

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BOLHAS HÍBRIDAS
DE Ne-He PRODUZIDAS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM Si

Ludmar Guedes Matos

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Julho de 2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BOLHAS HÍBRIDAS

DE Ne-He PRODUZIDAS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM Si

Ludmar Guedes Matos

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Rogério Luis Maltez e co-orientação do Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Rogério Maltez pela orientação, dedicação e empenho a este trabalho durante todo o tempo em que estive sob sua orientação.

Agradeço ao Prof. Paulo Fichtner pela co-orientação e pelas significativas sugestões e contribuições ao trabalho, bem como por sua paciência nas nossas discussões.

Agradeço ao Prof. Henri Boudinov e aos colegas do Laboratório de Microeletrônica que ofereceram o apoio necessário para a concretização deste trabalho. Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica e aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica.

Quero agradecer também à minha família pelo suporte e compreensão da minha ausência durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.	PARTICULARIDADES DO CRESCIMENTO DE GaN.....	5
2.1.1.	Crescimento epitaxial e camadas <i>buffer</i> ¹³	5
2.1.2.	Crescimento lateral	8
2.1.3.	Crescimento de GaN sobre Si	9
2.1.4.	Modificação do substrato de Si por implantação iônica de He.....	11
3.	TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	12
3.1.	IMPLANTAÇÃO IÔNICA E RTA.....	12
3.2.	ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS) E CANALIZAÇÃO (RBS/C).....	13
3.3.	ANÁLISE POR DETECÇÃO DE RECUO ELÁSTICO (ERDA).....	19
3.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	21
3.4.1.	Condição de dois feixes: campo claro e campo escuro.....	25
3.4.2.	Preparação de amostras para análise em vista transversal	27
3.4.3.	Preparação de amostras para análise em vista planar.....	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1.	ESTUDO DA DOSE DE IMPLANTAÇÃO DE Ne E He.....	30
4.2.	INVERSÃO DE ORDEM DE IMPLANTAÇÃO.....	41
4.3.	INFLUÊNCIA DO AUMENTO DA TEMPERATURA DE IMPLANTAÇÃO (DE 350 PARA 450°C) ..	47
4.4.	INFLUÊNCIA DE RECOZIMENTO ENTRE IMPLANTAÇÕES.....	51
4.5.	RETENÇÃO DE He NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE RECOZIMENTO E IMPLANTAÇÃO.....	54
5.	CONCLUSÕES.....	58
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
7.	ANEXOS.....	65
7.1.	ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO RELACIONADO COM A PRESENTE DISSERTAÇÃO	65

RESUMO

Em um trabalho anterior verificou-se que a formação de bolhas de He pressurizadas em um substrato Si é capaz de melhorar a qualidade cristalina de uma estrutura GaN/AlN crescida heteroepitaxialmente sobre Si. As bolhas atraem as discordâncias geradas na interface com o substrato Si e as redireciona para o mesmo, reduzindo a densidade de discordâncias na estrutura crescida. Porém, um sistema de bolhas com características similares e que apresente uma maior estabilidade térmica é mais adequado para esta finalidade de crescimento. Neste trabalho investigou-se sistemas contendo bolhas de Ne e He-Ne obtidos a partir de diferentes parâmetros de implantação e temperaturas de recozimento. Ne foi implantado a 350 e 450°C, e nas amostras co-implantadas com Ne e He também foi avaliada a ordem de implantação. Posteriormente, essas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos rápidos desde 400 até 1000°C. As amostras foram caracterizadas por medidas de Retroespalhamento de Rutherford e Canalização (RBS/C), Detecção por Recuos Elásticos (ERD) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Foi observado um maior nível de danos residuais devido à implantação de Ne, mesmo tendo sido implantado a 350 ou 450°C. Um maior nível de danos residuais leva a uma morfologia semelhante entre os sistemas Ne e He-Ne, onde são observadas apenas bolhas esféricas e sem a presença de campos de tensão nas imagens de MET. Quando é implantado apenas He, no mencionado trabalho anterior, as bolhas formadas são tipo placa e circundadas por campos de tensão. Porém, no caso co-implantado quando $T_i(\text{Ne}) = 450^\circ\text{C}$ ou quando um recozimento a 1000°C entre implantações (Ne implantado primeiro) é realizado, a redução dos danos residuais leva a um sistema que se assemelha ao He puro: ocorre a formação de bolhas híbridas mais pressurizadas e com morfologia mista entre elípticas e esféricas.

