



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LABORATÓRIO DE MICROELETRÔNICA
INSTITUTO DE FÍSICA

Implantação iônica de oxigênio em silício

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
(PGCIMAT) como requisito parcial para obtenção do título de

DOUTOR EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

Carlos Alberto Cima

Engenheiro Eletricista, DELET, UFRGS, 1992
Mestre em Engenharia, PPGEMM, UFRGS, 1995

Porto Alegre
Fevereiro de 2001

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em defesa pública realizada no dia 1º de fevereiro de 2001.

ORIENTADOR : *Prof. Dr. Joel Pereira de Souza* - Instituto de Física / UFRGS

BANCA EXAMINADORA :

Prof. Dr. Moni Behar

Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva

Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia

La Primavera

A. Vivaldi
1678-1741

Allegro

The musical score consists of six staves of music in treble clef, key of D major (two sharps), and common time. The tempo is marked 'Allegro'. The first staff begins with a dynamic marking of *mf* and ends with *p*. The second staff has a dynamic marking of *f*. The third staff has a dynamic marking of *p* and includes a section marked 'B' with five downward-pointing arrows. The fourth staff features a first ending bracket labeled '1'. The fifth staff includes several trills marked 'tr'. The sixth staff begins with a dynamic marking of *mf* and includes several trills marked 'tr' and '(tr)'. The score concludes with a final trill marked 'tr'.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Joel Pereira de Souza, por sua criteriosa orientação e dedicação durante os trabalhos relacionados a esta tese.

Ao Prof. Henri Boudinov (Генри Будинов), pelo constante estímulo e pelas idéias geradas durante alguns debates (científicos e não-científicos).

Ao Dr. Iouri Danilov (Юрий Данилов), pelas excelentes sugestões dadas quando de sua participação na banca do exame de qualificação e pela cordial convivência desde que chegou ao Brasil.

Ao Prof. Paulo F.P. Fichtner, pelas análises realizadas com o microscópio eletrônico de transmissão do Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFRGS).

Ao Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira, pela paciência e disponibilidade durante o uso do difratômetro de Raios-X do CME/UFRGS.

Ao Dr. Yuri Suprun-Belevich (Юрий Супрун-Белевич), pela ajuda prestada durante sua permanência no Instituto de Física como pesquisador visitante.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica, em especial ao colega de profissão Agostinho Bulla, por sua dedicação à manutenção da infra-estrutura de pesquisa do Instituto de Física.

Aos bolsistas e ex-bolsistas do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física, particularmente aos colegas André Bobsin, Fábio Auler e Leandro Auler.

À minha família, em especial aos meus pais, Rubem e Inelve, por todo o apoio recebido.

ÍNDICE

Capítulo I	<i>Introdução</i>	1
1.1	Interesse científico e tecnológico associado à presença de oxigênio em Si	1
1.2	Implantação de oxigênio em silício	7
1.3	Motivação	13
Capítulo II	<i>Técnicas experimentais</i>	15
2.1	Descrição dos equipamentos e técnicas de análise	15
2.1.1	Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)	17
2.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	19
2.1.3	Difração de Raios-X de alta resolução (HRXRD)	21
Capítulo III	<i>Resultados experimentais</i>	23
3.1	Acumulação de danos por implantação de oxigênio	23
3.1.1	Influência do ângulo de rotação sobre a acumulação de danos	23
3.1.2	Acumulação de danos à temperatura ambiente (T_{AMB})	24
3.1.3	Efeito da temperatura sobre a acumulação de danos	27
3.2	Recristalização de silício em presença de oxigênio	29
3.3	Deformação mecânica causada por implantação em alta temperatura	34
3.4	Evolução de danos e deformação com recozimento	38
3.5	Implantação de íons leves em alta temperatura (N^+ e Ne^+)	39
Capítulo IV	<i>Análise dos resultados experimentais</i>	48
4.1	Efeitos químicos na acumulação de danos	48
4.2	Recozimento induzido por feixe iônico	54
Capítulo V	<i>Conclusões</i>	60

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- HRXRD - *High Resolution X-Ray Diffraction*
- IBIA - *Ion Beam Induced Annealing*
- IBIEC - *Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization*
- ITOX - *Internal Thermal Oxidation*
- MCA - *Multichannel analyzer*
- MOS - *Metal Óxido Semicondutor*
- PAS - *Positron Annihilation Spectroscopy*
- RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*
- R_p - *alcance médio projetado*
- SIMOX - *Separation by implanted oxygen*
- SIMS - *Secondary Ion Mass Spectroscopy*
- SOI - *Silicon-on-Insulator*
- TEM - *Transmission Electron Microscopy*
- T - *temperatura*
- T_{AMB} - *temperatura ambiente*
- t - *tempo*
- ULSI - *Ultra-large scale integration*
- $\Delta d/d$ - *deformação adimensional*
- ΔR_p - *flutuação do alcance médio projetado*
- λ - *comprimento de onda*
- θ_B - *ângulo de Bragg*

RESUMO

Foi estudada a produção de danos cristalográficos em silício por implantação de íons de oxigênio empregando-se doses na faixa de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ a $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, energias entre 90 keV e 240 keV e temperaturas do substrato entre 25°C e 600°C . Os efeitos destas implantações sobre a estrutura cristalina foram determinados por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de Raios-X de alta resolução (HRXRD). O padrão de acumulação de danos sofre uma transição em $\sim 200^\circ \text{C}$, com o deslocamento da região de máxima danificação da profundidade correspondente à maior deposição de energia por colisões nucleares para uma profundidade próxima ao alcance médio projetado dos íons. Abaixo de 200°C , a implantação iônica produz uma camada amorfa normalmente enterrada no substrato cristalino. Acima desta temperatura, não há formação de camada amorfa, mas observa-se a existência de duas regiões bem distintas. Na primeira delas, próxima da superfície, a densidade e a acumulação de danos são extremamente baixas mesmo para doses de oxigênio relativamente altas, ao passo que na segunda, centrada em torno do alcance projetado, detecta-se a presença de uma grande concentração de defeitos de natureza intersticial. Experimentos adicionais, utilizando íons de nitrogênio, neônio e magnésio em condições similares de dose, energia e temperatura, forneceram um quadro comparativo para a implantação de íons leves em alta temperatura. A produção de danos também é afetada pelas propriedades químicas dos íons, seja pela participação destes na formação de compostos, sob a forma de precipitados na matriz cristalina, seja pela sua associação a estruturas de defeitos. Verificou-se que a deformação mecânica da rede provocada pela implantação iônica depende da temperatura do substrato, energia, dose e da espécie química do íon implantado, podendo variar de uma deformação positiva de magnitude relativamente baixa, associada à expansão da distância interplanar, até um elevado valor de deformação negativa (de contração). A descrição das técnicas experimentais e dos dados obtidos numa extensa série de experiências constituem o núcleo deste trabalho científico. Os dois últimos capítulos, contudo, são devotados à análise dos resultados experimentais e à discussão das conclusões.

ABSTRACT

The production of damage in crystalline silicon by implantation of oxygen ions at elevated temperatures has been studied employing doses in the range of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ to $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The ion energy was varied from 90 keV to 240 keV and the substrate temperature, held constant during the implantation, comprised the range from room temperature to 600°C . The effects of the implantation on the crystalline structure were monitored using three different experimental techniques : Rutherford backscattering spectrometry (RBS), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution x-ray diffraction (HRXRD). The damage accumulation shows a transition around 200°C , since the region of maximum damage shifts from the maximum deposited energy depth to a depth near the mean projected range of the implanted ions. Below 200°C , the ion implantation creates a buried amorphous layer in the crystalline substrate. Above this temperature threshold, no amorphous layer is formed, but there are two distinct regions in the silicon samples. In the first one, close to the surface, the damage accumulation is very low, even at relatively high oxygen doses. The second region, located around the mean projected range depth, is characterized by a high concentration of interstitial type defect structures. Additional experiments, using nitrogen, neon and magnesium ions with implantation conditions similar to those of oxygen ions, provided a comparative picture of damage and strain accumulation by implantation with light mass ions at elevated temperatures. The damage production is affected by the chemical properties of the ions, which can participate in a variety of processes, such as the precipitation of compounds in the crystalline matrix and the formation of defective structures. The mechanical deformation due to the ion implantation was found to be dependent on the substrate temperature, energy, dose and chemical species of the ion. The strain calculated values may vary from a relatively low positive deformation, associated with an increase in the distance between crystalline planes, to a high value of negative deformation (of contraction). The description of the data obtained in an extensive series of experiments constitutes the core of this scientific work. The last two chapters are devoted to the analysis of the experimental results and to the presentation of some conclusions.

CAPÍTULO I

Introdução

1.1 Interesse científico e tecnológico associado à presença de oxigênio em Si

O oxigênio é o principal contaminante em lâminas de silício monocristalino fabricadas pelo método Czochralski (Cz). Durante o crescimento do cristal por este método, o cadinho de quartzo (SiO_2) é mantido em uma temperatura de $\approx 1420^\circ\text{C}$. Nestas condições, ocorre incorporação de átomos de oxigênio na massa liquefeita de silício devido à lenta e progressiva decomposição do cadinho. A concentração típica de oxigênio dissolvido em cristais de silício crescidos pelo processo Cz varia de 5×10^{17} a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

^[1]. Estes cristais, portanto, contêm uma solução sólida supersaturada de oxigênio nas temperaturas normais de processamento usadas na indústria de microeletrônica ($\leq 1200^\circ\text{C}$). O oxigênio é termodinamicamente estável em posições intersticiais da matriz cristalina, fato que foi comprovado por várias técnicas experimentais. A Figura 1 mostra a representação de um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de silício da rede cristalina. O equilíbrio deste sistema Si-O é restabelecido pela precipitação do oxigênio durante as etapas térmicas da fabricação de circuitos integrados. Embora a forma, tamanho e estrutura destes precipitados dependam da temperatura e da atmosfera do recozimento, eles sempre podem ser descritos

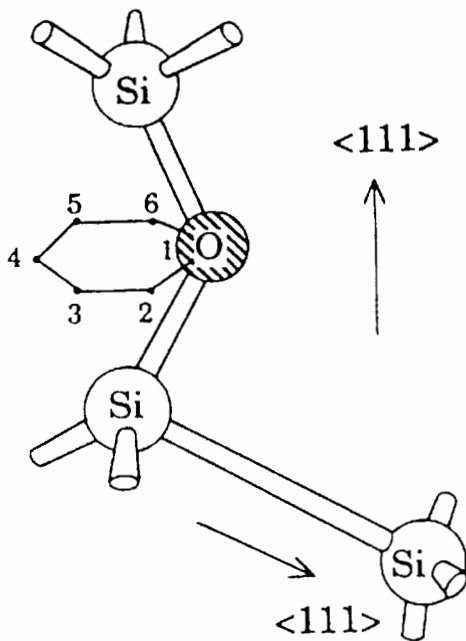


Figura 1 - Posição intersticial de um átomo de oxigênio na rede do silício. As posições equivalentes estão indicadas pelos números 1-6.

quimicamente pela fórmula SiO_x ($x \leq 2$). A formação de óxidos de silício amorfos imersos na rede cristalina do Si leva a uma expansão volumétrica dos precipitados, dada a diferença de densidade entre o silício ($2,329 \text{ g/cm}^3$) e os compostos de oxigênio e silício ($2,2 \text{ g/cm}^3$ para o SiO_2). Este aumento localizado de volume é compensado pela ejeção

de intersticiais de silício e/ou absorção de vacâncias na região onde se processa a formação dos óxidos.

A existência do oxigênio no silício pode constituir-se em vantagem ou desvantagem, dependendo da distribuição, concentração e localização dos precipitados no substrato. A presença do oxigênio em regiões ativas de circuitos integrados ou em suas proximidades causa degradação das características elétricas de transistores, diodos e capacitores, aumentando a corrente de fuga de junções *p-n* e reduzindo drasticamente o tempo de vida de portadores minoritários. Contudo, a precipitação controlada do oxigênio no interior do substrato de silício, acompanhada da dissolução desses precipitados na região superficial (formação de “zonas desnudas”) permite uma melhoria significativa no rendimento (“*yield*”) da fabricação dos circuitos integrados. Impurezas metálicas podem ser capturadas pelos defeitos cristalográficos que circundam os precipitados, deixando a região ativa limpa (“*gettering*” intrínseco)^[2]. Há, portanto, uma vasta literatura científica dirigida ao estudo do comportamento do oxigênio **dissolvido** em silício.

A partir de meados da década de 1960, a possibilidade de sintetizar SiO₂ por meio da implantação iônica de grandes doses de oxigênio em lâminas de silício passou a despertar um interesse crescente nos meios científicos ligados à microeletrônica. Até então, a implantação iônica fora utilizada como um método de dopagem de semicondutores^[3], sendo associada, portanto, ao processo de fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como detectores de radiação^[4] e transistores MOS^[5]. A formação de uma camada de óxido na **superfície** de uma amostra de silício através de uma implantação de oxigênio foi inicialmente realizada por Pavlov e Shitova^[6]. A dose empregada permaneceu em $\sim 1 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ e a energia encontrava-se na faixa de 30-40 keV^[7]. A camada formada após recozimento a 1250°C não apresentava uma composição homogênea, sendo provavelmente constituída por uma mistura de Si e SiO₂. Watanabe e Tooji^[8] utilizaram a implantação de oxigênio para formar uma estrutura SOI (Silício sobre Isolante, do inglês “*Silicon-on-Insulator*”), na qual uma fina camada superficial de silício, com espessura $< 0,5 \mu\text{m}$, encontra-se eletricamente isolada do restante da lâmina por uma camada de material dielétrico (SiO₂). Os substratos SOI apresentam elevada imunidade à radiação, devido ao menor volume da região ativa exposto à radiação ionizante, o que os torna ideais para aplicações espaciais. O método apresentado não obteve uma repercussão imediata, pois não havia uma vantagem aparente deste material em relação ao Silício sobre Safira (SOS), principal substrato SOI usado na época. Em 1978, um artigo de Izumi *et al.*^[9] apresentou o primeiro circuito integrado fabricado em substrato SOI no qual a camada isolante fora obtida por implantação de oxigênio

($1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a 150 keV), seguida de recozimento a 1150°C durante duas horas. Os autores cunharam a expressão SIMOX ("*Separation by Implanted Oxygen*") para denominar este tipo de substrato SOI.

O recozimento utilizado para a formação da camada enterrada de SiO_2 permaneceu por alguns anos na faixa de 1150°C - 1200°C . Em consequência disto, as camadas de silício dos primeiros substratos SIMOX apresentavam características acentuadamente não-homogêneas. Apenas a região superficial de $\approx 0,1 \mu\text{m}$ de espessura mostrava uma excelente ordem cristalina, ao passo que o restante da camada, especialmente o material mais próximo da primeira interface Si- SiO_2 , continha uma grande quantidade de defeitos ($\approx 10^9 \text{ cm}^{-2}$), tais como discordâncias, falhas de empilhamento e pequenos precipitados de óxido^[10]. A melhoria da qualidade cristalina do silício foi atingida pelo aumento da temperatura durante o recozimento após a implantação da alta dose de oxigênio. Foram experimentados valores de 1250°C a 1405°C , o que permitiu a obtenção de camadas cristalinas de silício com baixas densidades de defeitos ($\leq 10^6 \text{ cm}^{-2}$) e interfaces abruptas. O uso destas temperaturas, entretanto, somente foi possível após a adaptação dos fornos convencionais de microeletrônica através da substituição dos tubos de quartzo por tubos de SiC ou de silício policristalino, os quais resistem até temperaturas bastante elevadas ($\approx 1400^\circ\text{C}$ para o silício policristalino e $\approx 2800^\circ\text{C}$ para o SiC). Como resultado destas pesquisas, a faixa de temperaturas entre 1320°C e 1350°C tornou-se padrão para o recozimento após a implantação de alta dose.

A fabricação de um circuito MOS (Metal Óxido Semicondutor) em substrato SIMOX desencadeou um estudo exaustivo da influência da camada enterrada sobre o comportamento elétrico do transistor MOS. Verificou-se, então, que a resistência à radiação era apenas uma das vantagens que o uso de substratos SOI traz ao funcionamento dos dispositivos MOS. A Figura 2, na qual estão representados transistores MOS nos dois substratos (Si e SIMOX), ajuda a compreender esta situação. Algumas das vantagens trazidas pela camada enterrada estão relacionadas ao processo de fabricação e outras, à diminuição de efeitos parasitários. De modo sucinto, é possível resumi-las aos seguintes itens^[11]:

◇ **Ausência de "latch-up" em circuitos CMOS** : os circuitos CMOS apresentam um tiristor (dispositivo *p-n-p-n*) parasitário, resultante da configuração das junções necessárias à fabricação do inversor CMOS (ver Fig. 2a). No caso de um circuito construído em substrato SOI, as junções estendem-se até a camada isolante enterrada, automaticamente eliminando este problema.

◇ **Simplificação da isolação entre dispositivos** : a pequena espessura da camada ativa ($<0,2\ \mu\text{m}$) permite que dispositivos adjacentes sejam facilmente isolados através da remoção localizada do silício.

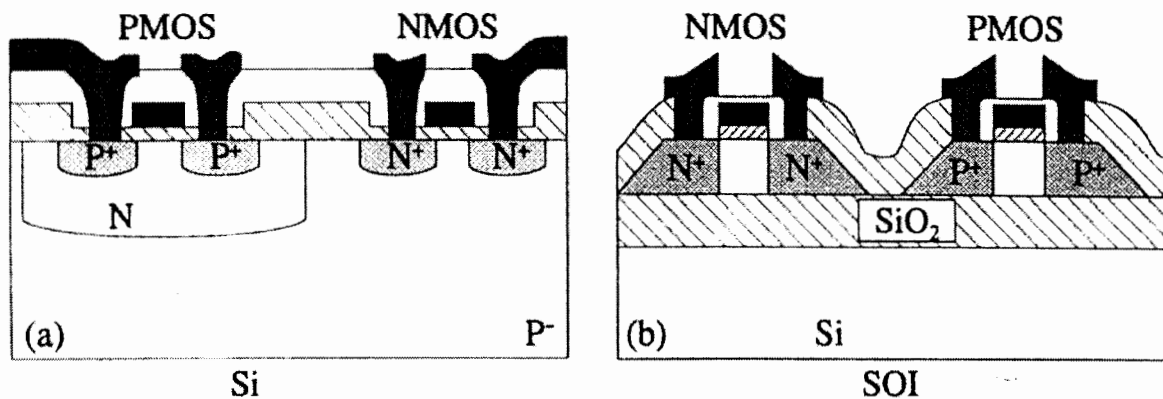


Figura 2 - Estrutura de transistores MOS em substratos diferentes.

◇ **Diminuição de capacitâncias parasitas e correntes de fuga** : a área total das junções $p-n$ torna-se menor, pois apenas as fronteiras laterais das difusões de dreno e fonte atuam como junções. Conseqüentemente, as capacitâncias associadas às regiões de depleção e as correntes de fuga ficam sensivelmente reduzidas.

◇ **Simplificação do projeto e fabricação de circuitos CMOS** : a ausência de poços e trincheiras, necessários à isolação entre dispositivos em Si, e a redução de efeitos parasitários conduz à diminuição do número de etapas do processo de fabricação. Com isto, o projeto dos circuitos integrados torna-se mais simples.

Apesar de seus méritos, a estrutura SIMOX apresenta algumas características adversas, que têm adiado uma utilização mais ampla na microeletrônica. Dentre estas, podem ser citadas a baixa condutividade térmica da camada de SiO_2 e principalmente o alto custo (aproximadamente US\$ 1000,00 por lâmina de 200 mm de diâmetro). Entretanto, o acelerado desenvolvimento da tecnologia associada aos substratos SIMOX no decênio 1990-1999 tornou possível que neste último ano circuitos digitais ULSI estivessem comercialmente disponíveis^[12].

As vantagens do substrato SIMOX abriram outros campos de aplicação além dos circuitos CMOS. Entre as diversas possibilidades exploradas em laboratório, pelo menos três já apresentam um futuro bastante promissor: circuitos analógicos operando em alta temperatura (até 300°C), circuitos de alta tensão e circuitos de baixa potência (para equipamentos alimentados por bateria). Além disto, lâminas SIMOX têm sido usadas com freqüência para a fabricação de sensores, tais como acelerômetros e sensores de

pressão, pois a camada enterrada de óxido é uma barreira eficiente para o ataque químico do silício^[13].

Dependendo da espessura da camada de silício superficial, os dispositivos MOS em SIMOX podem operar em dois modos : **parcialmente depletado (PD)**, quando a profundidade da região de depleção abaixo do canal é menor que a espessura do silício, e **totalmente depletado (FD)**, do inglês "*fully depleted*", quando toda a camada superficial encontra-se depletada de portadores. Este modo de operação (FD) é o mais adequado às aplicações digitais em escala de integração ultra-ampla (ULSI), devido às melhores características da curva $I_d \times V_g$ na região subliminar^[14] e à menor espessura do óxido

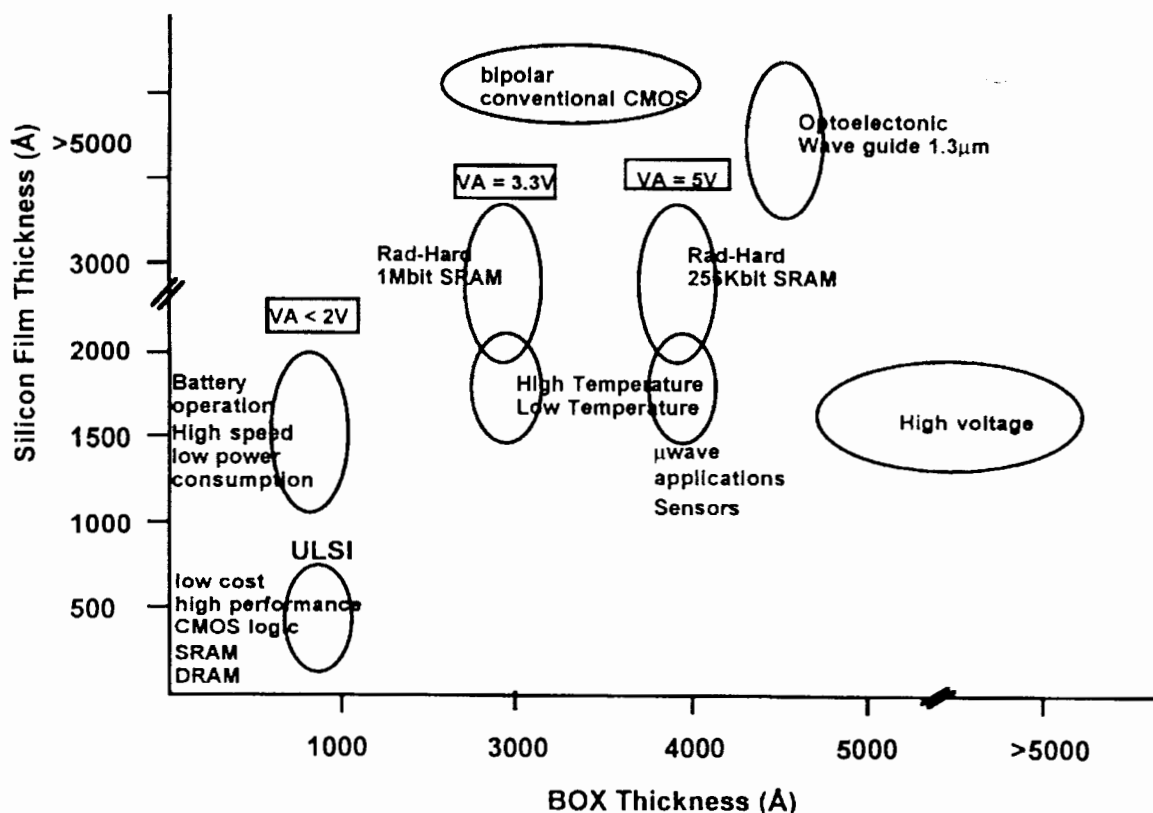


Figura 3 - Possíveis aplicações para substratos SIMOX.

enterrado, permitindo uma dissipação mais eficiente do calor gerado pelo chaveamento dos transistores MOS. Apesar disto, as primeiras gerações de circuitos integrados digitais em substrato SIMOX operam em modo PD, pois a tensão de limiar (V_T) torna-se dependente da espessura do silício no modo FD e o substrato abaixo do óxido enterrado passa a agir como uma porta parasitária, criando a necessidade de controlar seu comportamento durante a operação do circuito. O aprimoramento do processo de fabricação de lâminas SIMOX, com a diminuição da densidade de defeitos estruturais da camada superficial de silício, e um projeto adequado do sistema digital permitirão, num

futuro próximo, que as vantagens do modo FD possam ser aproveitadas. A Figura 3 mostra as aplicações para substratos SIMOX em função da espessura das camadas de Si e de SiO₂ ^[15].

Há, portanto, uma necessidade de baixar o custo das lâminas SIMOX aliada à conveniência da produção de camadas mais finas de óxido e silício, ideais para aplicações digitais. Para atender a ambos objetivos, vários métodos têm sido propostos para diminuir a dose de implantação necessária à fabricação de substratos SIMOX. Um substrato “padrão”, no qual as espessuras do Si superficial e do SiO₂ enterrado são, respectivamente, 210 e 380 nm, é produzido através de uma única implantação de oxigênio (p. ex.: $1,8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, 190 keV) em alta temperatura ($\approx 600^\circ\text{C}$), seguida de um recozimento a 1320-1350°C, durante várias horas. Uma primeira alternativa a este processo seria a redução pura e simples da dose de oxigênio implantado; mantendo-se o mesmo recozimento. Desta forma, descobriu-se uma segunda “janela de dose”, em $(4,0 \pm 0,5) \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, na qual é possível produzir uma camada enterrada de SiO₂ com interfaces abruptas e praticamente isenta de “ilhas” de silício^[16]. A implantação de uma dose abaixo do limiar de $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ não é suficiente para formar uma camada contínua de SiO₂ após o recozimento em alta temperatura. Neste caso, observa-se apenas um conjunto de precipitados de SiO₂ nas proximidades do alcance projetado. Aumentando a dose para valores intermediários entre 4×10^{17} e $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, a qualidade estrutural e elétrica da camada isolante enterrada fica comprometida pela presença de uma alta densidade de ilhas de silício no interior do óxido (até $\approx 4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, dependendo da dose) e pela rugosidade das interfaces Si-SiO₂. Aqui, é necessário salientar que as doses mencionadas neste trabalho são válidas para energias de implantação no intervalo de $\approx 150\text{-}200\text{keV}$, que levam a espessuras finais de Si e SiO₂ adequadas à fabricação de circuitos integrados PD, sem necessidade de um crescimento epitaxial do Si. Alterando-se esta energia e, conseqüentemente, o alcance projetado dos íons implantados, as doses necessárias à fabricação de substratos SIMOX deslocam-se para valores diferentes. Para diminuir ainda mais a dose implantada, é necessário alterar também as condições do recozimento em alta temperatura. Nakashima *et al.*^[17] propuseram o aumento da concentração de oxigênio durante o recozimento, para melhorar a qualidade elétrica e estrutural do óxido enterrado produzido a partir de uma baixa dose de oxigênio. A maior concentração de oxigênio na atmosfera do recozimento dá origem a uma dupla oxidação: da camada superficial de Si, como é usual, e do óxido enterrado, devido à existência de um fluxo de oxigênio para dentro da lâmina. Esta segunda oxidação foi denominada ITOX (*Internal Thermal Oxidation*), pois se dá no interior da amostra. As lâminas SIMOX produzidas por meio deste método apresentam características físicas e elétricas

superiores às lâminas convencionais. Ogura^[18] propôs um prolongamento do tempo de recozimento (até ≈ 283 horas), estendendo a largura da janela de dose para valores entre 2×10^{17} e 6×10^{17} O^+/cm^2 . Holland *et al.*^[19] propõem a formação de uma camada amorfa enterrada após a implantação de alta dose/alta temperatura por uma implantação adicional de baixa dose à temperatura ambiente. Os autores demonstraram neste artigo um substrato SIMOX fabricado com uma implantação de 3×10^{17} O^+/cm^2 a 525°C , seguida de uma implantação de 1×10^{15} O^+/cm^2 à temperatura ambiente e recozimento a $T > 1300^\circ\text{C}$. Sadana e de Souza^[20] formularam um método para a fabricação industrial de substratos SIMOX com doses de implantação a partir de 2×10^{17} O^+/cm^2 . Nesta patente, a fabricação do substrato está dividida em quatro etapas : (a) criação de uma camada de danos enterrada e estável numa lâmina de silício; (b) formação de uma camada amorfa enterrada adjacente à camada de danos criada; (c) recozimento da estrutura formada em ambiente oxidante; (d) recozimento da lâmina em alta temperatura.

1.2 Implantação de oxigênio em silício

O oxigênio é um elemento leve, caracterizando-se por apresentar uma baixa solubilidade (2×10^{18} cm^{-3} em 1400°C) e um coeficiente de difusão modesto no silício ($1,74 \times 10^{-12}$ cm^2/s em 900°C)^[21]. Durante a implantação, íons de oxigênio interagem com os átomos de Si (e eventualmente com os de oxigênio já implantados), sofrendo uma diminuição da velocidade ao longo de sua trajetória no material. Este freamento é fruto de dois mecanismos distintos : colisões elásticas entre núcleos dos projéteis e átomos do sólido e colisões inelásticas entre os íons e elétrons do sólido. No primeiro caso, denominado freamento nuclear, os átomos envolvidos na colisão podem ser deslocados de suas posições de rede, dando origem a defeitos pontuais no cristal (principalmente pares vacância-intersticial, também chamados pares de Frenkel). No segundo caso, temos o freamento eletrônico, no qual a perda de energia ocorre por excitação e ionização dos elétrons pelos íons incidentes. O freamento eletrônico é proporcional à velocidade do projétil para as energias mais comumente utilizadas^[22]. A importância relativa dos dois mecanismos de freamento depende da energia dos íons incidentes e da proporção entre as massas atômicas do alvo e do íon. Em sólidos cristalinos, a relação entre freamento eletrônico e nuclear também é afetada pelo fenômeno de canalização, isto é, pela coincidência entre a direção de incidência dos íons e uma das direções cristalográficas do

substrato. O pequeno valor da massa do oxigênio (16 amu) faz com que o freamento eletrônico seja o fator predominante de perda de energia para os íons de oxigênio implantados em silício. As trajetórias dos íons de oxigênio na rede do silício podem apresentar grandes desvios em relação à sua direção inicial, resultantes de colisões nucleares esparsas. Os defeitos gerados por tais colisões habitualmente produzem pequenas subcascatas de danos. As cascatas produzidas durante o processo de implantação não se sobrepõem temporalmente, ao menos para as densidades de corrente mais comuns ($<10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

À temperatura ambiente, ou mais alta, os defeitos pontuais possuem grande mobilidade na rede cristalina, o que propicia tanto a formação de aglomerados de vacâncias e de intersticiais quanto a aniquilação de pares vacância-intersticial. A temperatura, portanto, influencia decisivamente o perfil de defeitos criados pela implantação iônica, seja pela maior mobilidade conferida aos defeitos, seja pelo aumento da probabilidade de interações entre defeitos e átomos da rede. Em consequência disto, os defeitos estáveis na temperatura de implantação raramente são produzidos diretamente pelo íon incidente.

A implantação de íons foi extensamente estudada a partir dos anos 1960, permitindo a elaboração de teorias detalhadas sobre alcance e perda de energia dos íons implantados. A produção de danos pela implantação, embora contando com vários trabalhos experimentais sérios, teve sua pesquisa concentrada em implantações realizadas à temperatura ambiente.

A implantação de oxigênio em silício não foi objeto de um estudo sistemático, mas apresenta-se dispersa em uma miríade de artigos, a maioria dos quais publicados nos últimos dez anos.

Uma dose relativamente baixa de oxigênio (aproximadamente $3 \times 10^{15} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, na energia de 185 keV) é suficiente para produzir uma camada amorfa enterrada em um substrato de silício cristalino à temperatura ambiente (T_{AMB}). Conseqüentemente, as doses utilizadas para o estudo da produção de danos por íons de oxigênio à T_{AMB} habitualmente situam-se na ordem de grandeza de 10^{15} cm^{-2} . A implantação de doses abaixo deste limiar introduziria o inconveniente de gerar uma concentração de defeitos de difícil detecção por métodos como RBS (Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford) e TEM (Microscopia eletrônica de transmissão).

Um dos efeitos associados à implantação é a modificação da distância entre os planos cristalinos, que pode ser detectada pela Difração de Raios-X de Alta Resolução (HRXRD, do inglês "*High-Resolution X-Ray Diffraction*"). Um substrato perfeitamente cristalino produz um difratograma em que há um pico principal bem definido, com

intensidade algumas ordens de grandeza superior à do ruído de fundo, quando o ângulo de Bragg é satisfeito para um certo conjunto de planos. A introdução de perturbações na distância interplanar reflete-se no difratograma pelo surgimento de picos adicionais, à esquerda ou à direita do pico principal. A implantação de uma amostra de silício de orientação (100) com dose de $4 \times 10^{15} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ e energia de 320 keV^[23] à T_{AMB} provoca o aparecimento de uma série de picos de pequena intensidade à esquerda do pico central no espectro de difração por planos (004). Isto indica a presença de uma deformação positiva (de expansão) e perpendicular à superfície. Normalmente, o aumento da distância interplanar está associada à existência de defeitos de natureza intersticial. Neste caso, a região implantada pode ser dividida em duas camadas : uma próxima da superfície, na qual o parâmetro de rede, embora maior que o normal, praticamente não sofre alteração à medida que a profundidade aumenta e outra mais profunda, centrada no alcance médio projetado do íon (R_p), em que o parâmetro de rede atinge a máxima expansão, decaindo rapidamente para seu valor normal na profundidade de $0,8 \mu\text{m}$. Submetendo as amostras implantadas a recozimentos (de 500°C a 900°C), observa-se o desaparecimento do platô de deformação mecânica ($\Delta d/d$) próximo da superfície, aliado à progressiva diminuição da deformação em regiões em torno de R_p . Após um recozimento a 900°C , a deformação remanescente tem uma distribuição aproximadamente retangular, o que beneficiaria a formação de uma camada enterrada de SiO_2 durante um recozimento posterior em alta temperatura ($T \geq 1300^\circ\text{C}$). A redução do valor máximo de $\Delta d/d$ em função do tempo de recozimento e da temperatura pode ser descrita através de um modelo de relaxação de Debye. Utilizando-se dados experimentais obtidos após recozimentos isocrônicos ($t = 1\text{h}$) na faixa de 500°C a 900°C , foi determinada uma energia de ativação de $0,5 \text{ eV}$ para esta relaxação. Este valor encontra-se próximo de previsões teóricas para a entalpia de migração de intersticiais de silício, sugerindo que a intensa recombinação de vacâncias e intersticiais, responsável pela eliminação da deformação na região superficial, é favorecida pela difusão dos auto-intersticiais procedentes de regiões mais profundas.

Os efeitos da implantação de oxigênio à temperatura ambiente também foram estudados por espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PAS). Esta técnica de análise é bastante sensível na detecção de volumes vazios embutidos em sólidos^[24]. A sensibilidade dos pósitrons a defeitos de rede é medida por meio de uma grandeza denominada parâmetro S , que está relacionada ao alargamento Doppler dos fótons de 511 keV emitidos pela aniquilação do par pósitron-elétron. O parâmetro S é calculado pela razão entre a área de uma região fixa no centro do pico de aniquilação (delimitada pelas energias de $510,1 \text{ keV}$ e $511,9 \text{ keV}$) e a área total do pico. Os pósitrons que

interagem com defeitos de volume aberto (vacâncias) têm uma menor frequência de interação com os elétrons das camadas internas das coroas eletrônicas, o que leva a um aumento da largura do espectro de aniquilação proveniente destes defeitos (com o conseqüente aumento do parâmetro S , se comparado a medidas realizadas em um cristal perfeito). Quando há uma preponderância de vacâncias na amostra analisada, o valor do parâmetro S é maior que 1.

