte dos defeitos elétricos na camada de óxido observados na caracterização elétrica.



**Figura 3.10.** Imagens de AFM  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  das superfícies dos substratos 4H-SiC sem oxidação e após oxidações e remoção do SiO<sub>2</sub>. A seta branca indica a direção de varredura, que é a mesma em todas as imagens. As amplitudes (eixo-z) para cada imagem estão indicadas.

Com exceção da amostra tipo-n oxidada em O<sub>2</sub> úmido, todos os regimes promoveram a formação de picos nas superfícies. Esses picos já foram observados em um trabalho anterior [150], e foram atribuídos à formação de aglomerados de C próximos à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. A presença desses aglomerados juntamente com os buracos, certamente contribui para a péssima qualidade elétrica da amostra tipo-p, N<sub>2</sub> úmido, observada através das medidas C-V, G-V e I-V. As ranhuras provenientes do processo de polimento ainda podem ser claramente observadas nas amostras tipo-p mesmo após oxidação e retirada do óxido.

### 3.3 Conclusões

Neste capítulo comparamos três ambientes de oxidação distintos na construção de capacitores MOS sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p. Comparamos as características elétricas das estruturas assim preparadas com as características físico-químicas através das diversas técnicas apresentadas.

Pelos resultados da caracterização elétrica, é possível concluir que o ambiente de oxidação em O<sub>2</sub> seco promove um óxido de melhor qualidade, fato evidenciado pelos resultados das curvas I-V (figura 3.5), onde os filmes de óxido crescido nesse ambiente apresentaram maior rigidez dielétrica (tabela 4). No entanto, os melhores resultados quanto à densidade de estados da interface SiO<sub>2</sub>/SiC foram obtidos com a oxidação em ambiente de O<sub>2</sub> úmido. A presença do hidrogênio neste ambiente certamente tem papel na passivação dos defeitos da interface. Enquanto o crescimento em O<sub>2</sub> seco promove um óxido mais estável frente à aplicação do campo elétrico e em O<sub>2</sub> úmido melhora as qualidades elétricas da interface, a oxidação em N<sub>2</sub> úmido mostrou ser a pior escolha entre esses ambientes, principalmente para as amostras tipo-p.

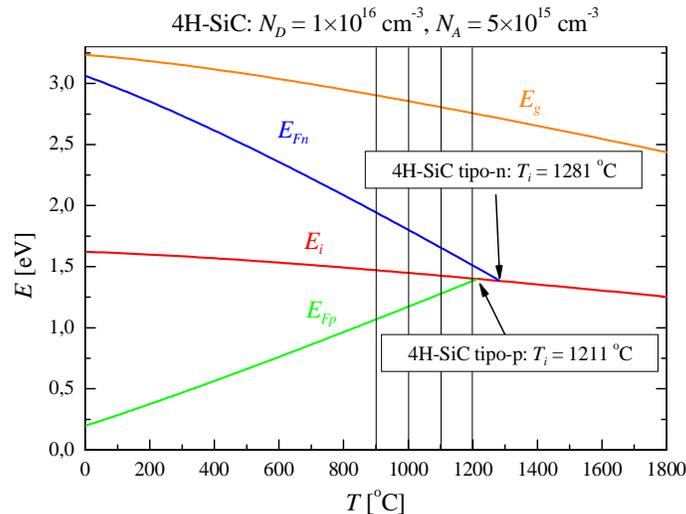
As caracterizações por XPS mostraram que os substratos utilizados possuem grande quantidade de compostos de carbono (SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) na superfície antes mesmo dos processos de oxidação, e que os diferentes ambientes de oxidação utilizados não promoveram redução significativa desses compostos. No entanto, evidenciaram que todas as amostras tipo-p possuem maior quantidade destes compostos em comparação

com as tipo-n, e que esses contribuem diretamente para a maior densidade de estados na interface nas amostras do tipo-p.

As imagens obtidas por AFM mostraram a presença de aglomerados de carbono formados pelas oxidações e buracos inerentes da fabricação dos substratos, evidenciando a formação da camada de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , complementando os dados obtidos.

## 4. OXIDAÇÕES TÉRMICAS DO 4H-SiC EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Os processos de formação da camada de  $\text{SiO}_2$  sobre o Si empregam temperaturas que fazem com que o crescimento térmico desse óxido ocorra com o silício em estado intrínseco. Para uma determinada concentração de dopantes, existe uma temperatura em que a energia de Fermi, definida por essa concentração, é igual à energia do nível intrínseco. Essa temperatura é chamada temperatura intrínseca,  $T_i$ , que no Si é igual a 375 °C para  $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . O fato do 4H-SiC apresentar largura da banda proibida cerca de três vezes a do Si significa que nas temperaturas de formação de óxido, mesmo para o SiC, com uma concentração de dopantes dentro da usual, o nível de Fermi ainda será diferente do nível intrínseco. A figura 4.1 mostra como o nível de Fermi varia com a temperatura para o 4H-SiC tipo-n e tipo-p. Esse comportamento pode alterar as energias envolvidas nas reações químicas na superfície durante o processo de conversão do SiC em  $\text{SiO}_2$  nos processos de oxidação. Com o objetivo de verificar o quão influente é esse efeito nas propriedades elétricas e físico-químicas da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , foram analisadas estruturas cujo óxido foi crescido em quatro diferentes temperaturas de oxidação.



**Figura 4.1.** Dependência das energias da banda proibida do 4H-SiC com a temperatura. Os valores de  $T_i$  para o 4H-SiC tipo-n e tipo-p estão indicados. As linhas verticais marcam as temperaturas utilizadas na oxidação dos substratos estudados nesse trabalho.  $E_{Fn}$  e  $E_{Fp}$  são as energias de Fermi para o 4H-SiC tipo-n e tipo-p, respectivamente. As concentrações de dopantes consideradas foram de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para SiC tipo-n e  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para SiC tipo-p.

## 4.1 Preparação das amostras

Foram preparados quatro conjuntos de amostras, cada conjunto contendo uma amostra de 4H-SiC tipo-n e uma tipo-p. Imediatamente após o processo de limpeza (descrito no capítulo 2), cada conjunto foi submetido à oxidação em ambiente com fluxo de O<sub>2</sub> super seco, por 2 h, porém com temperaturas distintas (900, 1000, 1100 e 1200 °C), seguidas por um recozimento em atmosfera de Ar a 1100 °C por 30 min. As amostras foram identificadas conforme a tabela 5.

**Tabela 5.** Identificação das amostras oxidadas em O<sub>2</sub> seco, por 2 h, em diferentes temperaturas.

	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
tipo-n	N900	N1000	N1100	N1200
tipo-p	P900	P1000	P1100	P1200

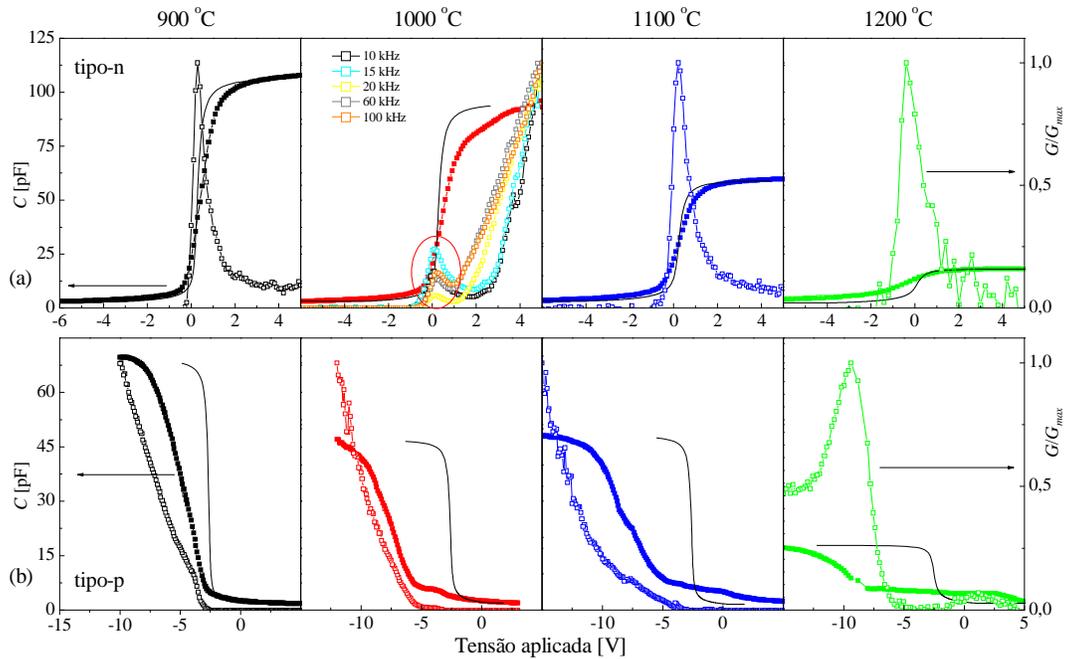
Para a caracterização elétrica, os capacitores foram construídos da mesma maneira e nas mesmas dimensões descritas no capítulo anterior. Para as análises de XPS e AFM, os metais foram removidos com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado e o óxido retirado com HF.

## 4.2 Resultados e discussão

### 4.2.1 Caracterização elétrica

As curvas C-V e G-V medidas a 100 kHz após iluminação UV para todas as temperaturas de oxidação estão mostradas na figura 4.2, bem como as curvas C-V teóricas corrigidas para  $\phi_{ms}$ . A tabela 6 relaciona os valores de  $Q_{eff}$ ,  $t_{ox}$  e  $V_{FB}$  calculados a partir das curvas. Os valores obtidos de  $t_{ox}$  demonstram o fato de que a taxa de crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC a 900 °C é muito menor do que a 1200 °C [151]. Em todos os casos, as estruturas tipo-p apresentaram valores de  $Q_{eff}$  até duas ordens de grandeza maiores que as estruturas tipo-n. As amostras N900 e N1000, apresentaram valores negativos de  $Q_{eff}$  indicando uma grande densidade de  $N_{it}$ . Entre as amostras tipo-p, a P1000 foi a que apresentou maior densidade de carga efetiva. A amostra P1200, apesar de ter apresentado a camada de óxido mais espessa,

apresentou uma quantidade relativamente baixa de carga efetiva. Podemos dividir o valor de  $Q_{eff}$  por  $t_{ox}$  para essas duas amostras, obtendo a densidade volumétrica de cargas no óxido:  $18,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para P1000 e  $4,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para P1200. Desse modo mostramos que a camada de óxido obtida por oxidação em  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  possui densidade de carga efetiva quatro vezes maior que a obtida em  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.2.** Curvas C-V medidas (quadrados cheios) e teóricas (escala da esquerda) e G-V (quadrados vazios, escala da direita) medidas em 100 kHz para os capacitores MOS de 4H-SiC (a) tipo-n e (b) tipo-p para cada temperatura de oxidação. As curvas G-V em função da frequência estão mostradas para a estrutura tipo-n,  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , e os picos da depleção circulos. A escala de condutância foi normalizada para melhor visualização.