ABSTRACT

In a previous work it was observed that the formation of pressurized He bubbles in a Si substrate is able to improve the crystalline quality of a GaN/AlN structure heteroepitaxially grown over Si. The bubbles attract the misfit dislocations generated at Si substrate and redirect them toward the substrate, reducing the dislocation density in the overgrown GaN layer. However, a bubbles system with similar properties and able to show higher thermal stability is more suitable for this grown purpose. In this work we have investigated systems containing Ne and He-Ne bubbles obtained from different implantation parameters and annealing temperatures. Ne implantation was performed at 350 and 450°C, and we also interchanged the implantation order at the He-Ne co-implanted systems. Subsequently, these samples were subjected to rapid thermal annealing from 400 to 1000°C. The samples were characterized by Rutherford Backscattering Spectrometry/Channeling (RBS/C), Elastic Recoil Detection (ERD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). It was observed a higher residual damage level due to Ne implantation, even though it was implanted at 350 or 450°C. A higher damage level brings to a similar morphology between Ne and He-Ne systems, in which are just observed spherical bubbles with no stress field in the TEM images. When just He is implanted, in the mentioned previous work, the formed bubbles are plate like ones with the presence of stress field around them. However, in the co-implanted case when Ti (Ne) = 450°C or when a 1000°C is performed between implantations (Ne first implanted), the reduction of the residual damage brings to a system which is more He pure like: it occurs the formation of more pressurized hybrid bubbles and with a combined morphology between elliptical and spherical ones.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção do semicondutor Nitreto de Gálio (GaN) de boa qualidade é um importante desafio tecnológico, pois ele pode ser empregado na fabricação de dispositivos emissores de luz azul devido seu grande *gap* de banda direto de 3,42 eV. Atualmente, o crescimento de GaN é usualmente realizado pela técnica MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) sobre o substrato safira, uma vez que este semicondutor não é naturalmente obtido¹. A presente dissertação não trata sobre a obtenção desse importante semicondutor, porém, de certa forma, relaciona-se com esta tarefa, pois estuda modificações físicas realizadas no material Si(111) para potencialmente torná-lo um substrato adequado para este fim².

Entre as dificuldades encontradas no emprego da safira como substrato é possível citar: sua baixa condutividade térmica, que acarreta na necessidade de sua remoção após o crescimento do semicondutor³ e uma elevada diferença (~17%) entre o seu parâmetro de rede e o do GaN hepitaaxialmente crescido. O emprego do silício como substrato ainda é pouco explorado devido às dificuldades que serão mais detalhadas na sessão 2.2.3. Uma das principais vantagens de se ter Si como substrato é a possibilidade de integração da nova tecnologia baseada em GaN com a atual, baseada em Si. Além disso, não haveria necessidade da remoção do semicondutor após o crescimento do GaN, pois ambos possuem condutividade térmica comparável ($1,7 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o GaN e $1,5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o Si). Um outro substrato que também já foi estudado é o Carbetto de Silício (SiC), que tem apresentado resultados relativamente bons, no entanto é algumas ordens de grandeza mais caro que o Si¹.

Assim como é verificado quando crescido sobre safira, o crescimento epitaxial sobre silício^{4,5,6} leva à formação de discordâncias na interface geradas pela acentuada diferença entre os parâmetros de rede dos dois materiais (17%). As discordâncias são produzidas na interface e se propagam ao longo de toda a camada de GaN, comprometendo a qualidade do material crescido e, conseqüentemente, reduziria o desempenho do dispositivo com ele fabricado^{3,6,7}. Em ambas epitaxias, seja sobre Si ou safira, uma etapa anterior ao crescimento do GaN é realizado: um crescimento de uma camada de intermediação de AlN denominada camada *buffer*¹, i.e., GaN/AlN/(Si ou Safira).

Resultados de um trabalho anterior^{2,8} mostram que a formação de uma região de bolhas de He pressurizadas no substrato Si redireciona (atrai) os defeitos da interface em direção ao *bulk*, reduzindo a densidade de discordâncias ao longo da camada crescida de GaN e melhorando a qualidade cristalina do semiconductor [Figura 1.1]. Essa região com bolhas é obtida através da implantação iônica de He no substrato Si. A Figura 1.1 (a) apresenta uma imagem de MET em vista transversal de um substrato Si implantado com He e posteriormente recozido a 600°C. A localização da superfície na imagem é indicada pela seta no canto superior esquerdo da mesma. Observa-se que as bolhas possuem morfologia tipo placa, e os lóbulos escurecidos ao redor das mesmas surgem devido ao tensionamento da rede do Si gerado pelas bolhas, indicando que o sistema está pressurizado. Pressupõe-se que o campo de tensão formado ao redor das bolhas pressurizadas interagem com os defeitos da interface GaN/Si para que esse efeito ocorra. A Figura 1.1 (b) apresenta uma imagem de MET na qual observa-se uma estrutura GaN/AlN crescida heteroepitaxialmente sobre um substrato de Si implantado com He (semelhante ao da Figura 1.1 (a)), conforme retirado da referência². As discordâncias geradas na interface com o substrato Si(111) interagem com a região que originalmente continha bolhas abaixo da superfície, levando a um redirecionamento de parte das discordâncias formadas para o interior do substrato e, conseqüentemente, a uma redução na densidade de discordâncias na camada de GaN. Essa interação também faz com que o sistema de bolhas relaxe e deixe de existir.