A aplicação da espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PAS) a amostras implantadas à temperatura ambiente com $2 \times 10^{15} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ e energia de 180 keV^[25] revelou um perfil de defeitos constituído por vacâncias ou seus aglomerados, que se estende desde a superfície até uma profundidade de aproximadamente 1 μm . A simulação da dependência do parâmetro S com a energia dos pósitrons incidentes, comparada a resultados experimentais obtidos após recozimento das amostras a 400°C, levou à conclusão que os defeitos de volume vazio predominantemente produzidos à temperatura ambiente resultam de associações de várias vacâncias com um átomo de oxigênio ($V_n\text{O}$), com um número mínimo de 3 vacâncias por aglomerado. Após recozimentos térmicos, observam-se mudanças drásticas no gráfico do parâmetro S versus energia nas temperaturas de 600°C e 800°C, indicando que nestas temperaturas ocorrem mudanças na configuração dos defeitos. A 600°C, o número de vacâncias nos complexos $V_n\text{O}$ aumenta na região próxima da superfície, concomitantemente ao recozimento destes defeitos em regiões mais profundas. Após 800°C, o valor do parâmetro S cai para valores abaixo de 1 na região superficial, o que está associado à formação de precipitados e aglomerados de oxigênio. Este resultado foi confirmado por TEM.

Embora haja a formação de complexos envolvendo vacâncias e átomos de oxigênio pela implantação iônica à temperatura ambiente, o efeito destes sobre a rede cristalina é amplamente superado pelo aumento do parâmetro de rede causado por defeitos intersticiais.

A implantação de oxigênio à temperatura ambiente sempre causa um aumento da distância interplanar, originando uma deformação mecânica positiva, caso não haja relaxação de tensões pela formação de defeitos estendidos. A implantação em alta temperatura, por sua vez, pode resultar em deformação positiva ou negativa, dependendo das condições de dose, energia e temperatura. A Tabela 1 mostra a variação da deformação mecânica perpendicular à superfície em função da dose de oxigênio implantada para uma energia de 160 keV ($R_p = 345 \text{ nm}$) e temperatura de 500°C^[26]. Os valores de $\Delta d/d$ foram calculados com base em medidas de HRXRD realizadas nas amostras implantadas.

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitiu identificar aglomerados de defeitos pontuais, localizados em uma profundidade de ≈ 400 nm, como os agentes causadores da deformação mecânica na amostra implantada com a menor dose (1×10^{16}). Após um recozimento a 900°C , por 30 minutos, ocorre a formação de defeitos estendidos, tais como discordâncias, na região onde anteriormente encontravam-se os defeitos pontuais. A deformação positiva é eliminada pelo recozimento, indicando que os defeitos estendidos surgem durante a relaxação das tensões mecânicas da rede. Aumentando a dose implantada para $3 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, os defeitos estendidos já são observados após a implantação iônica na região centrada na profundidade do alcance projetado (R_p). Para as doses de 1×10^{17} e $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, verifica-se o aparecimento de uma segunda camada deformada, próxima da superfície, na qual a rede cristalina encontra-se comprimida. Nenhum tipo de defeito foi detectado na região superficial por TEM, contudo, após um recozimento a $900^\circ\text{C}/30$ min, pequenas cavidades, com diâmetro de $\sim 5\text{-}10$ nm, ficam claramente visíveis nesta região, numa distribuição que vai da superfície até uma profundidade de 120 nm. Isto implica que a contração da rede é causada pela presença de um grande número de pequenos aglomerados de vacâncias na camada superficial do substrato. Os aglomerados de maior tamanho têm seu volume médio aumentado durante o recozimento a 900°C , à custa da dissolução dos aglomerados menores, o que os torna visíveis ao microscópio eletrônico. A implantação de $6 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ produz um perfil de danificação que se estende até a superfície. Vários tipos de defeitos, como discordâncias, falhas de empilhamento e cavidades, foram identificados. As medidas de HRXRD não apresentaram picos bem definidos, que possam ser associados à existência de uma camada deformada. Este fato pode ser atribuído à formação dos defeitos estendidos ou a uma relaxação parcial da deformação.

<i>Dose</i> [O^+/cm^2]	$\Delta d/d$ [ppm]
1×10^{16}	3850
3×10^{16}	≥ 4650
1×10^{17}	- 994
3×10^{17}	- 2650
6×10^{17}	≈ 0

Tabela 1 - Variação da deformação mecânica em função da dose de oxigênio implantada para uma temperatura de 500°C e energia de 160 keV.

A presença de complexos constituídos de vacâncias na região superficial de amostras implantadas com oxigênio em alta temperatura foi confirmada pelo uso da espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PAS)^[27]. Uma amostra implantada com dose de $8 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, a 530°C e energia de 500 keV ($R_p = 860 \text{ nm}$), mostrou que o parâmetro S é maior que 1 na região adjacente à superfície, indicando que aí existe uma alta concentração de defeitos de volume vazio (cavidades). Esta constatação está em concordância com os resultados obtidos por TEM e RBS canalizado. Na análise realizada por microscopia eletrônica de transmissão não se observam defeitos estendidos desde a superfície até uma profundidade de $\approx 600 \text{ nm}$. De maneira consistente, o espectro de RBS canalizado desta amostra praticamente não se diferencia do espectro de uma amostra não-implantada até esta profundidade, corroborando a ausência de defeitos de natureza intersticial nesta região. Além de 600 nm (próximo do fim de percurso), diversos tipos de defeitos são perfeitamente visíveis por TEM (inclusões de óxido, falhas de empilhamento, etc). Mantendo-se as mesmas condições de energia e temperatura, mas aumentando a dose para $1,1 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, uma camada adicional de defeitos estendidos é formada entre a superfície e a região altamente danificada de fim de percurso. Este fenômeno é acompanhado pela diminuição do parâmetro S na região superficial a valores abaixo de 1. Além disto, a nova camada defeituosa é separada tanto da superfície quanto da região danificada mais profunda por regiões isentas de defeitos estendidos. Tais fatos levam à conclusão de que esta camada surgiu como resultado da relaxação da tensão mecânica negativa provocada pela implantação em alta temperatura.

A magnitude da contração da rede na região superficial também depende da temperatura. Em princípio, espera-se que uma maior temperatura de implantação, ao favorecer o recozimento dinâmico, produza valores menores de tensões mecânicas. Esta expectativa é ratificada por experimentos realizados com implantação de oxigênio em alta dose e alta energia^[28]. A Tabela 2 lista os valores de $\Delta d/d$ calculados a partir de difratogramas de HRXRD para implantações de $7 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, com energia de 1 MeV ($R_p = 1,3 \mu\text{m}$), em diferentes temperaturas do substrato.

A altíssima dose de oxigênio necessária à fabricação de lâminas SIMOX convencionais demanda a utilização de uma densidade de corrente de feixe na faixa de $\approx 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, para que este processo seja economicamente viável. Este requisito somente é satisfeito em implantadores especiais, como os modelos fabricados pelas empresas *Eaton*, *Ibis* e *Hitachi*. As condições extremas desta implantação facilitam a visualização de uma ampla variedade de estruturas defeituosas causadas pela implantação iônica. A implantação da dose típica para substratos SIMOX ($1,8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$), com energia de 200 keV ($R_p = 425 \text{ nm}$), temperatura de 550°C e densidade de corrente de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ leva à

formação de bolhas preenchidas com oxigênio na região superficial do silício^[29], o que não se verifica quando a mesma implantação é realizada a 525°C. Na vizinhança das bolhas, não são detectados defeitos ou deformações mecânicas a elas associadas. Na porção inferior da camada superficial de Si ($\approx 0,2-0,3 \mu\text{m}$), existem pequenas falhas de

<i>Temperatura</i>	$\Delta d/d$
[°C]	[ppm]
150	- 4600
225	- 3900
300	- 3500
375	- 2000
450	- 1700

Tabela 2 - Deformação mecânica provocada por implantações de oxigênio em diferentes temperaturas do substrato ($E = 1 \text{ MeV}$, $Dose = 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

empilhamento e microgeminções. A dose de oxigênio é suficiente para formar uma camada enterrada contínua de dióxido de silício, com espessura de $\approx 0,4 \mu\text{m}$. Aumentando a temperatura de implantação para 600°C, aparecem defeitos lineares ao longo dos planos {111}, localizados acima do óxido enterrado, com comprimento variando de 40 a 140 nm. Estes defeitos são formados por várias falhas de empilhamento descontínuas. A interface entre o óxido enterrado e o substrato não é abrupta, sendo acompanhada de linhas de precipitados de óxido dispersos pela matriz de silício. Abaixo do óxido enterrado, encontram-se regiões altamente danificadas, contendo numerosos defeitos em planos {113} e falhas de empilhamento que podem estender-se até $0,5 \mu\text{m}$ além da interface inferior. Os “defeitos {113}” têm 10 a 40 nm de comprimento, com uma largura que não excede alguns poucos nanômetros. Inicialmente identificados como coesita, uma fase de SiO_2 formada em alta pressão, os defeitos {113} são atualmente considerados como constituídos por silício hexagonal, formado pela precipitação de intersticiais de silício.

1.3 Motivação

O principal objetivo da presente tese é o estudo da acumulação de danos por implantação de oxigênio em alta temperatura. Devido às peculiaridades da implantação em alta temperatura, verificadas durante o desenrolar do trabalho experimental, à

implantação de oxigênio foram adicionadas experiências com outros íons leves, principalmente nitrogênio e neônio. Com isto, objetivou-se não apenas enfatizar a aplicabilidade de certas conclusões derivadas da análise dos resultados obtidos com implantações de oxigênio a um maior número de íons, mas também ressaltar as diferenças significativas encontradas na produção de danos por íons de massas bastante similares.

O conhecimento alcançado sobre acúmulo de danos em alta temperatura poderá fornecer subsídios para o aperfeiçoamento dos métodos de fabricação de lâminas SIMOX com baixa dose de oxigênio ($<4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Os processos desenvolvidos recentemente (brevemente descritos na secção 1.1) foram baseados em considerações empíricas, em maior ou menor grau. A otimização destas propostas, ou a concepção de novas idéias, poderá ser beneficiada pela aplicação do conhecimento gerado pelas experiências descritas nesta tese.

CAPÍTULO II

Técnicas experimentais

2.1 Descrição dos equipamentos e técnicas de análise

Os substratos utilizados nos experimentos do presente estudo foram lâminas de Si monocristalino crescido pelo método Czochralski. Uma das faces das lâminas é polida e sua superfície apresenta orientação (100). As implantações foram realizadas no implantador AI-300 do Instituto de Física da UFRGS. A tensão máxima de terminal é de

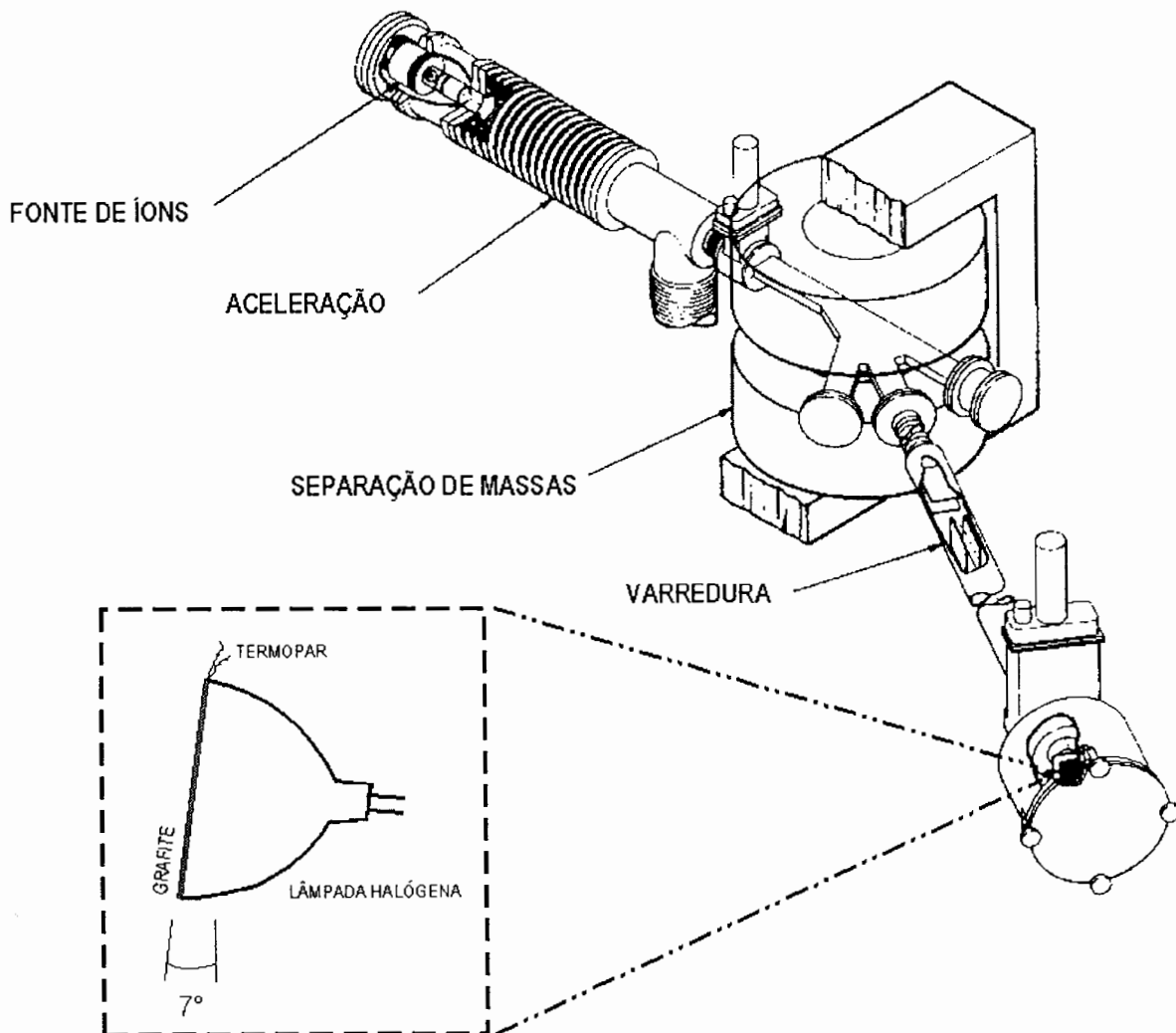


Figura 4 - Implantador de íons AI-300.

300 kV e a separação de massas ocorre após a aceleração dos íons, conforme mostra a Figura 4. A fonte de íons, no caso das implantações de oxigênio, nitrogênio e neônio, é uma fonte de rádiofreqüência ^[30], com a qual é possível obter correntes totais de feixe de 300 μA . A implantação é realizada com a amostra presa a uma placa de grafite, que se encontra inclinada de um ângulo de 7° em relação à direção do feixe incidente (ver inserção da Figura 4). Além da inclinação, a amostra é girada em torno de um eixo paralelo à direção de incidência do feixe, de acordo com a ilustração da Figura 5(a), com o objetivo de minimizar a probabilidade de canalização de íons durante a implantação. A posição escolhida para definir a origem desta rotação (0°) é aquela em que um plano de clivagem fica paralelo em relação à projeção da direção de incidência do feixe sobre

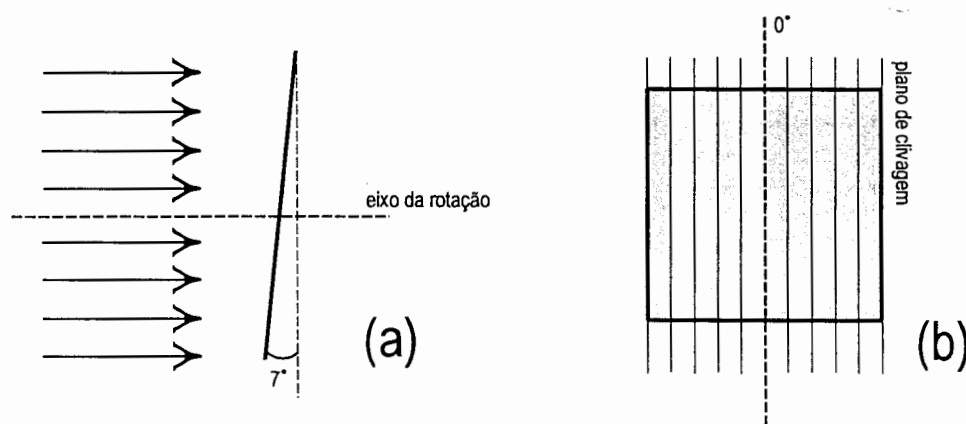


Figura 5 - (a) Definição do eixo de rotação da amostra durante a implantação. (b) Posição de referência (0°) da amostra.

a amostra [Figura 5(b)]. A base de grafite é aquecida por uma lâmpada halógena acoplada à sua face posterior. Um termopar de Cromel-Alumel (tipo K), também afixado à base, é usado para monitorar a temperatura. A estabilidade da temperatura durante a implantação é mantida por um controlador NOVUS modelo N1100 ^[31], que executa um controle PID (proporcional-integral-derivativo) por meio de um algoritmo digital. Graças a este controle, a variação máxima de temperatura nos processos de implantação iônica permanece na faixa de $\pm 2^\circ\text{C}$.

As amostras implantadas foram analisadas através das seguintes técnicas :

- Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)
- Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)
- Difração de Raios-X de alta resolução (HRXRD)

Uma breve descrição de cada uma das técnicas de análise empregadas será dada a seguir.

2.1.1 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de RBS^[32] é amplamente difundida na área de implantação iônica, especialmente para medir perfis de alcance e de defeitos de íons implantados em substratos cristalinos. Ela é baseada na detecção, medida de energia e contagem dos íons retroespalhados pelo alvo durante o bombardeamento de uma amostra com íons leves (normalmente H^+ , He^+ ou He^{++}). A Figura 6 ilustra a montagem experimental necessária

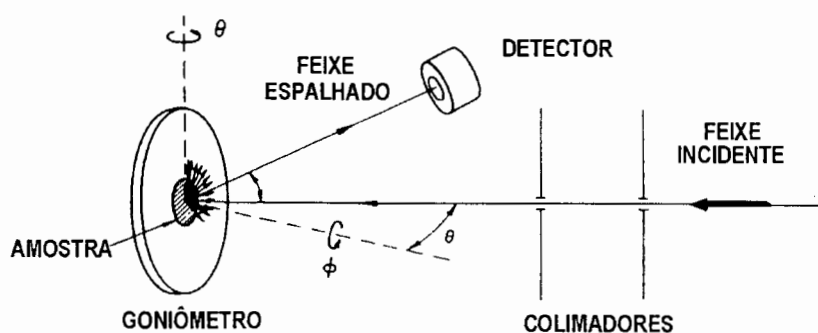


Figura 6 - Montagem experimental para RBS.

à realização da técnica. O detector, essencialmente um diodo semiconductor reversamente polarizado, gera um pulso elétrico, cuja amplitude é proporcional à energia do íon retroespalhado, para cada partícula que entra em sua região de depleção. Este sinal elétrico, resultado da geração de pares elétron-lacuna, é amplificado e enviado para um analisador multicanal (MCA, do inglês "Multichannel analyzer"), um instrumento composto por um conversor A/D (analógico-digital) e por um sistema digital. Os valores de tensão lidos pelo A/D são discriminados segundo uma escala previamente definida de energias. As unidades desta escala estão associadas a endereços de memória denominados canais. Os espectros medidos nesta tese, por exemplo, têm 512 canais. Cada canal acumula o número total de eventos (pulsos) detectados pelo sistema dentro de sua faixa de energias durante o tempo de aquisição do espectro.

O porta-amostras está acoplado a um goniômetro, permitindo a orientação do cristal em relação à direção do feixe incidente. Quando o feixe de íons fica perfeitamente alinhado com uma direção cristalográfica principal, a taxa de contagens no detector (devido aos projéteis retroespalhados) diminui consideravelmente. Nesta situação, os íons penetram em "canais" da rede cristalina (conforme Figura 7), de forma que a probabilidade de sofrerem colisões nucleares fica bastante reduzida. Os espectros RBS alinhados com uma direção da rede cristalina são denominados *espectros canalizados* ou *alinhados*, em oposição aos espectros de orientação aleatória, nos quais uma estrutura

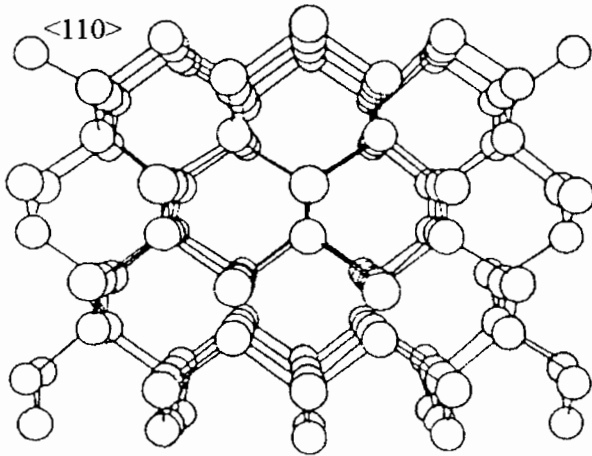


Figura 7 - Rede de silício alinhada em relação à direção <110>.

cristalina não se diferencia significativamente de uma estrutura amorfa. A razão entre as contagens dos espectros aleatório e canalizado de uma amostra implantada, tendo como referência o espectro alinhado de uma amostra não-implantada, permite determinar o perfil de danificação causado pela implantação. Este método é aplicado iterativamente para cada canal dos espectros medidos, considerando que a perda da condição de

canalização seja devida a dois fatores : um resultante do desvio de trajetória induzido pelo freamento nuclear em um cristal perfeito e outro, da interação entre os íons do feixe canalizado e os danos cristalográficos provocados pela implantação iônica^[33].

A escala de energia dos espectros é transformada em uma escala de profundidade supondo que a perda de energia por freamento eletrônico seja constante. A partir da Figura 8, escrevem-se as seguintes equações :

$$E_1 = E_0 - x \cdot S_E|_{E_0}$$

$$E_2 = K_M \cdot E_1 = K_M \cdot (E_0 - x \cdot S_E|_{E_0})$$

$$E_3 = E_2 - \frac{1}{\cos \theta} \cdot x \cdot S_E|_{E_2}$$

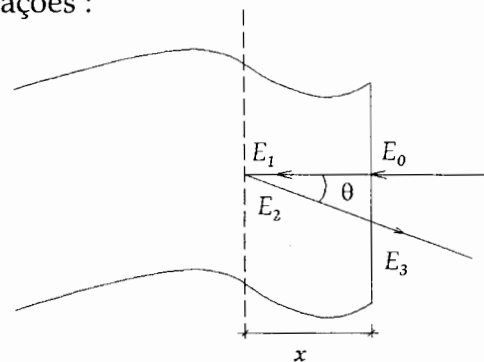


Figura 8 - Conversão da escala de energia em profundidade.

onde E_0 é a energia do feixe incidente; $S_E|_{E_0}$, o freamento eletrônico para a energia E_0 ; E_1 , a energia do feixe canalizado após percorrer a distância x ; E_2 , a energia do íon após a colisão que resulta em retroespalhamento na direção do detector; $S_E|_{E_2}$, o freamento eletrônico para a energia E_2 ; E_3 , a energia de saída do íon e K_M , o fator cinemático. O uso de valores diferentes para o freamento eletrônico nas trajetórias de entrada e de saída do íon tem como objetivo melhorar a precisão do cálculo da profundidade. A energia perdida pelo feixe ao percorrer a distância x é igual à diferença de energia entre o canal de superfície ($=K_M E_0$) e o canal correspondente à energia E_3 . Assim, deduz-se uma relação entre energia e distância :

$$\Delta E = K_M \cdot E_0 - E_3 = x \cdot (K_M \cdot S_E|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta} \cdot S_E|_{E_2})$$

$$\frac{\Delta E}{x} = K_M \cdot S_E|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta} \cdot S_E|_{E_2}$$

2.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é baseada na difração de um feixe de elétrons por uma amostra muito fina^[34]. Um feixe eletrônico extremamente colimado é acelerado por uma tensão tipicamente na faixa de 100 a 200 kV, incidindo em uma região cristalina em que se encontram defeitos ou impurezas. A interação dos feixes difratados possibilita a construção de uma imagem destas estruturas e, em alguns casos, a identificação de defeitos cristalográficos. O comprimento de onda dos elétrons acelerados por uma tensão de 100 kV é de 0,0037 nm, diminuindo para 0,0025 nm, se a

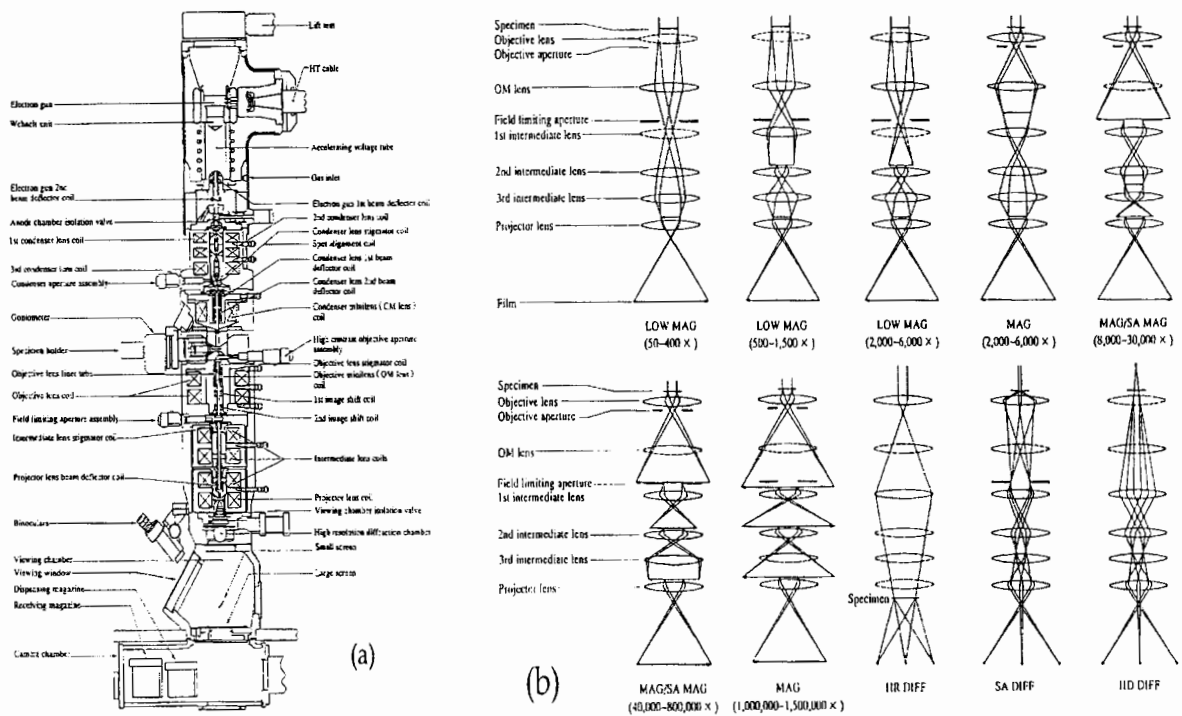


Figura 9 - (a) Corte longitudinal da coluna do microscópio JEM-2010. (b) Formação de imagem no microscópio JEM-2010.

tensão aceleradora for aumentada para 200 kV. O diâmetro do feixe pode ser ajustado para 0,5 nm nos melhores microscópios. Estes valores permitem que o feixe de elétrons

seja utilizado como uma “sonda” quase ideal para explorar estruturas formadas por um número restrito de átomos.

A Figura 9(a) mostra um corte longitudinal do microscópio pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A fonte de elétrons é um filamento de LaB_6 aquecido por corrente elétrica até uma temperatura de $\approx 1500^\circ\text{C}$. As lentes condensadoras permitem o ajuste da iluminação da amostra e as lentes objetivas são responsáveis pela maior parte do aumento. As lentes projetoras projetam a imagem formada sobre a tela fluorescente. O microscópio pode operar no modo de difração ou no modo de imagem, dependendo da configuração de lentes e aberturas adotada. A Figura 9(b) ilustra os vários modos de difração e imagem possíveis no microscópio JEM-2010.

Dada a espessura diminuta de material necessária à difração de elétrons (em Si, de 50 nm a 500 nm), a preparação de amostras para TEM é um procedimento longo e delicado, exigindo atenção e cuidado em cada um de seus passos. De maneira resumida, pode-se dividir o processo que utilizamos na preparação em quatro etapas : colagem e corte de amostras, polimento mecânico, “*dimpling*” e acabamento por desbaste iônico (“*ion milling*”). A Figura 10 ilustra estas etapas. Após o corte da lâmina de silício, as amostras implantadas são coladas com as superfícies polidas colocadas face a face. Para completar uma determinada espessura, placas de silício são sucessivamente colados

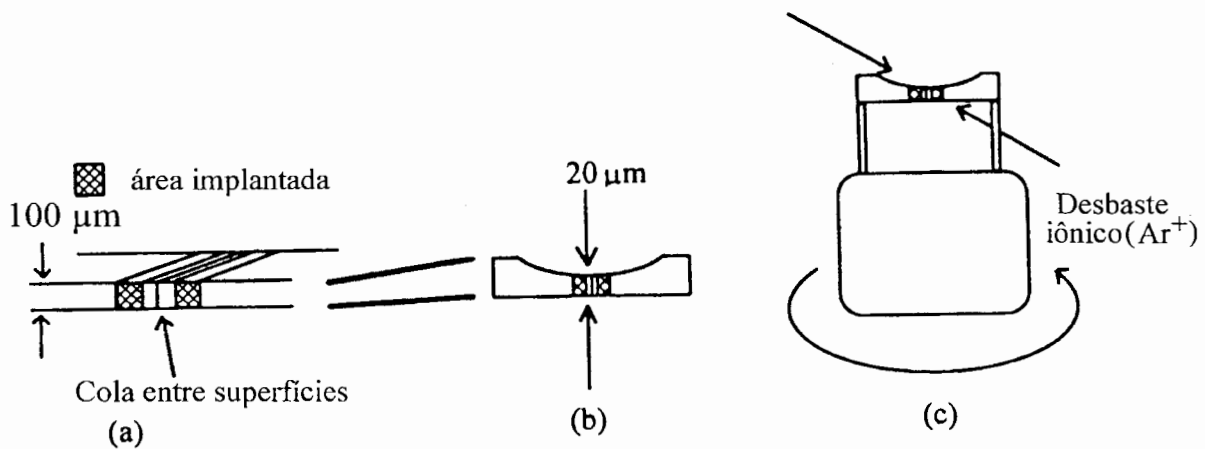


Figura 10 - Etapas de preparação de amostras para TEM.

sobre as amostras de interesse, formando um pequeno “tijolo” de lâminas. Este tijolo é serrado perpendicularmente ao plano da cola, produzindo vários “sanduíches” de amostras [ver Figura 10(a)]. O polimento mecânico reduz a espessura do sanduíche a $\approx 100\ \mu\text{m}$, com uma das duas faces quase especularmente polida. A redução da espessura na região central do sanduíche é realizada por um disco de cobre girante impregnado com uma pasta de polimento que contém grãos de diamante. A abrasão mecânica

provocada pela pasta diamantada reduz a espessura no centro da amostra para aproximadamente $20\ \mu\text{m}$. A perfuração desta região mais fina é feita por íons de Ar^+ com energia de 4 keV. A microscopia de transmissão é fruto da difração de elétrons em regiões próximas das bordas do furo produzido pelo desbaste iônico.

2.1.3 Difração de Raios-X de alta resolução (HRXRD)

A difração de Raios-X por cristais foi descoberta por Laue, em 1912. Sua aplicação aos semicondutores, contudo, data de período relativamente recente^[35]. A Figura 11 ilustra o princípio deste método. Uma fonte de Raio-X emite a radiação, que é colimada e filtrada por dois cristais de germânio. Ao atingir a amostra, portanto, o feixe de Raios-X praticamente não apresenta dispersão em comprimento de onda. A difração da radiação nos planos cristalinos da amostra ocorre quando o ângulo de incidência satisfaz a condição de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta_B$, onde d é a distância interplanar e n , a ordem da difração). Variando ligeiramente o ângulo θ , as condições de difração são modificadas, o que permite obter os espectros de difração de Raio-X (Intensidade $\times \Delta\theta$), também

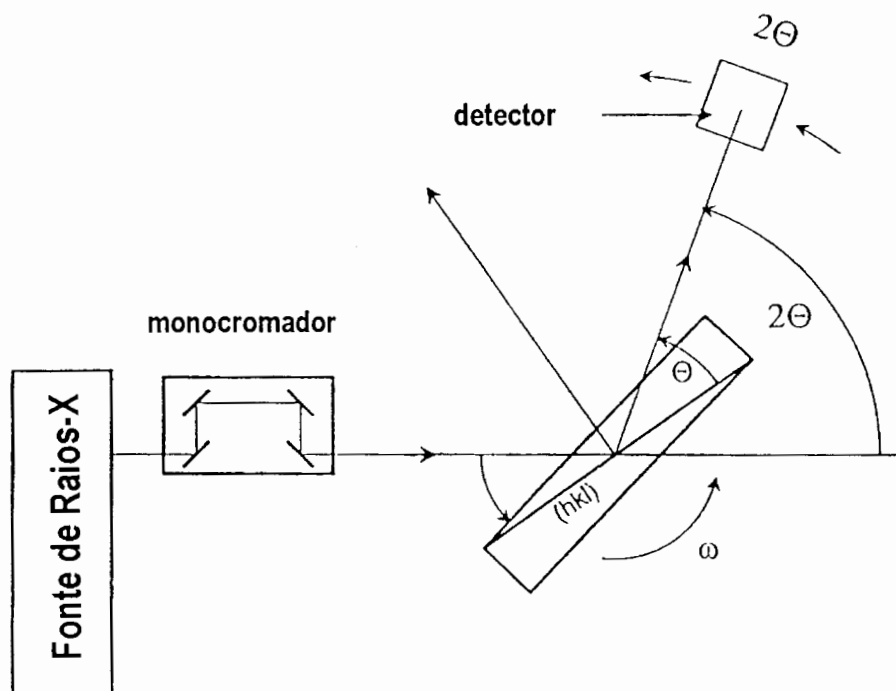


Figura 11 - Aparato experimental para realização da difração de Raios-X.

denominados *difratogramas*. O difratômetro usado nas medidas desta tese é um Philips, modelo X'Pert, possuindo uma fonte de Raio-X com tubo de cobre ($K\alpha_1$, $\lambda = 0,1541\ \text{nm}$). O ângulo de Bragg para os planos (004) no Si é $34,564^\circ$.

Os planos cristalinos do substrato produzem um pico de difração de grande magnitude, pois a profundidade de extinção (definida como a profundidade na qual a intensidade do Raio-X incidente cai a $1/e$ do seu valor inicial) para o comprimento de onda da radiação $K\alpha_1$ é $4,8\mu\text{m}$ ^[36]. A existência de uma deformação mecânica no material, por sua vez, leva ao surgimento de picos laterais bem definidos. Uma contração da rede (diminuição da distância entre planos cristalinos) é responsável por picos à direita do pico principal, pois nesta situação a lei de Bragg é satisfeita para um ângulo ligeiramente maior que o normal. Da mesma forma, uma expansão da rede manifesta-se pelo aparecimento de picos de difração à esquerda do pico principal. A diferença do parâmetro de rede na região deformada em relação ao parâmetro do substrato pode ser determinada pela fórmula^[35]:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta_B \cdot \Delta\omega$$

onde $\Delta\omega$ é a separação angular entre os picos de Bragg do substrato e da camada deformada e θ_B , o ângulo de Bragg. Quando a interface entre a camada submetida à tensão mecânica e a matriz cristalina é bastante abrupta, observa-se também uma série de franjas de interferência próximas ao pico do substrato.