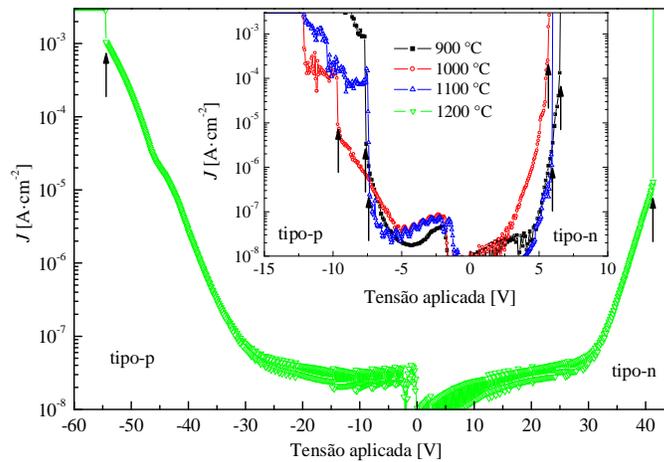
Todas as amostras tipo-n apresentaram pico da depleção na curva G-V (figura 4.2(a)). Entre elas, a N1000 apresentou comportamento dependente da frequência, a exemplo do que foi observado na amostra tipo-p oxidada em  $\text{O}_2$  seco (ver figura 3.3), evidenciando a formação de armadilhas rápidas com energias na região de acumulação (próximas à banda de condução). No entanto, não foi observado o pico secundário inerente aos processos de captura e emissão que ocorrem nas armadilhas próximas à interface ( $N_{it}$ ). Entre as estruturas tipo-p (figura 4.2(b)), somente a oxidada a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou o pico da depleção. Nenhuma dependência com a frequência que pudesse revelar algum pico foi observada para as demais temperaturas.

**Tabela 6.** Valores médios\* de espessuras de óxido, densidades de carga efetiva e tensões de banda plana medidos das curvas C-V a 100 kHz para os capacitores MOS construídos sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p por oxidação seca em O<sub>2</sub> nas temperaturas indicadas.

	tipo-n			tipo-p		
	$t_{ox}$ [nm]	$Q_{eff}$ ( $\times 10^{10}$ cm <sup>-2</sup> )	$V_{FB}$ [V]	$t_{ox}$ [nm]	$Q_{eff}$ ( $\times 10^{10}$ cm <sup>-2</sup> )	$V_{FB}$ [V]
<b>900 °C</b>	10,1±0,5	-8,4±1,9	0,25±0,03	15,5±1,6	162±14	-3,72±0,31
<b>1000 °C</b>	11,3±0,9	-15,2±1,1	0,29±0,09	23,0±1,1	423±40	-7,07±0,71
<b>1100 °C</b>	18,1±0,5	3,4±0,2	0,19±0,02	22,4±4,9	394±22	-6,65±1,64
<b>1200 °C</b>	59,3±0,2	15,7±2,7	-0,23±0,03	60,4±1,5	270±10	-10,13±0,08

\*médias e desvios padrão tomados a partir das medidas de 5 capacitores para cada amostra.

As curvas I-V medidas para todas as estruturas estão mostradas na figura 4.3, em densidade de corrente como função da tensão aplicada. Os valores de tensão aplicada que caracterizam a ruptura, juntamente com os valores de rigidez dielétrica do óxido (calculados com a equação (3.1)), estão relacionados na tabela 7. À exceção dos substratos oxidados em 1200 °C, as amostras tipo-n apresentaram maiores valores (em módulo) de  $\mathcal{E}_{ox}$  (3,2 a 6,2 MV·cm<sup>-1</sup>) do que suas contrapartes tipo-p (-2,1 a -3,3 MV·cm<sup>-1</sup>), dentre as quais a oxidada a 900 °C resultou nos maiores valores. A maior espessura de óxido permitiu que as estruturas P1200 ( $t_{ox} \approx 60$  nm) e N1200 ( $t_{ox} \approx 60$  nm) apresentassem os maiores valores de  $\mathcal{E}_{ox}$ . As demais temperaturas resultaram em



**Figura 4.3.** Densidade de corrente em função da tensão aplicada na acumulação para os capacitores MOS preparados por oxidação em O<sub>2</sub> seco a 1200 °C (gráfico maior). No detalhe, a escala do eixo da tensão aplicada foi expandida para mostrar as curvas para as demais temperaturas. Os pontos que caracterizam a ruptura estão indicados pelas setas.

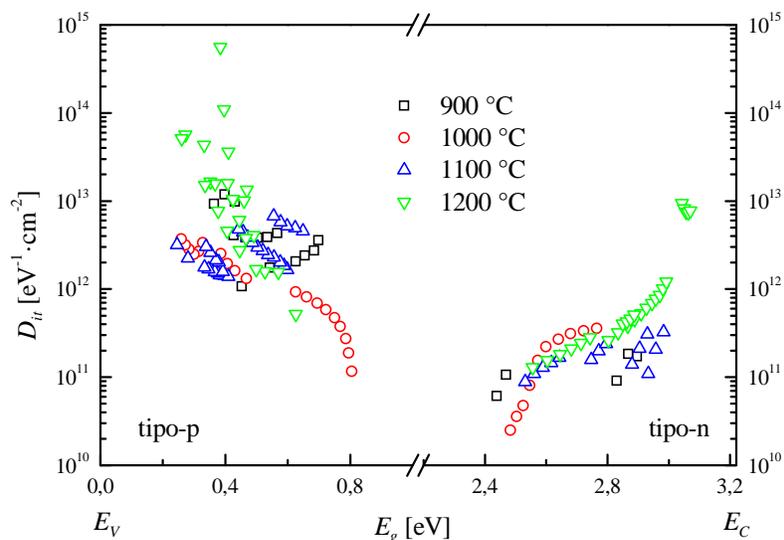
camadas de SiO<sub>2</sub> de mais baixa qualidade elétrica. As estruturas P1000 e P1100 apresentaram curvas I-V atípicas, indicando mecanismos de condução de corrente relacionados à baixa qualidade do filme de óxido, e que podem ter origem na grande quantidade de carga efetiva observada nas medidas C-V.

**Tabela 7.** Valores de tensão de ruptura e rigidez dielétrica do óxido para os capacitores MOS construídos sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p por oxidação em O<sub>2</sub> seco a diferentes temperaturas.

	tipo-n		tipo-p	
	$V_R$ [V]	$\mathcal{E}_{ox}$ [MV·cm <sup>-1</sup> ]	$V_R$ [V]	$\mathcal{E}_{ox}$ [MV·cm <sup>-1</sup> ]
<b>900 °C</b>	6,5	6,2	-7,7	-3,3
<b>1000 °C</b>	5,8	5,0	-9,6	-3,0
<b>1100 °C</b>	6,0	3,2	-7,4	-2,1
<b>1200 °C</b>	41,2	6,9	-54,7	-8,6

A distribuição da densidade de estados da interface de todas as estruturas está mostrada na figura 4.4. Os dados mostram que todas as estruturas tipo-p apresentaram maiores valores de  $D_{it}$  em relação às tipo-n. Comparando-se as temperaturas de oxidação em energias mais internas da banda proibida, a de 1000 °C foi a que resultou nos menores valores de  $D_{it}$ . Entre as amostras tipo-p, foi possível mostrar a redução na  $D_{it}$  de  $4 \times 10^{12}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> na amostra P900 para  $7 \times 10^{11}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> na amostra P1000 em  $E_g = 0,7$  eV. Em  $E_g = 0,8$  eV, a amostra P1000 apresentou  $D_{it} = 1 \times 10^{11}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Portanto, a oxidação a 1000 °C, nesse ambiente, reduz a quantidade de estados relacionados a aglomerados de carbono (ver figura 1.14), sendo estes passivados e/ou tendo sua quantidade reduzida.

No caso da amostra N1000, o valor de  $D_{it}$  medido em  $E_g = 2,5$  eV foi de  $2,5 \times 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, enquanto que para N900, esse valor é de  $8 \times 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Assim, a temperatura de oxidação de 1000 °C é a mais efetiva na redução e/ou passivação dos defeitos próximos à interface relacionados aos SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Em contrapartida, a temperatura de oxidação de 1200 °C foi responsável pelo grande número de densidades de estados da interface nas estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC, tanto tipo-n quanto tipo-p.

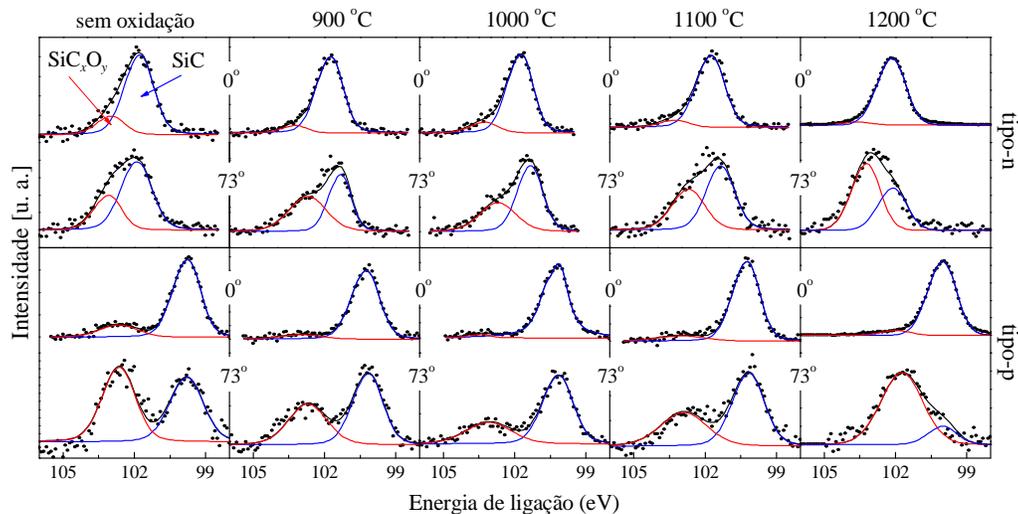


**Figura 4.4.** Densidade de estados da interface SiO<sub>2</sub>/4H-SiC como função da energia da banda proibida do 4H-SiC. As medidas foram realizadas em temperaturas entre 30 e 300 °C.