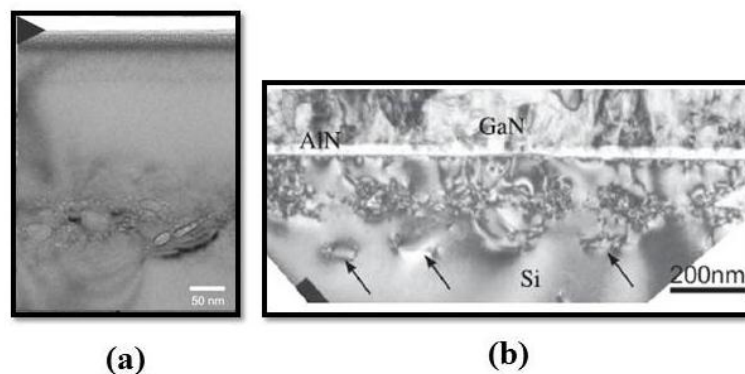


Figura 1.1. Imagem de MET em vista transversal, seta indica a superfície. (a) Observa-se a formação de bolhas de He em Si através de implantação iônica de He. Sistema recozido a 600°C por 2 minutos. Campos de tensão ao redor das bolhas aparecem como lóbulos escuros. (b) Estrutura GaN/AlN crescida heteroepitaxialmente sobre Si implantado com He², evidenciando a interação entre as discordâncias geradas na interface e a região abaixo da superfície que inicialmente continha bolhas pressurizadas. Setas indicam o começo da região livre de defeitos.

As bolhas de hélio, no entanto, se extinguem para temperaturas de $\sim 700^\circ\text{C}$ (o He deixa o substrato silício evaporando através da superfície).. Por este motivo, esse processo⁸ atualmente necessita que o crescimento de GaN sobre Si seja feito em temperaturas em torno de 600°C ²: a imagem apresentada na Figura 1.1 (b) é de uma amostra onde o buffer AlN foi crescido ligeiramente acima de 600°C , seguido de uma camada de GaN crescida à 650°C ². No entanto, a temperatura ideal para crescimento de uma camada cristalina de GaN sobre Si é de cerca de 1000°C ^[3-9].

Assim, a realização de um sistema de bolhas, de He ou de algum outro gás, que seja estável a temperaturas mais elevadas e que ainda se mantenha pressurizado, com a presença de campo de tensão ao redor das mesmas, pode vir a possibilitar um crescimento de GaN a uma temperatura mais elevada. Por essa razão, neste trabalho investiga-se a formação de sistemas de bolhas contendo Ne na expectativa de se determinar condições apropriadas para se obter uma situação com bolhas estáveis e pressurizadas a temperaturas maiores que 600°C . Optou-se por Ne por ser o seguinte gás nobre menos massivo e por ter sido observado^{10,11} que bolhas de Ne puro são termicamente mais estáveis. No entanto, o sistema Ne puro apresenta, aparentemente, menores níveis de pressurização comparado com o He puro conforme resultados aqui descritos.

Nessa dissertação realizamos um estudo sistemático através da técnica de RBS/C em sistemas de bolhas de Ne puro (implantação de Ne em Si) e em sistemas híbridos contendo He e Ne. Este último obtido mediante co-implantação de He e Ne em um mesmo substrato Si. Foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em algumas amostras selecionadas a fim de se chegar a uma correta interpretação dos espectros de canalização, além de avaliar o dano provocado no substrato devido a implantação do Ne e do He e também visualizar a morfologia e distribuição das bolhas formadas. MET permite ainda avaliar os tipos de defeitos presentes na rede cristalina e relacioná-los a existência de bolhas pressurizadas. Através da técnica de ERDA pudemos avaliar a retenção de He nas amostras de Si em função das diferentes temperaturas de recozimento.