Uma descrição matemática mais completa da difração de Raios-X, denominada teoria dinâmica da difração, está além do escopo do presente trabalho, contudo, uma excelente apresentação desta teoria pode ser encontrada na literatura^[36].

CAPÍTULO III

Resultados experimentais

3.1 Acumulação de danos por implantação de oxigênio

3.1.1 Influência do ângulo de rotação sobre a acumulação de danos

Para um estudo sistemático da acumulação de danos por implantação iônica, é necessário assegurar que as condições da implantação sejam repetitivas, eliminando a influência de variáveis indesejáveis ou aleatórias. Apesar de todo o cuidado tomado para garantir a reprodução das condições da montagem experimental, os primeiros experimentos produziam resultados não-repetitivos. Uma mesma dose, implantada com energia e temperatura idênticas, mas em ocasiões diferentes, apresentava perfis de danos completamente distintos. Uma análise criteriosa das experiências revelou que uma única

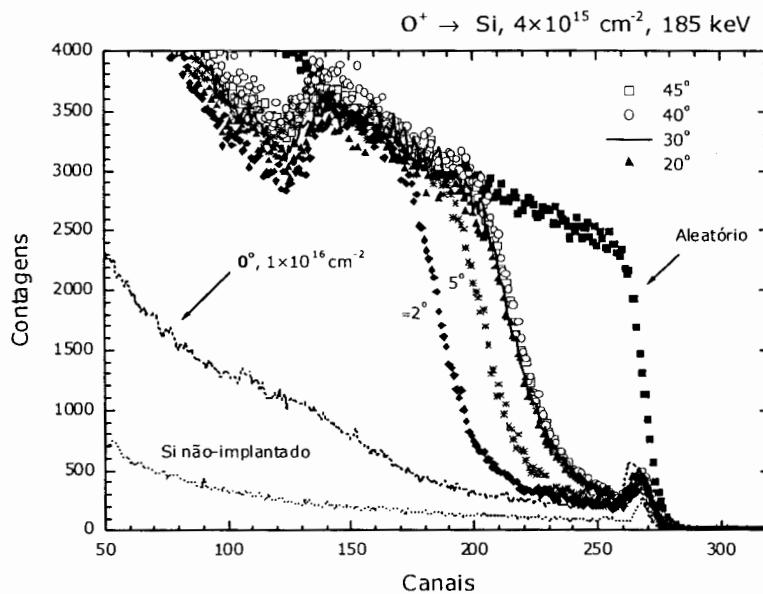


Figura 12 - Influência do ângulo de giro da amostra sobre a acumulação de danos por implantação iônica.

variável não era controlada durante a implantação iônica : o ângulo de giro da amostra. Para determinar sua influência sobre a acumulação de danos, implantações idênticas foram realizadas em amostras posicionadas em diferentes ângulos de rotação em relação

aos planos {110}. Os ângulos foram determinados de acordo com o procedimento descrito na secção 2.1. Uma camada amorfa enterrada foi criada nas amostras pela implantação de uma dose de $4 \times 10^{15} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ à temperatura ambiente, com energia de 185 keV ($R_p \approx 400 \text{ nm}$). A Figura 12 mostra os espectros canalizados obtidos nestas amostras por meio da técnica de RBS com íons de hélio acelerados a 900 keV. O espectro canalizado de uma amostra com dose de $1 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, implantada com mesma energia e ângulo de 0° , juntamente com o espectro de uma amostra não-implantada, também está mostrado na figura. As implantações realizadas com ângulos entre 20° e 45° resultaram na formação de camadas amorfas enterradas com espessuras praticamente iguais ($\approx 300 \text{ nm}$). Reduzindo esta rotação para 5° , a espessura desta camada passou a $\approx 250 \text{ nm}$. Para a implantação em que a amostra foi girada de $\approx 2^\circ$ em relação aos planos {110}, a camada amorfa tem apenas $\approx 170 \text{ nm}$ de espessura, desaparecendo completamente na amostra em que o ângulo de giro permaneceu em 0° . O nível de danificação observado nesta amostra não difere muito do de uma amostra não-implantada. Esta experiência evidenciou que o ângulo de giro afeta drasticamente a acumulação de danos. Este fenômeno ocorre devido ao favorecimento da canalização planar, que se verifica quando o ângulo de rotação encontra-se dentro de uma determinada faixa de valores ($\lesssim 5^\circ$). Na canalização planar, os “caminhos” em que a probabilidade de colisão nuclear é muito baixa são criados por planos paralelos de átomos e não por átomos individuais alinhados em “colunas” (conforme mostrado na Figura 7). A partir desta constatação, o ângulo de giro em todos os experimentos posteriores foi mantido entre 20° e 25° , evitando-se assim a ocorrência da canalização planar.

3.1.2 Acumulação de danos à temperatura ambiente (T_{AMB})

O primeiro experimento realizado no âmbito da acumulação de danos foi a implantação de diferentes doses de oxigênio à temperatura ambiente (T_{AMB}) com energia de 185 keV. A Figura 13 apresenta os perfis de dano extraídos de espectros RBS medidos nas amostras implantadas com doses de 1×10^{15} , 2×10^{15} , 3×10^{15} e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A acumulação de danos para implantações à temperatura ambiente é um assunto bastante conhecido e os perfis mostrados apenas confirmam os modelos existentes, mostrando que o acúmulo de defeitos segue aproximadamente o perfil de energia depositada por colisões nucleares. O perfil de energia depositada versus profundidade, representado pela linha sólida no gráfico, foi obtido por simulação com o programa TRIM^[37]. O espectro RBS não permite identificar o tipo de defeitos gerados pela implantação iônica,

contudo, a descanalização somente pode ser causada por átomos intersticiais (ou aglomerados de intersticiais), defeitos estendidos (discordâncias, falhas de empilhamento, anéis de discordâncias, etc) ou fase amorfa.

A concentração inicial de oxigênio presente na amostra também influencia a acumulação de danos. A realização de experimentos nesta área teve como primeira etapa

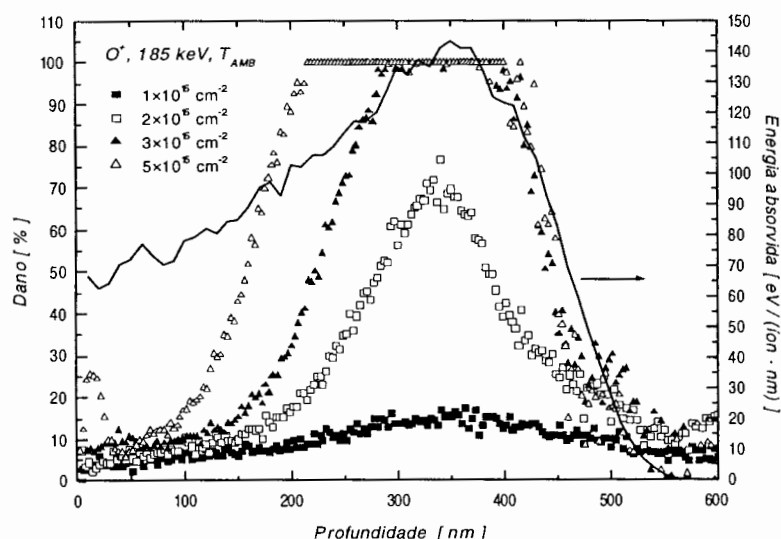


Figura 13 - Perfis de danificação (experimental) e energia depositada pelo feixe (simulado) para implantações de oxigênio à temperatura ambiente.

a criação de platôs com concentração constante de oxigênio em Si. Utilizando o programa TRIM, foram simuladas 5 energias de implantação de oxigênio em Si: 20 keV, 30 keV, 50 keV, 80 keV e 120 keV. A Figura 14 mostra as simulações e a soma dos perfis (com coeficientes apropriados), produzindo um platô de oxigênio em Si. As

doses necessárias para produção de um platô de 1% de oxigênio em silício estão listadas na Tabela 3. O platô estende-se da superfície até uma profundidade de ≈ 300 nm.

Energia [keV]	Dose [cm^{-2}]
20	$1,10 \times 10^{15}$
30	$1,39 \times 10^{15}$
50	$2,77 \times 10^{15}$
80	$3,60 \times 10^{15}$
120	$6,94 \times 10^{15}$

Tabela 3 - Implantações para formação de um platô de 1% de oxigênio em silício.

Foram produzidos platôs de 1% e 2% de oxigênio em silício, em temperaturas de 450°C e 500°C, respectivamente. Uma alta temperatura durante a formação do platô é necessária para evitar a amorfização do substrato. A evolução de danos no platô foi

estudada empregando implantações de oxigênio com energia de 80 keV, à T_{AMB} . Os resultados obtidos encontram-se na Figura 15. Os valores do gráfico foram calculados a partir do pico do perfil de defeitos. A existência de uma pequena quantidade de oxigênio no silício afeta profundamente a taxa de acumulação de danos em função da dose implantada, embora o mecanismo de acumulação aparentemente não se modifique.

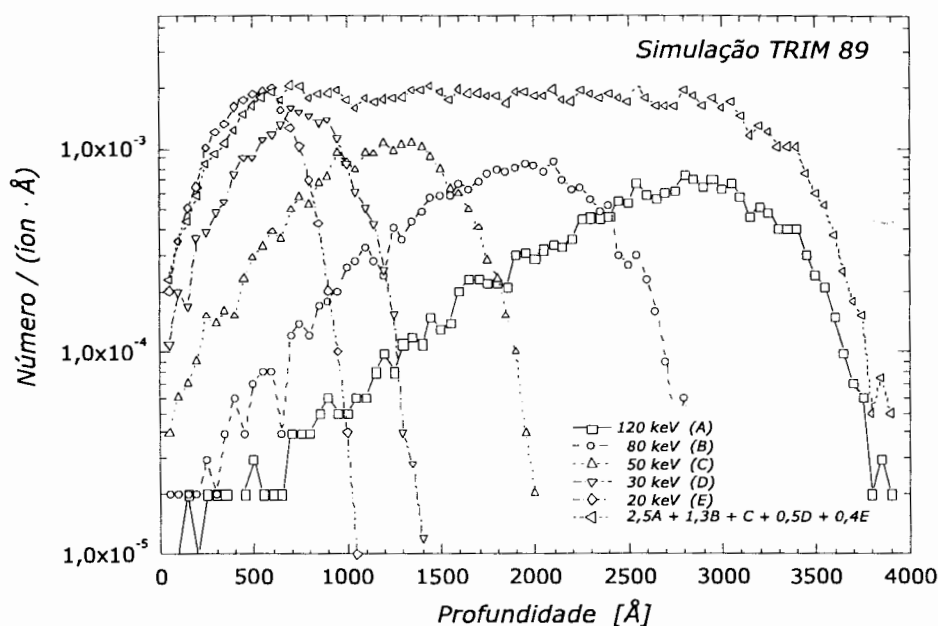


Figura 14 - Platô de concentração constante de oxigênio em Si produzido por implantação iônica.

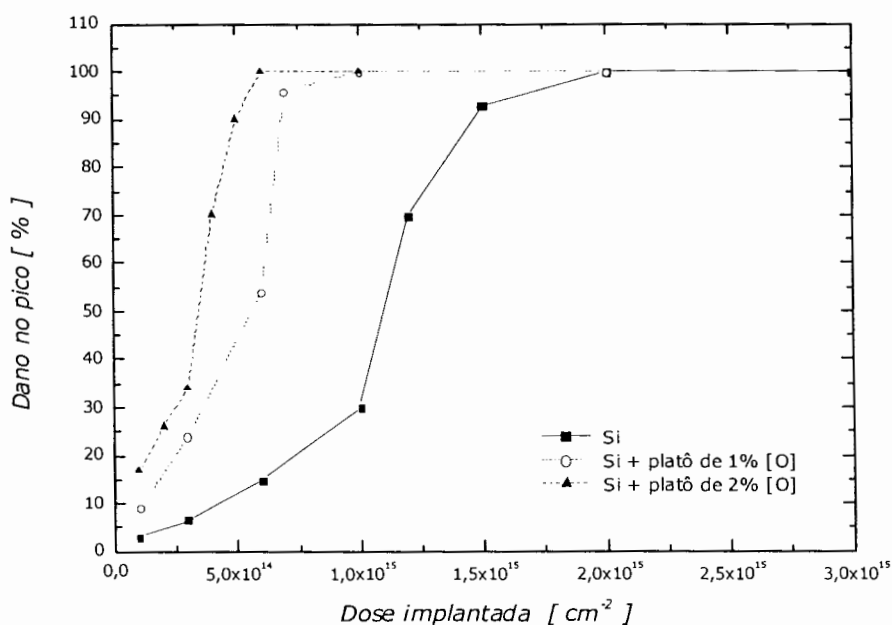


Figura 15 - Acumulação de danos em silício com platôs de oxigênio.

3.1.3 Efeito da temperatura sobre a acumulação de danos

A temperatura da amostra durante a implantação iônica influencia decisivamente o perfil da acumulação de danos. Este fenômeno é claramente visível na Figura 16, que mostra os perfis de danificação para uma implantação de $1 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, com energia de 120 keV ($R_p = 265 \text{ nm}$), em diferentes temperaturas do substrato. Há uma aparente eliminação de defeitos na região superficial (até $\approx R_p/2$), que se manifesta abruptamente quando a temperatura de implantação passa de 150°C a 200°C . Acima de 200°C , os perfis praticamente não apresentam diferenças. Conseqüentemente, a faixa de temperaturas entre 150°C e 200°C pode ser considerada como uma região de transição a partir da qual um novo mecanismo de acúmulo de danos torna-se operante.

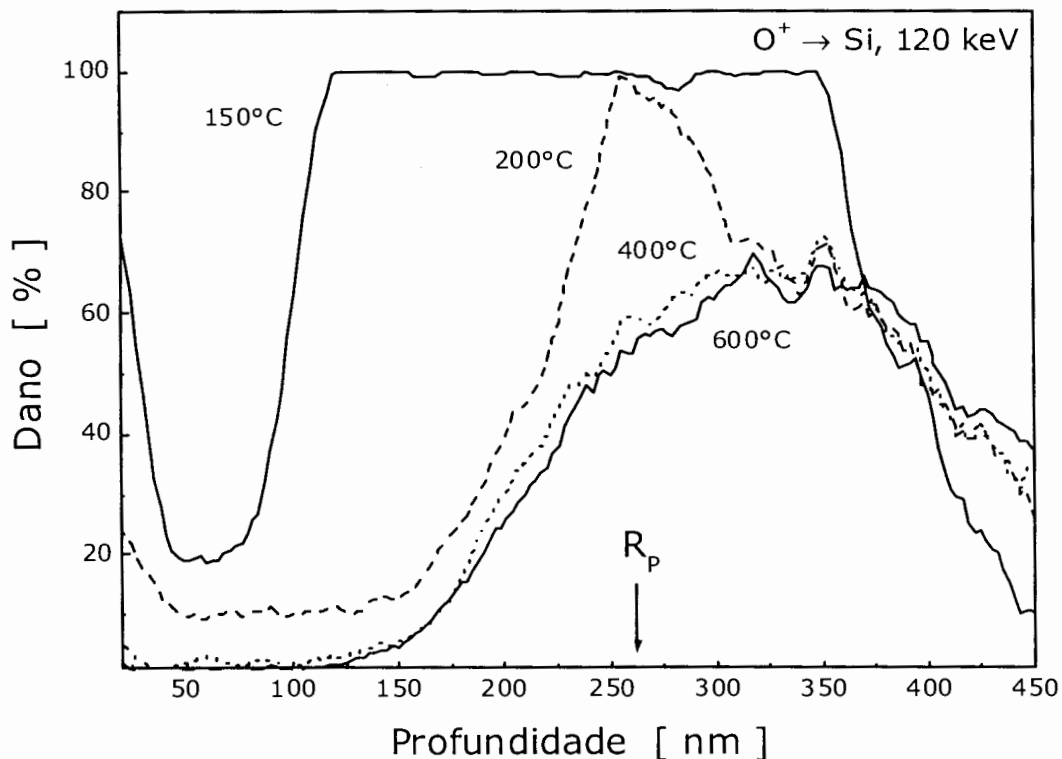


Figura 16 - Influência da temperatura sobre o perfil de danificação.

A acumulação de danos em função da dose para a temperatura de 600°C é mostrada na Figura 17 para as doses de 5×10^{16} , 2×10^{17} e $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. A energia de implantação é a mesma utilizada para as implantações à temperatura ambiente (185 keV). O perfil de danificação criado pelas implantações de alta dose a 600°C não mais

segue o perfil de energia depositada pelo feixe iônico, encontrando-se muito próximo do perfil de concentração dos íons implantados (linha grossa contínua). O perfil de concentração de oxigênio foi obtido por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) na amostra implantada com $2 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$. Observe-se também que há uma aparente saturação da quantidade de defeitos produzidos à medida que a dose implantada aumenta. Embora as doses implantadas em alta temperatura sejam $\approx 100 \times$ maiores que as doses implantadas à temperatura ambiente, não se observa a formação de uma camada amorfa enterrada a 600°C .

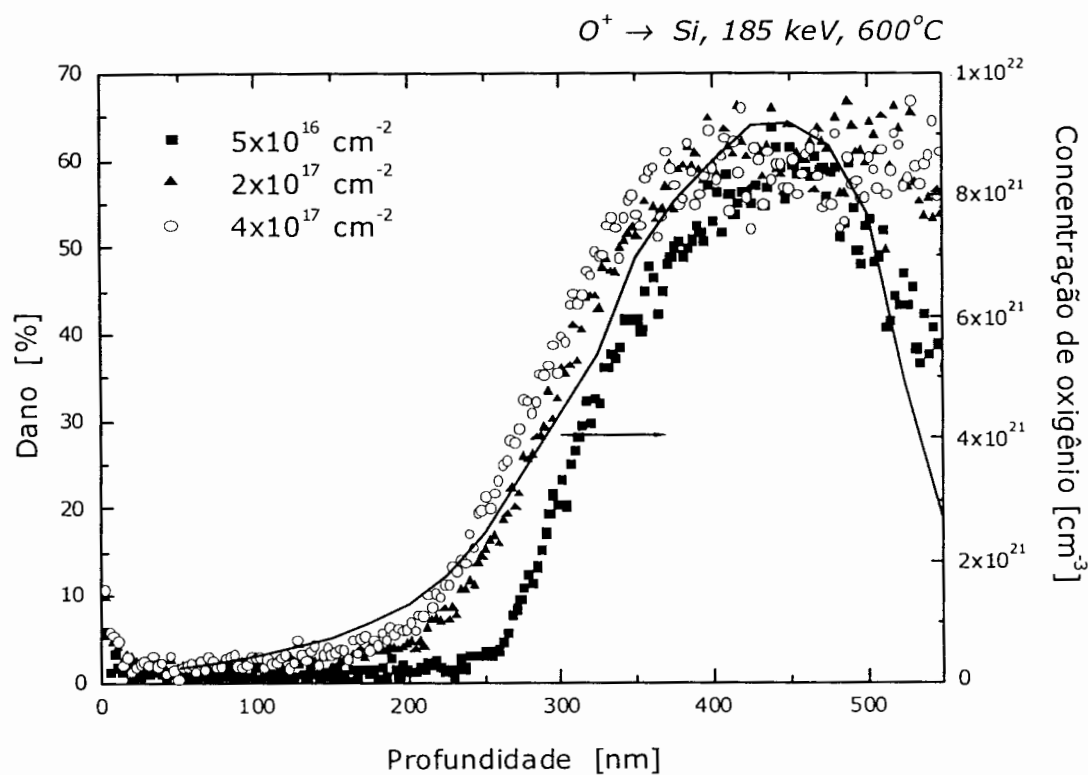


Figura 17 - Perfis de danificação (em diferentes doses) e concentração de oxigênio (medida na amostra implantada com $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) para implantações realizadas a 600°C .

3.2 Recristalização de silício em presença de oxigênio

A presença de oxigênio em uma camada amorfa de silício retarda significativamente a taxa de recristalização^[38]. Experimentos utilizando fornos convencionais, com temperaturas de 500°C a 750°C, para recozimento de amostras com camadas amorfas indicaram que oxigênio em concentração de 2% ($1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) já é suficiente para impedir o processo de recristalização epitaxial.

Com o objetivo de superar as limitações impostas pela presença do oxigênio à recristalização do silício, foram realizados experimentos nos quais este processo é assistido por uma implantação de oxigênio em alta temperatura. Neste caso, o substrato utilizado é o Si previamente implantado com $5 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, a 590°C e com energia de

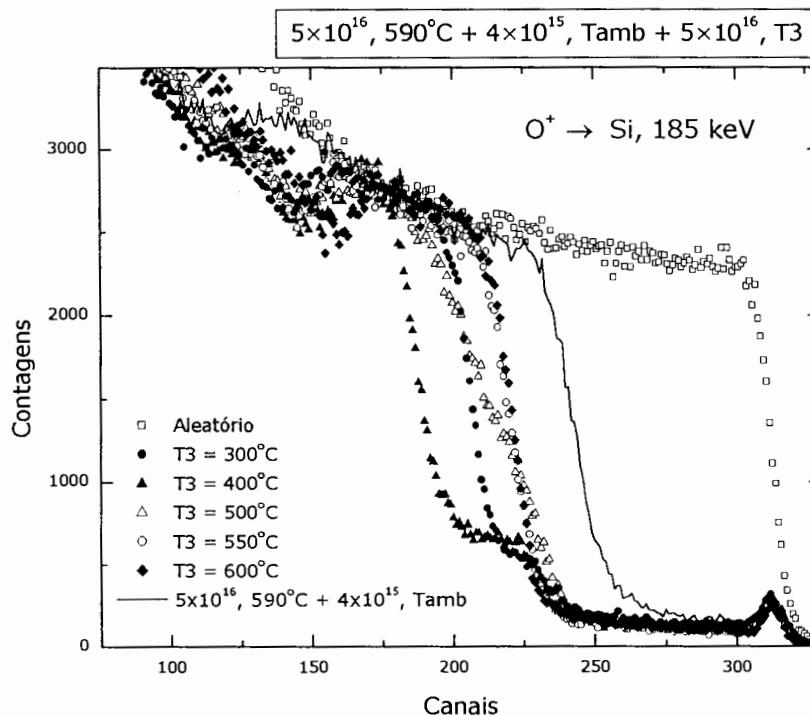


Figura 18 - Recristalização de silício assistida por feixe iônico.

185 keV. Uma camada amorfa enterrada foi criada por uma implantação adicional de oxigênio à temperatura ambiente com dose de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia idêntica à da primeira implantação (185 keV). A espessura desta camada é de $\approx 300 \text{ nm}$. A recristalização da camada amorfa foi realizada por uma terceira implantação com dose de $5 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ e energia de 185 keV. A temperatura do substrato foi mantida constante durante a recristalização. A Figura 18 mostra os espectros RBS (900 keV, He⁺)

obtidos para diferentes temperaturas da terceira implantação. Surpreendentemente, a maior taxa de recristalização foi obtida pela implantação a 400°C. Além disto, a recristalização assistida por feixe é mais eficiente que a recristalização térmica para temperaturas na faixa de 300°C. Uma comparação direta entre a recristalização por recozimento e a recristalização por feixe é dada pelos espectros RBS (900 keV, He⁺) da Figura 19. Nesta experiência, utilizaram-se quatro amostras com camadas amorfas

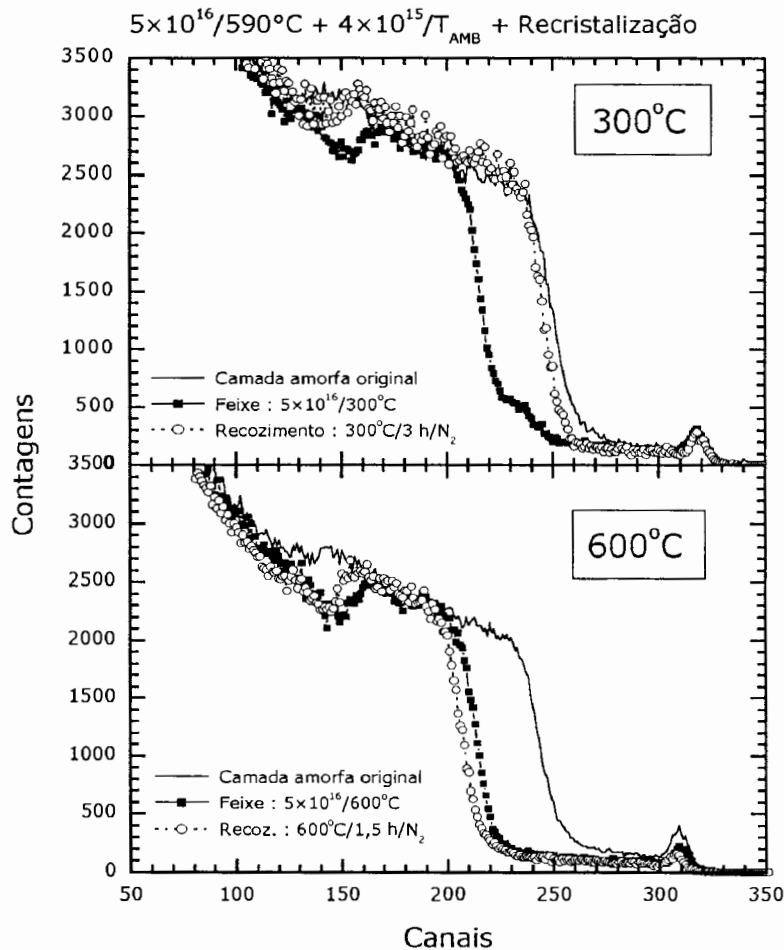


Figura 19 - Comparação da recristalização assistida por feixe com a recristalização por recozimento em duas temperaturas : 300 °C e 600 °C.

enterradas produzidas pelo método descrito anteriormente. Os dois processos de recristalização foram comparados para duas temperaturas : 300°C e 600°C. O tempo de recozimento em forno convencional adotado para cada temperatura é igual ao tempo tomado pela terceira implantação na temperatura correspondente. A diferença entre a

recristalização por feixe e a recristalização convencional é bem evidente para a temperatura de 300°C, tornando-se insignificante quando a temperatura de recristalização é aumentada para 600°C. No caso da recristalização a 300°C, a distância entre as interfaces amorfo-cristalinas geradas pelos dois processos é de ≈75 nm na interface anterior e de ≈30 nm na interface posterior.

O aumento da energia depositada pelos íons durante o recozimento assistido por feixe pode, em princípio, levar à recristalização de uma camada de silício contendo uma grande quantidade de oxigênio. Esta hipótese foi testada em um experimento no qual a dose da terceira implantação, realizada a 400°C, foi variada de $1 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ até $8 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$. O resultado é ilustrado pela Figura 20. Através da recristalização assistida por

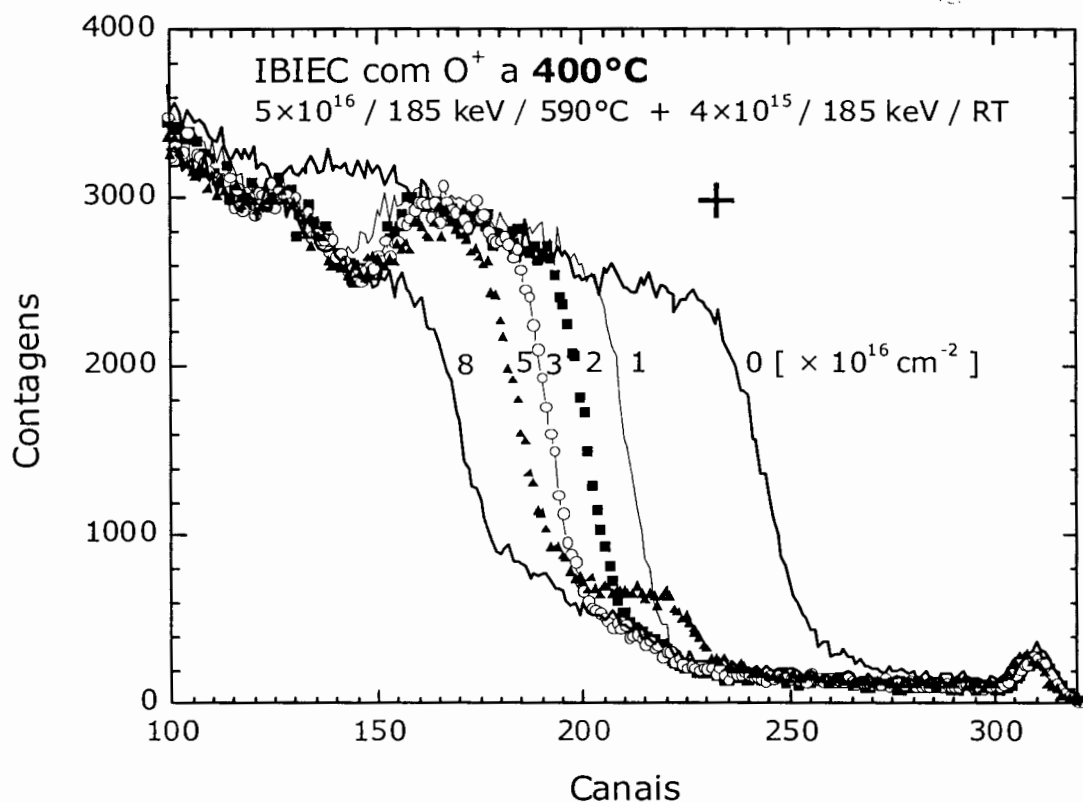


Figura 20 - Recristalização assistida por feixe iônico de um substrato de Si com ≈10% de oxigênio.

feixe iônico, foi possível recuperar a ordem cristalina de uma amostra de silício que contém aproximadamente 10% de oxigênio no pico da concentração, o que é impossível através do processo convencional de recristalização termicamente ativada.

As modificações estruturais introduzidas pela recristalização induzida por feixe iônico (IBIEC) foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As Figuras 21 e 22 mostram as fotografias de duas das amostras recristalizadas a 400°C.

Numa delas, ilustrada na Figura 21, a dose da terceira implantação (3×10^{16}) foi insuficiente para eliminar a camada amorfa enterrada, cuja espessura final ficou em aproximadamente 100 nm. A amostra com a maior dose total implantada, mostrada na Figura 22, não possui camada amorfa, embora a recuperação da ordem cristalina não

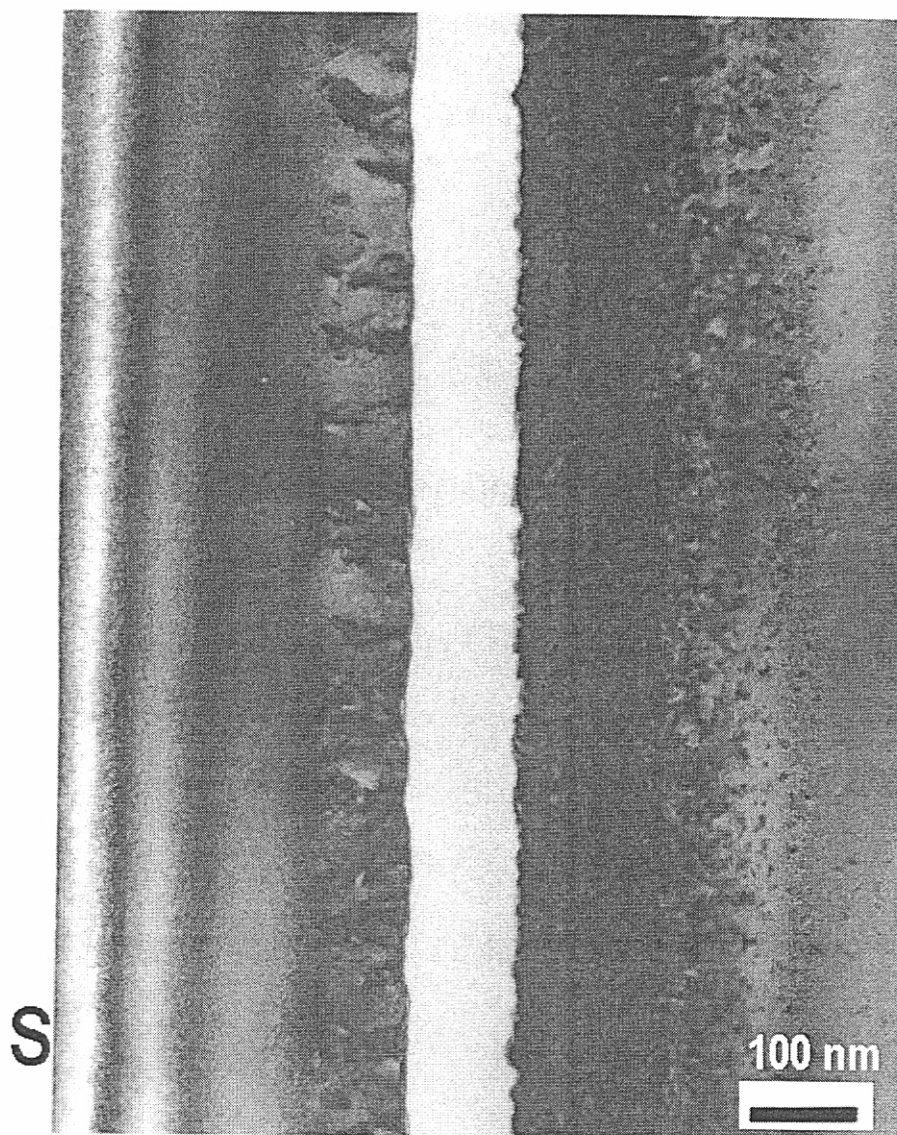


Figura 21 - Fotografia da amostra submetida a IBIEC em 400 °C, com terceira dose igual a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. A letra S indica a superfície da amostra.

tenha sido perfeita, pois a região anteriormente amorfa transformou-se em um cristal com uma grande densidade de defeitos estendidos. Em ambas as amostras, observa-se claramente a existência de camadas de defeitos bastante específicos nas regiões onde inicialmente situavam-se as interfaces amorpho-cristalinas. Estes defeitos são mais visíveis próximos da primeira interface, entretanto, outras fotografias, não mostradas nesta tese, também revelam sua presença abaixo da interface mais profunda. A camada superior de defeitos tem $\approx 80 \text{ nm}$ na Figura 21 e $\approx 150 \text{ nm}$ na Figura 22. Este tipo de defeito, cuja

composição ainda não foi esclarecida, encontra-se perfeitamente alinhado à rede da matriz cristalina, conforme revela a difração realizada nesta região na amostra com maior

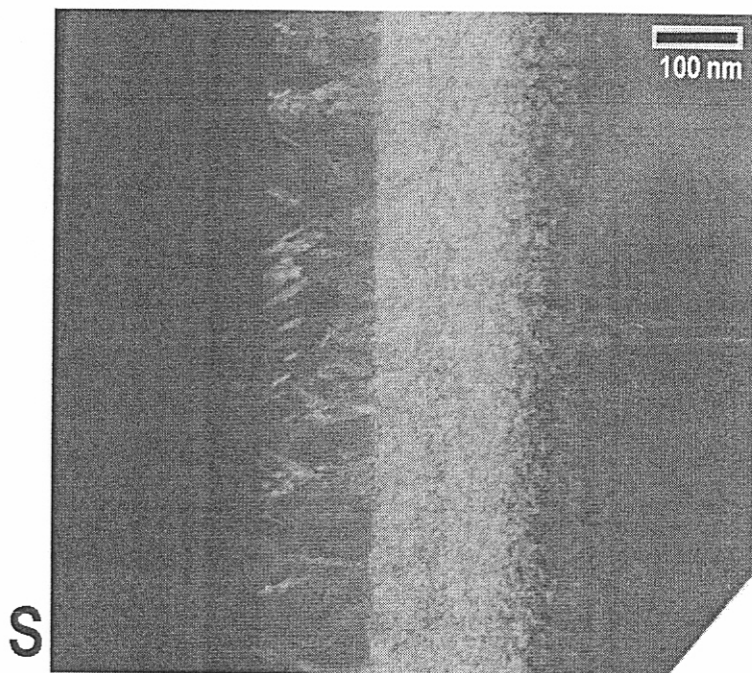


Figura 22 - Fotografia da amostra submetida a IBIEC em 400 °C, com terceira dose igual a $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. A letra S indica a superfície da amostra.

dose implantada (ver Figura 23). Os pontos maiores da Figura 23 provêm da difração de elétrons por átomos de Si em posições de rede, ao passo que os pontos menores são gerados pela difração nos defeitos mencionados. O alinhamento praticamente perfeito

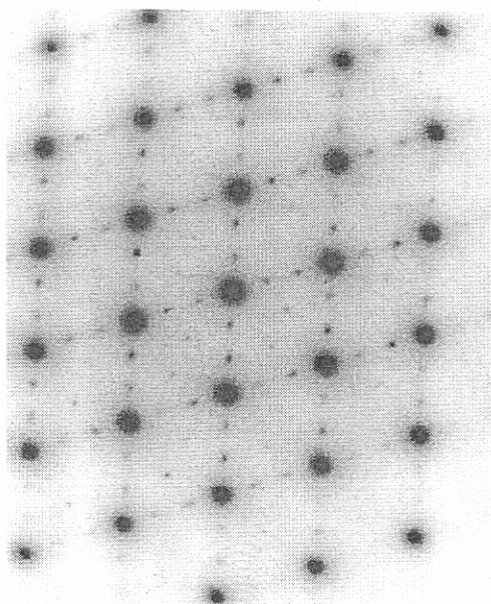


Figura 23 - Difração de elétrons de uma amostra recristalizada por feixe iônico.

dos dois padrões de difração indica que a estrutura cristalina destes defeitos é coerente com a rede de silício.