#### 4.2.2 Caracterização físico-química

A figura 4.5 mostra os espectros XPS coletados na região de energia do Si 2*p* para as amostras sem oxidação (primeira coluna) e as oxidadas em 900, 1000, 1100 e 1200 °C (demais colunas), após remoção do SiO<sub>2</sub>. As componentes utilizadas nas simulações, relacionadas aos SiC<sub>*x*</sub>O<sub>*y*</sub> e ao SiC, estão indicadas. As simulações e ajustes das curvas aos dados experimentais e a geometria utilizada na aquisição dos dados são descritas na seção 2.2.

As medidas realizadas com  $\Theta$  em 0° não revelam diferenças observáveis entre as temperaturas de oxidação utilizadas. Porém, ficam evidentes nos espectros obtidos em  $\Theta = 73^\circ$ , variações nas intensidades relativas das componentes SiC<sub>*x*</sub>O<sub>*y*</sub> e SiC. No caso das amostras oxidadas a 900, 1000 e 1100 °C, a intensidade relativa da componente SiC<sub>*x*</sub>O<sub>*y*</sub> é semelhante (tipo-n) ou menor do que a respectiva amostra sem oxidação. Já a amostra oxidada a 1200 °C apresenta um aumento dessa quantidade em ambas as dopagens.



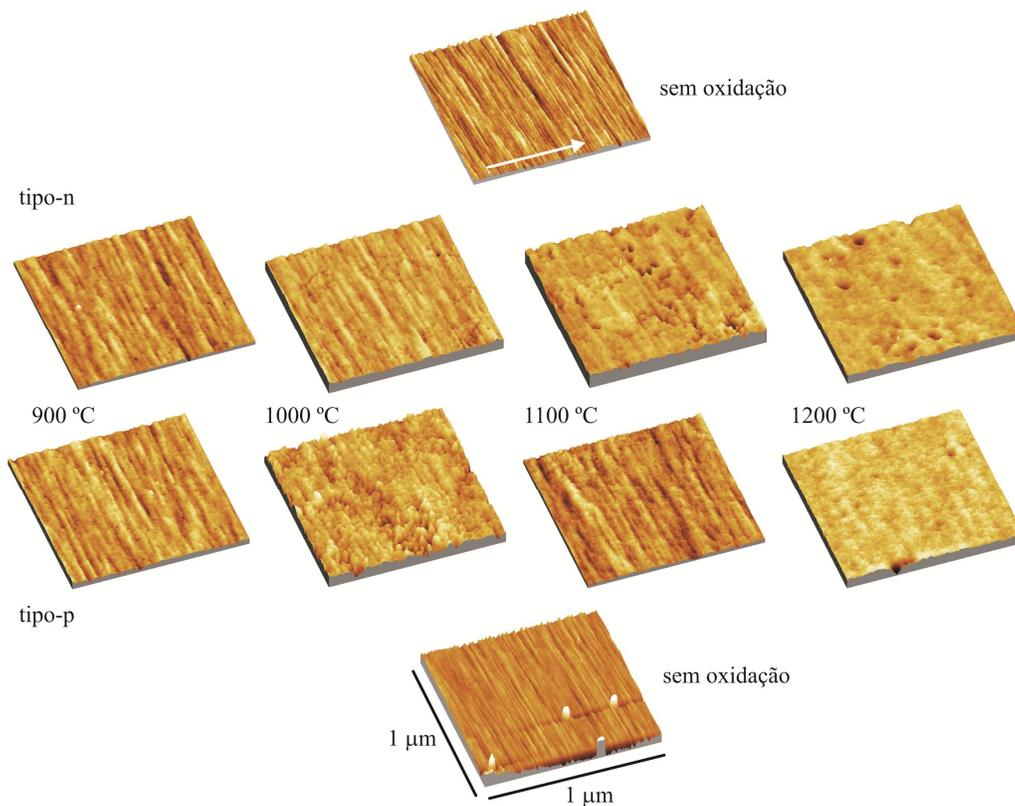
**Figura 4.5.** Região do Si 2*p* de espectros de XPS obtidos experimentalmente (pontos) e simulados (linhas) para as amostras tipo-n e tipo-p após limpeza RCA e HF (primeira coluna) e após oxidações e remoção química do óxido. Os dados foram coletados com  $\Theta = 0$  e  $73^\circ$ . As componentes com menores energias de ligação são atribuídas ao SiC e as outras, aos oxicarbeto de silício. As intensidades estão dadas em unidades arbitrárias.

A tabela 8 relaciona as energias de ligação das componentes relativas ao SiC obtidas dos espectros de XPS mostrados na figura 4.5. Os valores indicam que houve redução na quantidade de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  na superfície após as oxidações em 900, 1000 e 1100 °C em ambos os tipos do substrato (ver explicação da figura 3.9). Também confirmam o fato de que a quantidade de oxicarbeto é maior nas superfícies obtidas por oxidação a 1200 °C, como foi observado através da comparação das intensidades dos picos. Essa maior quantidade de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  resultante da oxidação a 1200 °C se reflete na maior densidade de estados da interface medida para essas amostras (figura 4.4).

**Tabela 8.** Energias de ligação, em eV, das componentes relativas ao SiC na região do Si 2*p* obtidas dos ajustes dos espectros XPS coletados dos substratos 4H-SiC não oxidados e dos mesmos após oxidações em diferentes temperaturas e remoção do  $\text{SiO}_2$ .

	Sem oxidação	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
<b>tipo-n</b>	101,9	101,6	101,6	101,6	102,1
<b>tipo-p</b>	99,8	100,2	100,2	100,2	100,0

As imagens de AFM das superfícies das amostras sem oxidação após limpeza do óxido nativo e das oxidadas após remoção dos filmes de SiO<sub>2</sub> em HF estão mostradas na figura 4.6. Os valores do eixo-z e rugosidades RMS<sup>16</sup>,  $R_{RMS}$ , para cada amostra estão na tabela 9. Analisando esses dados, observamos que as amostras sem oxidação apresentam valores de  $R_{RMS}$  que são reduzidos pelos processos de oxidação, à exceção de duas temperaturas, distintas entre os tipos do 4H-SiC utilizado: 1100 °C para tipo-n e 1000 °C para tipo-p. Nesses dois casos, houve aumento da rugosidade. Comparando-se os dois tipos de substratos, nas demais temperaturas, a redução da rugosidade foi mais efetiva nas superfícies das amostras tipo-p. A razão dessa diferença apenas pelo tipo do substrato de SiC ainda não está clara, mas pode ter sua explicação nas  $E_F$  determinadas pelas espécies de dopantes responsáveis pelo comportamento proposto no início deste capítulo (ver figura 4.1). Ao compararmos as superfícies



**Figura 4.6.** Imagens de AFM  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  das superfícies dos substratos 4H-SiC sem oxidação e após oxidações em diferentes temperaturas e posterior remoção do SiO<sub>2</sub>. A seta branca indica a direção de varredura, que é a mesma para todas as amostras.

<sup>16</sup> RMS, do inglês *root mean square*, ou média quadrática.

obtidas a 1200 °C com as outras temperaturas observamos que os padrões de polimento são abruptamente atenuados. A atenuação ou perda desse padrão após o processo a 1200 °C vem do fato que a taxa de oxidação é muito maior a 1200 °C. Uma taxa de oxidação maior promove a formação de um óxido mais espesso, o que resulta em maior rigidez dielétrica. Esse óxido mais espesso também significa que houve maior consumo do substrato. Tal fato explica a rugosidade mais baixa na superfície a 1200 °C, a qual possui uma maior concentração de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  na sua superfície, como mostrado por XPS. A 900 °C a oxidação térmica resultou em superfícies livres de buracos e com baixos valores de rugosidade, mas que conservam os padrões de polimento, devido à baixa taxa de crescimento do óxido.

**Tabela 9.** Alturas máximas no eixo-z e rugosidades RMS,  $R_{RMS}$ , medidas a partir das imagens das superfícies das amostras sem oxidação, após retirada do óxido nativo, e das amostras oxidadas em  $\text{O}_2$  seco por 2 h a diferentes temperaturas, após retirada do filme de  $\text{SiO}_2$  em HF.

	tipo-n		tipo-p	
	$z$ (nm)	$R_{RMS}$ (nm)	$z$ (nm)	$R_{RMS}$ (nm)
<b>sem oxidação</b>	1,8	0,22	2,6	0,29
<b>900 °C</b>	1,3	0,16	1,8	0,18
<b>1000 °C</b>	2,7	0,18	3,4	0,38
<b>1100 °C</b>	4,4	0,34	1,4	0,16
<b>1200 °C</b>	2,7	0,20	2,4	0,17

### 4.3 Conclusões

Foram caracterizadas e comparadas estruturas MOS construídas sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p, por oxidação térmica em  $\text{O}_2$  seco em quatro diferentes temperaturas. As superfícies de SiC resultantes desses processos foram caracterizadas por XPS e AFM.

As medidas elétricas mostraram que a oxidação a 1200 °C resultou em estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  bastante distintas em relação às demais temperaturas: em termos de qualidade elétrica, houve crescimento de um filme de  $\text{SiO}_2$  mais espesso (maior rigidez dielétrica) e formação de uma interface mais defeituosa. Os resultados mostraram que a temperatura de 1000 °C foi a que resultou nos menores valores de  $D_{it}$ , embora, pelas

características C-V e G-V, a camada de óxido tenha apresentado uma grande quantidade de  $N_{it}$ , evidenciando que diferentes tipos de defeitos são responsáveis por tais observações.

As medidas de XPS evidenciaram diferenças entre as amostras resultantes das oxidações entre diferentes temperaturas. Uma grande quantidade de compostos de carbono ( $SiC_xO_y$ ) foi observada na superfície das amostras obtidas por oxidação a 1200 °C. Tal observação mostra que apesar da alta taxa de oxidação obtida nessa temperatura obtém-se uma interface  $SiO_2/4H-SiC$  com alta densidade de estados.

As diferenças originadas pelas diferentes temperaturas de oxidação podem ser explicadas com base na formação e dissolução de compostos carbonados (aglomerados de carbono ou oxicarbeto de silício) durante o processo de oxidação. Podemos identificar dois processos concorrentes durante o crescimento térmico [152]:

1) Consumo dos compostos contendo carbono já existentes na camada dielétrica pela reação com  $O_2$  da fase gasosa e

2) Formação de novos compostos de carbono na reação entre  $SiC$  e  $O_2$ , além da formação do  $SiO_2$ .

Nos processos de oxidação a temperaturas mais baixas, o processo 1 é dominante, pois a taxa de oxidação é reduzida, favorecendo o consumo dos compostos de carbono. O processo 2, por sua vez, domina em temperaturas mais altas, onde a taxa de oxidação é maior, prejudicando as características elétricas da interface.

Embora os mecanismos de crescimento térmico do  $SiO_2$  sobre o  $SiC$  expliquem as diferenças entre as diferentes temperaturas de oxidação, eles não justificam as diferenças observadas entre os substratos de  $4H-SiC$  tipo-n e tipo-p. A diferença de energia dos níveis de Fermi definidos pela natureza e pela concentração dos dopantes, como foi proposto no início deste capítulo é uma provável explicação. No entanto, é necessária uma maior investigação para que se possa provar essa hipótese.