Por simulação de implantação via software SRIM¹², encontrou-se que a energia de implantação do Ne necessária para termos uma região com bolhas na mesma profundidade que as bolhas de He do trabalho anterior² era de 75 keV (que corresponde a um alcance projetado de cerca de 155 nm). Implantou-se Ne em fluências de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Para reduzir os danos por implantação nas amostras, as implantações foram realizadas nas

temperaturas de 350°C e 450°C. Posteriormente, diferentes pedaços das amostras foram submetidos ao recozimento em forno RTA (*Rapid Thermal Annealing*) nas temperaturas de 400°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C por 2 minutos. Maiores detalhes são apresentados no capítulo 4, que trata sobre a metodologia empregada no estudo das amostras implantadas.

A mesma metodologia foi empregada para os conjuntos de amostras co-implantados com Ne e He (energia de implantação de 15 keV e alcance de cerca de 155 nm no bulk). As fluências de He variaram desde $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ até $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. O nosso objetivo foi verificar a estabilidade térmica, morfologia (e pressurização) de ambos os sistemas de bolhas e comparar nossos resultados com aqueles do trabalho anterior no qual usou-se somente He², e concluir se as bolhas de Ne são mais estáveis termicamente que as bolhas de He e também se estão pressurizadas, ou ainda, se um melhor resultado é obtido com os dois tipos de bolhas presentes no substrato silício. Uma discussão sobre os nossos resultados é apresentada no capítulo 4, onde nos focalizamos em tentar esclarecer os pontos descritos acima. Uma conclusão final é então apresentada no capítulo 5, tendo por base os resultados e as discussões desenvolvidas no capítulo 4.

Os capítulos iniciais 2 e 3 consistem em uma breve revisão bibliográfica e em uma rápida descrição dos princípios físicos das principais técnicas experimentais de análise aqui empregadas, respectivamente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PARTICULARIDADES DO CRESCIMENTO DE GaN

2.1.1. Crescimento epitaxial e camadas *buffer*¹³

Há muitos anos tem-se tentado a síntese de GaN com alta qualidade e em grandes quantidades. Porém, as dificuldades para esse processo são várias. Uma delas é devido a alta pressão de vapor do N no GaN, fazendo com que o crescimento sobre o substrato seja realizado a altas pressões e temperaturas. Outro importante fator que dificulta o crescimento do *bulk* é a baixa solubilidade do N em Ga que, juntamente com a alta pressão de vapor, faz com que a estequiometria correta seja de difícil obtenção. Na tentativa de minimizar essas dificuldades, entre outras, tem-se usado várias técnicas de crescimento, diferentes orientações cristalográficas e tipos de substratos. Entre as técnicas empregadas, as que obtiveram maiores sucessos na qualidade da camada crescida dos nitretos do grupo III-V (como GaN, AlN e InN) estão: *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *Hydride Vapor Phase Epitaxy* (HVPE) e *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy* (MOVPE). Esta última, também chamada de *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD), é largamente utilizada na indústria e será tratada mais adiante.

Como semicondutores nitretados apresentam grandes dificuldades de crescimento, vários substratos já foram empregados buscando-se uma melhor qualidade cristalina do GaN obtido heteroepitaxialmente. Os substratos explorados que apresentaram melhores resultados foram a safira, SiC e ZnO. Além desses, já foram estudados também o Si, GaAs, MgO, NaCl, W, TiO₂ e MgAl₂O₄. A safira é o mais utilizado atualmente para fins comerciais devido sua abundância, rede cristalina hexagonal (assim como o GaN), fácil manipulação, simples limpeza antes do crescimento e alta estabilidade térmica na faixa de temperatura requerida para o crescimento do GaN (~1000°C). No entanto, uma das maiores dificuldades no uso de safira como substrato decorre da larga diferença entre o seu parâmetro de rede e o do GaN (~16%), o que resulta em uma pobre qualidade da camada crescida devido a alta densidade de defeitos estendidos que são formados, principalmente os dos tipos *twist* e *tilt*, que estão esquematizados na Figura 2.1. O SiC, apesar de ter parâmetros favoráveis ao bom crescimento, como boa estabilidade térmica e bom ajuste epitaxial com o GaN (diferença entre parâmetros de rede de ~2,6%), é um material caro, disponível em pequenas polegadas, além da qualidade da superfície não ser boa. Além de serem poucos os materiais que possibilitam um bom ajuste epitaxial com o GaN, há ainda uma restrição maior por serem

poucos os que apresentam propriedades térmicas (condutividade térmica e dilatação térmica, por exemplo) compatíveis com esse semicondutor.