3.3 Deformação mecânica causada por implantação em alta temperatura

A existência de defeitos pontuais (ou de seus aglomerados) na rede do silício pode causar deformações mecânicas. Estas deformações têm como consequência a modificação do espaçamento entre os planos da rede cristalina. Uma diminuição deste espaçamento está associada à presença de vacâncias na rede, ao passo que um aumento é causado por intersticiais (de silício ou de impurezas).

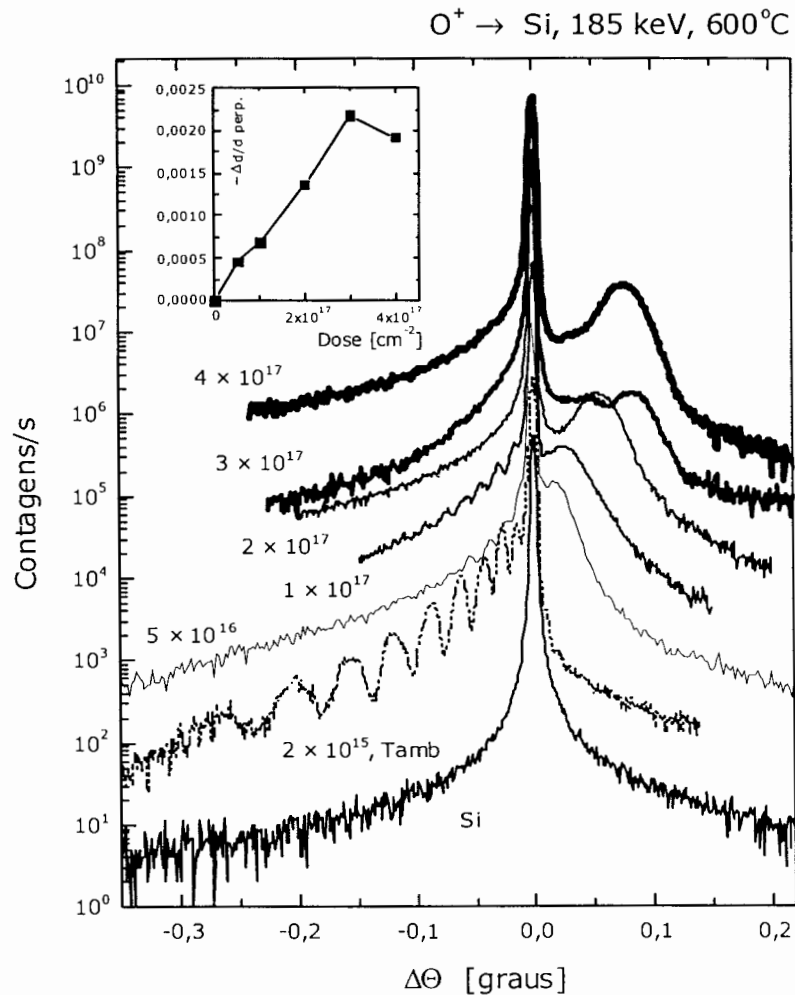


Figura 24 - Difratoformas de amostras implantadas com diferentes doses de oxigênio a 600°C . A evolução do valor calculado de deformação mecânica ($\Delta d/d$) é mostrada na inserção.

Os espectros de Raios-X medidos nas amostras implantadas em alta temperatura permitem calcular a modificação da distância interplanar nas regiões ricas em defeitos, conforme descrito na secção 2.1.3. A Figura 24 mostra os difratogramas de diferentes amostras implantadas a 600°C e a evolução da deformação mecânica ($\Delta d/d$) como função da dose implantada (inserção da Figura 24). Os picos localizados à direita do pico central são característicos de uma contração da rede, indicando a existência de uma camada rica em vacâncias. A tensão mecânica presente nesta região é negativa e perpendicular à superfície. A remoção química de uma fina camada de silício elimina esta deformação, confirmando que os planos submetidos a "stress" mecânico encontram-se na região próxima à superfície. Os espectros RBS não detectam a presença de defeitos nesta região,

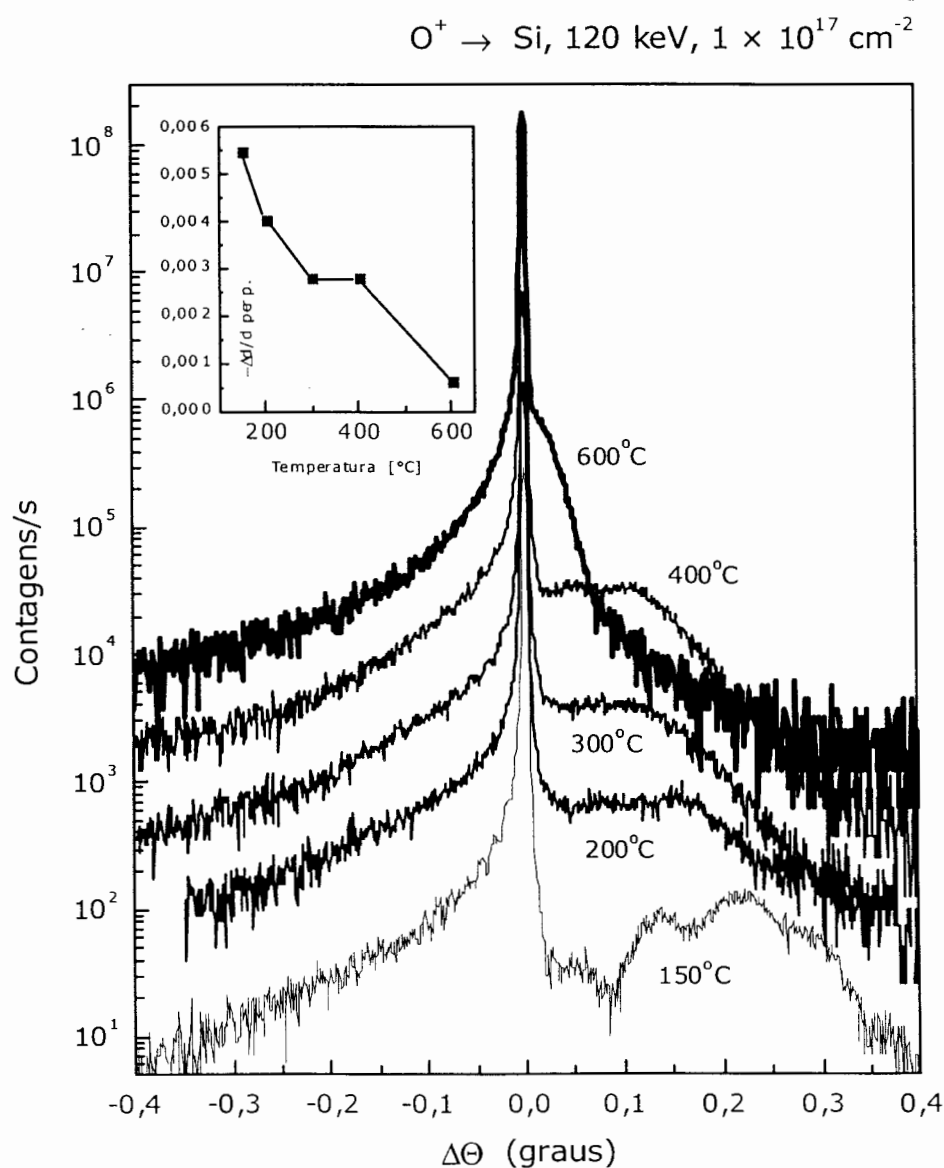


Figura 25 - Evolução da deformação mecânica ($\Delta d/d$) com temperatura de implantação.

como se viu em secções anteriores. As vacâncias formam pequenos aglomerados nas proximidades da superfície, pois uma vacância isolada não poderia sobreviver às condições da implantação em alta temperatura. Para doses menores que $5 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, constatou-se que a implantação em alta temperatura resulta numa deformação positiva (de expansão)^[23,26]. A Figura 25 mostra o comportamento da deformação mecânica em função da temperatura de implantação para a dose de $1 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$. À medida que aumenta a temperatura do substrato durante a implantação, diminui a deformação mecânica resultante. Isto pode ser compreendido pela maior mobilidade dada aos defeitos pontuais por temperaturas crescentes, tornando mais fácil a aniquilação de pares vacância-intersticial.

A relação entre a deformação mecânica criada por implantação iônica em alta temperatura e a energia dos íons implantados foi estudada através de um experimento no qual três amostras receberam a mesma dose de oxigênio ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), com o substrato mantido a 250°C , em energias diferentes : 100 keV ($R_p=220 \text{ nm}$), 170 keV ($R_p=370 \text{ nm}$) e 240 keV ($R_p=500 \text{ nm}$). Os difratogramas medidos nestas amostras são mostrados na

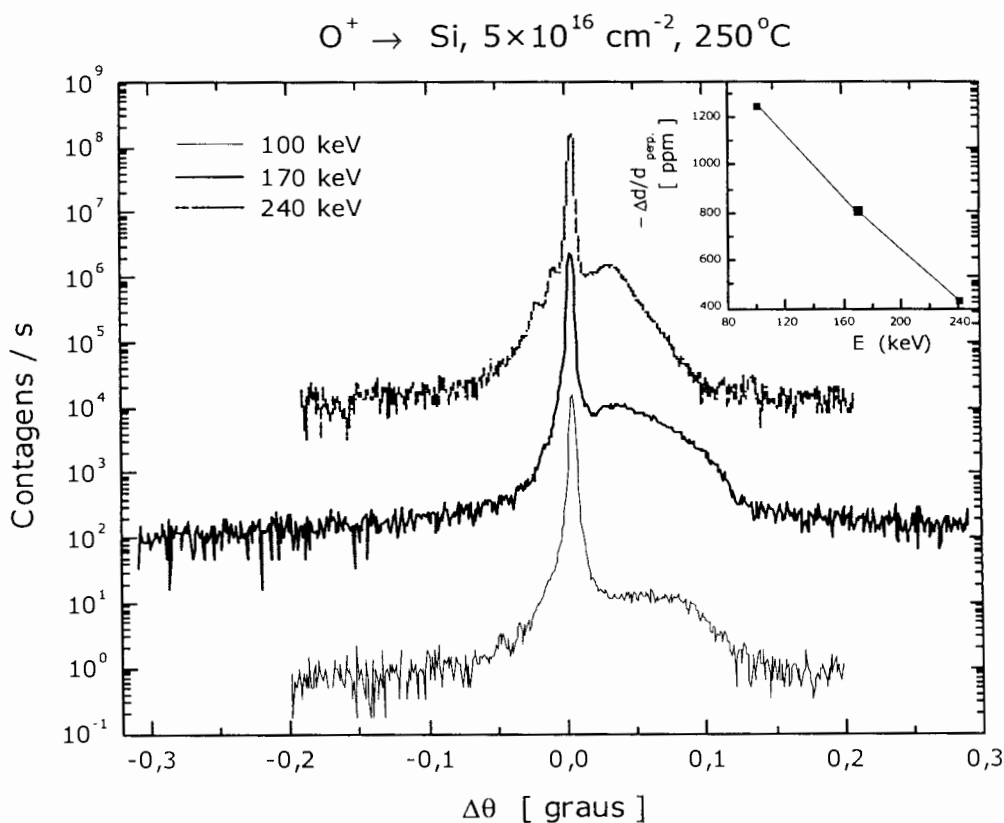


Figura 26 - Dependência da deformação mecânica com energia da implantação em alta temperatura.

Figura 26, juntamente com os valores calculados de $\Delta d/d$ (inserção). Constata-se claramente uma dependência inversa entre a energia da implantação em alta temperatura e o valor calculado de deformação mecânica ($\Delta d/d$). Este fato pode ser compreendido ao considerar-se a distribuição em profundidade da energia depositada por colisões nucleares durante a implantação. A Figura 27 ilustra esta distribuição para as três energias utilizadas nesta experiência. Os valores deste gráfico foram obtidos por simulação com o programa TRIM. O valor **máximo** de energia depositada, em números redondos, diminuiu de $16 \text{ eV}/(\text{íon} \cdot \text{Å})$ para $14 \text{ eV}/(\text{íon} \cdot \text{Å})$, correspondendo a um decremento de $\approx 14\%$ quando a energia passa de 100 keV para 240 keV. Simultaneamente, o alcance projetado (R_p) aumentou $\approx 127\%$, passando de 220 nm para 500 nm. Levando em consideração a faixa de erro do programa de simulação para o caso

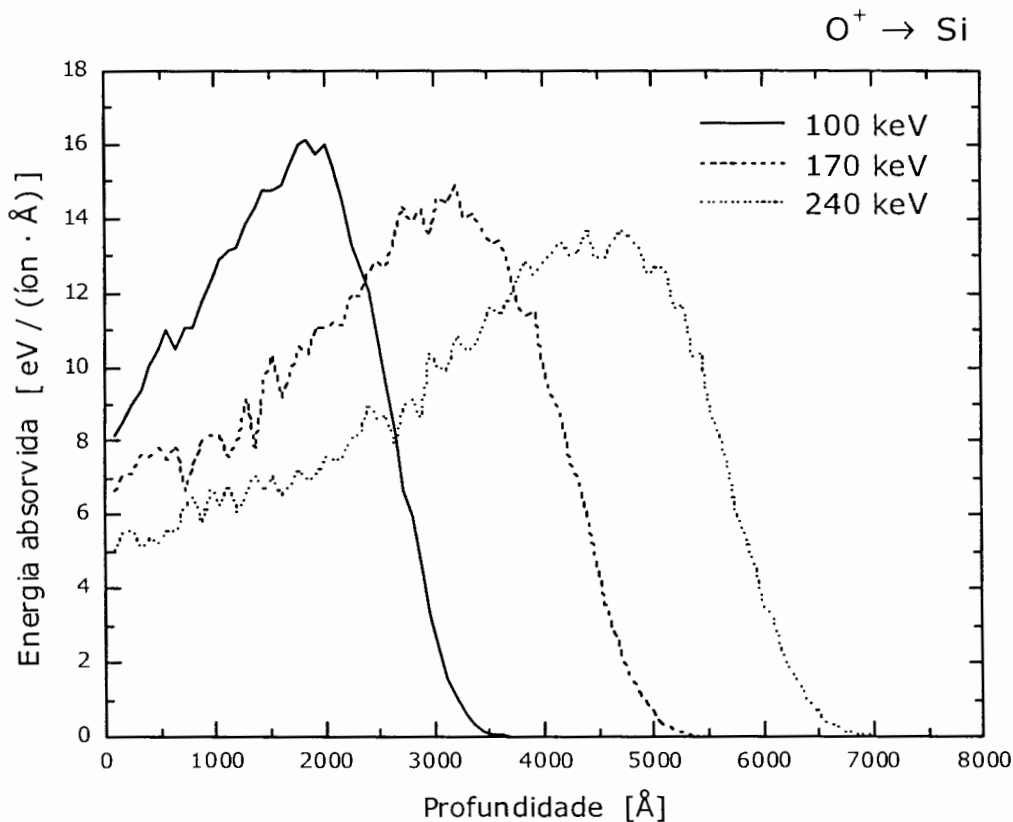


Figura 27 - Simulação da energia depositada por colisões nucleares durante implantação de oxigênio para três energias de implantação.

da implantação de oxigênio em silício ($\pm 5\%$), é plausível afirmar que a energia depositada permanece aproximadamente constante entre 100 keV e 240 keV. O alcance projetado, contudo, varia linearmente dentro dos mesmos limites de energia.

Conseqüentemente, a mesma quantidade de energia é distribuída ao longo de um volume duas vezes maior quando a energia de implantação aumenta de 100 keV para 240 keV. Isto explicaria a dependência inversa entre a energia e o valor calculado de $\Delta d/d$ observada experimentalmente.

3.4 Evolução de danos e deformação com recozimento

A técnica RBS não é a melhor ferramenta para a análise dos efeitos de recozimentos sobre os danos provocados por implantação iônica, pois as transformações estruturais e interações entre defeitos propiciadas pelo recozimento não terão necessariamente reflexo no espectro de íons retroespalhados. De fato, recozendo uma

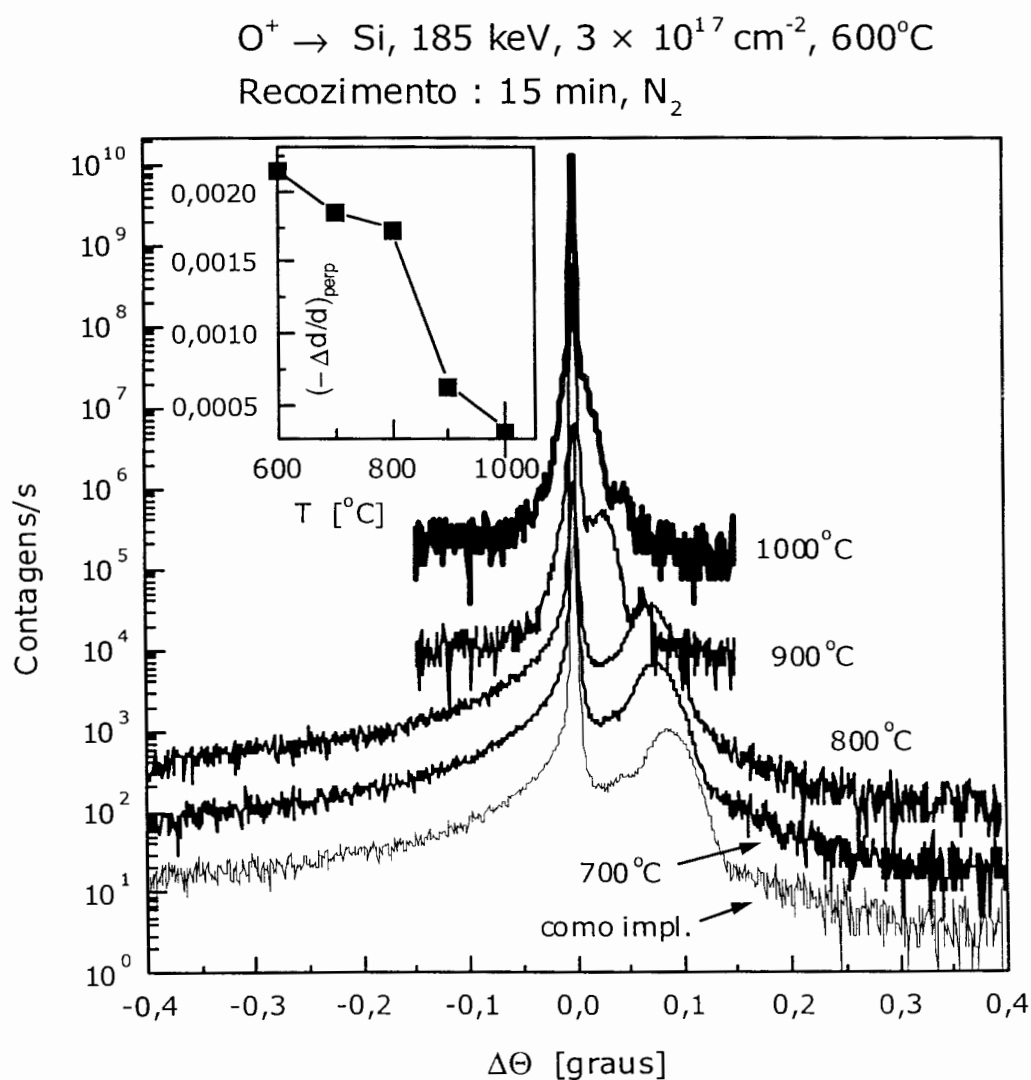


Figura 28 - Variação da deformação mecânica ($\Delta d/d$) com temperatura de recozimento.

amostra implantada com 1×10^{17} O^+ /cm² durante 10 min a 1000°C, o espectro RBS permanece praticamente inalterado. Aumentando a temperatura do recozimento para 1200°C, também não se observa nenhuma mudança. Apesar disto, estes recozimentos reduzem a deformação mecânica a valores muito baixos ou mesmo nulos, conforme ilustrado pela Figura 28, indicando que profundas alterações ocorrem na estrutura dos defeitos, especialmente na camada superficial enriquecida de vacâncias. A análise de amostras implantadas e recozidas em condições similares às analisadas na Figura 28 mostrou que o recozimento provoca um aumento do diâmetro médio dos aglomerados de vacâncias, o que leva à relaxação da tensão mecânica na região superficial^[39]. A densidade dos aglomerados visíveis por TEM não é afetada pelo recozimento, indicando que o crescimento dos aglomerados maiores dá-se à custa da dissolução de aglomerados cujo tamanho encontra-se abaixo do limiar de detecção do microscópio eletrônico de transmissão (≈ 1 nm).

3.5 Implantação de íons leves em alta temperatura (N^+ e Ne^+)

A implantação de íons leves em alta temperatura, principalmente nitrogênio e neônio, também foi estudada. Os resultados encontrados permitem obter uma visão mais ampla da acumulação de danos em alta temperatura e enfatizam as particularidades da

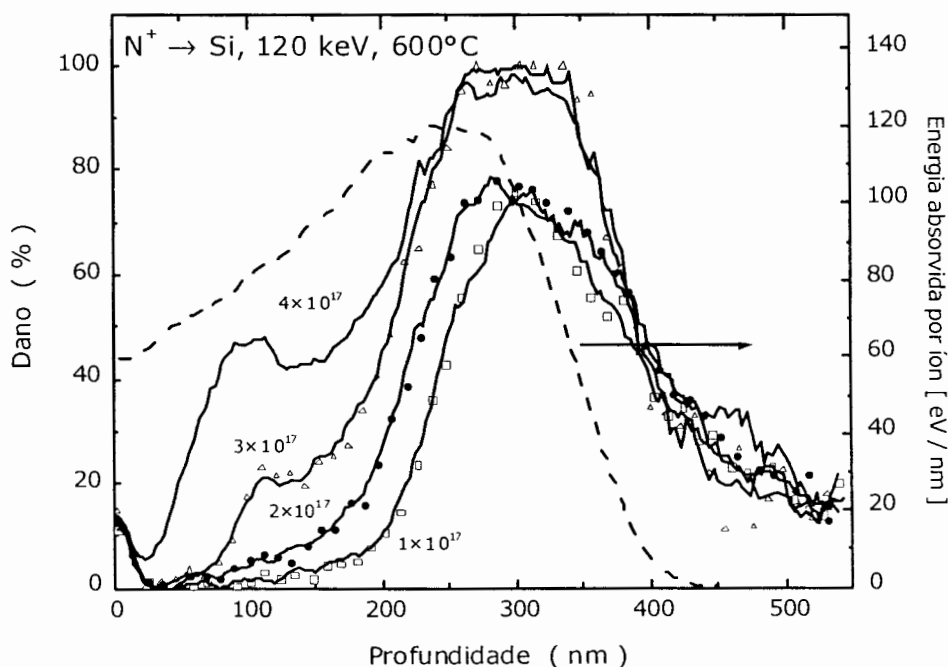


Figura 29 - Acumulação de danos por implantação de nitrogênio em alta temperatura.

implantação de oxigênio em silício.

A Figura 29 apresenta os perfis de dano obtidos para implantações de nitrogênio ($^{14}\text{N}^+$) em silício a 600°C , com energia de 120 keV ($R_p = 290\text{ nm}$). As doses variaram de $1 \times 10^{17}\text{ N}^+/\text{cm}^2$ a $4 \times 10^{17}\text{ N}^+/\text{cm}^2$. A acumulação de danos por implantação de nitrogênio

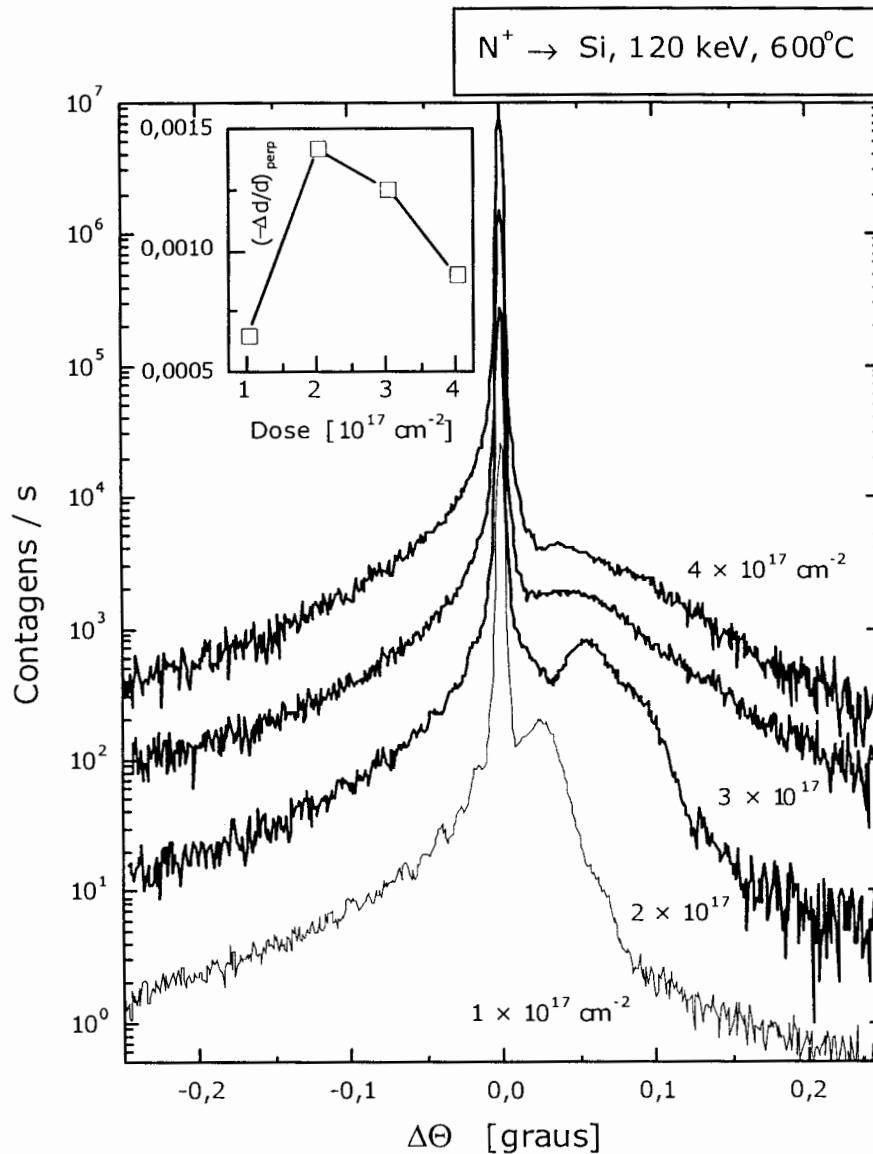


Figura 30 - Deformação mecânica provocada pela implantação de nitrogênio em silício.

apresenta diferenças significativas em relação à acumulação provocada por íons de oxigênio. Embora aqui também se observe um descasamento entre os perfis de dano e de energia depositada, a implantação de nitrogênio em silício pode provocar o aparecimento de uma camada enterrada aparentemente amorfa (do ponto de vista da técnica RBS) com uma dose relativamente baixa (3×10^{17}), o que não ocorria com a

implantação de oxigênio em alta temperatura. Além disto, na região superficial da amostra (entre 0 e 200 nm), verifica-se uma acumulação “anômala” de danos, com um perfil bem definido sendo formado à medida que a dose aumenta de 1×10^{17} a 4×10^{17} N^+/cm^2 . Estas diferenças certamente não estão relacionadas à diferença de massas entre os átomos de nitrogênio e oxigênio, já que o nitrogênio é mais leve que o oxigênio.

A medida de espectros de HRXRD nas amostras implantadas com nitrogênio lança algumas luzes sobre a natureza dos danos detectados por RBS. A Figura 30 mostra os espectros de difração de Raios-X medidos nas amostras implantadas com nitrogênio, juntamente com os valores calculados de deformação para cada dose. A partir da dose de 2×10^{17} N^+/cm^2 , o valor da deformação mecânica diminui gradativamente, o que está associado a uma crescente acumulação de danos na região superficial da amostra. Na

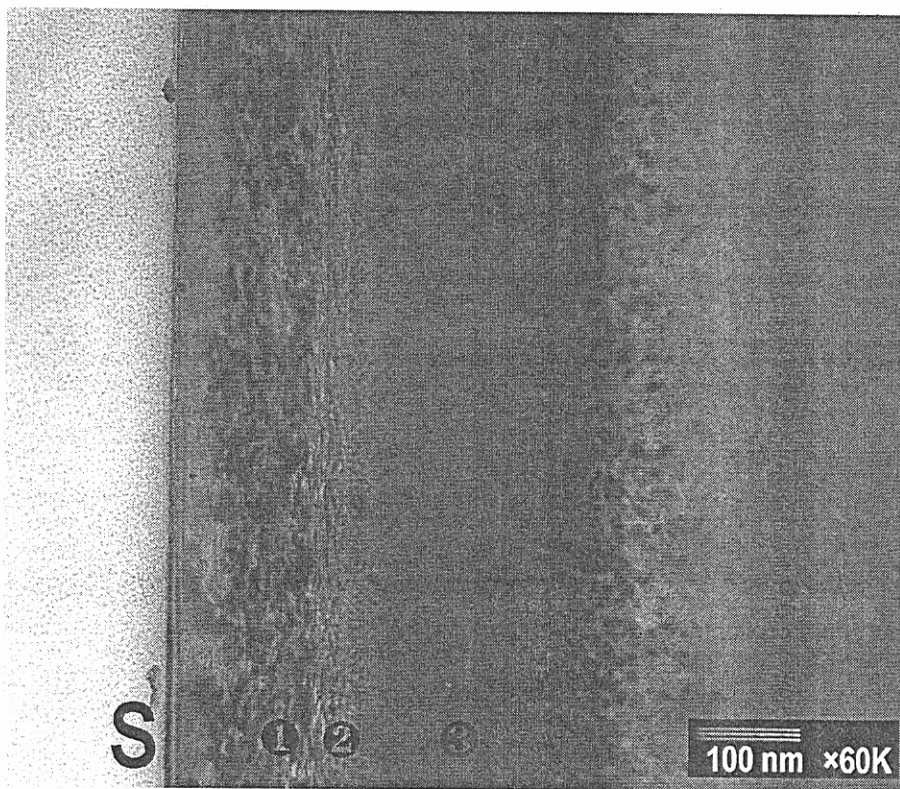


Figura 31 - Fotografia da amostra implantada com 4×10^{17} N^+/cm^2 , a 600 °C.
A letra S indica a superfície da amostra.

temperatura de 600 °C, a presença de uma tensão mecânica superior a $\sim 1,5 \times 10^9$ Pa na rede cristalina do silício provoca o surgimento de deformações plásticas^[40]. Utilizando o valor tabelado de $1,31 \times 10^{11}$ Pa para o módulo de Young (E) na direção $\langle 100 \rangle$ do silício, a tensão mecânica (σ) associada à implantação de 2×10^{17} N^+/cm^2 a 600 °C pode ser calculada pela fórmula clássica: $\sigma = E \cdot (\Delta d/d)$, o que produz uma tensão de $1,86 \times 10^8$ Pa. Este número representa uma média de toda a região submetida a “stress”, não refletindo

variações locais de tensão, que podem ultrapassar a média. Provavelmente, o limiar de deformação plástica é sobrepujado, ao menos localmente, quando a dose aumenta de 2×10^{17} para $3 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, levando à formação de defeitos estendidos para acomodar a deformação presente na rede cristalina. Este raciocínio é confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão da amostra implantada com a maior dose de nitrogênio (4×10^{17}). A fotografia gerada pela difração de elétrons nesta amostra é ilustrada na Figura 31. A camada de defeitos estendidos (assinalada pelo símbolo ❶ na figura) é constituída

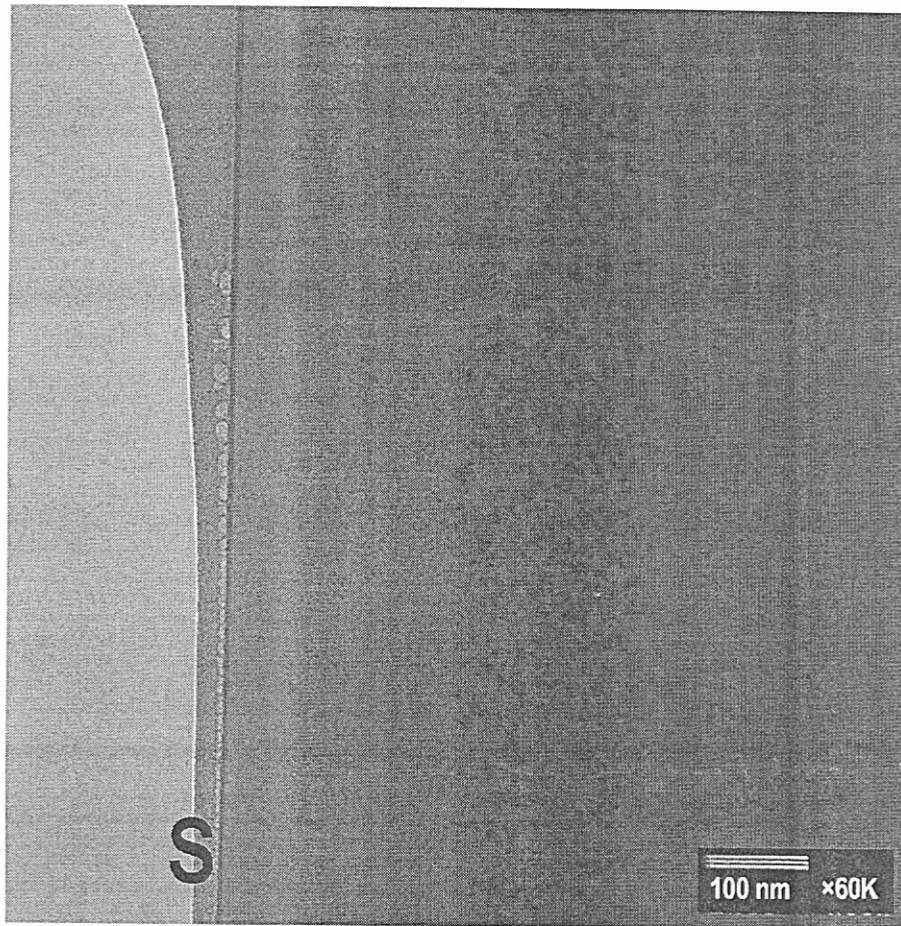


Figura 32 - Fotografia da amostra implantada com $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.
A letra S indica a superfície da amostra.

principalmente por discordâncias, tornando-se claramente visível a partir da profundidade de $\approx 50 \text{ nm}$. A camada ❶ tem uma espessura aproximada de 80 nm , seguida de uma fina região (camada ❷) com inclusões amorfas ($\approx 70 \text{ nm}$) e de uma segunda camada altamente danificada com $\approx 200 \text{ nm}$ de espessura (camada ❸). Comparativamente, a amostra implantada com dose de $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ apresenta uma estrutura de defeitos bastante simples. A Figura 32 mostra a fotografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão nesta amostra. Nela distinguem-se apenas duas regiões: uma superficial, que se estende até $\approx 150 \text{ nm}$ de profundidade, na qual não há

nenhum tipo de defeito aparente. A segunda região, em torno do alcance médio projetado, atinge uma profundidade máxima de ≈ 380 nm, caracterizando-se por conter uma alta densidade de defeitos estruturais.