## **5. MELHORIAS DA INTERFACE SiO<sub>2</sub>/4H-SiC**

Nos capítulos anteriores, vimos que os compostos de carbono na interface SiO<sub>2</sub>/SiC são os principais responsáveis pelos defeitos eletricamente ativos presentes nas estruturas MOS. Também observamos que tais compostos estão presentes na superfície do SiC mesmo antes dos processos de oxidação. Esses compostos são formados tanto pela exposição dessas superfícies ao ar [71], quanto como subprodutos das reações químicas envolvidas no processo de formação térmica do SiO<sub>2</sub> [72].

Neste capítulo foram testados alguns processos alternativos para a redução da concentração de compostos carbonados na superfície do SiC.

### **5.1 Oxidação térmica do 4H-SiC em ambiente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A oxidação térmica do SiC consiste usualmente em aquecer as amostras em temperaturas em torno de 1000 °C sob um fluxo de oxigênio borbulhado através de água deionizada. Nesta parte do trabalho, substituímos a água deionizada pelo peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), o qual é um poderoso agente oxidante. A ideia é que este reagente possa oxidar o SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> existente na superfície do SiC e minimizar a formação deste durante a oxidação.

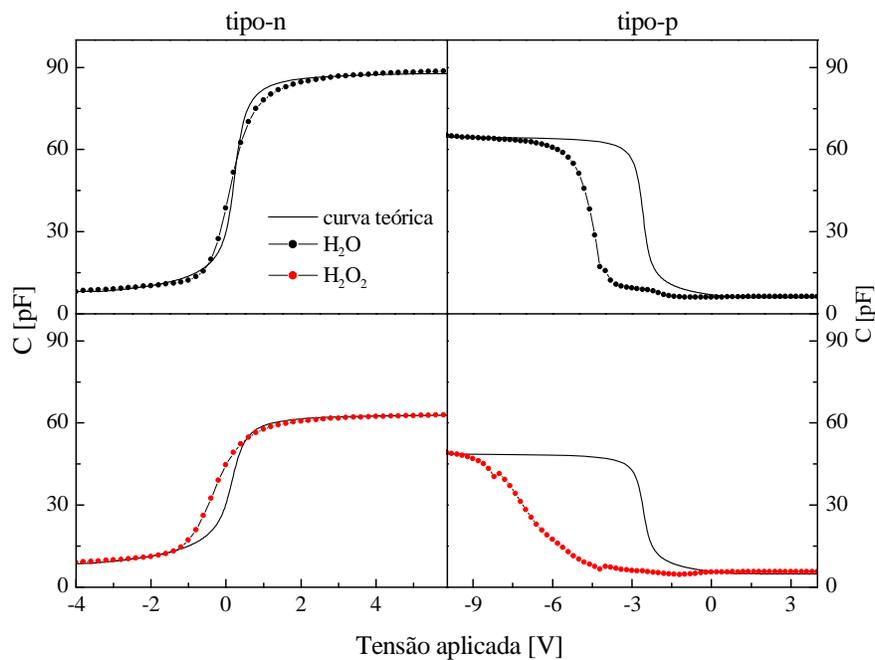
#### **5.1.1 Preparação das amostras**

Foram preparados dois conjuntos de amostras, cada conjunto contendo uma amostra de 4H-SiC tipo-n e uma tipo-p, submetidas a limpeza RCA e com solução de HF. Imediatamente após a limpeza, as amostras seguiram à oxidação no forno horizontal de tubo de quartzo a 1000 °C, durante 2 h. O primeiro conjunto foi submetido a esse processo em ambiente de O<sub>2</sub> super seco borbulhado em H<sub>2</sub>O e o segundo, em ambiente de O<sub>2</sub> super seco borbulhado em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A escolha dessa temperatura se deu pelo fato de ter sido esta a que resultou nas melhores características quanto à densidade de estados da interface entre as empregadas no capítulo 4 (figura 4.4).

Em sequência às oxidações, todas as amostras passaram por tratamento térmico em Ar a 1100 °C durante 30 minutos. Os contatos foram depositados por evaporação de Al através de máscara mecânica, como descrito anteriormente.

### 5.1.2 Caracterização elétrica

A figura 5.1 mostra as curvas C-V medidas a 100 kHz para as amostras oxidadas em H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As curvas teóricas corrigidas para  $\phi_{ms}$  estão mostradas para comparação. Pelo deslocamento das curvas medidas, é possível observar qualitativamente que as amostras tipo-p possuem maior quantidade de carga efetiva comparadas com as contrapartes tipo-n. Os valores de  $t_{ox}$ ,  $Q_{eff}$  e  $V_{FB}$  estão relacionados na tabela 10. As medidas revelaram maiores valores de densidades de carga efetiva para as amostras oxidadas em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esse fato indica que houve aumento de defeitos no óxido causado pelo excesso de oxigênio, e o fato de as espessuras serem maiores para essas amostras também mostra que a taxa de oxidação é maior na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A ausência de valores negativos nas  $Q_{eff}$  das estruturas tipo-n indicam uma quantidade



**Figura 5.1.** Curvas C-V medidas a 100 kHz das estruturas MOS de 4H-SiC tipo-n e tipo-p, formadas por oxidação em ambientes de O<sub>2</sub> borbulhado em H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As curvas teóricas estão mostradas para comparação.

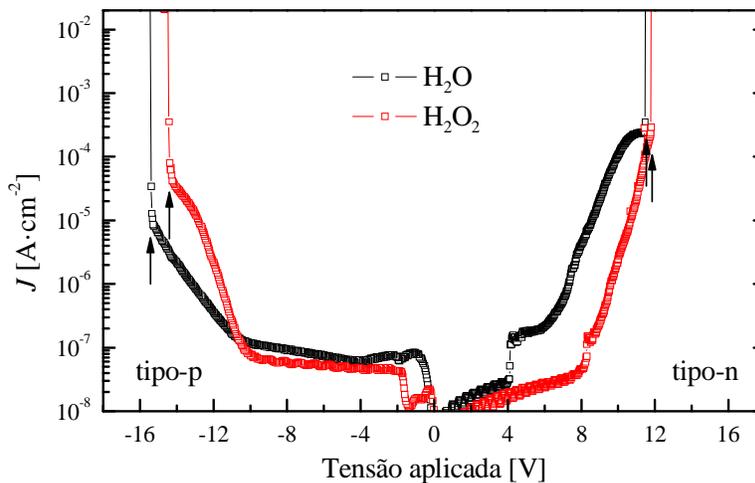
menor de  $N_{it}$  comparada com as observadas em estruturas estudadas anteriormente neste trabalho. No entanto, não é possível inferir sobre suas quantidades absolutas baseado nos dados apresentados.

**Tabela 10.** Valores médios\* de espessuras de óxido, densidades de carga efetiva e tensões de banda plana medidos das curvas C-V a 100 kHz para os capacitores MOS construídos sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p.

	tipo-n			tipo-p		
	$t_{ox}$ [nm]	$Q_{eff}$ ( $\times 10^{11}$ cm $^{-2}$ )	$V_{FB}$ [V]	$t_{ox}$ [nm]	$Q_{eff}$ ( $\times 10^{11}$ cm $^{-2}$ )	$V_{FB}$ [V]
<b>H<sub>2</sub>O</b>	12,0 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,7	0,22 $\pm$ 0,04	17,5 $\pm$ 0,4	27,0 $\pm$ 0,3	-4,8 $\pm$ 0,1
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	16,5 $\pm$ 0,2	4,6 $\pm$ 0,4	-0,08 $\pm$ 0,03	20,8 $\pm$ 0,1	51,2 $\pm$ 9,1	-7,6 $\pm$ 1,1

\*médias e desvios padrão tomados a partir das medidas de 3 capacitores para cada amostra.

As medidas I-V estão mostradas na figura 5.2. Os valores de tensão de ruptura estão indicados por setas e relacionados na tabela 11, juntamente com os valores de  $\mathcal{E}_{ox}$  para cada amostra. Os campos elétricos de ruptura das amostras oxidadas em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram menores em relação às oxidadas em H<sub>2</sub>O, passando de 9,4 para 7,0 MV·cm $^{-1}$  nas amostras tipo-n e de -7,3 para -5,7 MV·cm $^{-1}$  nas do tipo-p.



**Figura 5.2.** Curvas I-V das estruturas MOS de 4H-SiC tipo-n e tipo-p, formadas por oxidação em ambientes de O<sub>2</sub> borbulhado em H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os pontos que caracterizam a tensão de ruptura estão indicados pelas setas.

**Tabela 11.** Valores de tensão de ruptura e rigidez dielétrica do óxido para os capacitores MOS construídos sobre 4H-SiC tipo-n e tipo-p.

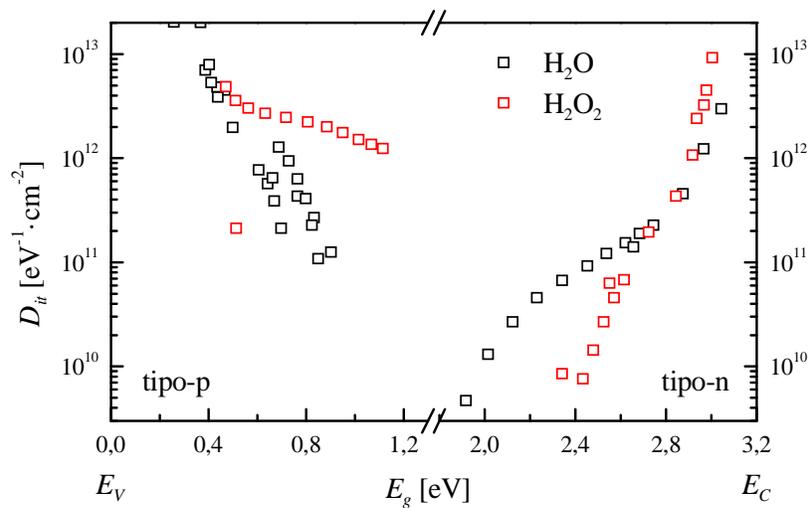
	tipo-n		tipo-p	
	$V_R$ [V]	$\mathcal{E}_{ox}$ [MV·cm <sup>-1</sup> ]	$V_R$ [V]	$\mathcal{E}_{ox}$ [MV·cm <sup>-1</sup> ]
<b>H<sub>2</sub>O</b>	11,5	9,4	-15,4	-7,3
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	11,8	7,0	-14,4	-5,7

A distribuição da densidade de estados da interface medida para as estruturas MOS em função da energia da banda proibida do 4H-SiC está mostrada na figura 5.3. Comparando esses dados, observamos uma redução em  $D_{it}$  na amostra tipo-n oxidada em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no intervalo de energia entre 2,4 e 2,6 eV. A redução foi de  $1,6 \times 10^{11}$  para  $6,6 \times 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> em 2,6 eV e de  $7,8 \times 10^{10}$  para  $7,0 \times 10^9$  eV<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> em 2,4 eV. Reduções significativas em  $D_{it}$  na mesma região da banda proibida do 4H-SiC já foram observadas após pré tratamento do substrato em H<sub>2</sub> antes da oxidação [153] e por pós tratamento em NO [101]. Ambos os processos reduzem a quantidade de carbono residual e, conseqüentemente, a quantidade de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> na região próxima à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Logo, esse resultado mostra que o uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na oxidação do 4H-SiC também reduz a quantidade desses compostos. O aumento de  $D_{it}$  nessa amostra entre 2,9 e 3,0 eV está associado ao aumento de armadilhas no óxido próximas à interface [81] formadas pelo excesso de oxigênio introduzido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, como há conversão de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> em SiO<sub>2</sub>, é possível passivar esses estados através de um tratamento térmico em *forming gas*<sup>17</sup>.