A técnica de crescimento por MOCVD é baseada na reação química entre dois reagentes que são inseridos na câmara de alta temperatura onde se encontra o substrato. Para o crescimento de nitretos do grupo III-V usa-se os metal-orgânicos Tri-metil-Índio (para formação de InN), ou Tri-metil-Alumínio (para AlN) ou Tri-metil-Gálio (para GaN), que reagem com amônia (NH_3). Essas soluções líquidas são mantidas em temperatura, enquanto um gás carregador (H_2 ou N_2) passa através da solução e leva as moléculas dos metal-orgânicos até o substrato onde ocorrerá a reação. O substrato pode ser deixado em rotação para garantir a uniformidade da reação ao longo da superfície.

Os defeitos mais comuns no processo de crescimento são os tipos *twist* e *tilt*. O defeito tipo *tilt* consiste na inclinação relativa do eixo de crescimento em relação ao da direção de crescimento na interface, como mostra a Figura 2.1 (a). Já o defeito tipo *twist* consiste numa “torção” na rede, como mostra a Figura 2.1 (b).

Uma solução encontrada para se obter camadas de GaN com alta qualidade foi a introdução de um passo intermediário no processo para sua obtenção, no qual é feito o crescimento de uma camada *buffer* de GaN ou AlN e, sobre a qual, a camada principal será crescida. No caso em que se usa a safira como substrato, haverá formação de um filme fino do tipo $\text{AlO}_{1-x}\text{N}_x$ na interface substrato/*buffer* e, então, haverá formação da camada *buffer* AlN. O crescimento da camada principal agora seguirá o arranjo cristalino do *buffer*, que também é um nitreto do grupo III-V, melhorando a transição entre os dois materiais e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de defeitos que se estenderão pela camada de GaN.

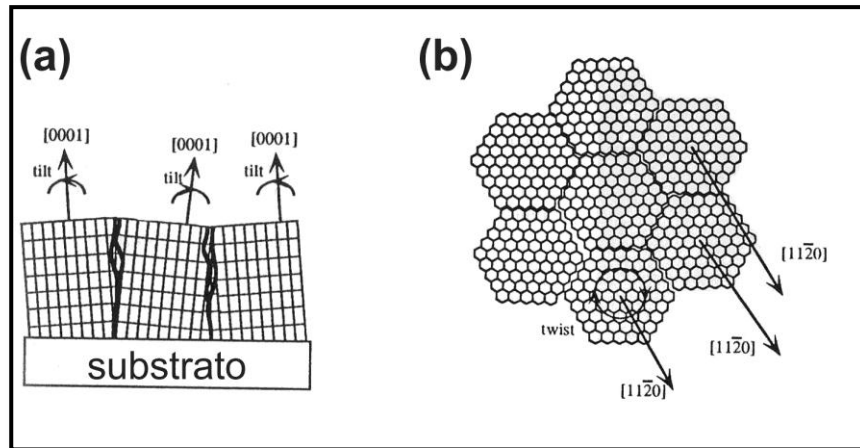


Figura 2.1. Figura esquemática dos defeitos *tilt* e *twist*¹³.

O processo de crescimento usualmente segue os seguintes passos [14-16]:

- formação de uma camada *buffer* de GaN ou AlN, sobre a superfície do substrato, com espessura de 20 nm a 50 nm, a baixas temperaturas numa janela de 480°C a 600°C;
- recozimento térmico do substrato na temperatura de crescimento da camada do semiconductor;
- finalmente, depois de estabilizada a temperatura do substrato, é feito o crescimento da camada de GaN sobre a camada *buffer*.

O crescimento de GaN sobre safira (0001), se realizado com os planos basais alinhados, resultaria em uma diferença entre os parâmetros de rede basais maior que 30%, o que acarretaria em uma alta densidade de defeitos. Porém, os eixos do plano basal da camada crescida de GaN ficam rotados 30° em relação aos eixos do plano basal da safira, conforme mostra a Figura 2.2. Com isso, é possível reduzir a diferença efetiva entre os parâmetros de rede para cerca de 16%, segundo a relação abaixo:

$$\frac{\sqrt{3}a_{wGaN} - a_{safira}}{a_{safira}} = 0.16 \quad (2.1)$$

onde, $a_{wGaN} = 3,189 \text{ \AA}$ e $a_{Safira} = 4,758 \text{ \AA}$.