O comportamento da acumulação de danos por implantação de nitrogênio em relação à temperatura de implantação é similar ao já observado para as implantações de oxigênio na faixa de 150°C a 600°C , conforme demonstra a Figura 33. A camada amorfa

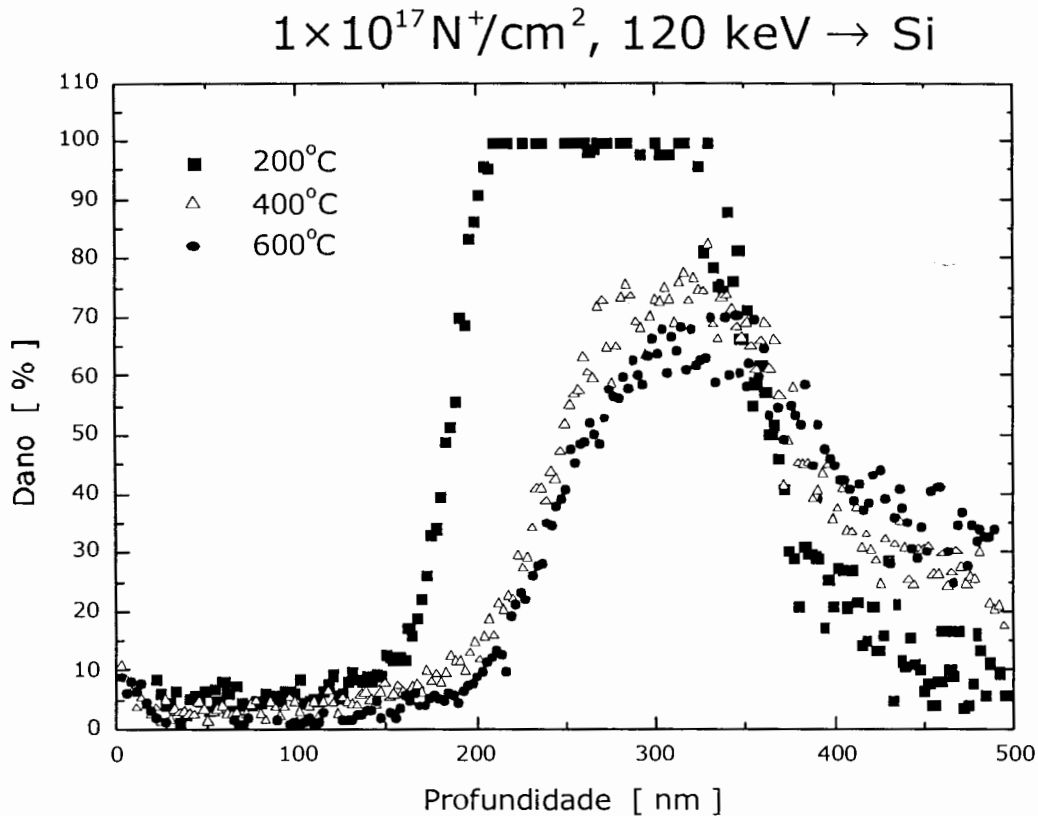


Figura 33 - Perfis de dano para implantações de N^+ em silício em diferentes temperaturas.

enterrada formada pela implantação de N^+ a 200°C tem uma espessura de ~ 120 nm. A implantação de O^+ nas mesmas condições de dose, temperatura e energia produz uma fina camada aparentemente amorfa, superposta a um perfil de danos centrado em R_p . Este contraste provavelmente está ligado a diferenças nos processos de precipitação de óxidos e nitretos de silício na matriz cristalina.

O segundo íon implantado para comparação com o oxigênio foi o neônio ($^{20}\text{Ne}^+$). A Figura 34 apresenta a evolução do perfil de danos com dose de Ne^+ para a temperatura de implantação de 600°C e energia de 140 keV. O aumento da dose de implantação conduz a um crescimento tanto da altura do pico de danificação, quanto da espessura da camada danificada. Não existe uma aparente saturação do perfil de danos para as doses mais altas de implantação. A implantação de neônio não gera deformações mecânicas

negativas na rede cristalina, conforme mostra a Figura 35. Embora não haja picos característicos de uma camada deformada bem definida, a série de franjas observadas no espectro de menor dose indica a presença de uma expansão da rede distribuída ao longo do perfil de implantação, com um máximo em torno de R_p . Os espectros das doses de

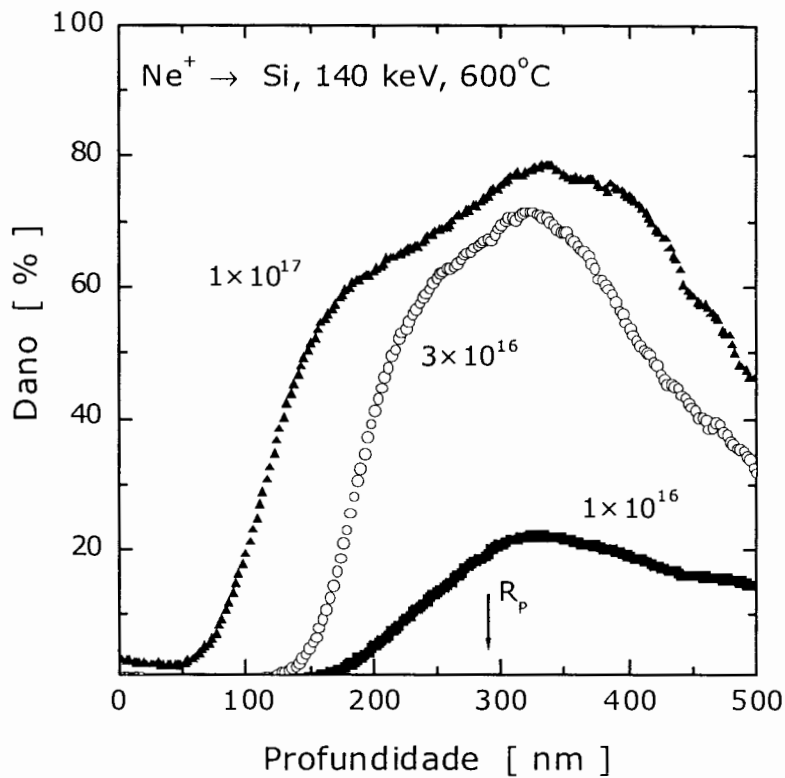


Figura 34 - Perfis de dano para implantações de neônio em silício.

3×10^{16} e 1×10^{17} Ne⁺/cm² não apresentam franjas de interferência, mas uma leve assimetria à esquerda do pico central mostra a existência de uma pequena deformação positiva. Contrariamente à implantação de O⁺ em altas temperaturas, a evolução da deformação mecânica com temperatura mostra que seus menores valores são produzidos pela menor temperatura de implantação (200°C). A Figura 36 apresenta os valores de deformação obtidos por simulação para as temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C, juntamente com os espectros de HRXRD. Nas três temperaturas, a dose implantada foi 1×10^{16} Ne⁺/cm². A simulação foi realizada com o programa PC-HRS, da Philips.

A estrutura dos defeitos gerados pela implantação de neônio pôde ser desvendada com o uso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As fotografias obtidas pela transmissão de elétrons acelerados até uma energia de 200 keV são mostradas na Figura 37. As amostras analisadas por TEM são as mesmas que produziram

os espectros de HRXRD da Figura 36. Nas três temperaturas, constata-se a presença de bolhas distribuídas ao longo de toda a camada implantada. Os diâmetros médios das bolhas, medidos entre 200 nm e 400 nm de profundidade, são de $2,0\pm 0,6$, $2,2\pm 0,6$ e $3,5\pm 0,6$ nm para as temperaturas de implantação de 200, 400 e 600°C , respectivamente.

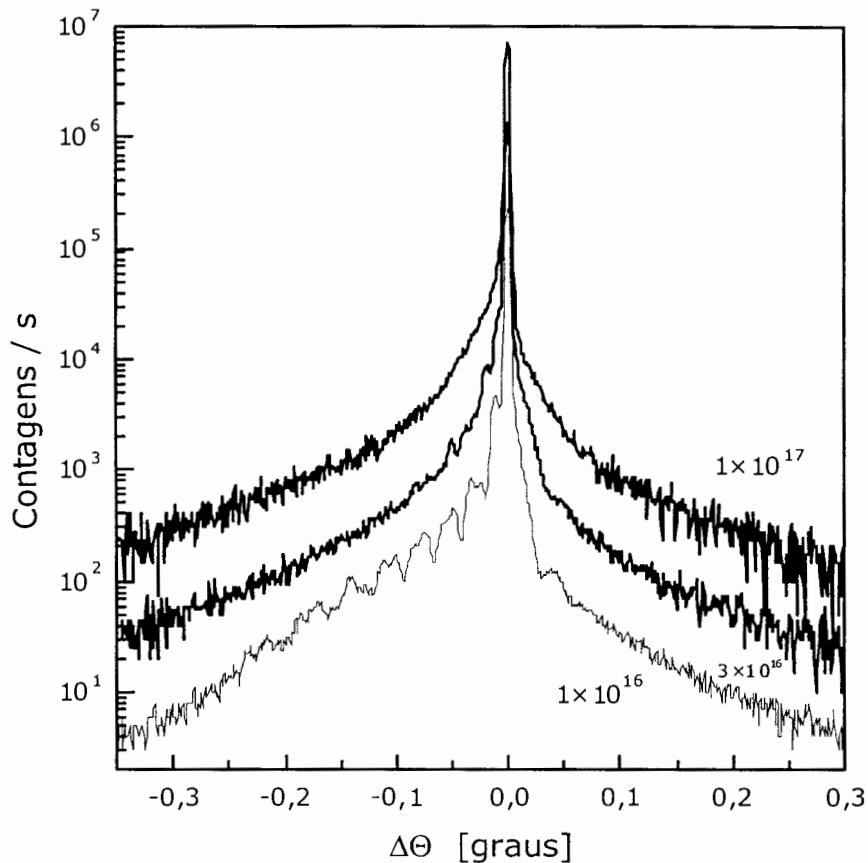


Figura 35 - Difratogramas de Raios-X das amostras implantadas com neônio a 600°C .

Na profundidade de fim de percurso, as bolhas diminuem de tamanho, com diâmetros de $1,7\pm 0,2$, $1,6\pm 0,2$ e $2,5\pm 0,2$ nm nas amostras implantadas a 200, 400 e 600°C , respectivamente. Novamente, e tal como observado nas implantações de oxigênio e nitrogênio, as amostras podem ser divididas em duas camadas bem distintas : uma próxima da superfície, com um baixo nível de danificação e outra mais profunda, com uma alta densidade de defeitos. Na menor temperatura de implantação, a camada superficial desprovida de defeitos estendidos é a mais fina das três amostras (≈ 100 nm). Entre 100 e 200 nm, há uma região de transição, na qual a densidade de laços de discordâncias e aglomerados de defeitos pontuais cresce com o aumento da profundidade. Para as temperaturas de 400 e 600°C , a espessura da camada superficial

pouco danificada é de 180 e 200 nm, respectivamente. Nestas temperaturas, a interface entre as duas regiões é bastante abrupta. Operando o microscópio eletrônico no modo

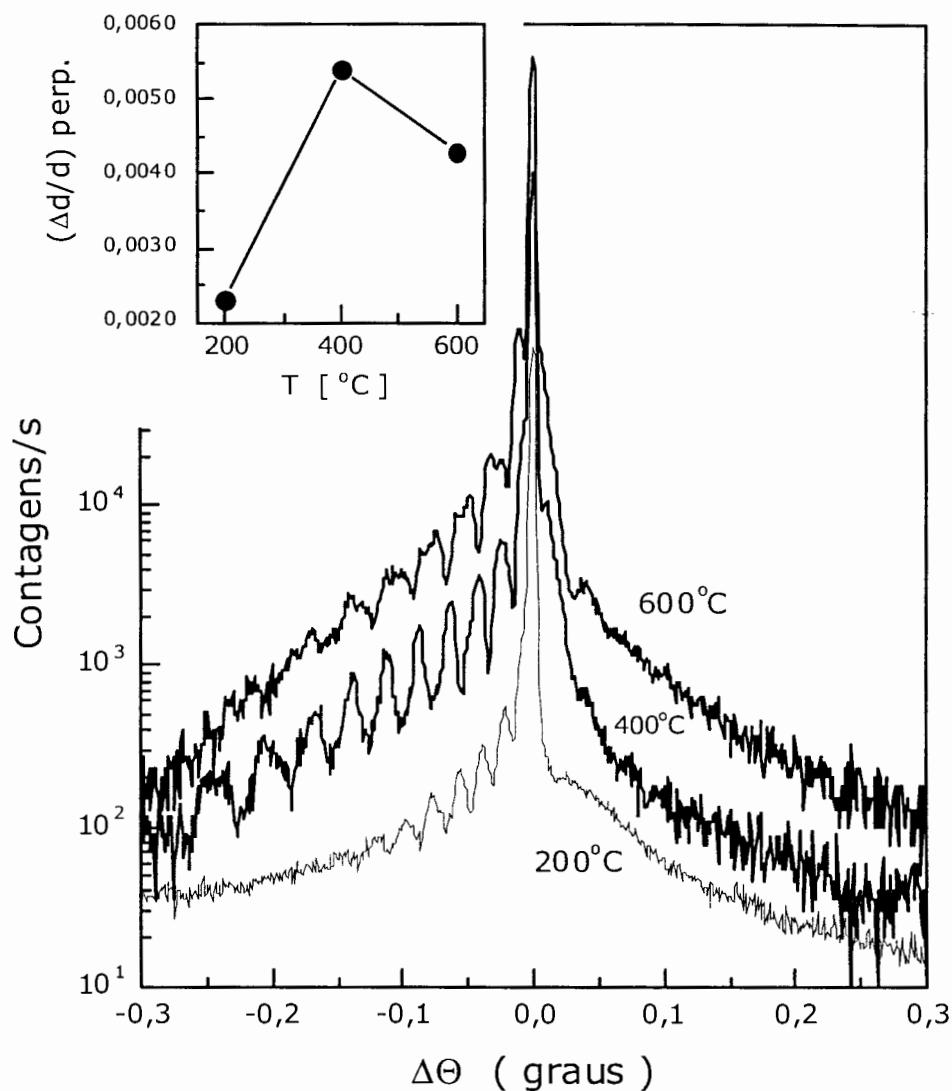


Figura 36 - Difratoogramas de Raios-X medidos em amostras implantadas com $1 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$, a 140 keV. A inserção mostra os valores simulados de $\Delta d/d$.

de difração, foi possível determinar que os laços de discordâncias observados nas amostras residem preferencialmente nos planos {100} e {110}.

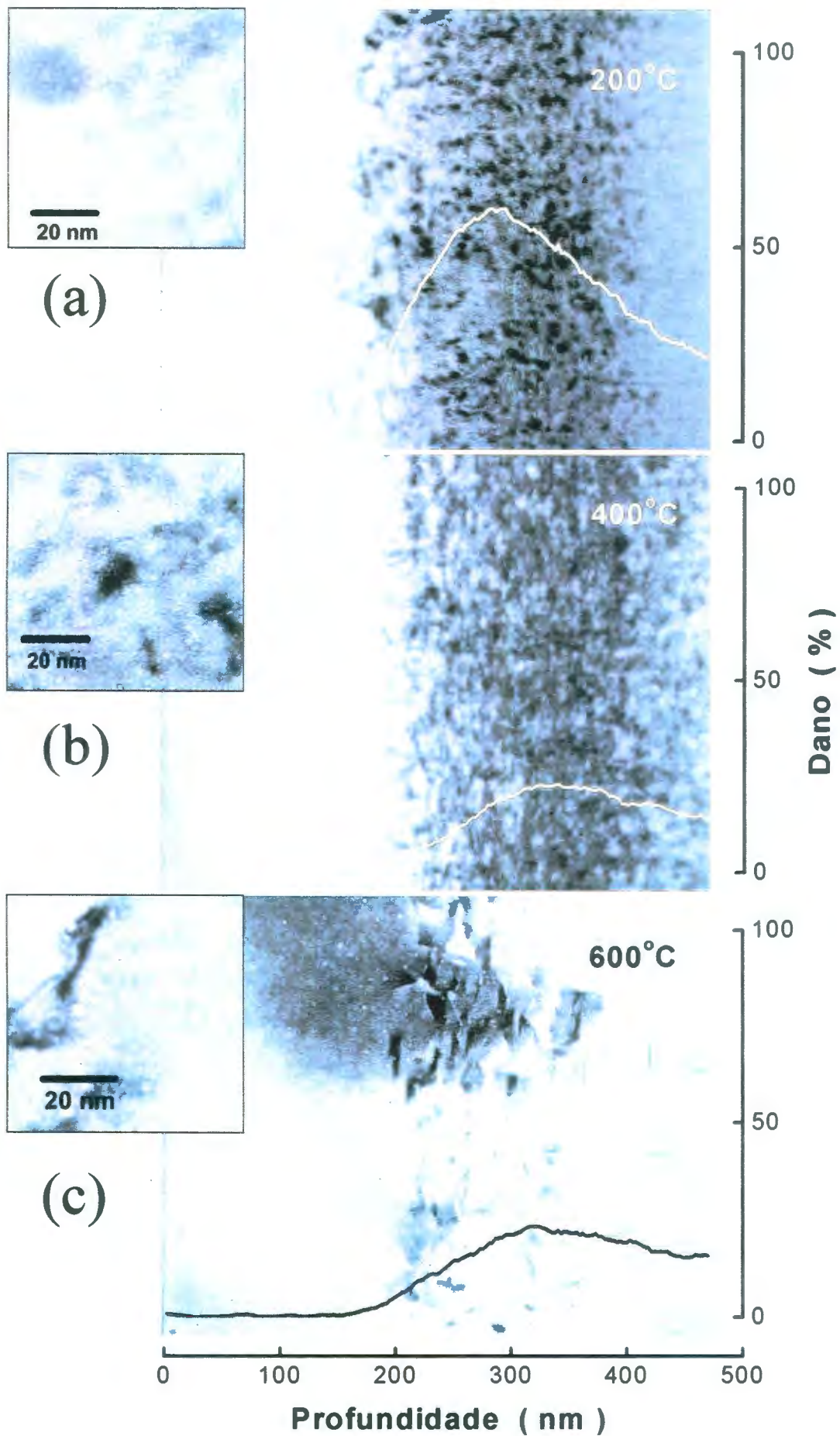


Figura 37 - Microscopia eletrônica de transmissão de amostras implantadas com 1×10^{16} Ne^+/cm^2 em três temperaturas de substrato : (a) 200°C , (b) 400°C e (c) 600°C . O perfil de danos das amostras, superposto às fotografias obtidas por TEM, foi extraído de espectros RBS

CAPÍTULO IV

Análise dos resultados experimentais

4.1 *Efeitos químicos na acumulação de danos*

Apesar da grande quantidade de resultados experimentais obtidos no decorrer do presente estudo, a busca de uma compreensão dos mecanismos físicos responsáveis pelo padrão de acumulação de danos em alta temperatura exigiu a realização de experiências adicionais, que permitissem uma comparação direta do comportamento dos diferentes íons estudados. Aproveitando medidas já apresentadas, às quais foram acrescentados dados obtidos em novos experimentos, montou-se um quadro comparativo dos efeitos da implantação em alta temperatura (600 °C) para 4 íons : $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{20}\text{Ne}^+$ e $^{24}\text{Mg}^+$. As doses e energias utilizadas encontram-se listadas na Tabela 4. As doses de N^+ , O^+ e Ne^+ foram escolhidas de modo que a energia depositada por colisões nucleares seja aproximadamente a mesma para estes íons ($\sim 2,3 \times 10^{23}$ keV/cm³ no pico do perfil de energia depositada). Os perfis de dano destas implantações, extraídos de espectros RBS canalizados, são mostrados na Figura 38.

Íon	Energia [keV]	R_p [nm]	Dose [cm ⁻²]
$^{14}\text{N}^+$	120	290	$2,0 \times 10^{17}$
$^{16}\text{O}^+$	120	265	$1,5 \times 10^{17}$
$^{20}\text{Ne}^+$	140	290	$1,0 \times 10^{17}$
$^{24}\text{Mg}^+$	150	280	$3,0 \times 10^{16}$

Tabela 4 - Condições de implantação de diferentes íons a 600 °C.

As curvas ilustradas pela Figura 38 são bastante similares, com exceção do perfil gerado pela implantação de Ne^+ . No caso da implantação de Mg^+ , as conseqüências de uma menor dose implantada aparentemente foram compensadas pelo maior valor da massa do íon.

Os perfis de danos não tornam claras as diferenças nos efeitos da implantação de íons distintos em temperatura elevada. O uso da difração de Raios-X de alta resolução (HRXRD), no entanto, ajuda a esclarecer esta situação. Os difratogramas medidos nas amostras da Tabela 4 estão mostrados na Figura 39. Neles, observa-se de maneira nítida

que as implantações de N^+ e O^+ provocaram o aparecimento de deformações negativas na rede cristalina, ao passo que as amostras implantadas com Ne^+ e Mg^+ não apresentam picos definidos em seus espectros. Apesar disto, uma leve assimetria à esquerda presente nas curvas correspondentes à implantação destes íons revela a presença de uma deformação positiva no substrato cristalino.

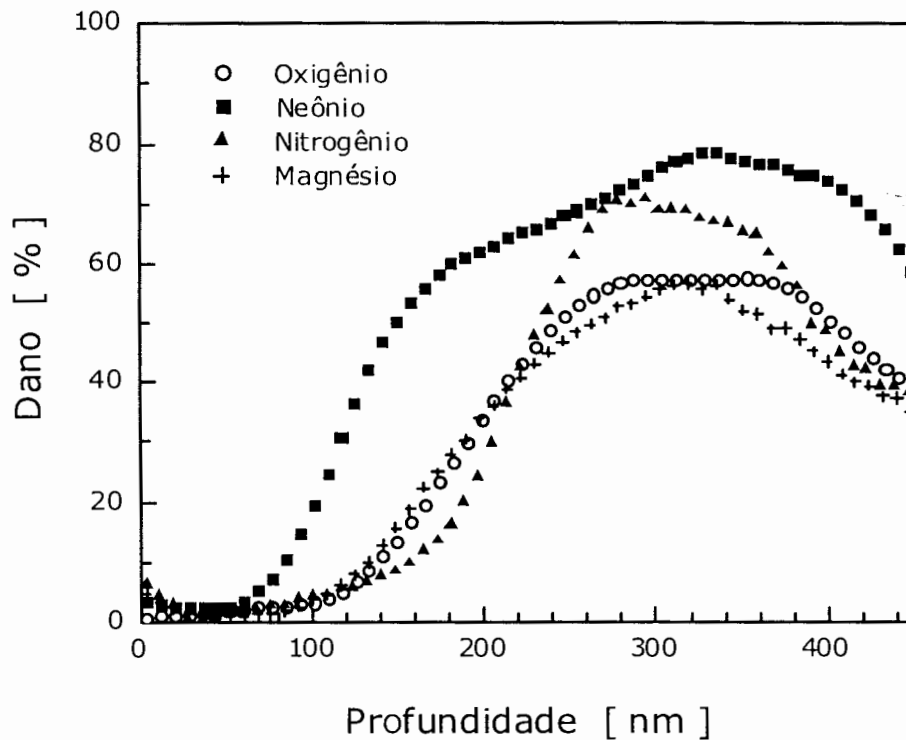


Figura 38 - Perfis de dano produzidos por implantações a 600°C : $2 \times 10^{17} N^+/cm^2$ a 120 keV; $1,5 \times 10^{17} O^+/cm^2$ a 120 keV; $1 \times 10^{17} Ne^+/cm^2$ a 140 keV e $3 \times 10^{16} Mg^+/cm^2$ a 150 keV.

Na literatura científica, a interpretação dos resultados experimentais obtidos em amostras implantadas em alta temperatura, particularmente com os íons Si^+ e O^+ , tem sido realizada a partir do modelo de separação de pares. Antecipado por Mazzone^[41], através da simulação da implantação de P^+ e As^+ em silício à temperatura ambiente, este modelo foi desenvolvido em maior profundidade por Holland e colaboradores^{[27][42][43]}.

A geração de uma camada superficial rica em vacâncias por meio de uma implantação iônica em alta temperatura foi o ponto de partida para a construção do modelo de separação de pares. O surgimento desta camada foi compreendido em termos puramente cinemáticos, desprezando qualquer influência da espécie química do íon implantado. O raciocínio empregado parte do mecanismo de criação de pares de

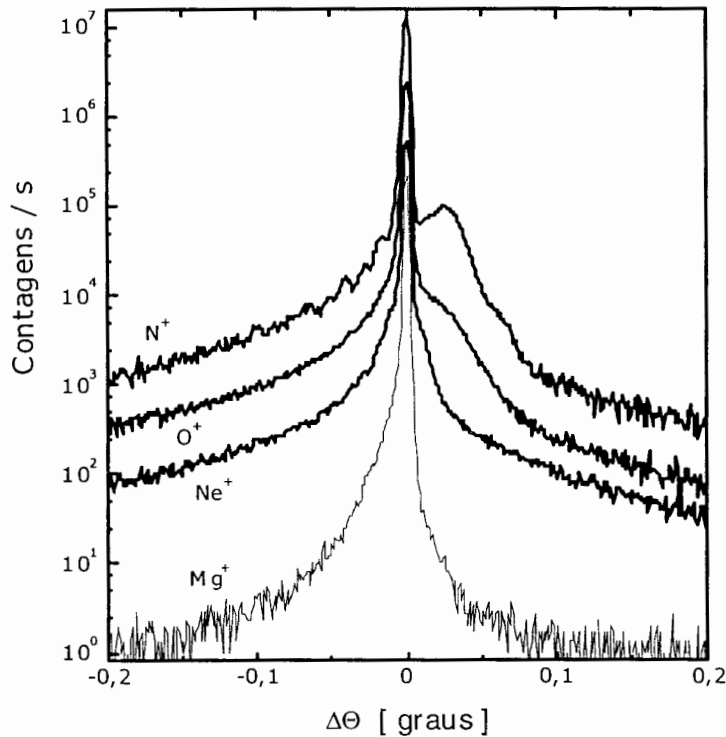


Figura 39 - Difratogramas correspondentes às amostras cujos perfis de defeitos são ilustrados pela Figura 37.

Frenkel: os deslocamentos de átomos de suas posições de rede, causados pela irradiação de amostras cristalinas. A quantidade de momento transferida pelos íons aos átomos de silício recuados tem, em média, uma componente não-nula ao longo da direção do íon

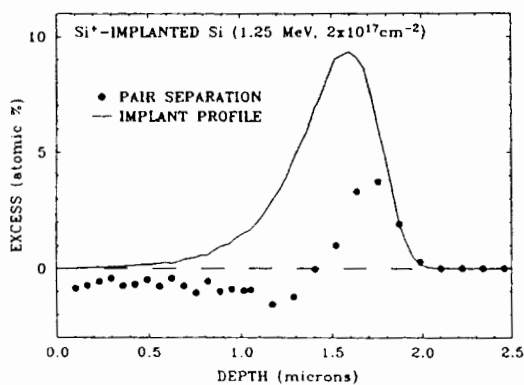


Figura 40 - Simulação dos excessos de defeitos provocados por implantação de O^+ em Si.

Incidentemente, a quantidade de momento transferida pelos íons aos átomos de silício recuados tem, em média, uma componente não-nula ao longo da direção do íon incidente. Em virtude disto, uma fração dos pares vacância-intersticial criados durante a implantação apresenta uma separação espacial, com os intersticiais atingindo profundidades maiores que as vacâncias. As concentrações de defeitos pontuais que não estão espacialmente relacionados são denominadas concentrações em excesso. A Figura 40 mostra uma simulação destas concentrações para uma implantação de $2 \times 10^{17} O^+ / cm^2$, com energia de 1,25 MeV ($R_p = 1,49 \mu m$)^[43]. Claramente, as concentrações em excesso representam apenas uma pequena parte da quantidade total de defeitos gerados dentro do volume irradiado. A

concentração atômica de vacâncias, no exemplo apresentado, atinge 1% na região superficial, o que equivale a 0,025% do número **total** de vacâncias produzidas nesta região. Apesar disto, o papel dos excessos de defeitos na acumulação de danos é significativo. Como os defeitos excedentes não são localmente compensados, as regiões em que há predomínio de um tipo de defeito sobre outro atuam como locais preferenciais para nucleação e crescimento de estruturas complexas de defeitos. Em princípio, a difusão térmica de defeitos pode afetar as concentrações em excesso, especialmente na região de transição entre excesso de vacâncias e de intersticiais, contudo, as distribuições são preservadas pela formação de aglomerados de defeitos pontuais, cuja mobilidade é pequena.

A aplicação direta deste modelo na interpretação dos resultados obtidos com as amostras da Tabela 4, contudo, apresenta algumas dificuldades. A deformação mecânica medida nestas amostras atingiu seu maior valor no caso da implantação com o íon mais leve ($^{14}\text{N}^+$). Embora a energia depositada por colisões nucleares seja aproximadamente idêntica nas implantações com $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$ e $^{20}\text{Ne}^+$, a transferência de momento em uma colisão íon-átomo é maior para o íon mais pesado, o que levaria à expectativa de um aumento da magnitude da deformação negativa superficial à medida que aumenta a massa do íon implantado. Os dados mostrados na Figura 39 mostram um comportamento oposto ao esperado. Ainda mais inexplicável, dentro desta linha de pensamento, é o comportamento das amostras implantadas com $^{20}\text{Ne}^+$ e $^{24}\text{Mg}^+$, já que nelas não aparece uma camada superficial com “*stress*” negativo.

As contradições entre o modelo de separação de pares e os dados obtidos nas amostras implantadas com diferentes íons em alta temperatura demonstram que o mecanismo proposto para esclarecer a geração da camada superficial rica em vacâncias não possui a universalidade que se supunha. Outros mecanismos, ligados à natureza química do íon implantado, certamente participam na formação e estabilização de defeitos durante a implantação em alta temperatura. É sabido que o nitrogênio e o oxigênio formam ligações estáveis com o silício, com energias de dissociação de 8 eV para a ligação O-Si e de 4,6 eV para a ligação N-Si. O neônio e o magnésio não formam ligações estáveis com o silício. Experimentalmente, confirmou-se a presença de precipitados de SiO_x nas amostras implantadas com oxigênio e de precipitados de nitreto de silício nas amostras irradiadas com nitrogênio. A formação de precipitados compostos de oxigênio e silício e de nitrogênio e silício é acompanhada pela ejeção de intersticiais de Si e/ou absorção de vacâncias, o que influencia a deformação mecânica resultante da implantação iônica.

Estas constatações permitem uma nova compreensão da evolução da estrutura de defeitos durante a implantação iônica em alta temperatura. A implantação de baixas doses em alta temperatura ($\leq 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ para o caso da implantação de oxigênio) gera principalmente pequenos aglomerados de defeitos pontuais, com uma deformação mecânica positiva no substrato. A produção de vacâncias na região superficial é insuficiente para compensar a expansão da distância interplanar causada tanto pelos átomos adicionais introduzidos pelo feixe iônico, quanto pelos auto-intersticiais gerados pelo mecanismo de separação de pares e pela formação de precipitados. Ao aumentar-se a dose de implantação, a tensão positiva atinge um valor máximo aceitável pela rede cristalina. A acomodação de uma maior quantidade de átomos na rede dá-se, a partir deste ponto, à custa da relaxação da deformação positiva através da formação de defeitos estendidos, especialmente discordâncias e anéis de discordâncias. A tensão positiva desaparece, portanto, antes que a tensão negativa, presente na região superficial, tenha alcançado seu valor máximo. Neste valor de dose, que se situa em torno de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ para a implantação de oxigênio a 600°C , a deformação mecânica medida nas amostras é dominada pela presença de vacâncias na região mais próxima da superfície. Um aumento de dose conduz ao incremento do valor da deformação negativa, até que seja atingido o limite para o surgimento de deformação plástica do cristal, quando novamente a matriz cristalina retorna ao equilíbrio pela formação de defeitos estendidos. A relaxação de tensões na região centrada em torno do alcance projetado foi comprovada pela medida de difração de Raios-X em uma amostra implantada com $2 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, a 600°C , após a remoção química da região superficial enriquecida de vacâncias (com espessura de aproximadamente 100 nm). O difratograma de Raios-X obtido nesta situação não indicava a presença de deformações mecânicas, indicando que os defeitos estendidos aliviaram as tensões provocadas pela implantação iônica.

A diferença dos valores de deformação gerados pela implantação de oxigênio e nitrogênio em alta temperatura pode estar ligada à capacidade de associar-se a vacâncias apresentada pelo átomo de oxigênio dissolvido na rede do silício. Conforme descrito no capítulo 1, os aglomerados de vacâncias na região superficial encontram-se ligados a átomos de oxigênio. É perfeitamente possível que, ao conferir estabilidade a aglomerados com um maior número de vacâncias, os átomos de oxigênio contribuam para aumentar o tamanho médio deles, levando a um valor menor de deformação negativa.