O aumento na  $D_{it}$  foi observado na estrutura tipo-p entre 0,5 e 1,1 eV. Isso acontece provavelmente porque o excesso de oxigênio introduzido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta a taxa de oxidação, produzindo uma maior quantidade de CO e CO<sub>2</sub> durante o processo. Dessa forma, uma maior quantidade de carbono com ligações  $sp^2$  é gerada próxima à interface [81]. Vimos na seção 1.4 que esses aglomerados são responsáveis por estados

<sup>17</sup> *Forming gas* (FG): uma mistura de H<sub>2</sub> (10%) e N<sub>2</sub> (90%) muito utilizada como ambiente em tratamentos térmicos na passivação de ligações pendentes de Si da interface SiO<sub>2</sub>/Si.

de interface com energias próximas à banda de valência do SiC, sendo medidos nas estruturas MOS de 4H-SiC tipo-p (ver figura 1.14).



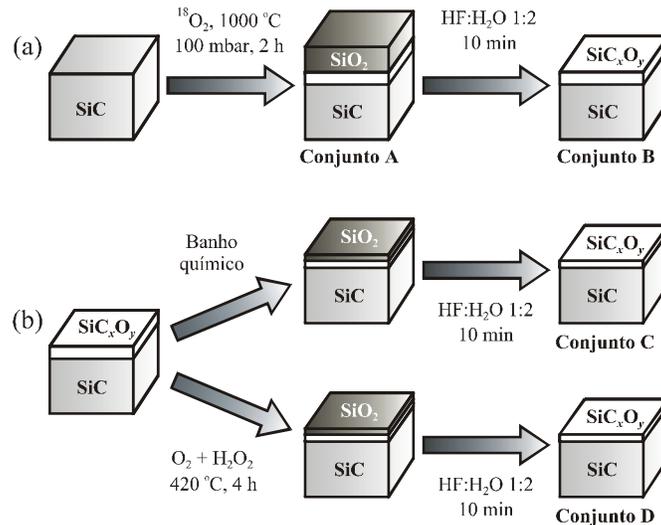
**Figura 5.3.** Densidade de estados da interface SiO<sub>2</sub>/4H-SiC como função da energia da banda proibida do 4H-SiC das amostras oxidadas em H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As medidas foram realizadas em temperaturas entre 30 e 300 °C.

## 5.2 Limpeza utilizando banho químico e tratamento térmico com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Com o objetivo de investigar as modificações físico-químicas induzidas pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, desenvolvemos uma estratégia para evidenciar que o uso deste como agente oxidante reduz a quantidade de oxicarbeto de silício na região de interface SiO<sub>2</sub>/SiC.

Devido à alta inércia química dos SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, processos químicos de limpeza usualmente empregados na indústria não são eficientes na remoção desses compostos [145]. A proposta desta parte do trabalho foi utilizar agentes oxidantes em um banho químico concomitantemente com o uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como ambiente oxidante em tratamento térmico. As superfícies de SiC assim processadas foram analisadas através das técnicas de NRA e XPS.

Foram preparados quatro conjuntos de amostras, cada qual contendo uma amostra de 4H-SiC tipo-n e uma tipo-p. Todas as amostras passaram por limpeza conforme processo descrito no capítulo 2. Imediatamente após a limpeza, as amostras foram submetidas à oxidação, conforme representado na figura 5.4(a).



**Figura 5.4.** Esquema dos processos de (a) preparação e (b) limpeza pelos quais foram submetidas amostras de 4H-SiC. Cada conjunto é formado por uma amostra tipo-n e uma tipo-p e está identificado de acordo com a etapa correspondente.

O processo de oxidação foi conduzido no Laboratório de Traçadores Isotópicos do IQ-UFRGS, em um forno de tubo de quartzo horizontal, aquecido eletricamente, mantido em pressão estática de 100 mbar, em ambiente de  $O_2$  enriquecido a 97% com isótopo 18 ( $^{18}O_2$ ), durante 2 h. O uso do  $^{18}O_2$  permite marcar e quantificar o oxigênio da amostra com concentrações tão baixas quanto  $10^{13} \text{ }^{18}O \cdot \text{cm}^{-2}$  através da técnica de análise por reação nuclear (NRA). Também torna possível a distinção entre o oxigênio incorporado intencionalmente à superfície pelo processo de oxidação e o oxigênio proveniente da exposição ao ar, processos químicos e tratamentos térmicos subsequentes. Os conjuntos de amostras foram identificados de acordo com os passos do processo aos quais foram submetidos, conforme mostrado na figura 5.4.

Um conjunto foi mantido como oxidado (A). As outras amostras foram submetidas a uma limpeza com solução de HF:H<sub>2</sub>O 1:2 por 10 minutos para a dissolução do SiO<sub>2</sub> formado (conjunto B). Tais amostras foram utilizadas para a

preparação de dois novos conjuntos através de um banho químico (conjunto C) e um tratamento térmico (conjunto D).

### **Banho químico**

O banho químico ao qual as superfícies das amostras de 4H-SiC (conjunto C) foram mergulhadas durante 20 minutos consistiu em uma solução contendo um reagente com flúor, dois grupos de reagentes oxidantes e água deionizada [154]. Essa solução aquosa foi mantida a 80 °C durante o processo, e foi preparada conforme a receita:

10% em peso de fluoreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{F}$ ;

10% em peso de peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

0,7% em peso de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ ;

30% em peso de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

3% em peso de carbamida (ureia),  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ;

10% em peso de ácido acético,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Após, as amostras foram lavadas em  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada, secas em fluxo de nitrogênio seco e o óxido foi removido em uma nova etapa com solução de HF.

### **Tratamento térmico em $\text{H}_2\text{O}_2$**

O conjunto D passou por tratamento térmico realizado no Laboratório de Microeletrônica em um forno horizontal de quartzo, a 420 °C durante 4 h, em ambiente de  $\text{O}_2$  borbulhado através de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Na sequência, uma etapa em solução de HF foi realizada. A temperatura baixa empregada nesta etapa (420 °C) foi escolhida de maneira a evitar a oxidação do substrato de SiC e consequente formação de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  adicional.

#### **5.2.1 Análises por NRA e XPS**

As concentrações de  $^{18}\text{O}$  foram medidas para todos os conjuntos de amostras por NRA, de acordo com o procedimento descrito na seção 2.4, utilizando um filme

padrão de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  sobre Si como referência. As quantidades de  $^{18}\text{O}$  obtidas nas amostras tipo-n e tipo-p, conjunto A, foram de 37,6 e  $33,8 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$  respectivamente (tabela 12). Essas quantidades correspondem a filmes de óxido com espessuras de 8,5 e 7,6 nm, calculadas usando a densidade do  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente ( $2,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [155]. Como o  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  é resistente ao HF, ainda é detectada uma quantidade de  $^{18}\text{O}_2$  na superfície das amostras do conjunto B ( $1,4$  e  $1,0 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) proveniente do processo de oxidação. Esses oxicarbeto não podem ser atribuídos ao óxido nativo formado pela exposição ao ar entre as etapas de ataque químico e análise nuclear, pois essas concentrações correspondem a uma camada quase 30 vezes mais espessa que a observada em Si, e sabemos que a taxa de oxidação é muito mais lenta no SiC [26,145].

Ao compararmos as concentrações de  $^{18}\text{O}$  após os dois processos de limpeza empregados nas amostras e subsequentes ataques com HF (conjuntos C e D), observamos uma redução significativa para as amostras do conjunto D. Esse fato sugere que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  converte  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  em  $\text{SiO}_2$ , que por sua vez é removido pelo HF. O mesmo não ocorreu no caso do banho químico (conjunto D) na qual não foi observada uma redução significativa.

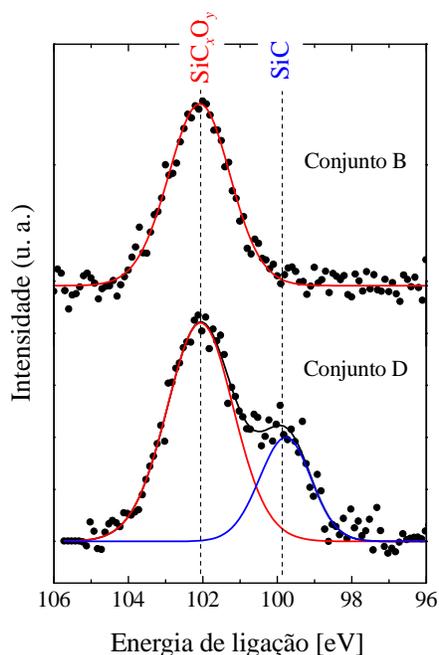
**Tabela 12.** Densidades superficiais de  $^{18}\text{O}$ , em  $\times 10^{13} \text{ }^{18}\text{O} \cdot \text{cm}^{-2}$ , dos conjuntos A, B, C e D determinadas por NRA e processos correspondentes.

Conjunto	Processo	tipo-n	tipo-p
A	Oxidação em $^{18}\text{O}_2$	37,6	33,8
B	HF:H <sub>2</sub> O	1,4	1,0
C	Banho químico	1,0	1,0
D	Tratamento térmico com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,4	0,3

Poderíamos argumentar que as baixas concentrações de  $^{18}\text{O}$  detectadas nas amostras do conjunto D são devidas à troca isotópica do oxigênio do  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  pelo oxigênio da fase gasosa  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Nesse caso, a quantidade de  $^{18}\text{O}$  nessas amostras não seria evidência da remoção do  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . Uma técnica independente é necessária para que possamos confirmar o mecanismo de conversão proposto. Desse modo, foram realizadas análises de XPS das amostras tipo-p dos conjuntos B e D. A razão da escolha pelas partes tipo-p reside no fato de que as amostras de 4H-SiC tipo-p apresentam um

maior deslocamento químico entre as componentes relativas a  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiC}$  (ver, por exemplo, a figura 4.5).