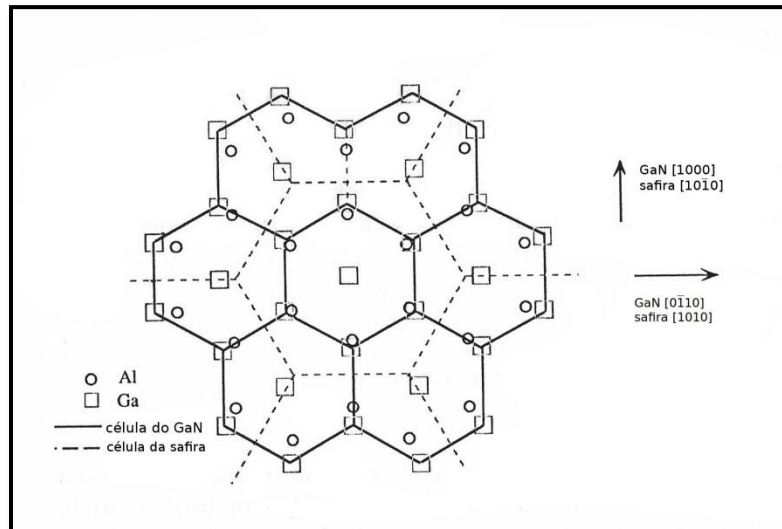


Figura 2.2. Projeção do plano basal da safira e do GaN, mostrando as posições relativas dos átomos de Al e Ga e suas respectivas redes¹³.

2.1.2. Crescimento lateral

É uma técnica de crescimento epitaxial que objetiva a redução de defeitos de uma camada de GaN crescida por introdução de bloqueios físicos à propagação dos defeitos através do *bulk*, como mostrado esquematicamente na Figura 2.3. Como indicado na figura, um padrão de tiras de SiO₂ é produzido sobre o *buffer* AlN (ou sobre uma camada inicial de GaN) antes do crescimento da camada principal por técnica de litografia sobre fotoresiste. Subsequentemente, é continuado o crescimento em alta temperatura do GaN. O processo sofre nova interrupção, após uma camada contínua de GaN ser obtida, e mais uma camada de tiras de SiO₂ amorfo é adicionada, porém intercalado entre as tiras da primeira camada. Finalmente, é crescida a camada principal de GaN e, em seguida, o substrato pode ser removido. Os únicos defeitos presentes nesse método são aqueles decorrente do encontro entre duas regiões vizinhas crescidas lateralmente, acarretando em defeitos do tipo *tilt*.

Essa técnica tem-se mostrado muito eficiente na redução da densidade de defeitos, pois os defeitos que se propagariam ao longo de toda a camada crescida, são interrompidos pelo padrão de tiras de SiO₂, obrigando o crescimento epitaxial lateral (LEO – *Lateral Epitaxial Overgrowth*) sobre as regiões acima das tiras de SiO₂. Desse modo, a camada principal tem uma densidade muito menor de defeitos que aquela originada na interface com o *buffer*, tornando o processo muito menos dependente do substrato usado.

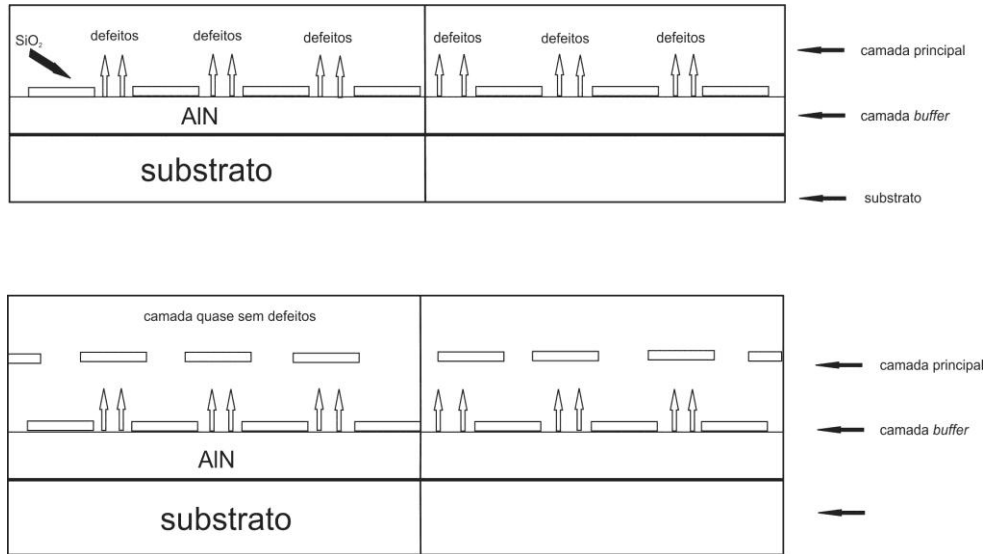


Figura 2.3. Representação esquemática do processo de crescimento lateral do semicondutor GaN (adaptado de ¹³).