O caso da implantação de neônio em alta temperatura merece uma atenção especial por tratar-se do único gás nobre utilizado neste trabalho, o que praticamente determina a predominância das propriedades químicas do íon sobre a acumulação de danos. À semelhança da implantação de hélio em silício, a implantação de neônio cria

cavidades na camada implantada, como mostra nitidamente a Figura 37. A presença destas cavidades, preenchidas com átomos de neônio, ajuda a explicar porque a deformação mecânica resultante da implantação de neônio é sempre positiva. A geração de um excedente de vacâncias pelo mecanismo de separação de pares, somada à solubilidade quase nula dos gases nobres no silício, facilita o aparecimento de aglomerados de átomos de neônio. A supersaturação de vacâncias na região superficial fornece locais preferenciais para a nucleação de precipitados de neônio (bolhas), isto é, a formação das bolhas consome vacâncias, impedindo o desenvolvimento de uma

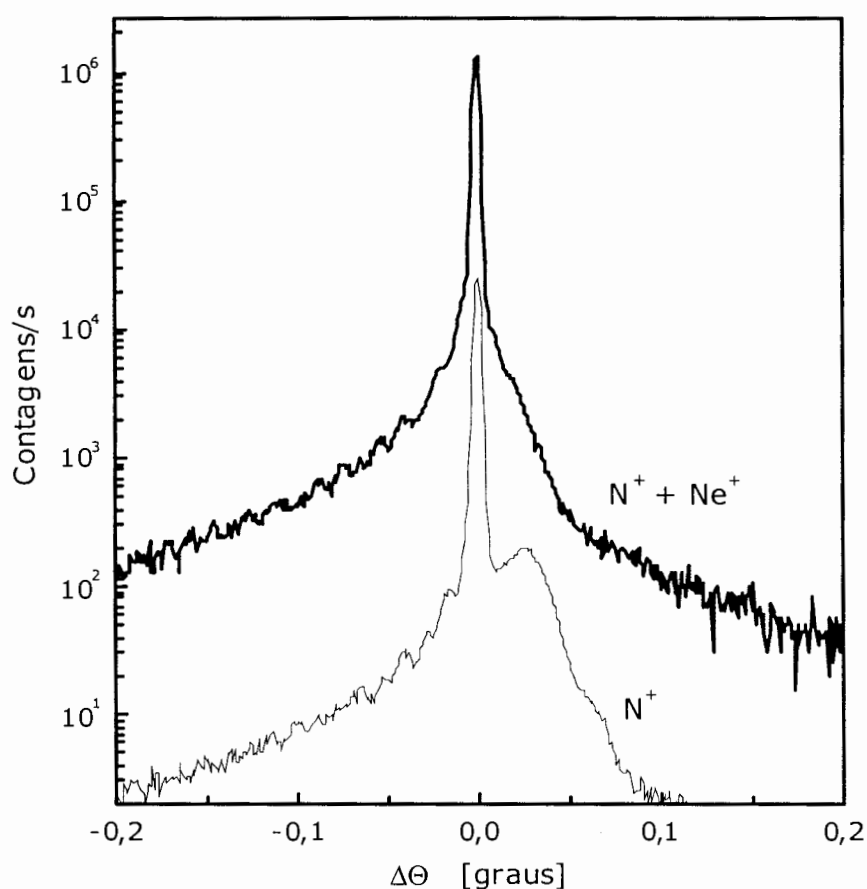


Figura 41 - Difratomogramas de Raios-X de uma amostra implantada a 600 °C. A curva "N⁺" foi medida após implantação de 1×10^{17} N⁺/cm², a 120 keV. A curva "N⁺ + Ne⁺" foi medida na mesma amostra após implantação adicional de 3×10^{16} Ne⁺/cm², a 140 keV.

deformação mecânica negativa no substrato cristalino. Esta hipótese foi verificada por um experimento utilizando implantação em alta temperatura de ¹⁴N⁺ e ²⁰Ne⁺. Uma amostra de Si foi implantada com 1×10^{17} N⁺/cm², com energia de 120 keV e temperatura de

600°C. O difratograma de Raios-X nela medido é mostrado na Figura 41 pela curva identificada como "N⁺". Como esperado, há uma deformação mecânica negativa presente na amostra após a implantação em alta temperatura, com valor calculado igual a -660 ppm. Após esta implantação de nitrogênio, esta amostra foi novamente irradiada com átomos de Ne⁺, na mesma temperatura do substrato, mas com energia de 140 keV e dose de 3×10¹⁶ cm⁻². A medida da difração de Raios-X após a segunda implantação também é ilustrada na Figura 41, pela curva denominada "N⁺ + Ne⁺". O pico característico da deformação negativa foi suprimido pela implantação de neônio, o que indica que vacâncias geradas pela primeira implantação foram ocupadas por átomos de neônio no processo de formação de bolhas de Ne durante a implantação iônica. A inibição da acumulação de vacâncias pela implantação de neônio permite que pequenos aglomerados de defeitos de natureza intersticial possam desenvolver-se no substrato cristalino, dando origem à expansão da distância entre os planos cristalinos detectada pela difração de Raios-X. As fotografias obtidas por TEM não revelam a presença destes aglomerados na região superficial da amostra, contudo, seu tamanho nesta camada pode estar abaixo do limiar de detecção do microscópio eletrônico (≈2 nm).

4.2 Recozimento induzido por feixe iônico

A secção anterior deixou claro que o papel desempenhado pela produção de vacâncias durante a implantação iônica em alta temperatura pode ser decisivo para a geração do perfil final de danificação em amostras cristalinas. A interação entre os aglomerados de vacâncias e os íons implantados determina uma dinâmica de acumulação de danos inteiramente diferente daquela verificada nas implantações à temperatura ambiente.

As interações entre vacâncias produzidas por implantação em alta temperatura e estruturas de defeitos pré-existentes na amostra implantada, uma situação que se verifica na recristalização por feixe iônico, por exemplo, também possui uma importância capital na formação de estruturas de defeitos. Uma experiência elucidativa demonstra a importância destas interações. Utilizando quatro amostras de silício cristalino, as seguintes implantações foram realizadas na temperatura de 600°C :

- ▶ Amostra 1 – 5×10¹⁶ O⁺/cm², 50 keV
- ▶ Amostra 2 – 5×10¹⁶ O⁺/cm², 120 keV
- ▶ Amostra 3 – 5×10¹⁶ O⁺/cm², 50 keV + 5×10¹⁶ O⁺/cm², 120 keV
- ▶ Amostra 4 – 5×10¹⁶ O⁺/cm², 120 keV + 5×10¹⁶ O⁺/cm², 50 keV

Os perfis de danos calculados a partir dos espectros RBS canalizados medidos nestas amostras são mostrados na Figura 42. O perfil de danos gerado pelas implantações individuais de 50 keV ($R_p = 114$ nm) e 120 keV ($R_p = 265$ nm) segue o padrão habitual

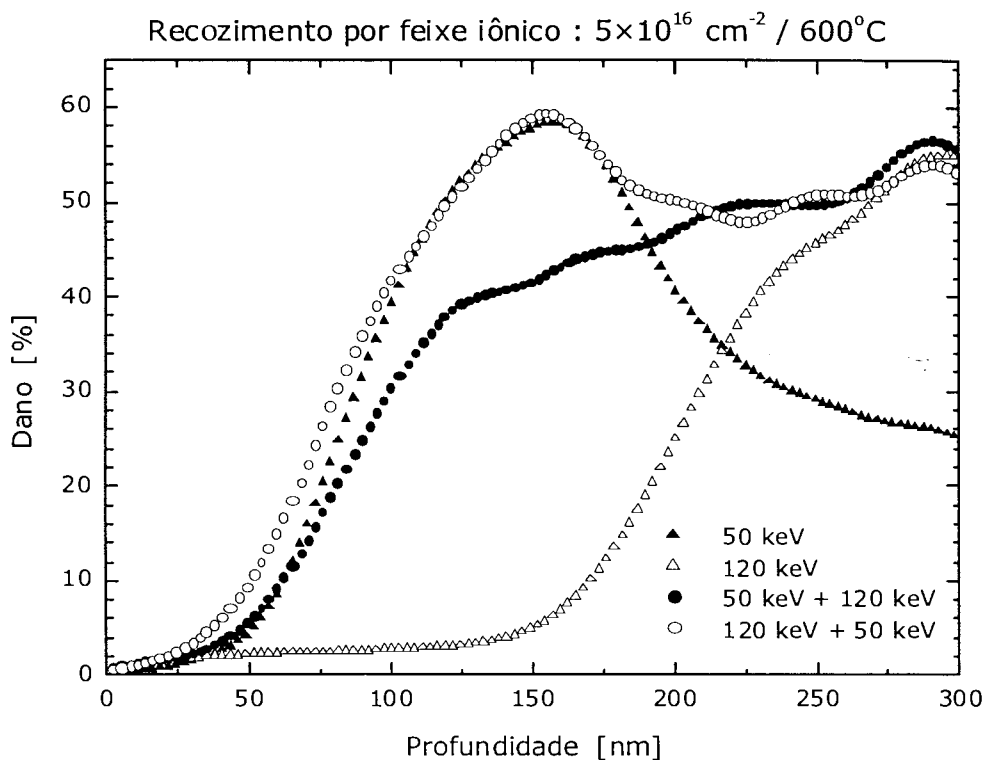


Figura 42 - Perfis de dano produzidos por implantações de oxigênio em 600°C .

dos perfis de implantações em alta temperatura, situando-se bastante próximos do perfil de íons implantados. O perfil gerado pela implantação com duas energias depende da ordem em que as energias são usadas. A curva correspondente à implantação com ordem decrescente de energia (Amostra 4) mostra que o perfil final de danos é simplesmente a soma dos perfis originais criados pelas implantações isoladamente. A curva em que inicialmente foram implantados íons com menor energia demonstra que uma parte significativa do dano gerado pela primeira implantação foi eliminada pela implantação subsequente com energia maior. Este recozimento de defeitos durante a implantação de mais alta energia é surpreendente, uma vez que as estruturas de defeitos resultantes de implantação em alta temperatura não são facilmente afetadas por recozimentos convencionais. Como termo de comparação, a Figura 43 mostra os espectros RBS canalizados (900 keV, He^+) de uma amostra implantada com $1 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, com energia de 120 keV e temperatura de 600°C , antes e depois de um recozimento a 1000°C , por 10

minutos. Observa-se claramente que o perfil de danos de natureza intersticial não sofreu alteração devido ao recozimento.

O fenômeno de eliminação de defeitos durante uma implantação iônica em alta temperatura recebeu a denominação de “recozimento induzido por feixe iônico” (IBIA, do inglês “*Ion Beam Induced Annealing*”)^[44]. Durante a implantação em alta temperatura, uma parte da energia dos íons incidentes é transferida para átomos pertencentes a estruturas de defeitos já existentes na amostra. Desta forma, átomos deslocados de suas posições intersticiais passam a ocupar posições de rede pelo “preenchimento” de vacâncias. A mera presença de uma alta densidade de vacâncias na amostra não é

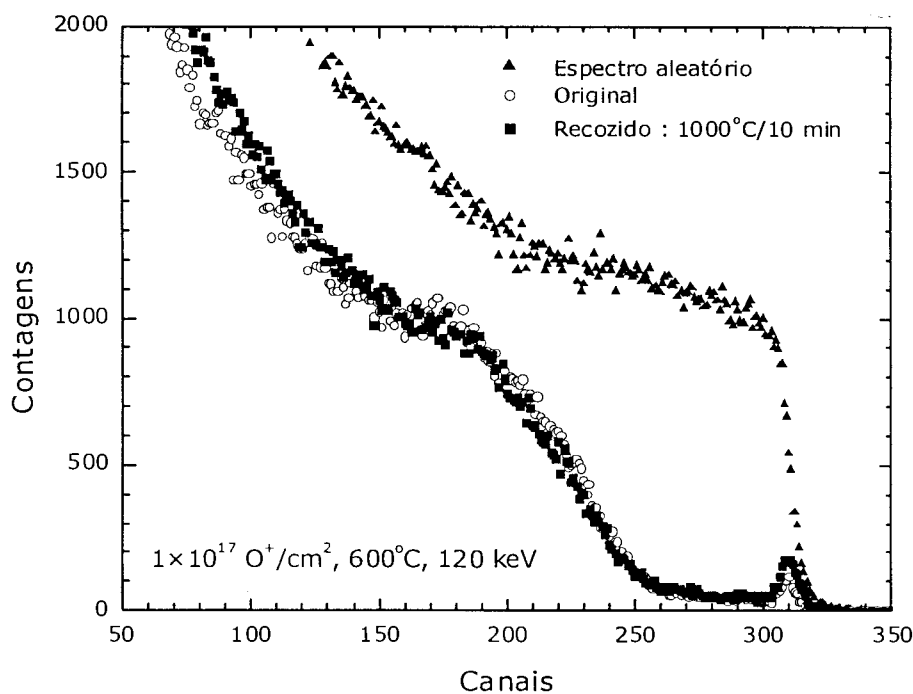


Figura 43 - Efeito de um recozimento a 1000 °C sobre perfil de danos gerado por implantação em alta temperatura.

condição suficiente para recozer danos cristalográficos, como mostra claramente o resultado obtido na Amostra 4. A combinação da produção de vacâncias com a deposição de energia por colisões nucleares na mesma região do substrato é a marca que caracteriza o fenômeno do recozimento induzido por feixe iônico. O processo de IBIA é mais intenso na região superficial da amostra, devido à “sobrevivência” de um maior número de vacâncias nesta região. Em profundidades próximas e além do alcance médio projetado, o alto valor de energia depositada por colisões nucleares, somado à concentração de átomos adicionados pela implantação, conduz ao aparecimento de estruturas estáveis de

defeitos. Além disto, nestas profundidades há um grande número de auto-intersticiais, gerados pela acomodação dos íons implantados na rede cristalina ou pela formação de precipitados, no caso das implantações de oxigênio e nitrogênio.

O recozimento induzido por feixe iônico é um dos mecanismos que explicam o surgimento das duas regiões de danificação após a implantação de altas doses de nitrogênio e oxigênio em alta temperatura. Até $\approx R_p/2$, o tipo de defeito dominante é formado por aglomerados de vacâncias. A disponibilidade de uma alta densidade de sítios de rede "vazios" facilita o recozimento por feixe iônico e inibe o aparecimento de complexos de defeitos de natureza intersticial, o que dificulta a relaxação da tensão negativa gerada pela presença de vacâncias na rede.

O fenômeno de IBIA também está presente nos experimentos de recristalização por feixe iônico (IBIEC) relatados nesta tese. Normalmente, são empregados íons de gases nobres para a realização de IBIEC em silício, tais como $^{129}\text{Xe}^+$, $^{84}\text{Kr}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ e $^{20}\text{Ne}^+$ [45][46][47]. As camadas amorfas submetidas a IBIEC estendem-se desde a superfície até uma profundidade de 100 nm a 200 nm. A energia dos íons implantados durante a recristalização situa-se, na maioria dos casos, na faixa de $\sim 1\text{-}1,5$ MeV. Em consequência disto, o alcance projetado do feixe iônico é bem maior que a espessura da camada amorfa. A recristalização assistida por uma implantação iônica permite reduzir a temperatura do processo de recuperação da ordem cristalina. O recozimento em forno, método mais convencional de recristalização de camadas amorfas em semicondutores, torna-se eficaz a partir de $\sim 450^\circ\text{C}$ para substratos de silício de orientação $\langle 100 \rangle$. Mesmo na temperatura de 470°C , a taxa de recristalização deste material é de apenas $1 \text{ \AA}/\text{min}$. A recristalização assistida por feixe iônico diminui o limiar de recristalização para temperaturas entre 200 e 300°C . Em $\sim 220^\circ\text{C}$, foi detectada uma transição entre recristalização e amorfização, isto é, as implantações iônicas em temperaturas abaixo deste valor aumentam a espessura da camada amorfa previamente existente.

O fenômeno de IBIEC, nas condições descritas, foi largamente estudado, embora ainda não se tenha alcançado um consenso sobre os mecanismos responsáveis pela reconstrução da ordem cristalina pelo feixe iônico. Apesar disto, algumas conclusões encontram-se firmemente estabelecidas neste campo. A geração atômica de defeitos pela implantação iônica é um dos mecanismos que permitem que a recristalização possa ocorrer em temperaturas menores. A influência do freamento nuclear sobre o fenômeno de IBIEC foi comprovada experimentalmente^[41]. O freamento eletrônico não desempenha um papel significativo neste processo, podendo, em princípio, ser desprezado. O estudo da energia de ativação da recristalização por feixe iônico realizada

com diferentes tipos de íons^[48], contudo, sugere que diversos tipos de defeitos gerados nas cascatas de colisão participam no crescimento da fase cristalina.

A característica de não-equilíbrio intrínseca à recristalização por feixe iônico pode ser aproveitada para a síntese de materiais em substratos de silício. Este fato foi comprovado por um estudo de Lin *et al.*^[49], em que uma camada amorfa superficial de ≈ 100 nm de espessura foi criada por implantação de Fe^+ em silício à temperatura ambiente. A recristalização da camada com alta concentração de Fe por um feixe de Ne^+ , com energia de 380 keV ($R_p = 757$ nm), à temperatura de 320°C levou à formação de FeSi_2 epitaxial na região recristalizada. Foram identificadas três fases deste siliceto por microscopia eletrônica de transmissão: $\gamma\text{-FeSi}_2$, sob a forma de pequenos precipitados (com diâmetro de $\approx 1,5$ nm), $\alpha\text{-FeSi}_2$ e $\beta\text{-FeSi}_2$, estas últimas presentes como camadas contínuas com espessuras de 10 e 15 nm, respectivamente. As diferentes fases de FeSi_2 distribuem-se ao longo da camada recristalizada de acordo com a concentração de Fe. Até uma concentração de 11% de Fe no substrato, forma-se a fase $\gamma\text{-FeSi}_2$. A partir desta concentração, a fase $\alpha\text{-FeSi}_2$ é favorecida. Uma segunda transição é observada na concentração de 21%, quando aparece a fase $\beta\text{-FeSi}_2$. A formação de fases distintas de um mesmo siliceto foi explicada pelos autores como resultado de um crescente descasamento entre a rede da matriz de silício e a estrutura do FeSi_2 . Assim, em presença de concentrações relativamente baixas de Fe, a fase γ , que apresenta um melhor ajustamento à rede cristalina, é formada. À medida que aumenta a concentração de Fe no substrato, a acomodação do siliceto dá-se à custa de estruturas cada vez mais “desajustadas”, tais como as fases α e β .

A recristalização de um substrato de silício cristalino contendo uma grande quantidade de oxigênio constitui um dos resultados mais intrigantes desta tese. O método de recristalização por feixe iônico adotado no presente trabalho apresenta duas diferenças significativas em relação aos exemplos dados pela literatura sobre o assunto:

- ▶ A energia do feixe responsável pela recristalização não é suficiente para que os íons atravessem a camada amorfa.
- ▶ A camada amorfa encontra-se enterrada no substrato, não atingindo a superfície da amostra.

A eliminação da camada amorfa obtida pela implantação de uma dose de $8 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ a 400°C constitui uma comprovação de que o mecanismo de IBIA, proposto para explicar a formação de uma camada superficial rica em vacâncias durante a implantação iônica em alta temperatura, também atua durante a recristalização por feixe iônico. A presença de estruturas de defeitos coerentes (epitaxiais) após esta recristalização ainda não teve seus mecanismos de formação desvendados, mas as razões

apresentadas para compreender a formação das fases de FeSi_2 em camadas recristalizadas com elevadas concentrações de Fe podem ser aplicáveis ao caso do oxigênio. A intensa produção de defeitos pontuais durante a implantação em alta temperatura, adicionada à presença de uma interface amorfo-cristalina, pode beneficiar o surgimento de condições locais de deformação mecânica em que os átomos de oxigênio presentes na região recristalizada sejam forçados a ocuparem posições substitucionais, dando origem a óxidos epitaxiais.

CAPÍTULO V

Conclusões

Embora estudada de forma exaustiva há mais de 30 anos, a implantação iônica continua sendo um vasto manancial de descobertas científicas e aplicações tecnológicas. O controle da temperatura durante a implantação de oxigênio e nitrogênio permitiu ampliar as condições experimentais para a pesquisa da danificação da rede cristalina e da precipitação de óxidos e nitretos de silício, levando à revelação de novos fenômenos físicos e expandindo as possibilidades de fabricação de novos materiais para a indústria de semicondutores.

A presença de uma camada adjacente à superfície em que há um predomínio de aglomerados de vacâncias após a realização de uma implantação iônica de oxigênio ou nitrogênio em alta temperatura é um fato experimental de grande importância não somente para o entendimento dos mecanismos de geração de danos em temperaturas elevadas, mas também para a melhoria da fabricação de substratos SOI. A precipitação de compostos de Si e O ou Si e N durante a implantação iônica fornece as sementes a partir das quais crescerá durante um recozimento posterior a camada contínua e enterrada de material isolante. A distribuição e tamanho destes precipitados de compostos estão relacionados às condições da implantação iônica. Além disto, a deformação mecânica residual após a implantação inicial provavelmente pode influenciar a formação da camada enterrada de dióxido de silício, no caso da implantação de oxigênio. O controle do valor da deformação produzida pela implantação em alta temperatura pode ser realizado a partir dos dados colhidos para a realização desta tese.

A espécie química do íon implantado afeta diretamente a formação de aglomerados de defeitos pontuais durante a implantação em alta temperatura, seja pela formação de ligações químicas estáveis entre átomos do substrato e íons implantados, seja pela impossibilidade de ocorrência de tais ligações. Os íons de nitrogênio e oxigênio interagem com átomos de silício durante a implantação, gerando fontes adicionais de defeitos pontuais pelo processo de precipitação. A implantação de neônio causa o aparecimento de bolhas no substrato cristalino, inibindo o surgimento de uma deformação mecânica negativa na rede.

Os experimentos com implantação iônica em altas temperaturas revelaram que o feixe iônico fornece uma energia adicional para a eliminação de estruturas estáveis de defeitos, quando combinado com a produção simultânea de vacâncias. Este fenômeno

foi denominado recozimento induzido por feixe iônico (IBIA). O processo de IBIA é de fundamental importância para a compreensão da distribuição de defeitos gerada por implantação iônica em alta temperatura, particularmente com íons de nitrogênio e oxigênio. A geração de duas camadas distintas em amostras implantadas em temperatura elevada, cada uma com um “padrão” próprio de acumulação de danos, pode ser considerada uma consequência da diminuição da importância relativa do recozimento por feixe iônico à medida que se passa da região superficial às imediações do fim de percurso. No caso da implantação de Ne^+ , contudo, as propriedades químicas deste elemento suplantaram amplamente a influência do recozimento por feixe na produção de danos, configurando uma situação extrema. Entretanto, mesmo para a implantação de neônio, a existência de vacâncias na região superficial da amostra é relevante para a formação da estrutura final de defeitos.

A recristalização de amostras de silício contendo grandes concentrações de oxigênio (5-10%) por meio de um feixe iônico de oxigênio é um resultado original e ainda inexplicado desta tese. Os defeitos cristalinos observados por TEM nas amostras recristalizadas ainda não tiveram sua composição e estrutura interna desvendados, embora várias hipóteses estejam sob consideração. Ainda assim, o uso de IBIEC como parte integrante de um processo de fabricação de substratos SIMOX ficou, em princípio, descartado devido à geração destes defeitos. Sua presença no silício antes do recozimento de alta temperatura (1350°C) implica a necessidade de eliminação de estruturas complexas de defeitos para atingir as especificações de rugosidade das interfaces amorfo-cristalinas e integridade do óxido enterrado dadas pela indústria de circuitos integrados. Entretanto, a interação destas estruturas com os precipitados de oxigênio costuma ser danosa à qualidade final da lâmina SIMOX.

Os dados sobre a evolução da deformação mecânica e dos perfis de defeitos apresentados nesta tese podem ser utilizados como subsídio nas pesquisas visando diminuir ainda mais a dose de oxigênio necessária para a manufatura de substratos SIMOX. A influência da deformação mecânica negativa presente nas lâminas de silício após a implantação em alta temperatura sobre a camada enterrada de SiO_2 formada pelo recozimento final em alta temperatura ainda não está esclarecida. O planejamento de um conjunto de experimentos destinado a esclarecer esta questão pode ser elaborado a partir dos resultados desta tese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bender, H.; Vanhellemont, J. Oxygen in Czochralski silicon and its role in internal gettering. Bloor, D.; Brook, R.J.; Flemings, M.; Mahajan, S. (Eds.) *The Encyclopedia of Advanced Materials*. Oxford: Pergamon, 1994. V. 3, p. 1906-1912.
- [2] Borghesi, A.; Pivac, B.; Sassella, A.; Stella, A. Oxygen Precipitation in Silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 77, n. 9, p. 4169-4244, maio, 1995.
- [3] Rourke, F.M.; Sheffield, J.C.; White, F.A. Crystal "doping" by ion bombardment. *Review of Scientific Instruments*, Rochester, v. 32, n. 4, p. 455-456, abril, 1961.
- [4] Martin, F.W.; King, W.J.; Harrison, S. Junction counters produced by ion implantation doping. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, New York, v. NS11, n. 3, p. 280-285, junho, 1964.
- [5] Bower, R.W.; Dill, H.G.; Aubuchon, K.G.; Thompson, S.A. MOS field effect transistors formed by gate masked ion implantation. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. ED-15, n. 10, p. 757-761, outubro, 1968.
- [6] Pavlov, P.V.; Shitova, É.V. The structure of oxide films obtained by oxygen ion bombardment of a silicon surface. *Soviet Physics - Doklady*, Lancaster, v. 12, n. 1, p. 11-13, julho, 1967.
- [7] Iouri Danilov, comunicação pessoal.
- [8] Watanabe, M.; Tooi, A. Formation of SiO₂ films by oxygen-ion bombardment. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 5, n. 8, p. 737-738, agosto, 1966.
- [9] Izumi, K.; Doken, M.; Ariyoshi, H. CMOS devices fabricated on buried SiO₂ layers formed by oxygen implantation into silicon. *Electronics Letters*, London, v. 14, n. 18, pg. 593-594, 1978.
- [10] Tupen, C.G.; Taylor, M.R.; Hemment, P.L.F.; Arrowsmith, R.P. The effects of different implantation and annealing temperatures on the structural and chemical properties of high dose oxygen-ion-implanted silicon. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 131, n. 3/4, p. 233-244, setembro, 1985.
- [11] Cristoloveanu, S.; Li, S.S. *Electrical Characterization of Silicon-On-Insulator Materials and Devices*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995, p. 1-6.
- [12] <http://www.chips.ibm.com/bluelogic/showcase/soi/>
- [13] McGuire, G.E. (Ed.) *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*. Westwood: Noyes Publications, 1988, p. 126.

- [14] Colinge, J.P. *Silicon-On-Insulator Technology : Materials to VLSI*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, p. 151-157.
- [15] Colinge, J.P.; Lysenko, V.S.; Nazarov, A.N. (Eds.) *Physical and Technical Problems of SOI Structures and Devices*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995, p. 3-14.
- [16] Bagchi, S.; Krause, S.J.; Roitman, P. Dose dependence of microstructural development of buried oxide in oxygen implanted silicon-on-insulator material. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 71, n. 15, p. 2136-2138, outubro, 1997.
- [17] Nakashima, S.; Katayama, T., Miyamura, Y.; Matsuzaki, A.; Kataoka, M.; Ebi, D.; Imai, M.; Izumi, K.; Ohwada, N. Investigations on High-Temperature Thermal Oxidation Process at Top and Bottom Interfaces of Top Silicon of SIMOX Wafers. *Journal of Electrochemical Society*, Baltimore, v. 143, n. 1, p. 244-251, janeiro, 1996.
- [18] Ogura, A. Extension of dose window for low-dose SIMOX. Cristoloveanu, S. (Ed.) *Proceedings of the Eighth International Symposium on Silicon-on-Insulator Technology and Devices*. Baltimore: The Electrochemical Society, Inc., 1997, p. 57-62.
- [19] Holland, O.W.; Fathy, D.; Sadana, D.K. Formation of ultrathin, buried oxides in Si by O⁺ ion implantation. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 69, n. 5, p. 674-676, julho, 1996.
- [20] Sadana, D.K.; de Souza, J.P. US Patent 5930643, "Defect Induced Buried Oxide (DIBOX) for throughput SOI".
- [21] Madelung, O. (Ed.) *Semiconductors - Basic Data*. Berlin: Springer-Verlag, 1996, p. 22-23.
- [22] Gibbons, J.F. Ion Implantation in Semiconductors - Part I : Range Distribution Theory and Experiments. *Proceedings of the IEEE*, New York, v. 56, n. 3, p. 295-319, março, 1968.
- [23] Ahilea, T.; Zolotoyabko, E. SiO₂ formation in oxygen-implanted silicon. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 198/199, Parte I, p. 414-419, março, 1999.
- [24] Schultz, P.J.; Lynn, K.G. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 60, n. 3, p. 701-779, julho, 1988.
- [25] Fujinami, M. Oxygen-related defects in Si studied by variable-energy positron annihilation spectroscopy. *Physical Review B*, Woodbury, v. 53, n. 19, p. 13047-13050, maio, 1996.
- [26] Venables, D.; Jones, K.S.; Namavar, F.; Manke, J.M. Strain relief and defect formation in high dose oxygen implanted silicon. *Materials Research Society*

Symposium Proceedings, Pittsburgh: Materials Research Society, v. 235, p. 103-108, 1992.

[27] Holland, O.W.; Xie, L.; Nielsen, B.; Zhou, D.S. Implantation of Si under extreme conditions : the effects of high temperature and dose on damage accumulation. *Journal of Electronic Materials*, Warrendale, v. 25, n. 1, p. 99-106, janeiro, 1996.

[28] Ellingboe, S.L.; Ridgway, M.C. Implantation-induced defects in high-dose O-implanted Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 106, n. 1-4, p. 409-414, dezembro, 1995.

[29] Seraphin, S. Defects in oxygen implanted silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Amsterdam, v. 32, p. 343-349, 1994.

[30] Vályi, L. *Atom and Ion Sources*. London: John Wiley & Sons, 1977, p. 196.

[31] <http://www.novus.com.br>

[32] Chu, W.K.; Mayer, J.W.; Nicolet, M.A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

[33] F.H. Eisen, em Morgan, D.V. (Ed.) *Channeling*. London: John Wiley & Sons, 1973, p. 417.

[34] Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*. New York: Plenum Press, 1996.

[35] Larson, B.C.; White, C.W.; Appleton, B.R. Unidirectional contraction in boron-implanted laser-annealed silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 32, n. 12, p. 801-803, junho, 1978.

[36] Wie, C.R. High resolution X-Ray diffraction characterization of semiconductor structures. *Materials Science and Engineering R*, Amsterdam, v. R13, n. 1, p. 1-56, setembro, 1994.

[37] Ziegler, J.F.; Biersack, J.P.; Littmark, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press, 1985.

[38] Kennedy, E.F.; Csepregi, L.; Mayer, J.W.; Sigmon, T.W. Influence of ^{16}O , ^{12}C , ^{14}N , and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 48, n. 10, p. 4241-4246, outubro, 1977.

[39] Venables, D.; Jones, K.S. Defect formation in high dose oxygen implanted silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 74, n. 1-2, p. 65-69, abril, 1993.

[40] Pearson, G.L.; Read Jr., W.T.; Feldmann, W.L. Deformation and fracture of small silicon crystals. *Acta Metallurgica*, Elmsford, v. 5, p. 181-191, 1957.

- [41] Mazzone, A.M. Defect distribution in ion-implanted Silicon. A Monte Carlo Simulation. *physica status solidi (a)*, Berlin, v. 95, n. 1, p. 149-154, maio, 1986.
- [42] Holland, O.W.; White, C.W. Ion-induced damage and amorphization in Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 59/60, Parte I, p. 353-362, julho, 1991.
- [43] Holland, O.W.; Budai, J.D.; Nielsen, B. The role of defect excesses in damage formation in Si during ion implantation at elevated temperature. *Materials Science and Engineering A*, Amsterdam, v. 253, n. 1-2, p. 240-248, setembro, 1998.
- [44] de Souza, J.P.; Suprun-Belevich, Yu.; Boudinov, H.; Cima, C.A. Mechanical strain and damage in Si implanted with O and N ions at elevated temperatures : Evidence of ion beam induced annealing. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 89, n. 1, p. 42-46, janeiro, 2001.
- [45] Elliman, R.G.; Williams, J.S.; Brown, W.L.; Leiberich, A.; Maher, D.M.; Knoell, R.V. Ion-beam-induced crystallization and amorphization of silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 19/20, Parte II, p. 435-442, fevereiro, 1987.
- [46] Priolo, F.; Rimini, E. Ion-beam-induced epitaxial crystallization and amorphization in silicon. *Materials Science Reports*, Amsterdam, v. 5, n. 7/8, p. 319-379, dezembro, 1990.
- [47] Linnros, J.; Elliman, R.G.; Brown, W.L. Divacancy control of the balance between ion-beam-induced epitaxial crystallization and amorphization in silicon. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 3, n. 6, p. 1208-1211, novembro/dezembro, 1988.
- [48] Kinomura, A.; Chayahara, A.; Tsubouchi, N.; Horino, Y.; Williams, J.S. Activation energies for light ions in ion beam induced epitaxial crystallization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 148, n. 1-4, p. 370-374, janeiro, 1999.
- [49] Lin, X.W.; Maltez, R.; Behar, M.; Liliental-Weber, Z.; Washburn, J. Sequential phase formation by ion-induced epitaxy in Fe-implanted Si(001). *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 78, n. 7, p. 4382-4385, outubro, 1995.

APÊNDICE

- ▶ *Artigos publicados*

Damage accumulation in Si crystal during ion implantation at elevated temperatures: Evidence of chemical effects

J. P. de Souza, Yu. Suprun-Belevich,^{a)} and H. Boudinov

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, R.S., Brazil

C. A. Cima

PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, R.S., Brazil

(Received 2 September 1999; accepted for publication 28 February 2000)

Damage in Si induced by irradiation with various light/medium mass ions at elevated temperatures and high doses ($\geq 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) was studied using Rutherford backscattering spectroscopy, cross-section transmission electron microscopy, and high resolution x-ray diffraction. The results obtained have shown that there is a marked variation in the damage accumulation for different ion species. For O^+ and N^+ ions a distinct layer with a low level of damage presenting negative strain is formed at the surface. It has been found that the magnitude of the strain does not correlate with the energy deposited in the collision cascades. In the cases of Ne^+ and Mg^+ implantation, a low damage accumulation occurs near the surface but no negative strain is formed. In contrast to the N^+ and O^+ cases, with the increase of the Ne^+ or Mg^+ dose ($> 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) the damage profile stretches almost to the crystal surface. It is proposed that in addition to the mechanism of spatial separation of Frenkel pairs taking place in the collision cascades, the ability of the implanted ions to form precipitates and complexes with Si atoms noticeably influences the damage formation during implantation at elevated temperatures. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-8979(00)02112-5]

I. INTRODUCTION

It is generally accepted that residual damage in ion implanted crystals decreases with the increasing temperature of the implantation. Below $\sim 200^\circ\text{C}$ the damage accumulation for medium and heavy mass ions eventually results in formation of an amorphous layer at sufficiently high doses. However, above this temperature the crystalline-to-amorphous transformation does not take place, irrespective of the dose.^{1,2} High dose implantation at elevated temperatures has been used to synthesize a variety of compounds in silicon including silicon dioxide, silicon nitride and metal silicide buried layers.³ Ion implantation at high temperatures provides the possibility of exploring damage-related phenomena at very high doses ($> 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).²⁻⁶ Understanding of the mechanisms for damage growth at high dose ion implantation at elevated temperatures is of great importance for technologies for synthesis of silicon on insulator (SOI) materials.

It was previously demonstrated that implantation of Si^+ and O^+ ions into Si crystal at elevated temperatures leads to the formation of two distinctly different layers: a heavily dislocated region near the ion range, and a shallower layer which is dislocation free but shows a mechanical strain of contraction.^{2,4,7} The mechanical strain is induced by the vacancy clusters formed from the surplus vacancies accumulated at the surface. This effect was supposed to be intrinsic to the conditions of the implantation (i.e., high temperature and dose) rather than dependent on the ion-solid chemistry.² The role of the impurity atoms in the growth of the damage

is not yet clear at present. There is no detailed information available on the damage growth during implantation of Si with ions different from O^+ and Si^+ at elevated temperatures.

In this article, we present the results of a comparative investigation of damage growth at high temperature implantation of Si with different ions of light or medium mass elements. The influence of the implanted species on the process of the formation of a layer with negative strain and on the damage accumulation has been studied.