A figura 5.5 mostra os espectros de XPS coletados na região do  $\text{Si } 2p$ , em  $\Theta = 73^\circ$  e simulados de acordo com as condições descritas na seção 2.2. Os picos em menor energia de ligação referem-se ao Si ligado a C do substrato de  $\text{SiC}$ , enquanto que os de energia mais alta são assinaturas do Si ligado a carbono e oxigênio do  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . A região do  $\text{Si } 2p$  para a amostra do conjunto B foi simulada usando uma componente com energia de ligação de 102,1 eV, atribuída ao  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . A ausência da componente relativa ao  $\text{SiC}$  evidencia que os fotoelétrons gerados sob a camada oxidada são completamente atenuados. Se essa camada de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  tivesse sido removida ou ao menos sua espessura suficientemente reduzida, deveríamos observar um sinal do substrato de  $\text{SiC}$ . Este é exatamente o caso observado na amostra do conjunto D. Um sinal evidente em 99,8 eV pode ser observado no espectro XPS dessa amostra (figura 5.5), confirmando que o tratamento térmico em  $\text{H}_2\text{O}_2$  realmente reduziu a quantidade de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  na superfície.

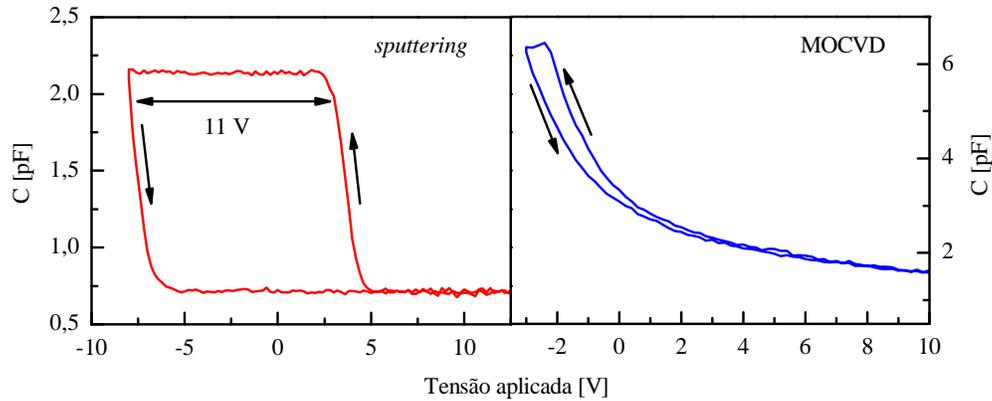


**Figura 5.5.** Espectros de XPS na região do  $\text{Si } 2p$  coletadas das superfícies das amostras tipo-p dos conjuntos B e D, com  $\Theta = 73^\circ$ . Os pontos representam os dados experimentais. As componentes simuladas e energias de ligação estão indicadas.

## 5.2.2 Deposição de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre 4H-SiC

Mostramos que o SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> presente na superfície do 4H-SiC é o principal responsável pela grande quantidade de defeitos elétricos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Provamos também que o uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como ambiente de tratamento térmico reduz a quantidade desses compostos, convertendo-os em SiO<sub>2</sub>, que pode ser retirado por ataque químico em HF. Sabendo disso, após limpeza RCA e exposição ao HF, amostras tipo-n e tipo-p de 4H-SiC foram submetidas ao tratamento térmico em O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> descrito na seção anterior, durante 6 h, com finalidade de se construir capacitores MOS sobre estas. No entanto, como a etapa de oxidação térmica induz novamente a formação de SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> na interface, foram feitas deposições de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre as amostras de 4H-SiC, por *sputtering* e por MOCVD (*metal-organic chemical vapor deposition*, ou deposição química por vapor metal-orgânico). As deposições por *sputtering* foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS, e por MOCVD, na North Carolina State University, EUA. Após cada processo, os filmes foram recozidos a 500 °C em atmosfera de O<sub>2</sub> super seco durante 30 minutos, com o objetivo de melhorar a interface SiO<sub>2</sub>/SiC e a qualidade do filme suprindo a carência de oxigênio e completando a estequiometria na camada de SiO<sub>2</sub>. Os capacitores MOS foram formados por evaporação de Al através de máscara mecânica.

A figura 5.6 mostra as curvas C-V medidas para as amostras tipo-p cujas camadas de óxido foram depositadas por ambos os métodos. As histereses presentes nas curvas C-V (maior para o óxido formado por *sputtering*) são evidência de uma grande quantidade de cargas móveis sendo capturadas e emitidas por armadilhas no filme de óxido. Esse mecanismo depende fortemente da direção do campo elétrico, e é mais dominante quanto maior a histerese. O filme obtido por MOCVD não apresentou região de saturação. Essas características refletem a formação de um óxido de baixa qualidade e impede que sejam medidos os parâmetros elétricos das estruturas como concentração de dopantes, carga efetiva, tensão de ruptura, espessura de óxido e densidade de estados da interface. Esse comportamento foi observado em todas as amostras cuja camada de óxido foi depositada, impossibilitando sua análise.



**Figura 5.6.** Curvas C-V medidas a 100kHz das estruturas MOS de 4H-SiC tipo-p cujos óxidos foram depositados por *sputtering* e MOCVD. A tensão foi variada a partir da inversão no sentido indicado pelas setas. A diferença de tensão devido à histerese está indicada.

### 5.3 Conclusões

Neste capítulo filmes de óxido foram crescidos através de oxidação térmica em  $H_2O_2$  e suas características elétricas foram comparadas com as de estruturas preparadas usando  $H_2O$ , mostrando uma melhora considerável quanto à  $D_{it}$  na amostra tipo-n.

Abordamos dois tratamentos diferentes visando à remoção de compostos de carbono ( $SiC_xO_y$ ) da superfície do 4H-SiC provenientes da oxidação térmica. Mostramos por dois métodos independentes (NRA e XPS) que o tratamento térmico com  $H_2O_2$  em baixa temperatura é eficiente na remoção do  $SiC_xO_y$  na superfície do SiC. Apesar da formação de aglomerados de carbono devido ao excesso de oxigênio ter causado o aumento da densidade de estados nas amostras tipo-p, foi mostrado que a remoção de  $SiC_xO_y$  induzida por este processo em  $H_2O_2$ , por outro lado, é responsável pela melhoria na qualidade elétrica da interface  $SiO_2/4H-SiC$  tipo-n.

Portanto, a combinação desse método de passivação com outros já bem estabelecidos, como a nitretação e o uso do  $H_2$ , poderá melhorar consideravelmente a qualidade da interface  $SiO_2/SiC$ .

Também foram realizadas deposições de  $SiO_2$  por *sputtering* e MOCVD sobre as amostras de 4H-SiC cuja superfície foi preparada pelo método proposto. No entanto,

os filmes de óxido resultantes exibiram grande quantidade de cargas móveis e qualidade insuficiente para permitir sua caracterização elétrica.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese, investigamos as características elétricas e físico-químicas de estruturas SiO<sub>2</sub>/4H-SiC tipo-n e tipo-p. Os filmes dielétricos de tais estruturas foram crescidos por oxidação térmica. Diferentes parâmetros de crescimento e atmosferas de oxidação foram empregadas.

A caracterização de estruturas crescidas termicamente em diferentes ambientes mostrou que o uso de O<sub>2</sub> seco é responsável pela formação de um filme de óxido de melhor qualidade. Porém, O<sub>2</sub> borbulhado em água foi o ambiente que resultou nas melhores características elétricas da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Foram identificados defeitos no óxido responsáveis pela captura de portadores majoritários do semiconductor localizados próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Tais defeitos influenciam na quantidade de carga efetiva presente na camada de óxido e têm comportamento distinto dos defeitos relacionados aos estados da interface. Os oxicarbeto de silício formados nessa região interfacial foram associados a esses defeitos eletricamente ativos.

Em oxidações a diferentes temperaturas, observamos que a taxa de oxidação desempenha um papel importante na definição da qualidade elétrica dos filmes dielétricos formados. As oxidações a 1200 °C resultaram em filmes mais espessos e de melhor qualidade elétrica, porém, a interface SiO<sub>2</sub>/SiC formada apresentou grande concentração de compostos de carbono o que reflete em altos valores de  $D_{it}$ .

O crescimento de filmes dielétricos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante (ao invés de H<sub>2</sub>O) resultou em melhorias significativas da qualidade elétrica da interface SiO<sub>2</sub>/4H-SiC tipo-n. Através da determinação da quantidade de oxicarbeto de silício formadas em ambos os processos de oxidação, mostramos que a conversão do SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> em SiO<sub>2</sub> promovida pelo uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o mecanismo responsável por essa melhora. Tal resultado indica que uma pequena adaptação do processo de crescimento de filmes dielétricos sobre SiC pode resultar em melhorias significativas das propriedades elétricas da estrutura final.

Todos os resultados apontam para o fato de que é impossível obter melhorias na interface SiO<sub>2</sub>/SiC e no volume da camada dielétrica utilizando-se apenas um tratamento ou processo. São necessários diferentes tratamentos combinados, sendo cada um específico para a passivação de um tipo de defeito. Ficaram evidentes as diferenças

entre estruturas e superfícies obtidas a partir dos substratos de 4H-SiC tipo-n e tipo-p. Foi proposta uma explicação para esse fato baseada na diferença de energia dos níveis de Fermi definidos pelo tipo de dopagem do semiconductor. Essa hipótese necessita de maior investigação para ser comprovada.

Como perspectivas de continuação deste trabalho, pretendemos depositar Si sobre substratos de 4H-SiC cujas superfícies serão pré tratadas termicamente com  $H_2O_2$ . Esse Si depositado, por sua vez, poderá ser oxidado em temperaturas mais baixas, evitando a formação de  $SiC_xO_y$  adicional na interface da estrutura  $SiO_2/SiC$  assim formada. Também planejamos investigar a influência da variação das condições de exposição do SiC em  $H_2O_2$ , como diferentes temperaturas e tempos de crescimento. Os resultados da presente tese apontam para deposição de filmes dielétricos sobre o SiC como alternativa a filmes crescidos termicamente visando à formação de estruturas MOS com uma baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. Nessa direção, também pretendemos, a partir de uma superfície passivada com algumas monocamadas de óxido (provavelmente formado pela oxidação em  $H_2O_2$ ), investigar filmes dielétricos formados por deposição química de vapores (CVD). Tal abordagem exigirá tratamentos pós-deposição para melhoria das propriedades do filme dielétrico formado sem a degradação da interface já formada com o substrato semiconductor.