2.1.3. Crescimento de GaN sobre Si

O crescimento de GaN sobre Si é uma rota alternativa ao crescimento de GaN sobre o substrato safira. Nos métodos usuais de crescimento sobre Si, a camada de GaN é crescida diretamente sobre o substrato ou sobre uma camada *buffer* de AlN ou GaN. O uso do Si como substrato tem como principais vantagens ser um material barato, que pode ser obtido em grandes polegadas e possui boa qualidade superficial. Além desses fatos, um dispositivo optoeletrônico baseado no GaN também poderia ser facilmente integrado aos chips, normalmente construídos sobre Si. O Si não é um semicondutor optoeletrônico e, atualmente, um LED ou laser semicondutor, por exemplo, precisa ser fabricado como um dispositivo à parte.

Uma dificuldade aparente está relacionado à rede cristalina do Si, cúbica, em comparação com a do GaN, hexagonal. Usualmente, o crescimento de GaN (0001) é realizado sobre Si (111) que tem simetria hexagonal. A diferença entre os parâmetros de rede neste tipo de epitaxia é de ~17%, segundo a equação:

$$\frac{a_{wGaN} - a_{Si}}{a_{Si}} = -0.17 \quad (2.2)$$

Onde, $a_{wGaN} = 3,189 \text{ \AA}$ e $a_{Si} = 5,43/\sqrt{2} = 3,84 \text{ \AA}$. Essa diferença é da mesma ordem dos ~16% para o substrato safira⁶. Uma segunda dificuldade para o crescimento sobre o Si é a elevada diferença entre os coeficientes de expansão térmica. Devido a esse *misfit* e a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos semicondutores, a interface GaN/AlN/Si é muito pobre e a transição abrupta, levando a muitas discordâncias, que se estendem a partir da interface e se propagam por toda a camada crescida de GaN. Essa diferença resulta em rachaduras ou trincas durante o resfriamento, após submetidos a temperaturas ~1000°C, próprias para o crescimento do GaN⁶. A Tabela I abaixo resume os principais parâmetros dos materiais que influenciam na qualidade do crescimento. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do Si e GaN é de ~56%, enquanto que esse valor é de ~25% para o substrato safira.

No entanto, como é possível ver na Tabela I, o silício tem a vantagem de possuir condutividade térmica muito próxima do valor do GaN, facilitando a possibilidade de integração entre os dois materiais em tecnologias de alta potência. A safira, por outro lado, por possuir baixa condutividade térmica precisa ser removida da camada principal depois do crescimento a fim de se evitar aquecimento excessivo do dispositivo no qual o material será empregado.

Tabela I. Valores dos principais parâmetros dos substratos utilizados para o crescimento de GaN.

Substrato	Parâmetro de rede basal (Å)	Misfit	Coefficiente de expansão térmica (10^{-6} K^{-1})	Condutividade Térmica ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
GaN	3,189	-	5,59	1,7
AlN	3,112	+2,6%	4,2	3,2
Safira	2,758	+16%	7,5	0,4
Si	3,84	-17%	3,59	1,5

Analogamente ao caso da safira, o AlN também é adotado como camada *buffer*, pois apresenta uma boa compatibilidade química com o GaN e facilita a transição entre o substrato e o GaN. Para se obter uma boa camada *buffer* é necessária uma pré-exposição do substrato Si

ao Al em alta temperatura ($\sim 1000^\circ\text{C}$) antes de inserir a amônia na câmara de reação. Assim há formação de uma pequena camada de alumínio que impede a nitretação da superfície do Si, fenômeno que ocorre com muita facilidade em altas temperaturas e que leva a defeitos na interface que se estendem pelo *bulk* do GaN até a superfície. No entanto, a pré exposição ao Al (tipicamente $\sim 5\text{s}$) não deve ser mantida por muito tempo, de modo que a camada crescida do *buffer* não siga a rede do Al.

2.1.4. Modificação do substrato de Si por implantação iônica de He

Recentemente foi publicado um trabalho² que adota uma técnica alternativa para o crescimento de GaN, baseada na modificação do substrato pela implantação de He. Neste trabalho mostra-se que a formação de uma região de bolhas de He pressurizadas redireciona (atrai) os defeitos da interface em direção ao silício bulk (as regiões de bolhas são formadas através da implantação iônica de He no substrato Si), reduzindo, assim, a densidade de discordâncias ao longo da camada crescida de GaN. No entanto, as bolhas de hélio se extinguem para temperaturas $\sim 600^\circ\text{C}$, deixando o substrato silício através de difusão. Por este motivo esse procedimento necessita de um crescimento de GaN sobre Si em baixa temperatura ($\sim 600^\circ\text{C}$)². Por outro lado, a temperatura ideal para crescimento da camada de GaN sobre Si é $\sim 1000^\circ\text{C}$.