II. EXPERIMENT

Czochralski-grown silicon wafers of *n*-type conductivity, with resistivity of 1–2 $\Omega \text{ cm}$ and (100) orientation, were implanted at 600°C with 120 keV $^{14}\text{N}^+$, 90 or 120 keV $^{16}\text{O}^+$, 140 keV $^{20}\text{Ne}^+$ and 150 keV $^{24}\text{Mg}^+$ ions to doses in the range of $0.3\text{--}2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The beam current density was maintained in the range of 3–6 $\mu\text{A cm}^{-2}$. In order to minimize channeling effects during the implantation, the samples were tilted 7° and rotated 25° with respect to the $\langle 110 \rangle$ direction.

The implanted samples were analyzed by Rutherford backscattering (RBS) spectrometry using an incident beam of 900 keV $^4\text{He}^{++}$ ions in random and in $\langle 100 \rangle$ crystal directions. The depth profiles of the damage were obtained from the RBS spectra using an iterative calculation procedure with the two dechanneled beam approximation.⁸

Internal mechanical strain in the samples was investigated by high-resolution x-ray diffraction measurements in double-axis and triple-axis configurations using a Cu $K\alpha_1$ beam. By measuring the angular distance between the dif-

^{a)}Electronic mail: belevich@if.ufrgs.br

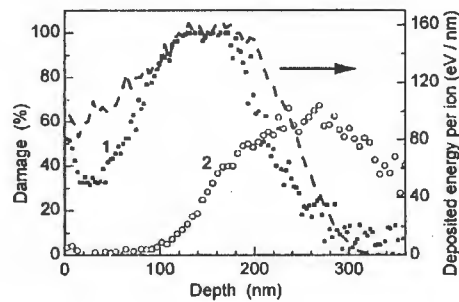


FIG. 1. Damage profiles extracted from the RBS spectra from Si implanted with 90 keV O^+ ions. (1) Room temperature implantation dose of $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (2) implantation at 600°C , dose of $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The energy deposited in nuclear collisions calculated by TRIM is shown by the dashed curve.

fraction peaks from the Si substrate and the implanted layer in the (004) orientation in the rocking curves, the relative perpendicular mismatch $(\Delta d/d)_\perp$ was obtained. The in-plane component of the strain was found to be negligible by examination of the reflections from the inclined lattice planes. To obtain additional information about the depth distribution of the strain the measurements were repeated after the top layer of the samples had been removed by etching.

A limited set of the implanted samples was investigated also by cross-section transmission electron microscopy (TEM).

III. RESULTS AND DISCUSSION

The damage profiles calculated from the experimental RBS spectra from Si implanted with O^+ ions at room temperature (RT) and at 600°C along with the profile for the energy deposited in nuclear collisions simulated by TRIM⁹ are presented in Fig. 1. There, 100% of the damage indicated corresponds to the "random level" or 100% dechanneling. The following features are disclosed in Fig. 1. As is usually observed, the damage profile after RT implantation closely correlates to the distribution of the energy deposited in nuclear collisions, estimated by TRIM. There is a 50 nm thick buried amorphous layer centered at a depth of 140 nm after RT implantation. However, the damage distribution in the sample implanted with O^+ ions at 600°C is located ~ 120 nm deeper than in the sample implanted at RT. After high temperature implantation a layer free of the damage responsible for dechanneling is formed in the region extending from the surface up to a depth of ~ 100 nm. It can be seen that the damage distribution in this case shows no correlation to the TRIM distribution of the energy deposited in nuclear collisions.

The damage accumulation and distribution observed in the case of high temperature O^+ implants are in accordance with the results reported in the literature.^{4,7} There are two distinct damage layers in the samples. A buried damaged layer is located around the projected range of ions, and a second layer, which is supposed to have a unidirectional strain of lattice contraction, is formed at the crystal surface.^{4,7} The RBS studies of the samples implanted at elevated temperatures within the dose range investigated

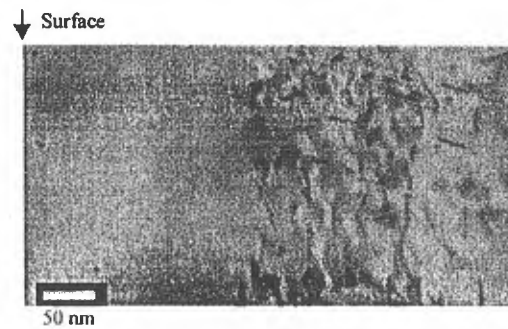


FIG. 2. Cross-section TEM micrograph of Si implanted with 140 keV Ne^+ ions at 600°C , dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Small white spots represent precipitates (bubbles).

showed no amorphous layer. Therefore, the damage distribution observed is not a result of a solid phase epitaxy process. This damage consisting of extended defects is created during the high temperature implantation. The level of the damage (dechanneling) observed after the implantation correlates with the data reported in the literature.^{2,4} The dechanneling of He^{++} ions in the surface layer is negligible, showing almost no damage in this region on the profiles extracted from the RBS spectra. Similar results were reported also for Si implanted with Si^+ ions.^{2,5} A mechanism based solely on the kinematics of the ion-atom interaction (and not the chemistry) was proposed to account for the presence of these two layers in self-implanted Si.^{2,5} The separation of these two layers was suggested to be due to a spatial separation of Frenkel interstitial-vacancy pairs created during irradiation as a result of atomic displacement.^{2,5} The momentum transferred to the interstitial Si atom should have a nonzero component along the direction of the incident ion. This should lead to spatial separation between the interstitial and vacancy defects with the interstitials distributed to a greater depth on average. Thus, vacancies mainly located at the surface form vacancy type defect clusters, which induce the negative strain observed, and interstitials promote the formation of extended defects detected by the RBS around the projected range of the ions. The suggested explanation² was supported by the results of calculations of vacancy and interstitial distributions using a modified version of TRIM.¹⁰

A typical cross-section TEM micrograph of the sample implanted with 140 keV Ne^+ ions to a dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at 600°C is shown in Fig. 2. This micrograph was compared with those of the O^+ -implanted samples (not shown here, since similar micrographs have been published elsewhere^{6,7}). None of the TEM analyses of the samples implanted at high temperatures showed any defects in the near surface region except for the Ne^+ -implanted samples. In the Ne^+ -implanted samples precipitates (bubbles) represented by small white spots (Fig. 2) are found in the near surface region and in the depth near R_p . Apart from this, no significant difference is observed by the TEM analyses for the samples investigated. The vacancy clusters formed in the near surface region, that would account for lattice contraction, are not visible by TEM due to their small size. There is a band of extended defects at a depth of 150–350 nm (that is, near R_p) with a sharp border

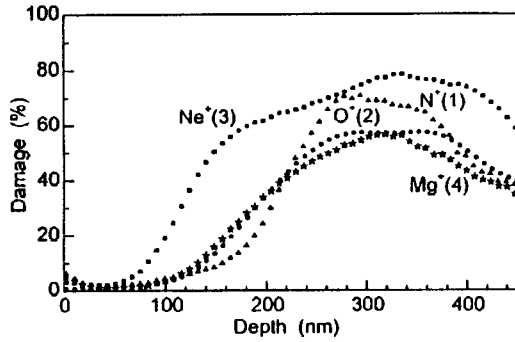


FIG. 3. Damage profiles extracted from the RBS spectra. Implantation at 600 °C: (1) 120 keV N⁺, 2 × 10¹⁷ cm⁻²; (2) 120 keV O⁺, 1.5 × 10¹⁷ cm⁻²; (3) 140 keV Ne⁺, 10¹⁷ cm⁻²; (4) 150 keV Mg⁺, 3 × 10¹⁶ cm⁻².

with the near surface damage free region. No amorphous layer was observed by TEM in the samples implanted at high temperatures.

Figure 3 shows the damage profiles calculated from the RBS spectra from Si implanted with N⁺ (2 × 10¹⁷ cm⁻² at 120 keV), O⁺ (1.5 × 10¹⁷ cm⁻² at 120 keV), Ne⁺ (1 × 10¹⁷ cm⁻² at 140 keV) and Mg⁺ (3 × 10¹⁶ cm⁻² at 150 keV) ions at 600 °C. The projected ranges of the ions in these cases are ~260 nm. The doses of N⁺, O⁺ and Ne⁺ ions were chosen to produce approximately the same estimated values of the energy deposited in nuclear collisions. The damage profiles in Fig. 3 should not be compared with the profiles in Fig. 1 because the corresponding implantation energies were different. The data presented in Fig. 3 demonstrate that similar to the case of O⁺ implantation the damage distributions in the samples implanted at high temperature with N⁺, Ne⁺ and Mg⁺ ions are shifted towards the end of range of the ions while a ~100 nm thick layer with low damage is formed near the surface. In the cases of O⁺ and N⁺ implantation, the damage profile remains almost unchanged for doses from 3 × 10¹⁶ to 2 × 10¹⁷ cm⁻², indicating saturation of the damage accumulation. However, the increase of the dose of Ne⁺ or Mg⁺ ions from 3 × 10¹⁶ to 1 × 10¹⁷ cm⁻² leads to broadening of the damage profile, mostly towards the surface.

Typical rocking curves of the samples investigated are shown in Fig. 4. The rocking curves from the samples implanted with O⁺ and N⁺ ions show large substrate reflection and a secondary peak to the right of the main peak. This secondary peak indicates that there is a region in the samples with negative lattice strain (contraction). The maximum magnitude of the strain (1.4 × 10⁻³) was obtained for the sample implanted with N⁺ ions at a dose of 2 × 10¹⁷ cm⁻². The rocking curves from the samples implanted with Ne⁺ and Mg⁺ ions do not have any secondary peaks, they only show a small asymmetry to the left of the main peak from the substrate indicating presence of some low positive strain (expansion) in the sample. To obtain the position of the region with negative strain along the depth of the samples implanted with O⁺ and N⁺ ions, the surface layer with a thickness of about 100 nm was removed by chemical etching. The x-ray measurements following the removal showed no negative strain, indicating that the region with negative

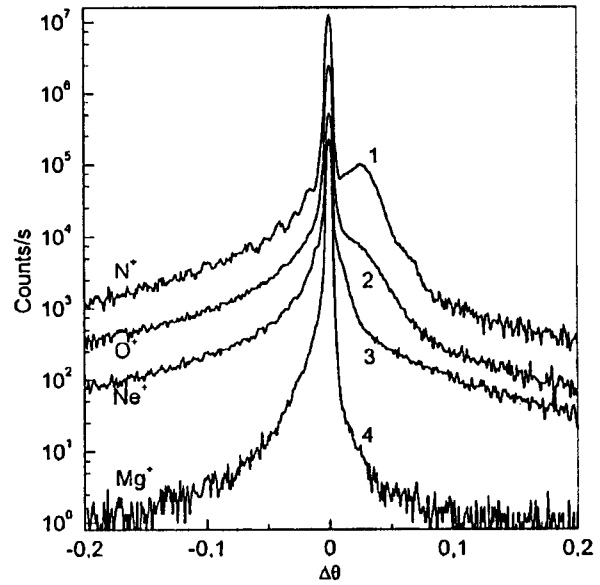


FIG. 4. X-ray rocking curves from Si implanted at 600 °C with (1) 120 keV N⁺, 10¹⁷ cm⁻²; (2) 120 keV O⁺, 10¹⁷ cm⁻²; (3) 140 keV Ne⁺, 10¹⁷ cm⁻²; (4) 150 keV Mg⁺, 3 × 10¹⁶ cm⁻².

strain is located near the surface of the sample. According to the RBS studies, this region does not cause dechanneling. High temperature annealing (e.g., 1200 °C) completely eliminates the negative strain in the samples irradiated with O⁺ or N⁺ ions. Since N has a lower mass than O, the N⁺ ions were expected to produce lower negative strain due to a lower number of Frenkel pairs created. In fact, the negative strain observed in the case of N⁺ implantation is essentially higher than that in the case of O⁺ implantation (see Fig. 4). Completely different mechanical strain behavior was observed in Si implanted with Ne⁺ and Mg⁺ ions (see Fig. 4). These facts clearly indicate that the formation of the under-surface layer with the negative strain is not directly connected with the ballistic mechanisms related to ion mass. It can only be explained in terms of the influence of chemical properties of the ions on the formation of this layer. The model of the formation of such layer suggested for the case of implantation of Si with Si⁺ ions^{2,5} cannot generally be attributed to all ions. As the magnitude of the negative strain is not connected with the mass of the ions (Mg is heavier than O and N), most probably formation of the damage is affected by the implanted species.

Since the deformation of the surface layer was shown to have a tetragonal character, the magnitude of the in-plane strain ϵ of the implanted layer caused by the thick undistorted substrate can be calculated from the measured $(\Delta d/d)_\perp$ as¹¹

$$\epsilon = - \frac{(\Delta d/d)_\perp (1 - \nu)}{(1 + \nu) + (\Delta d/d)_\perp (1 - \nu)}, \quad (1)$$

where ν is the Poisson ratio. The energy E stored in the stressed crystal layer with the thickness t due to the radiation damage is¹²

$$E = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon^2 t, \quad (2)$$

where Y is the Young's modulus. The highest estimated elastic energy was found to be stored in the layer implanted with N^+ ions at a dose of $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. For this case the measured $(\Delta d/d)_\perp = 1.4 \times 10^{-3}$. For $t = 100 \text{ nm}$ the value of E is $1.1 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$. This energy was transferred to the crystal lattice of the surface layer from the ions during implantation. The energy stored by the stressed crystal lattice is essentially different for the different ions implanted, while the energy deposited in nuclear collisions during implantation in such cases was approximately the same. This fact also confirms different mechanisms of defect-impurity interaction for different ion species. The difference in the stored energy may be connected to different binding energies of different Si-impurity complexes. The strength of the chemical bonds (the bond dissociation energy) is 8.0 eV for O-Si and 4.6 eV for N-Si.¹³ Ne and Mg seem not to form stable bonds with Si. However we assume that generation of the negative strain is not a direct result of the formation of Si-impurity complexes because the location of the negative strain does not follow the impurity profiles. We should note that the stored energy of the stressed crystal lattice may be transferred to impurities and defects and affect their behavior (diffusion, defect annealing, impurity electrical activation) during further technological processes. During annealing, with recovery of the crystal lattice in the surface layer, this energy is reduced.

The results obtained indicate that the implanted ions (oxygen and nitrogen) participate in the formation of the vacancy clusters in the undersurface region responsible for the negative strain observed. Most probably the efficiency of the formation of the vacancy clusters during high temperature implantation depends on the ability of the impurity atoms to form complexes with Si atoms. In the case of Ne^+ implantation, the creation of precipitates (bubbles) is expected in the implanted layer which very likely prevents the formation of the layer with negative strain. The mechanism of the interaction between the Mg^+ ions and the damage is not clear yet, but the results obtained show that the formation of the damage depends essentially on the chemical properties of the implanted species.

IV. CONCLUSION

The results of the investigation have shown that the general model of spatial separation of interstitials and vacancies based solely on the kinematics and not the chemistry of the

ion-atom interaction suggested for the description of the damage formation at elevated temperatures for the case of Si^+ ions implanted into Si (Refs. 2 and 6) is not the only mechanism responsible for the formation of the two layers of distinct strain characteristics in the damage distribution. This statement is based on the fact that the irradiation with Ne^+ or Mg^+ does not produce such a damage distribution. Consequently, the implanted species very likely participate in the formation of the damage during implantation at elevated temperatures. Besides or instead of the spatial separation of the Frenkel pairs, the formation of precipitates should play an important role in damage development. Apart from this, the ion mass is of significant importance in the formation of the damage, but neither the negative strain at the surface nor the magnitude of the damage around the projected range is proportional to the ion mass. We conclude that a significant factor in the formation of extended defects and vacancy clusters is the chemical properties of the implanted species, their ability to precipitate and to form complexes with Si atoms.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was partly supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Financiadora de Estudos e Projetos (Finep).

- ¹J. Linnros, R. G. Elliman, and W. L. Brown, *J. Mater. Res.* **3**, 1208 (1988).
- ²O. W. Holland, J. D. Budai, and B. Nielsen, *Mater. Sci. Eng., A* **253**, 240 (1998).
- ³A. E. White, K. T. Short, R. C. Dymes, J. M. Gibson, and R. Hull, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **107**, 3 (1988).
- ⁴O. W. Holland, D. S. Zhou, and D. K. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 896 (1993).
- ⁵O. W. Holland and C. W. White, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **59/60**, 353 (1991).
- ⁶D. Venables and K. S. Jones, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **74**, 65 (1993).
- ⁷D. Venables, K. S. Jones, F. Namavar, and J. M. Manke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **235**, 103 (1992).
- ⁸F. Eisen, in *Channelling*, edited by D. V. Morgan (Wiley, New York, 1973), p. 417.
- ⁹J. P. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- ¹⁰O. W. Holland (private communication).
- ¹¹Yu. Suprun-Belevich, F. Cristiano, A. Nejim, P. L. F. Hemment, and B. J. Sealy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **140**, 91 (1998).
- ¹²E. Kasper and F. Schäffler, *Semicond. Semimet.* **33**, 223 (1991).
- ¹³*Handbook of Material Science*, edited by C. T. Lynch (Chemical Rubber, Cleveland, 1974), Vol. 1.

Strain development and damage accumulation during neon ion implantation into silicon at elevated temperatures

C. A. Cima

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, R.S., Brazil

H. Boudinov, J. P. de Souza,^{a)} and Yu. Suprun-Belevich

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, R.S., Brazil

P. F. P. Fichtner

Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90035-190 Porto Alegre, R.S., Brazil

(Received 15 February 2000; accepted for publication 17 May 2000)

The development of mechanical strain and accumulation of damage in silicon single crystals implanted with Ne ions to doses in the range of $0.1-1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at temperatures from 200 to 600 °C were investigated employing Rutherford backscattering spectrometry, high resolution x-ray diffraction (HRXRD) analysis and cross section transmission electron microscopy (XTEM). Two distinct layers have been found in the implanted material: A near-surface layer ($< 0.2 \mu\text{m}$ thick) where no extended defects are observed and a buried layer ($\approx 0.5 \mu\text{m}$ thick) containing a dense array of dislocation loops and defect clusters. XTEM analysis revealed a distribution of small spherical cavities presumably filled with Ne, with a diameter $< 4 \text{ nm}$, extending along the entire depth of the implanted layer. HRXRD studies showed the presence of a positive strain (of expansion), irrespective of the implanted dose and temperature. The findings are discussed in terms of the proposed model which assumes that vacancy-type defects are consumed during the formation of Ne bubbles. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-8979(00)06216-2]

I. INTRODUCTION

Ion implantation of silicon single crystals (*c*-Si) with energetic ions leads to damage production by virtue of the energy transfer from the projectile ions to the lattice atoms. At temperatures where point defects are sufficiently mobile (above $\sim 150 \text{ K}$), recombination of self-interstitials and vacancies produced in the collision cascades anneals out part of the produced damage (dynamic annealing). For temperatures around and below 200 °C the damage accumulates preferentially in regions where a maximum of the ion energy deposition occurs and, depending on the ion dose, an amorphous layer is eventually created. For higher implantation temperatures the dynamic annealing is so intense that an amorphous layer is no longer created even after implantation to high doses ($> 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

Recently a great deal of interest has been devoted to the high dose and high temperature implantation in *c*-Si, mainly because buried layers of silicon compounds like silicon dioxide, silicon nitride, and silicides can be conveniently prepared by ion beam synthesis.¹ In particular, ion implantation of oxygen ions at elevated temperatures to doses in the range of $0.4-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ is used in industrial scale for the synthesis of buried silicon dioxide, in the so-called separation by implanted oxygen materials.²

It was previously demonstrated that implantation of *c*-Si with Si^+ or O^+ at elevated temperatures leads to formation of two distinct layers: a dislocation free near-surface layer, which presents mechanical strain of contraction, and a highly

dislocated layer located around the region of the end of range of the ions.³⁻⁵ This double layer structure appears to be formed due to a spatial separation of point defects formed from the Frenkel pairs in collision cascades.⁶ The spatial separation of vacancies and self-interstitials results from the nonzero momentum component of the recoiled Si atoms in the beam incidence direction. As a consequence, in the near surface regions the vacancy concentration exceeds that of the self-interstitials while in regions comprising the end of range of the ions the imbalance in the point defect concentrations reverses. Considering that the dynamic annealing consumes equal concentrations of vacancies and self-interstitials, in the near surface regions vacancy related defects (vacancy clusters) are created while in the regions comprising the end of range of the ions the created defects are interstitial related ones (extrinsic type dislocation loops, stacking faults, clusters of interstitial Si atoms, etc.). The build up of a vacancy cluster distribution in the near-surface layer is responsible for the development of the negative strain (of contraction). On the other hand, the surplus self-interstitial atoms in regions around the end of range of the ions promote the formation of a highly dislocated layer. The role of the impurity atoms in the growth of damage and strain development is not yet clear at present.

Noble gas atoms have negligible solid solubility in *c*-Si. They can be incorporated in silicon as a result of ion beam related processes. Most of the studies were focused on the implantation of Si with He ions. He induced cavities in *c*-Si are very efficient gettering sites for metal impurities, so that He implantation presents potential applications for silicon device technology.⁷⁻⁹ Implantation of Si with noble gas ions

^{a)}Electronic mail: souza@if.ufrgs.br

other than He⁺ at high temperatures has received little attention up to the present.

In the present article the results of the study of strain and damage accumulation in *c*-Si during Ne⁺ implantation at elevated temperatures are presented. It has been found that the developed strain and damage profile in Ne⁺ implanted Si markedly contrast with those in *c*-Si implanted with other medium mass ions like N⁺, O⁺, and Si⁺.

II. EXPERIMENT

Czochralski-grown silicon wafers of *n*-type conductivity, with resistivity of 1–2 Ω cm and (100) orientation were implanted with ²⁰Ne⁺ at temperatures of 200, 400, or 600 °C, to doses in the range of 0.1–1.0 × 10¹⁷ cm⁻² at the energy of 140 keV. The beam current density was maintained in the range of 3–6 μA cm⁻². In order to minimize channeling effects during the implantation, the normal to the sample surface was tilted by 7° in respect to the incident beam direction and the surface rotated by 25° in respect to the (110) direction.

The as-implanted samples were analyzed by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using an incident beam of 900 keV ⁴He⁺⁺ in random or in (100) crystal directions. The damage depth profiles were determined from the RBS spectra using an iterative calculation procedure with the two dechanneled beams approximation.¹⁰

Internal mechanical strain in the samples was investigated by high-resolution x-ray diffraction (HRXRD) measurements in a double-axis configuration using a Cu Kα₁ beam from a Philips 5 crystal diffractometer. To obtain information about the magnitude of the strain and its depth distribution, simulations of the rocking curves were carried out using Philips PC-HRS Simulation and other simulation programs based on the Takagi–Taupin equations of the dynamical theory of diffraction.^{11,12} Bragg reflection curves were simulated using various model strain-depth profiles based on known ion and damage profiles, with lattice strain proportional to displaced atom density. By comparing the measured rocking curves with the simulated ones, the corresponding strain $(\Delta d/d)_\perp$ was determined. The in-plane component of the strain was found to be negligible by examination of the reflections from inclined lattice planes.

Cross-section transmission electron microscopy (XTEM) observations were performed at 200 keV using a JEOL 2010 microscope. The XTEM and HRXRD analysis were performed using the facilities of the CME-UFRGS.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The damage profiles in the samples implanted at 600 °C to the doses of 0.1, 0.3, and 1.0 × 10¹⁷ cm⁻² are presented in Fig. 1, in curves (a), (b), and (c), respectively. 100% of the damage indicated in the figures corresponds to the “random level” or 100% of dechanneling. A layer free of damage (within the sensitivity of the RBS analysis) is observed in regions extending from the surface to a depth of ≈ 0.15 μm in the sample implanted to the lowest dose (1.0 × 10¹⁶ cm⁻²). The accumulation of the damage occurs in a buried layer which is adjacent to the damage free near-surface layer.

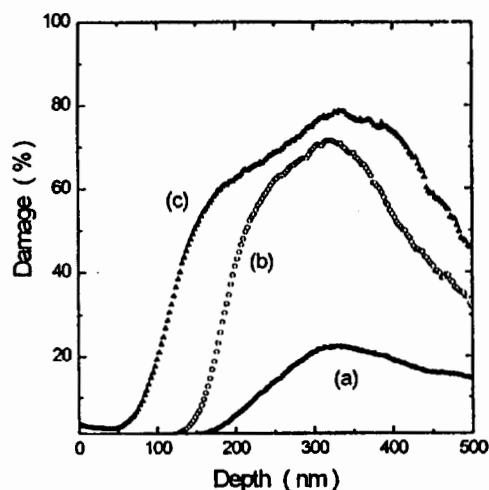


FIG. 1. Damage profiles evaluated from the RBS spectra from Si implanted with 140 keV Ne⁺ at 600 °C to the doses of (a) 1.0 × 10¹⁶ cm⁻², (b) 3.0 × 10¹⁶ cm⁻², and (c) 1.0 × 10¹⁷ cm⁻².

In spite of being highly damaged this layer remains single crystalline. The concentration of the damage peaks at the depth of ≈ 0.32 μm, which practically coincides with the depth of the peak of the Ne concentration profile¹³ (0.30 μm). The thickness of this buried damaged layer increases with the Ne⁺ dose from ~0.5 μm for the lowest dose [curve (a), dose of 1 × 10¹⁶ cm⁻²] up to ~0.7 μm for the highest dose [curve (c), dose of 1 × 10¹⁷ cm⁻²]. The thickness of the near-surface layer is reduced with the increase of the Ne⁺ dose. After the implantation to the highest dose (1.0 × 10¹⁷ cm⁻²) the thickness of the near-surface layer decreases to ≈ 0.10 μm.

The depth distribution of the damage in the as-implanted samples (evaluated from the RBS spectra) does not correlate well with those reported for O⁺ and N⁺ implanted *c*-Si.¹⁴ In the case of high temperature O⁺ implantation the damage profile practically does not change with the increase of the O⁺ dose from 0.3 to 2.0 × 10¹⁷ cm⁻², indicating saturation of the damage accumulation. In contrast to that, such saturation of the damage accumulation does not occur in the Ne⁺ implanted samples since a significant broadening of the damage profile, mostly towards the surface, is observed with the increase of the dose (see Fig. 1).

The rocking curves (RCs) from the samples whose damage profiles are shown in Fig. 1 are displayed in Fig. 2. For the lowest dose (1.0 × 10¹⁶ cm⁻²) the (004) RC consists of a series of thickness fringes with no distinct strain layer peak [see curve (a) in Fig. 2]. The location of the fringes at diffraction angles lower than that of the substrate peak indicates the presence of a positive strain perpendicular to the surface, meaning that the lattice has expanded. RC simulations were also used to evaluate the location of the expanded layer. It was found that there is a strain profile extending from the surface to a depth to 0.6 μm. The strain increases from the surface up to a maximum located at ≈ 0.3 μm and then decreases, vanishing at the depth of ≈ 0.6 μm. Although no distinct fringes are observed on the RC of the higher dose

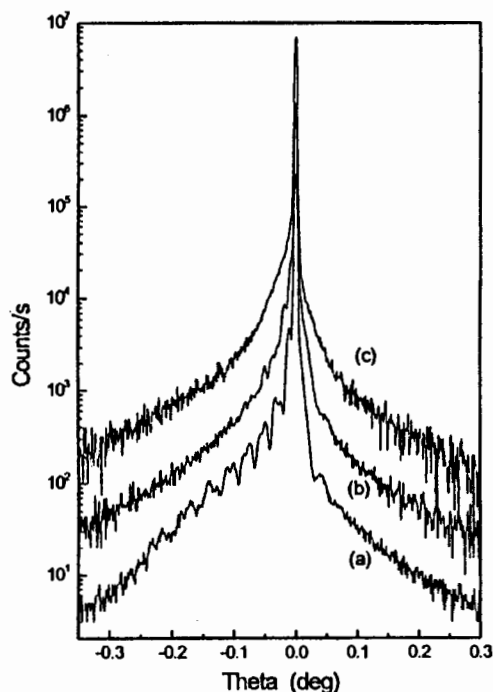


FIG. 2. X-ray rocking curves from Si implanted with 140 keV Ne^+ at 600 °C to the doses of (a) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, and (c) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

cases, the broad shoulder (asymmetry) to the left of the main substrate peak [see curves (b) and (c) in Fig. 2] indicates the presence of a considerable positive strain (of expansion) in the sample.

The behavior of the strain in the Ne^+ implanted samples differs significantly from that in Si implanted with O^+ or N^+ . In the case of Ne^+ implantation only the positive strain is observed while in cases of N^+ or O^+ implantation the negative strain develops in the near-surface layer. Negative strain formation is explained by the lattice compression due to an accumulation of vacancy clusters. The accumulation of vacancy-type defects in the near-surface region results from the mechanics of atomic collisions, as discussed above.

The present results clearly indicate that in addition to the ballistic mechanisms, other mechanisms operate during the development of the strain in *c*-Si implanted at high temperatures. It is likely that the efficiency of the formation of the vacancy clusters in the near-surface region during high temperature implantation correlates with the ability of the implanted atoms to form complexes with Si atoms. For example, the implanted N and O atoms produce, respectively, silicon nitride and silicon oxide precipitates embedded in the Si matrix. The open volume in the lattice needed to accommodate the growing precipitate is provided by absorbed vacancies and/or emitted self-interstitial atoms. In regions close to the surface the concentration of impurity atoms is much lower, and consequently the surplus vacancies are free to agglomerate in vacancy clusters which produce the negative strain in the lattice.⁵ In the present case (Ne^+ implantation), the implanted species is a chemically inert element, has a

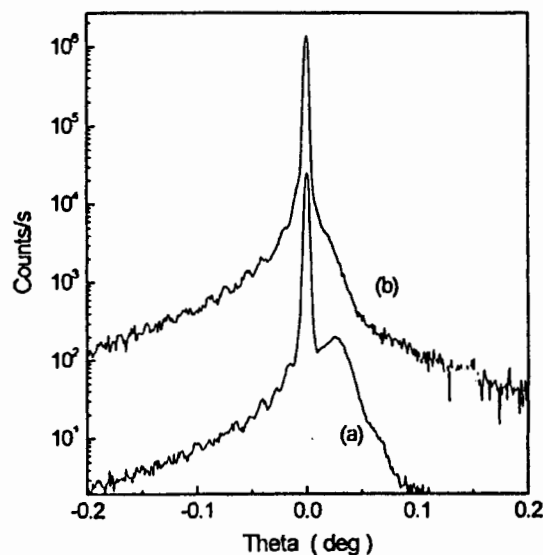


FIG. 3. (a) X-ray rocking curves from Si implanted with 120 keV N^+ to the dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at 600 °C, and (b) X-ray rocking curve from the sample additionally implanted with 140 keV Ne^+ to the dose of $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at 600 °C.

negligible solid solubility, and should diffuse rapidly in the Si matrix. These features strongly facilitate the creation of Ne bubbles, even in regions close to the surface. Very likely, the open lattice volume required for the bubble nucleation and growth in the near-surface layer is provided by the local vacancy supersaturation. Using this reasoning one can assume that the formation of the Ne bubbles in the near-surface region consumes vacancies, thus preventing the development of the negative strain and presumably permitting the accumulation of interstitial-type defects (small clusters not visible by TEM). Hence, the small positive strain present in this layer, deduced from the RC simulation, may not result directly from overpressurized Ne bubbles but rather from interstitial-type defects. This point should be further clarified. However, it seems important to remark that, different from the case of He implanted in silicon where overpressurized bubbles may form,⁸ the implantation with heavier mass inert gas ions can lead to a damage induced relaxation process which reduces or prevents the build up of the overpressure.¹⁵ Without a significant release of Ne atoms from the samples, the bubbles should achieve thermodynamic equilibrium conditions where the internal gas pressure is compensated by the surface tension of the surrounding matrix, thereby avoiding the appearance of a negative strain.

A separate experiment was performed to obtain further insights into this proposed model. A *c*-Si sample was implanted with N^+ at 600 °C to the dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at an energy of 120 keV. The HRXRD RC of the N^+ implanted sample is shown in Fig. 3 [curve (a)]. The RC shows a large substrate reflection peak and a secondary peak to the right of the main peak, indicating that there is a layer with negative lattice strain (contraction). The magnitude of the perpendicular strain calculated from the angular difference between the peaks is -6.6×10^{-4} . The sample was subsequently im-

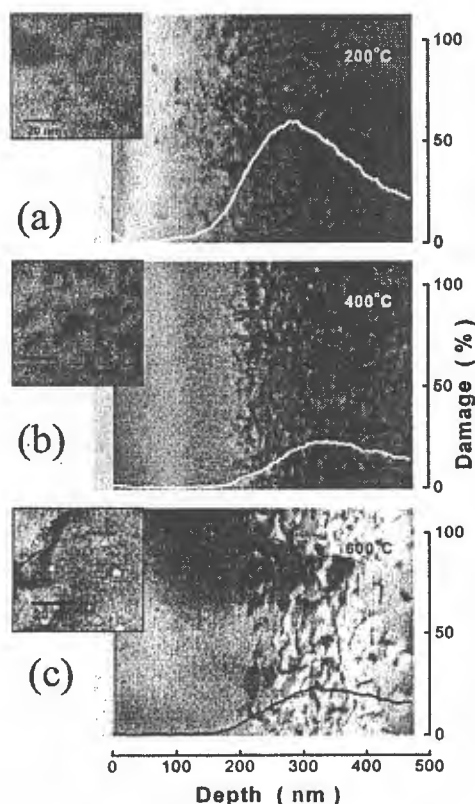


FIG. 4. Cross-section TEM micrographs of Si implanted with 140 keV Ne^+ to the dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at (a) 200 °C, (b) 400 °C, and (c) 600 °C. The damage depth profiles calculated from the RBS spectra from the same samples are shown superimposed on the micrographs. High magnification cross-section TEM micrographs of the same samples are shown in the insets.

planted with Ne^+ at 600 °C to a dose of $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at an energy of 140 keV. The RC after the $\text{N}^+ + \text{Ne}^+$ double implantation clearly demonstrates the suppression of the secondary peak, indicating a significant decrease of the negative strain [see curve (b) in Fig. 5]. The results of this experiment give additional support to the proposed model, suggesting that the vacancy clusters in the near-surface layer are consumed by the developing Ne bubbles.

The structure of the defects created during Ne^+ implantation at a dose of $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ was investigated by XTEM. Cross-section micrographs of the samples implanted at 200, 400, and 600 °C are presented in Figs. 4(a)–4(c), respectively. For comparison, the corresponding damage profiles calculated from RBS spectra are displayed over the micrographs.

All three figures show a close correspondence between the depth distribution of the defect structures revealed by TEM and the damage profile calculated from the RBS spectra. A dense dislocation network is observed at depths beyond $\approx 0.2 \mu\text{m}$ [see Figs. 4(a)–4(c)] which correlates with the calculated damage in the corresponding curves. Between the surface and the highly dislocated layer the material is dislocation free and this correlates with the negligible dam-

age level close to the surface in the corresponding damage profiles.

In the 200 °C implanted sample, the near-surface dislocation free layer is the thinnest ($\approx 0.10 \mu\text{m}$). There is a transition region (from ≈ 0.10 to $0.20 \mu\text{m}$) between the near-surface dislocation free region and the highly dislocated buried layer. In the transition region the densities of dislocation loops and defect clusters increase with the increase of depth. In the 400 and 600 °C implanted samples, the dislocation free near-surface layer is 0.18 and $0.20 \mu\text{m}$ thick, respectively. With the increase of the implantation temperature from 200 to 400 °C the level of the damage profile decreases significantly [compare Figs. 4(a) and 4(b)]. Besides that, the increase of the implantation temperature leads to the sharpening of the interface between the dislocation free and highly dislocated regions. Furthermore, it was determined from the diffraction mode XTEM analysis that the dislocation loops reside preferentially along the $\{100\}$ and $\{110\}$ planes of the Si lattice.