## REFERÊNCIAS

- [1] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1956/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/), acessado em 1° de setembro de 2009.
- [2] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2000/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/), acessado em 1° de setembro de 2009.
- [3] J. Millman, A. Grabel, *Microelectronics*, McGraw-Hill, New York (1987).
- [4] S. Dimitrijević, *Understanding Semiconductor Devices*, Oxford University Press, USA (2000).
- [5] G. E. Moore, *Electronics* **38(8)**, 1 (1965).
- [6] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel, *Journal of Applied Physics* **90(5)**, 2057 (2001).
- [7] R. Degraeve, B. Kaczer, G. Groeseneken, *Microelectronics Reliability* **39**, 1445 (1999).
- [8] B. Draper, D. Palmer, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology* **2(4)**, 399 (1979).
- [9] P. L. Dreike, D. M. Fleetwood, D. B. King, D. C. Sprauer, T. E. Zipperian, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology* **14(4)**, 594 (1994).
- [10] D. -S. Jeon, D. E. Burk, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38(9)**, 2101 (1991).
- [11] D. Flander, A. Terao, P. Francis, B. Gentinne, J. P. Colinge, *IEEE Electron Device Letters* **14(1)**, 10 (1993).
- [12] [http://www.electronics.ca/reports/power\\_components/for\\_semiconductor\\_devices.html](http://www.electronics.ca/reports/power_components/for_semiconductor_devices.html), acessado em 1° de setembro de 2009.
- [13] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [14] J. B. Casady, R. W. Johnson, *Solid State Electron.* **39(10)**, 1409 (1996).
- [15] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren, *Journal of Applied Physics* **86(1)**, 78 (1999).
- [16] P. G. Neudeck, R. S. Okojie, L. -Y. Chen, *Proceedings of the IEEE* **90(6)**, 1065 (2002).
- [17] R. Singh, *Microelectronics Reliability* **46**, 713 (2006).
- [18] M. Bhatnagar, B. J. Baliga, *IEEE Transactions on Electron Devices* **40(3)**, 645 (1993).
- [19] J. A. Cooper Jr., M. R. Melloch, R. Singh, A. Agarwal, J. W. Palmour, *IEEE Trans. on Electron Devices* **49(4)**, 658 (2002).
- [20] R. J. Trew, J. B. Yan, P. M. Mock, *Proceedings of the IEEE* **79(5)**, 598 (1991).
- [21] K. Shenai, R. S. Scott, B. J. Baliga, *IEEE Transactions on electron Devices* **36(9)**, 1811 (1989).
- [22] S. Strite, H. Morkoç, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **10(4)**, 1237 (1992).
- [23] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *Journal of Applied Physics* **76(3)**, 1363 (1994).
- [24] G. Ervin Jr., *Journal of the American Ceramic Society* **41(9)**, 348 (1958).
- [25] J. J. Paul, E. W. Milton, I. B. Culter, *Journal of the American Ceramic Society* **42(12)**, 613 (1959).
- [26] C. I. Harris, V. V. Afanas'ev, *Microelectronics Engineering* **36**, 167 (1997).

- [27] M. B. Brodsky, D. Cubicciotti, *Journal of the American Ceramic Society* **73(7)**, 3487 (1951).
- [28] B. E. Deal, A. S. Grove, *Journal of Applied Physics* **36(12)**, 3770 (1965).
- [29] N. Singh, A. Rys, *Journal of Applied Physics* **73(3)**, 1279 (1993).
- [30] J. A. Cooper Jr., *Physica Status Solidi (a)* **162(1)**, 305 (1997).
- [31] J. W. Palmour, L. A. Lipkin, R. Singh, D. B. Slater Jr., A. V. Suvorov, C. H. Carter Jr., *Diamond and Related Materials* **6**, 1400 (1997).
- [32] V. V. Afanas'ev, F. Ciobanu, S. Dimitrijević, G. Pensl, A. Stesmans, *Silicon Carbide and Related Materials 2004, Materials Science Forum* **483**, 563 (2005).
- [33] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Physical Review Letters* **80(23)**, 5173 (1998).
- [34] B. E. Deal, *IEEE Transactions on Electron Devices* **27(3)**, 606 (1980).
- [35] R. Waser (Ed.), *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2005).
- [36] S. K. Ghandhi, *Semiconductor Power Devices*, John Wiley & Sons (1977).
- [37] B. J. Baliga, *Journal of Applied Physics* **53(3)**, 1759 (1982).
- [38] S. M. Sze, G. Gibbons, *Applied Physics Letters* **8(5)**, 111 (1966).
- [39] Q. Wahab, T. Kimoto, A. Ellison, C. Hallin, M. Touminen, R. Yakimova, A. Henry, J. P. Bergman, E. Jazén, *Applied Physics Letters* **72(4)**, 445 (1998).
- [40] J. J. Berzelius, *Annales de Physique, Lpz.* **1**, 169 (1824).
- [41] F. H. Moissan, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* **140**, 405 (1905).
- [42] A.G. Acheson, British Patent no. 17911 (1892).
- [43] H.C. Dunwoody, U.S. Patent 837, 616, *Wireless telegraph system (silicon carbide detector)* (1906).
- [44] H. J. Round, A note on carborundum, *Electrical World* **49**, 309 (1907).
- [45] J. A. Lely, *Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft* **32**, 229 (1955).
- [46] Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Journal of Crystal Growth* **43(2)**, 209 (1978).
- [47] Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Journal of Crystal Growth* **52(1)**, 146 (1981).
- [48] M. Kanaya, J. Takahashi, Y. Fujiwara, A. Moritani, *Applied Physics Letters* **58(1)**, 56 (1991).
- [49] V. D. Heysemann, N. Schulze, D. L. Barrett, G. Pensl, *Applied Physics Letters* **69(24)**, 3728 (1996).
- [50] St. G. Müller, R. C. Glass, H. M. Hobgood, V. F. Tsvetkov, M. Brady, D. Henshall, J. R. Jenny, D. Malta, C. H. Carter Jr., *Journal of Crystal Growth* **211**, 325 (2000).
- [51] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda, K. Takatori, *Nature* **430**, 1009 (2004).
- [52] W. Wesch, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **116(1)**, 305 (1996).
- [53] T. P. Chow, V. K. Khemka, J. Fedison, N. Ramungul, K. Matocha, Y. Tang, R. J. Gutmann, *Solid-State Electron.* **44**, 277 (2000).

- [54] K. Y. Cheong, S. Dimitrijević, J. Han, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51(9)** (2004).
- [55] K. Y. Cheong, S. Dimitrijević, J. Han, *Journal of Crystal Growth* **268**, 547-553 (2004).
- [56] V. V. Afanas'ev, M. Bassler, G. Pensl, M. J. Schulz, E. S. von Kamenski, *Journal of Applied Physics* **79(6)**, 3108 (1996).
- [57] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Applied Physics Letters* **77**, 2024 (2000).
- [58] K. L. Luthra, *Journal of the American Ceramic Society* **74(5)**, 1095 (1991).
- [59] H. E. Eaton, G. D. Linsey, *Journal of the European Ceramic Society* **22**, 2741 (2002).
- [60] K. L. Luthra, *Journal of the American Ceramic Society* **74(5)**, 1095 (1991).
- [61] R. M. C. de Almeida, S. Gonçalves, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, *Physical Review B* **61(9)**, 12992 (2000).
- [62] I. C. Vickridge, I. Trimaille, J. -J. Ganem, S. Rigo, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, *Physical Review Letters* **89(25)**, 256102-1 (2002).
- [63] G. G. Jernigan, R. E. Stahlbush, M. K. Das, J. A. Cooper Jr., L. A. Lipkin, *Applied Physics Letters* **74(10)**, 1448 (1999).
- [64] K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, Q. Wahab, *Applied Physics Letters* **77(14)**, 2186 (2000).
- [65] S. Wang, M. Di Ventura, S. G. Kim, S. T. Pantelides, *Physical Review Letters* **86(26)**, 5946 (2001).
- [66] W. Lu, L. C. Feldman, Y. Song, S. Dhar, W. E. Collins, W. C. Mitchel, J. R. Williams, *Applied Physics Letters* **86(16)**, 3495 (2004).
- [67] K. -C. Chang, Y. Cao, L. M. Porter, J. Bentley, S. Dhar, L. C. Feldman, J. R. Williams, *Journal of Applied Physics* **97(10)**, 104920 (2005).
- [68] M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, C. Westphal, *Journal of Applied Physics* **100(11)**, 113510 (2006).
- [69] T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, M. Das, *Proceedings of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2007*. Otsu, Japão.
- [70] B. Hornetz, H. J. Michel, J. Halbritter, *The Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **15(3)**, 767 (1995).
- [71] C. Önnby, C. G. Pantano, *The Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **15(3)**, 1597 (1997).
- [72] C. Radtke, I. J. R. Baumvol, J. Morais, F. C. Stedile, *Applied Physics Letters* **78(23)**, 3601 (2001).
- [73] C. R. S. da Silva, J. F. Justo, I. Pereyra, *Applied Physics Letters* **84(24)**, 4845 (2004).
- [74] S. W. Wang, S. Dhar, S. R. Wang, A. C. Ahvi, A. Franceschetti, J. R. Williams, L. C. Feldman, S. T. Pantelides, *Physical Review Letters* **98(2)**, 026101 (2007).
- [75] C. Virojanadara, L. I. Johansson, *Surface Science* **472**, L145 (2001).
- [76] C. Virojanadara, L. I. Johansson, *Surface Science* **505**, 358 (2002).
- [77] P. J. Macfarlane, M. E. Zvanut, *Journal of Applied Physics* **88(7)**, 4122 (2000).
- [78] J. -L. Cantin, H. -J. von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, W. J. Choyke, *Physical Review Letters* **92(1)**, 015502-1 (2004).