Spherical-like bubbles were observed in the implanted layers from the surface up to the end of range of the ions. In order to make the bubbles easily seen we included high magnification XTEM micrographs in Fig. 4, corresponding to regions around the depth of $\approx 0.15 \mu\text{m}$. From the XTEM micrographs the following information regarding the bubble sizes was obtained. At depths from 0.20 to $0.40 \mu\text{m}$, the bubble diameters are 2.0 ± 0.6 , 2.2 ± 0.6 , and $3.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ in the samples implanted at 200, 400, and 600 °C, respectively. In the regions comprising the end of range of the ions the bubble diameters are 1.7 ± 0.2 , 1.6 ± 0.2 , and $2.5 \pm 0.4 \text{ nm}$ in samples implanted at 200, 400, and 600 °C, respectively. These data show that the size of the bubbles increases with the implantation temperature. In addition, the bubbles formed in the near-surface region are larger than those around the end of range of the ions.

Figure 5 shows the (004) RCs from the same three samples whose TEM micrographs are presented in Figs. 4(a)–4(c). Irrespective of the implantation temperature, the RCs contain a series of thickness fringes related to an expansion strain but no signs of negative strain were observed. The magnitude of the positive strain perpendicular to the surface estimated from the experimental rocking curves versus the implantation temperature is shown in the inset in Fig. 5. With the increase of the implantation temperature from 200 to 400 °C the strain increases up to 5.4×10^{-3} and then slightly decreases at 600 °C. The strain of expansion is related to the presence of the Ne bubbles, defect clusters, and dislocation loops. At the implantation temperature of 200 °C divacancies should be present in the damaged layer since the annealing of this point defect takes place at a higher temperature of $\approx 280 \text{ °C}$.¹⁶ Very likely, the divacancies partially compensate the positive strain resulting in the lower strain observed after the 200 °C implantation than that after the implantation at 400 °C. For the 600 °C implantation case, the reduction of strain cannot be explained unambiguously by an eventual coarsening of dislocation loops since the decrease of their density can be compensated by the increase of their average dimension.¹⁷ The decrease of the strain is very likely related to enhancement of the dynamic annealing with tem-

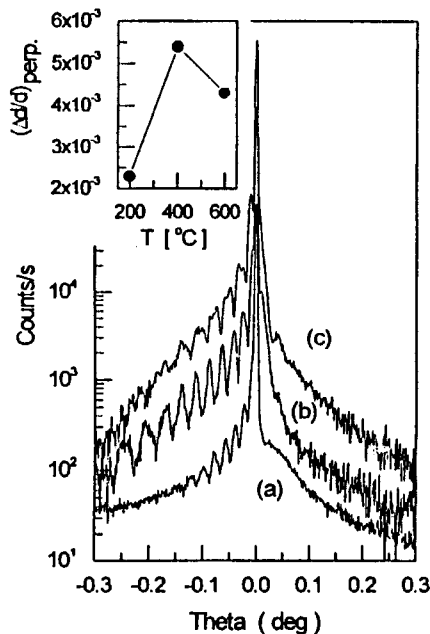


FIG. 5. X-ray rocking curves from Si implanted with 140 keV Ne^+ to the dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at: (a) 200 °C, (b) 400 °C, and (c) 600 °C.

perature, which should lead to a lower interstitial-type defect content.

The model proposed to explain the lack of negative strain in samples implanted with Ne^+ at high temperatures can be employed to understand the differences in the damage accumulation in Si implanted with Ne and O ions. As discussed above, during O^+ implantation at elevated temperatures, a saturation of the damage accumulation occurs resulting in damage profiles of similar shapes for quite different doses. Such behavior was not observed in the Ne^+ implanted samples (see Fig. 1). In the O^+ implanted samples, a layer with a high concentration of vacancy clusters is formed near the surface. In contrast, in the Ne^+ implants these clusters are absent because the vacancies are consumed by the growing bubbles. During the O^+ implantation the vacancy clusters in the near-surface region prevent the accumulation of self-interstitial atoms, since vacancy related defects play the role of sinks for self-interstitial atoms. However, during the Ne^+ implantation, such sinks are not formed and, consequently, self-interstitial related defects can be formed at a concentration which increases with the Ne^+ dose (see damage profiles in Fig. 1).

IV. CONCLUSIONS

The lattice strain and damage accumulation in Ne^+ implanted silicon at elevated temperatures have been investigated. In contrast to *c*-Si samples implanted with O^+ , N^+ , or Si^+ at elevated temperatures, where a negatively strained layer is formed near the surface,^{3,5,14} in the samples implanted with Ne^+ only a positive strain is observed. In the case of Ne^+ implantation, the ballistic mechanisms which produce an excess concentration of vacancies near the

sample surface also take place. However, the implanted Ne atoms diffuse in the Si matrix and agglomerate to create bubbles. Since open spaces in the Si matrix are necessary for nucleation and growth of the bubbles, vacancy related defects should be consumed and/or self-interstitials should be emitted in this process. Consequently, this removing of vacancy related defects during the process of bubble formation may explain the lack of negative strain in the Ne^+ implanted samples. Besides that, it was demonstrated that a high-temperature implantation of Ne^+ into *c*-Si which was previously implanted with N^+ at a high temperature leads to suppression of the negative strain generated by the N^+ implantation. This result gives further indication that the implanted Ne atoms interact with already formed vacancy clusters. Additional Ne^+ co-implantation at a high temperature may be useful to suppress strain in the implanted silicon on insulator structures.

The proposed model can also explain the peculiarities of damage accumulation during high temperature Ne^+ implantation. Since vacancy clusters are not present in the near-surface layer of the samples, self-interstitial related defects can be accumulated in the layer during the implantation. The concentration of these defects increases with increase of the Ne^+ dose.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was partially supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Financiadora de Estudos e Projetos (Finep). The authors are also thankful to the Alexander von Humboldt Foundation, Germany, for donation of the used ion milling apparatus.

- ¹O. Almen and G. Bruce, *Nucl. Instrum. Methods* **11**, 257 (1961).
- ²S. Krause, M. Anc, and P. Roitman, *MRS Bull.* **23**, 25 (1998).
- ³O. W. Holland, J. D. Budai, and B. Nielsen, *Mater. Sci. Eng., A* **253**, 240 (1998).
- ⁴O. W. Holland, D. S. Zhou, and D. K. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 896 (1993).
- ⁵D. Venables, K. S. Jones, F. Namavar, and J. M. Manke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **235**, 103 (1992).
- ⁶O. W. Holland and C. W. White, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **59/60**, 353 (1991).
- ⁷S. M. Myers, D. M. Bishop, D. M. Follstaed, H. L. Stein, and W. R. Wampler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 549 (1993).
- ⁸P. F. F. Fichtner, J. R. Kaschny, R. A. Yankov, A. Mućklich, U. Kreiβig, and W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 732 (1997).
- ⁹W. Skorupa, H. Hatzopoulos, R. A. Yankov, and A. B. Danilin, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2992 (1995).
- ¹⁰F. Eisen, in *Channeling*, edited by D. V. Morgan (Wiley, New York, 1973), p. 417.
- ¹¹S. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1239 (1969).
- ¹²D. Taupin, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **87**, 469 (1964).
- ¹³J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, in *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- ¹⁴J. P. de Souza, Yu. Suprun-Belevich, H. Boudinov, and C. A. Cima, *J. Appl. Phys.* **87**, 8385 (2000).
- ¹⁵H. Trinkaus, in *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, edited by S. E. Donnelly and J. H. Evans (Plenum, New York, 1991) pp. 369–383.
- ¹⁶J. W. Corbett, in *Proceedings of the 1st International Conference on Ion Implantation*, edited by L. Chadderton and F. Eisen (Gordon and Breach, New York, 1971), p. 1.
- ¹⁷M. A. Krivoglaž, in *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*, (Springer, Berlin, 1996), Chaps. 3 and 4.

Mechanical strain and damage in Si implanted with O and N ions at elevated temperatures: Evidence of ion beam induced annealing

J. P. de Souza, Yu. Suprun-Belevich, and H. Boudinov

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, R.S., Brazil

C. A. Cima^{a)}

PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, R.S., Brazil

(Received 6 July 2000; accepted for publication 6 October 2000)

The accumulation of damage and the development of mechanical strain in crystalline Si (*c*-Si) by O and N ion implantation to doses up to $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at elevated temperatures have been studied using Rutherford backscattering spectrometry and high resolution x-ray diffraction. The implantation of O or N ions at high temperatures produces two distinct layers in the implanted *c*-Si: (i) a practically damage-free layer extending from the surface up to \approx half of the depth of the mean projected range (R_p) and presenting negative strain (of contraction); and (ii) a heavily damaged layer located around and ahead of the R_p with no significant strain. Both the damage distribution and the magnitude of the strain were found to be dependent on the ion species implanted. We proposed that besides the spatial separation of Frenkel pair defects due to the mechanics of the collision processes and the intensive dynamic annealing, an ion beam induced annealing process also participate in the formation of the near-surface damage-free layer during high temperature implantation of *c*-Si. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1330254]

I. INTRODUCTION

It is generally accepted that residual implantation damage in crystalline Si (*c*-Si) decreases with increasing temperature of the implantation. Below $\sim 200^\circ\text{C}$, the damage accumulation from light or medium mass ions results in the formation of an amorphous layer at sufficiently high doses, while above this temperature, the crystalline-to-amorphous transformation does not take place up to arbitrarily high doses.¹ High dose implantation has been used to synthesize a variety of compounds in silicon including a buried oxide layer and a buried nitride layer for silicon-on-insulator (SOI) device applications. Ion implantation at elevated temperatures provides a possibility for exploring damage-related phenomena at very high doses.²⁻⁵ Understanding of the mechanisms of the growth of damage ion implantation at high dose and elevated temperatures is of great importance for the synthesis of SOI materials.

It was previously found that the implantation of *c*-Si at elevated temperatures with O ions leads to a damage accumulation which was shown to bifurcate into two distinctly different layers: a heavily dislocated region around and ahead of the mean projected range (R_p), and a shallower layer which is dislocation free but shows mechanical strain of contraction in the planes parallel to the surface.^{2,3,6,7} The role of the impurity atoms in the growth of the damage is not clear at present and detailed information on the damage growth during implantation of Si with ions other than those of O and Si at elevated temperatures is scarcely discussed in the literature.

In this paper, we present the results of systematic investigations of damage accumulation and evolution of internal

mechanical strain at high temperature and high dose implantation of *c*-Si with O or N ions. The influence of the implanted species on the process of the formation of the layer with a negative strain and on the damage accumulation has been investigated.

II. EXPERIMENTAL DETAIL

Czochralski-grown silicon wafers of *n*-type conductivity, with resistivity of 1–2 $\Omega \text{ cm}$ and (100) orientation were implanted at temperatures from 150 to 600 $^\circ\text{C}$ with molecular ions (N_2^+ or O_2^+) of 240 keV, which corresponds to the energy of 120 keV/atom. At the higher energy of 185 keV the implantation was performed using $^{16}\text{O}^+$ ions. The beam current density was maintained in the range of 3–6 $\mu\text{A cm}^{-2}$. The implanted doses (atom/ cm^2) were chosen in the range of $0.5\text{--}4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The estimated R_p values from TRIM⁸ code simulation are 0.26 and 0.27 μm , respectively, for 120 keV O and N ions, and 0.37 μm for the 185 keV O ions. In order to reduce channeling effects, the normal of the samples was tilted by 7° with respect to the beam direction and the surface was rotated by 25° with respect to the $\langle 110 \rangle$ direction.

The implanted samples were analyzed by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using a 900 keV $^4\text{He}^+$ beam aligned with $\langle 100 \rangle$ crystal direction or in random direction. The depth profiles of the damage were obtained from the RBS spectra using an iterative calculation procedure with the two dechanneled beams' approximation.⁹

Internal mechanical strain in the samples was investigated by high-resolution x-ray diffraction measurements in double-axis and triple-axis configurations using a $\text{Cu K}\alpha_1$ beam. By measuring the angular distance between the diffraction peaks from the Si substrate and the implanted layer

^{a)}Electronic mail: alcima@if.ufrgs.br

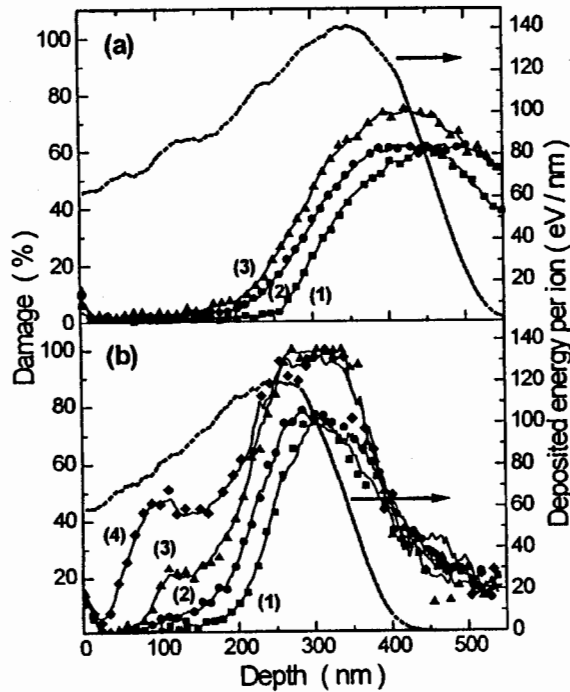


FIG. 1. Damage profiles extracted from the RBS spectra from Si implanted at 600 °C. (a) 185 keV O ions, doses: (1) $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; (2) $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (3) $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. (b) 120 keV N ions, doses: (1) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (2) $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (3) $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (4) $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The corresponding energy deposited in nuclear collisions calculated by TRIM is shown by the dashed curves.

in the (004) orientation in the rocking curves, the relative perpendicular mismatch $(\Delta d/d)_\perp$ was obtained. The in-plane component of the strain was found to be negligible in all the cases by examination of the reflections from the inclined lattice planes. To obtain the information about the depth distribution of the damage the measurements were repeated after the surface of the samples had been etched to a certain depth.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

The depth distributions of the damage obtained from the RBS spectra of the samples implanted with O (of 185 keV) and N ions (of 120 keV/atom) at 600 °C to various doses are presented in Figs. 1(a) and 1(b), respectively. 100% of the damage indicated in the figures corresponds to the “random level” or 100% of dechanneling. The corresponding depth profiles of the energy deposited by the projectile ions, calculated using the TRIM code simulation,⁸ are included in Figs. 1(a) and 1(b) for comparison. It was verified by RBS analysis (data not shown) that the damage profile after room temperature (RT) implantation with either O or N ions to doses below the threshold dose for amorphization has its maximum at a depth which closely coincides with that of the deposited energy distribution. It is clearly apparent in Figs. 1(a) and 1(b) that the damage profiles produced by implantation at elevated temperatures are shifted to deeper depths with re-

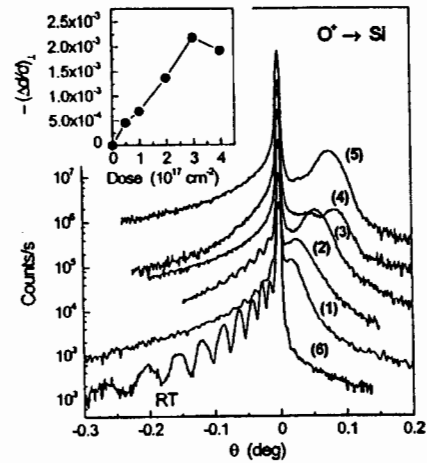


FIG. 2. X-ray rocking curves from Si implanted at 600 °C with 185 keV O ions. Doses: (1) $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; (2) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (3) $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (4) $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (5) $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. (6) RT implantation, dose $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The obtained negative strain vs the dose is shown in the inset.

spect to the deposited energy distribution, meaning that the damage is accumulated at depths deeper than at RT implantation

According to the RBS studies there is a near-surface layer practically free of damage in the samples implanted with O ions at elevated temperatures. No amorphous layer is observed in samples implanted with O ions and the damage profile practically does not alter with the dose. The data in Fig. 1(b) show that in the samples implanted with N ions with dose $\geq 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a thin buried amorphous like layer is formed, which becomes thicker with the dose. Additionally, the near-surface damage-free layer in the samples is narrower than those implanted with O ions. For the highest N dose ($4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) the near-surface damage-free layer is practically missing. On the damage profiles in the samples implanted with N ions to doses of $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and above there is an additional maximum or shoulder starting at the depth of 100–120 nm.

Figure 2 shows the rocking curves [curves (1)–(5)] from the samples implanted at 600 °C with 185 keV O ions to various doses. A rocking curve from a sample implanted at RT with O ions to a dose of $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (below the onset for amorphization) is included for comparison [curve (6)]. In curve (6) the fringes to the left of the main peak indicate the presence of a positive strain (of expansion), which is normally observed in *c*-Si after RT implantation. The rocking curves from the samples implanted at 600 °C show a large substrate reflection peak and a secondary peak to the right of the main peak [see curves (1)–(5) in Fig. 2]. This secondary peak indicates that there is a crystal layer in the samples with negative lattice strain (of contraction). The strain perpendicular to the surface $(\Delta d/d)_\perp$ obtained from the x-ray measurements versus the O ion dose is shown in the inset in Fig. 2. There is a maximum of the negative strain at the dose of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

The rocking curves obtained from the samples implanted at 600 °C with N ions (at 120 keV/atom) to various doses are

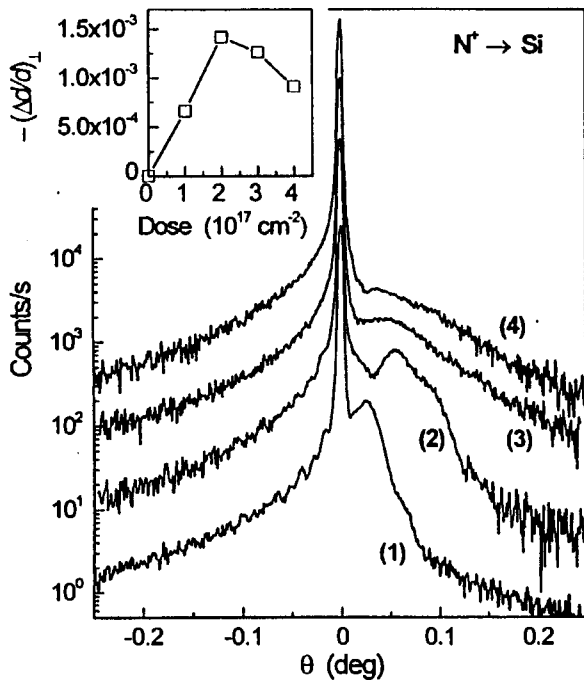


FIG. 3. X-ray rocking curves from Si implanted at 600 °C with 120 keV N ions. Doses: (1) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (2) $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (3) $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (4) $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The obtained negative strain vs the dose is shown in the inset.

shown in Fig. 3. The strain $(\Delta d/d)_{\perp}$ calculated from the x-ray measurements versus the N dose is shown in the inset in Fig. 3. There is an increase of the strain with the increase of the dose up to $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. With the further increase of the dose the strain significantly decreases.

Controlled etching of the surface of the samples with subsequent recurring x-ray measurements demonstrated that the negatively strained region extends from the surface up to the depth of $\approx R_p/2$. The crystal layer around and ahead of R_p does not show any noticeable strain.

Figure 4 shows the damage profiles after implantation of O ions (at 120 keV/atom) with a fixed dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, at various temperatures. At the lowest temperature (150 °C) a 230-nm-thick buried amorphous layer centered at the depth corresponding to that of the maximum energy deposition is formed [curve (1) in Fig. 4]. However, even at this temperature a thin layer with a very low damage concentration is observed near the surface. With the increase of the implantation temperature the amorphous layer becomes thinner, however, it is still centered at the same depth (curve 2 in Fig. 4). No amorphous layer is observed after implantation at higher temperatures, and the damage profile is shifted to deeper depths [curves (3) and (4) in Fig. 4].

The strain calculated from the x-ray curves versus the temperature of the implantation in samples which received an O ion dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at the energy of 120 keV/atom is displayed in Fig. 5. One can notice that the negative strain decreases with increasing implantation temperature from 150 °C.

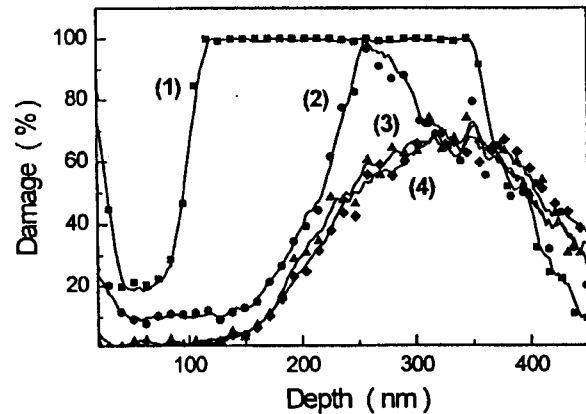


FIG. 4. Damage profiles extracted from the RBS spectra from Si implanted with 120 keV O ions, dose $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Implantation temperatures: (1) 150; (2) 200; (3) 400; (4) 600 °C.

IV. DISCUSSION

The damage accumulation and distribution along the depth observed for high temperature implantation of O ions is in accordance with the results reported in the literature.^{2,6} There are two distinct damage layers in the implanted material. The near-surface layer has a very low damage concentration, since the backscattering yield in the aligned RBS spectra from this layer closely coincides with that in a virgin sample. In addition, this layer presents unidirectional strain of lattice contraction (Fig. 2). However, the buried damaged layer located around and ahead of the R_p of the ions (Fig. 1) presents no significant induced strain as verified via rocking curve measurements performed after removal of the near-surface layer by controlled chemical etch. Similar results were also observed in Si implanted with Si ions.^{2,4} A model was previously proposed to explain the formation of these two layers based on a spatial separation of Frenkel interstitial-vacancy pairs created during irradiation.^{2,4} The momentum transferred to the recoiled Si interstitial atoms should have a nonzero component along the direction of the incident ion beam. Consequently, a spatial separation between the interstitial and vacancy defects, with the interstitial

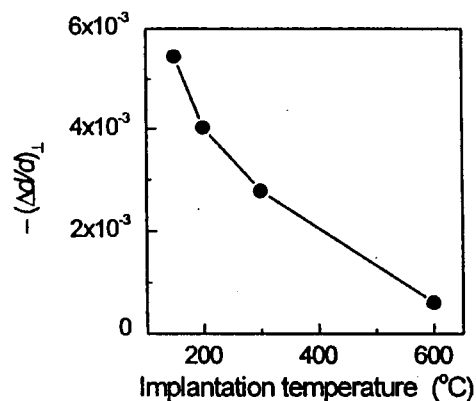


FIG. 5. Strain vs the implantation temperature for Si implanted with 120 keV O ions, dose $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Si atoms distributed to greater depth on average, is produced. Thus, the excess concentration of vacancies, mainly located near the surface, forms vacancy-type defect clusters which induce the observed negative strain. On the other side, the excess concentration of interstitial Si atoms located around and ahead of the R_p of the ions promotes the formation of extended defects. The suggested model² was supported by the results of calculations of vacancy and interstitial Si atom distributions using a special modified version of TRIM.

In the present research, generally similar results were obtained in samples implanted with O and N ions. However, compared to O ions, N ions produce a higher level of damage around R_p , causing the higher backscattering yield observed over this region. In addition, at doses of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and higher a buried amorphous like layer is formed [see curves (3) and (4) in Fig. 1(b)]. Besides that, there is an additional maximum or a shoulder on the damage profile between the two layers at doses $\geq 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, indicating that some specific mechanism of defect-impurity interaction is taking place. A similar disordered layer on the interface between the Si crystal layer and buried Si_3N_4 layer was observed in previous works.¹⁰ The negative strain generated by N ion implantation to doses up to $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ is higher than that produced by O ions for the same implantation parameters, in spite of the fact that the mass of N ions is lighter than that of O ions. Our earlier experiments employing other light mass ions implanted at high temperatures showed that the formation of the near-surface layer of negative strain cannot be explained solely by the collision mechanics and it was suggested that chemical properties of the implanted species should play a role in the damage accumulation process at elevated temperatures.¹¹

It is seen from Fig. 4 that at relatively low temperature (150 °C) there is a buried amorphous layer formed by the O ion implantation, and the near-surface layer with the negative strain is rather thin ($\sim 100 \text{ nm}$). However, in this case the magnitude of the negative strain is the highest (Fig. 5). With the increase of the temperature the thickness of the near-surface layer increases and the strain decreases. This effect is difficult to explain using the model suggested in Refs. 2 and 4, which consider only the spatial separation of the Frenkel pair defects. Some additional mechanisms may be involved to assist the formation of the above-mentioned double-layer structure.

We propose that during high temperature implantation intense annealing of defects takes place in the near-surface region. In addition to the dynamic annealing of point defects, energy of the incoming ions are transferred to Si atoms pertaining to previously created defect structures. Eventually, Si atoms displaced from the defect structures occupy regular lattice positions after filling vacancy sites. The beam assisted transfer of Si atoms from defect structures to regular lattice sites is referred to hereafter as ion beam induced annealing (IBIA). As a consequence of the IBIA, the formation of extended defect structures from the accumulation of interstitial Si atoms is prevented in the near-surface region, giving origin to the damage-free near-surface layer. Beyond the near-surface layer the IBIA is expected to be attenuated because the energy depositing in those regions is not sufficient to

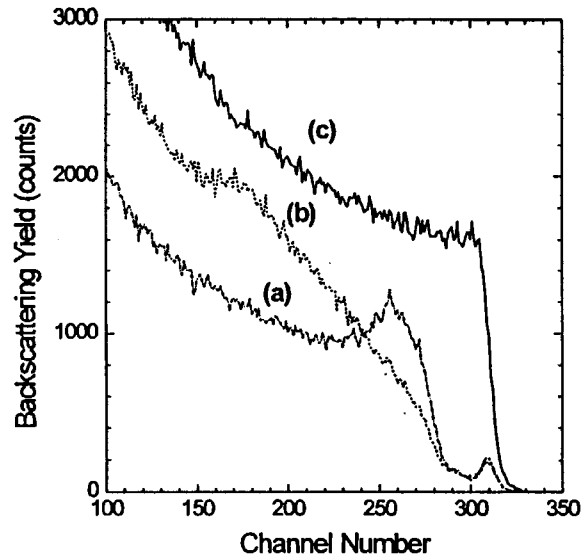


FIG. 6. (a) (100) aligned spectrum of a sample implanted at 500 °C with O ions to the dose of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and energy of 50 keV; (b) (100) aligned spectrum of the same sample after a second implantation at the same temperature, with O ions at 185 keV and dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; and (c) random RBS spectrum of the same sample after the dual O ion implantation.

avoid the buildup of stable defect structures. In addition, the presence of a high concentration of O or N atoms around the R_p region markedly reduces the dynamic annealing.^{12,13} There are also additional interstitial Si atoms created in this region to accommodate the volume expansion due to formation of impurity precipitates. Consequently, during high temperature implantation the damage is accumulated mainly beyond the depth where the maximum energy deposition occurs ($\approx 0.8R_p$). The damage in those regions is composed mainly of extended defect structures and silicon oxide or silicon nitride precipitates, which are stable up to extremely high temperatures ($>1200 \text{ °C}$). In the case of N ion implantation, the crystal at the end of range region is heavily disordered or amorphous like. For high N ion doses, like $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, the N concentration may initiate a Si_3N_4 phase formation. The lower fraction of N necessary for the formation of Si_3N_4 , than of O for the formation of SiO_2 , may explain the difference in the behavior of the observed damage accumulation over the R_p region with an increasing N ion dose [see Fig. 1(b)].

In order to demonstrate the IBIA phenomenon, a separate experiment was conducted employing dual O ion implantation at a temperature of 500 °C. The first implantation was performed with a dose of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and energy of 50 keV/atom to create a buried defect structure centered at the depth of $\approx 0.15 \mu\text{m}$. Subsequently, half of the sample surface was protected with a mechanical mask and a second O implantation was performed at a higher energy of 120 keV/atom with a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Curves (a) and (b) in Fig. 6 are, respectively, the aligned RBS spectra taken from the single and dually O ion implanted halves of the sample. For comparison, the random RBS spectrum is included in Fig. 6 [curve (c)]. The regions

comprising channels 245–280 in curves (a) and (b) correspond to the backscattering from the damage introduced by the first O ion implantation. Since over this region the backscattering yields in curve (b) are lower than those in curve (a) it is reasonable to conclude that the higher energy implantation annealed part of the original damage. Considering that the end of range defects created by elevated temperature implantation are stable up to very high temperature treatments ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$), the hypothesis of defect annealing due to the temperature of the wafer has been excluded. Further investigation demonstrated that the damage distributions produced by the lower energy O ion implantation in a virgin *c*-Si and in a *c*-Si previously implanted with the higher energy O are identical. Quite similar results were obtained by replacing the O for N in the higher energy ion implantation (data not shown). The obtained results constitute clear evidence of the IBIA phenomenon.

As the negative strain in the near-surface layer does not develop after RT implantation or even after a relatively low dose implantation at elevated temperatures,⁶ we can assume that the formation of the vacancy clusters is the peculiar result of the defect annealing during the high temperature and high dose implantation. It is expected that the increase of the implantation temperature enhances the dynamic annealing of the point defects, resulting in the formation of a lower number of vacancy clusters and therefore explaining the observed decrease of the negative strain (Fig. 5). The growth of the strain with the dose in the O ion implanted samples shows a saturation and a decay after the dose of $3 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ (Fig. 2, inset), indicating some limit of the crystal lattice to accommodate the growing number of vacancies. On the other hand, at very high doses ($4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$) mechanisms for strain relaxation become operative. One possible mechanism is strain relaxation by generation of a dislocation band imbedded in the near-surface region.³ In the case of implantation of N ions the drastic decay of the negative strain at doses $>2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ (Fig. 3) occurs simultaneously with the formation of disturbances of the crystal lattice in the near surface layer [Fig. 1(b)]. At the dose of $4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ the damage-free surface layer is almost completely eliminated, which is accompanied by a cutting drop of the negative strain (Fig. 3, inset).

V. CONCLUSIONS

The results obtained in the present investigation suggest that the model of spatial separation of interstitial Si atoms and vacancies^{2,5} does not completely explain the damage and strain buildup in *c*-Si by O or N ion implantation. It was

found that besides the lighter mass of N compared to O, the implantation of N ions produces higher mechanical strain and higher damage than O ions. This seems to indicate that the implanted species participate in the damage formation during the implantation at elevated temperatures.

We proposed that in addition to the spatial separation of the Frenkel pairs and intensive dynamic annealing occurring during implantation at elevated temperatures, the IBIA participates actively in the formation of the near-surface weakly damaged layer. In regions around R_p , where a high concentration of implanted O or N atoms is present, the dynamic annealing is significantly reduced. Considering the efficiency of the IBIA process proportional to the energy deposited by the beam one expects that it should decrease abruptly for depths beyond that of the maximum energy deposition ($\cong 0.8R_p$). Consequently, the damage builds up mainly at the end of range of the ions. The presented rationale explains the observed shift of the damage profile toward the depth in *c*-Si implanted with O or N ions at high temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was partly supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Financiadora de Estudos e Projetos (Finep).

¹F. F. Morehead, B. L. Crowder, and R. S. Title, *J. Appl. Phys.* **43**, 1112 (1972).

²O. W. Holland, J. D. Budai, and B. Nielsen, *Mater. Sci. Eng., A* **253**, 240 (1998).

³O. W. Holland, D. S. Zhou, and D. K. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 896 (1993).

⁴O. W. Holland and C. W. White, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **59/60**, 353 (1991).

⁵D. Venables and K. S. Jones, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **74**, 65 (1993).

⁶D. Venables, K. S. Jones, F. Namavar, and J. M. Manke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **235**, 103 (1992).

⁷S. L. Ellingboe and M. C. Ridgway, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **127/128**, 90 (1997).

⁸J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Ranges of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).

⁹F. Eisen, in *Channeling*, edited by D. V. Morgan (Wiley, New York, 1973), p. 417.

¹⁰C. D. Meekison, G. R. Booker, K. J. Reeson, P. L. F. Hemment, R. F. Peart, B. J. Chater, J. A. Kilner, and J. R. Davis, *J. Appl. Phys.* **69**, 3503 (1991).

¹¹J. P. de Souza, Yu. Suprun-Belovich, H. Boudinov, and C. A. Cima, *J. Appl. Phys.* **87**, 8385 (2000).

¹²E. F. Kennedy, L. Csepregi, J. W. Mayer, and T. W. Sigmon, *J. Appl. Phys.* **48**, 4241 (1977).

¹³H. Boudinov and J. P. de Souza, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **122**, 293 (1997).

PGCIMAT

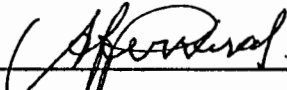
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA - ESCOLA DE ENGENHARIA - INSTITUTO DE FÍSICA

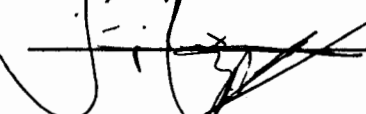
ATA Nº 12


DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

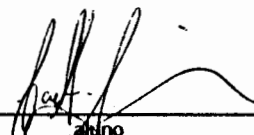
Ao primeiro dia do mês de fevereiro de dois mil e um, às catorze horas, reuniu-se no Anfiteatro do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Campus do Vale, a Comissão Examinadora convidada pela Comissão Coordenadora do Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais, constituída pelos Professores Doutores Moni Behar (IF/UFRGS), examinador, Sérgio Ribeiro Teixeira (IF/UFRGS), examinador, Antônio Ferreira da Silva (IF/UFBA), examinador, para realizar o exame final de doutorado do aluno Carlos Alberto Cima com o trabalho intitulado "Implantação iônica de oxigênio em silício". Os trabalhos foram iniciados sob a presidência do orientador do candidato, Professor Dr. Joel Pereira de Souza. O candidato realizou a exposição de sua defesa de tese, sendo em seguida argüido pela Comissão. Inicialmente fez uso da palavra o Professor Moni Behar, após o candidato foi argüido pelos Professores, Sérgio Ribeiro Teixeira e Antônio Ferreira da Silva. O candidato prestou esclarecimentos sobre sua tese, respondendo às perguntas formuladas. Às dezesseis horas, não mais havendo solicitações de uso da palavra, a Comissão retirou-se do recinto para que se procedesse o julgamento. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram, de viva voz, os seguintes conceitos: Professor Moni Behar, conceito A, Professor Sérgio Ribeiro Teixeira, conceito A, Professor Antônio Ferreira da Silva, conceito A. Desta forma, e de acordo com o Regimento Interno do PGCIMAT, o candidato foi APROVADO na Defesa de Tese de Doutorado. O Professor Joel Pereira de Souza, na qualidade de orientador do candidato, e na presidência dos trabalhos, agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida, quando foi lida a presente ata. Nada mais havendo a tratar, foi a reunião encerrada às dezesseis horas e dez minutos, da qual foi lavrada a presente ata, que vai assinada por todos os participantes da Comissão Examinadora, pela própria aluna e pelo Presidente.

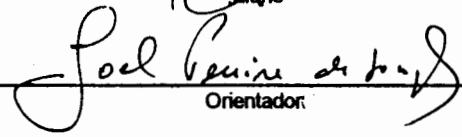
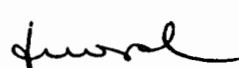
Comissão Examinadora










Orientador


Coordenador do PGCIMAT