- [79] J. -L. Cantin, H. -J. von Bardeleben, Y. Ke, R. P. Devaty, W. J. Choyke, *Applied Physics Letters* **88**, 092108 (2006).
- [80] M. Shinohara, M. Yamanaka, S. Misawa, H. Okumura, S. Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, 240 (1991).
- [81] V. V. Afanas'ev, M. Bassler, G. Pensl, M. Schultz, *Physica Status Solidi (a)* **162**, 321 (1997).
- [82] M. Bassler, V. V. Afanas'ev, G. Pensl, *Materials Science Forum* **264-268**, 861 (1998).
- [83] V. R. Vathulya, D. N. Wang, M. H. White, *Applied Physics Letters* **73(15)**, 2161 (1998).
- [84] M. Bassler, G. Pensl, V. V. Afanas'ev, *Diamond and Related Materials* **6**, 1472 (1997).
- [85] J. M. Knaup, P. Deák, Th. Frauenheim, A. Gali, Z. Hajnal, W. J. Choyke, *Physical Review B* **72**, 115323 (2005).
- [86] A. Kalnitsky, J. P. Ellul, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, R. A. Lux, A. R. Boothroy, *Journal of Applied Physics* **67(12)**, 7359 (1990).
- [87] M. Maekawa, A. Kawasuso, Z. Q. Chen, M. Yoshikawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, *Applied Surface Science* **244**, 322 (2005).
- [88] M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa, A. Miyashita, R. Suzuki, T. Ohdaira, *Physica B* **376**, 354 (2006).
- [89] S. Dimitrijević, P. Jamet, *Microelectronics Reliability* **43**, 225 (2003).
- [90] L. A. Lipkin, J. W. Palmour, *Journal of Electronic Materials* **25(5)**, 909 (1996).
- [91] L. A. Lipkin, J. W. Palmour, *IEEE Transaction on Electron Devices* **46(3)**, 525 (1999).
- [92] A. Ekoué, O. Renault, T. Billion, L. di Cioccio, G. Guillot, *Materials Science Forum* **433**, 555 (2002).
- [93] S. Harada, S. Suzuki, J. Senzaki, R. Kosugi, K. Adachi, K. Fukuda, K. Arai, *IEEE Electron Device Letters* **22(6)**, 272 (2001).
- [94] K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, K. Arai, *Applied Physics Letters* **76**, 1585 (2000).
- [95] W. J. Cho, R. Kosugi, K. Fukuda, K. Arai, S. Suzuki, *Applied Physics Letters* **78**, 1215 (2000).
- [96] J. Senzaki, K. Kojima, S. Harada, R. Kosugi, S. Suzuki, T. Suzuki, K. Fukuda, *IEEE Electron Device Letters* **23(1)**, 13 (2002).
- [97] K. McDonald, M. B. Huang, R. A. Weller, L. C. Feldman, J. R. Williams, F. C. Stedile, I. J. R. Baumvol, C. Radtke, *Applied Physics Letters* **76(5)**, 568 (2000).
- [98] S. Dhar, Y. W. Song, L. C. Feldman, T. Issacs-Smith, C. C. Tin, J. R. Williams, G. Chung, T. Nishimura, D. Stadub, T. Gustafsson, E. L. Garfunkel, *Applied Physics Letters* **84(9)**, 1498 (2004).
- [99] H.-F. Li, S. Dimitrijević, H. B. Harrison, D. Sweatman, *Applied Physics Letters* **70(15)**, 2028 (1997).
- [100] H.-F. Li, S. Dimitrijević, H. B. Harrison, *IEEE Electron Device Letters* **19**, 279 (1998).
- [101] G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, M. Di Ventra, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, R. A. Weller, *Applied Physics Letters* **76(13)**, 1713 (2000).
- [102] K. -C. Chang, L. M. Porter, J. Bentley, C. -Y. Lu, J. Cooper Jr., *Journal of Applied Physics* **95(12)**, 8252 (2004).

- [103] S. Dhar, L. C. Feldman, S. Wang, T. Issacs-Smith, J. R. Williams, *Journal of Applied Physics* **98(1)**, 014902 (2005).
- [104] G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, R. K. Chanana, R. A. Weller, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, O. W. Holland, M. K. Das, J. W. Palmour, *IEEE Electron Device Letters* **22(4)**, 176 (2001).
- [105] C. -Y. Lu, J. A. Cooper Jr., T. Tsuji, G. Chung, J. R. Williams, K. McDonald, L. C. Feldman, *IEEE Transactions on Electron Devices* **50(7)**, 1582 (2003).
- [106] K. Y. Cheong, S. Dimitrijević, J. Han, H. B. Harrison, *Journal of Applied Physics* **93(9)**, 5682 (2003).
- [107] L. A. Lipkin, M. K. Das, J. Palmour, *Materials Science Forum* **389-393**, 985 (2002).
- [108] A. Poggi, F. Moscatelli, Y. Hijikata, S. Solmi, R. Nipoti, *Microelectronic Engineering* **84**, 2804 (2007).
- [109] A. Poggi, F. Moscatelli, S. Solmi, R. Nipoti, *IEEE Transactions on Electron Devices* **55(8)**, 2021 (2008).
- [110] J. Rozen, S. Dhar, M. E. Zvanut, J. R. Williams, L. C. Feldman, *Journal of Applied Physics* **105**, 124506 (2009).
- [111] E. Ö. Sveinbjörnsson, F. Allerstam, H. Ö. Ólafsson, G. Gudjónsson, D. Dochev, T. Rödle, R. Jos, *Materials Science Forum* **556-557**, 487 (2007).
- [112] F. Allerstam, G. Gudjónsson, E. Ö. Sveinbjörnsson, T. Rödle, R. Jos, *Materials Science Forum* **556-557**, 516 (2007).
- [113] G. Gudjónsson, H. Ö. Ólafsson, F. Allerstam, P. -Å. Nilsson, E. Ö. Sveinbjörnsson, H. Zirath, T. Rödle, R. Jos, *IEEE Electron Device Letters* **26(2)**, 96 (2005).
- [114] V. Tilak, K. Matocha, G. Dunne, F. Allerstam, E. Ö. Sveinbjörnsson, *IEEE Transactions on Electron Devices* **56(2)**, 162 (2009).
- [115] W. Kern, D. A. Puotinen, *RCA Review*, 187 (1970).
- [116] C. G. B. Garret, W. H. Brattain, *Physics Review*, **99**, 375 (1955).
- [117] L. M. Terman, *Solid State Electronics* **5**, 285 (1962).
- [118] E. H. Nicollian, J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*. Wiley, New York (1982).
- [119] Yu. Goldberg, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe*. Eds. M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur. John Wiley & Sons, Inc., New York, 93-148 (2001).
- [120] M. Ruff, H. Mitlehner, R. Helbig, *IEEE Transactions on Electron Devices* **41**, 6, 1040-1054 (1994).
- [121] J. B. Casady, R. W. Johnson, *Solid-State Electronics* **39(10)**, 1409-1422 (1996).
- [122] E. H. Nicollian, A. Goetzberger, *Applied Physics Letters* **7**, 216 (1965).
- [123] E. H. Nicollian, A. Goetzberger, *The Bell System Technical Journal* **46(6)**, 1055 (1967).
- [124] <http://mathworld.wolfram.com/SimpsonsRule.html>, acessado em 28 de agosto de 2009.
- [125] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis* **17(13)**, 911 (1991).
- [126] B. Ratner, D. Castner, in *Surface Analysis – The Principal Techniques*, Ed. J. C. Vickerman, Wiley, London (1997).

- [127] Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, B. Brar, G. D. Wik, R. M. Wallace, L. C. Feldman, S. P. Tay, *Applied Physics Letters* **71(19)**, 2764 (1997).
- [128] T. D. M. Salgado, F. C. Stedile, C. Krug, I. J. R. Baumvol, C. Radtke, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **148(1-4)**, 252 (1999).
- [129] D. A. Shirley, *Physical Review B* **5**, 4709 (1972).
- [130] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [131] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurements*. Wiley, New York (1989).
- [132] H. Lorenz-Wirzba, P. Schmalbrock, H. P. Trautvetter, M. Wiescher, C. Rolfs, W. Rodney, *Nuclear Physics A* **313(3)**, 346 (1979).
- [133] J. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*. MRS, Pittsburg (1995).
- [134] G. Amsel, J. P. Nadai, E. D'Artemare, D. David, E. Girardi, J. Moulin, *Nuclear Instruments and Methods* **92(4)**, 481 (1971).
- [135] E. G. Stein von Kamienski, F. Portheine, J. Stein, A. Gözl, H. Kurz, *Journal of Applied Physics* **79(5)**, 2529 (1996).
- [136] E. G. Stein von Kamienski, A. Gözl, H. Kurz, *Materials Science and Engineering B – Solid State Materials for Advanced Technology* **29(1-3)**, 131 (1995).
- [137] D. M. Fleetwood, P. S. Winokur, R. A. Reber, Jr., T. L. Meisenheimer, J. R. Schwank, M. R. Shaneyfelt, L. C. Riewe, *Journal of Applied Physics* **73(10)**, 5058 (1993).
- [138] F. Allerstam, H. Ö. Ólafsson, G. Gudjónsson, D. Dochev, E. Ö. Sveinbjörnsson, T. Rödle, T. Joss, *Journal of Applied Physics* **101(12)**, 124502 (2007).
- [139] D. M. Fleetwood, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **39(2)**, 269 (1992).
- [140] H. Ö. Ólafsson, E. Ö. Sveinbjörnsson, T. E. Rudenko, I. P. Tyagulski, I. N. Osiyuk, V. S. Lysenko, *Applied Physics Letters* **79(24)**, 4043 (2001).
- [141] P. Friedrichs, E. P. Burte, R. Schörner, *Applied Physics Letters* **65(13)**, 1665 (1994).
- [142] R. K Chanana, K. McDonald, M. Di Ventura, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, R. A. Weller, *Applied Physics Letters* **77(16)**, 2560 (2000).
- [143] K. Y. Cheong, W. Bahng, N. -K. Kim, *Applied Physics Letters* **87(21)**, 212102 (2005).
- [144] K. Y. Cheong, W. Bahng, N. -K. Kim, *Physics Letters A* **372(4)**, 529 (2008).
- [145] S. A. Corrêa, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, *Electrochemical and Solid-State Letters* **11(9)**, H258 (2008).
- [146] H. Kobayashi, T. Sakurai, M. Takahashi, Y. Nishioka, *Physical Review B* **67(11)**, 115305 (2003).
- [147] J. Kohlscheen, Y. N. Emirov, M. M. Beerbom, J. T. Wolam, S. E. Sadow, G. Chung, M. F. MacMillan, R. Schlaf, *Journal of Applied Physics* **94(6)**, (2003).
- [148] A. Koh, A. Kestle, C. Wright, S. P. Wilks, P. A. Mawby, W. R. Bowen, *Applied Surface Science* **174(3-4)**, 210 (2001).
- [149] X. Y. Ma, H. R. Chang, Q. C. Zhang, T. Sudarshan, *Journal of Crystal Growth* **279(3-4)**, 425 (2005).

- [150] G. V. Soares, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, *Applied Physics Letters* **88(4)**, 041901 (2006).
- [151] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, J. R. Williams, *Journal of Applied Physics* **95(9)**, 4953 (2004).
- [152] Y. Song, F. W. Smith, *Applied Physics Letters* **81(16)**, 3061 (2002).
- [153] A. Constant, N. Camara, P. Godignon, J. Camassel, *Applied Physics Letters* **94(6)**, 063508 (2009).
- [154] D. Kang, U. S. Patent 2007087580-A1 (2007).
- [155] I. J. R. Baumvol, *Surface Science Reports* **36(1-8)**, 1 (1999).