Esta é, também, uma técnica mais simples, pois não envolve passos de litografia para introdução de padrões de linhas de SiO_2 (técnica ELOG). Além disso, foi observado¹⁰ que bolhas de Ne mantêm-se estáveis até mais altas temperaturas que as de He.

Neste trabalho estudou-se substratos de Si implantados com Ne e também co-implantados com He e Ne em diferentes concentrações. Nossa proposta é observar se estes sistemas, principalmente os co-implantados, apresentariam condições potencialmente similares que aquelas oferecidas pelos substratos implantados com He puro², para a melhoria da qualidade cristalina das camadas de GaN crescidas sobre Si. Em particular, desejamos averiguar a possibilidade de se obter sistemas similares e estáveis até temperaturas superiores aos atuais 600°C do sistema He puro.

3. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. IMPLANTAÇÃO IÔNICA E RTA

A implantação iônica é um processo no qual íons são acelerados através de um campo elétrico, conformados em um feixe, e implantados num material alvo¹⁴. Tanto a implantação de íons estranhos ao alvo, como a transferência de energia cinética para o sólido, provocam modificações químicas e/ou estruturais, podendo alterar propriedades mecânicas, elétricas e físicas.

Esta técnica possui características únicas tais como:

- Feixes monoenergéticos podem ser gerados ao se utilizar um analisador magnético para separar a massa do íon desejado das demais vindas da fonte de íons;
- Controle da fluência de implantação por integração da corrente do feixe implantado, com precisão de $\pm 1\%$;
- Controle da profundidade de penetração dos átomos através da energia cinética de implantação, possibilitando a implantação de diferentes íons com perfis aproximadamente gaussianos em um mesmo alvo.

Devido à natureza estatística dos processos de transferência de energia, mesmo que a energia inicial seja a mesma para todos os íons incidentes, ocorrerá uma distribuição final de átomos implantados em função da profundidade no alvo. Em primeira ordem, distribuições gaussianas podem ser usadas para modelar a profundidade que o íon pode alcançar, e a concentração de átomos como função da profundidade x , $C(x)$, é dada por¹⁵:

$$C(x) = C_p \exp\left[\frac{-(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (3.1)$$

onde R_p é definido como alcance projetado, que é a profundidade média de implantação dos íons na amostra, e ΔR_p é o desvio padrão da distribuição (chamado de *straggle*). A integral desta distribuição, sobre todas as possíveis profundidades x , é a fluência (ou dose) de implantação Φ . Desta forma, a concentração de pico C_p está relacionada com a fluência Φ e com o *straggle* ΔR_p por:

$$C_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Phi}{\Delta R_p} \quad (3.2)$$

O alcance projetado e o ΔR_p do perfil de implantação podem ser calculados teoricamente, mediante o uso de rotinas computacionais baseadas em equações analíticas a partir de simulações de Monte Carlo. Neste trabalho foram realizadas simulações dos perfis de implantação de He e Ne em Si feitas com o programa SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*)¹². Essa simulação considera o alvo como um sólido amorfo, adota o modelo ZBL (“Ziegler, Biersack e Littmark”) como o potencial elástico de interação projétil-átomo alvo e usa um modelo semi-empírico para avaliar a perda de energia inelástica entre as colisões binárias.

Todos os recozimentos em alta temperatura realizados neste trabalho foram feitos utilizando-se um forno RTA (*rapid thermal annealing*). Esse equipamento consiste em um tubo de quartzo, onde a amostra a ser recozida é colocada sobre uma bolacha de Si em um suporte que é inserido até o centro do tubo. O aquecimento do conjunto é feito por lâmpadas halogênicas de Tungstênio que ficam localizadas abaixo do porta-amostra. Acima do porta-amostra um espelho de aço refrigerado com água reflete a maior parte da radiação de volta sobre o conjunto. A temperatura é monitorada por um termopar localizado na bolacha suporte. O sinal do termopar é direcionado a um computador que controla a potência das lâmpadas através de uma fonte de tensão. O equipamento é capaz de elevar a temperatura a uma taxa de até 50°C por segundo e rapidamente atinge a temperatura de 1000°C. Além disso, é introduzido um fluxo de Ar ou N₂ no tubo durante o recozimento para evitar oxidação da amostra.

3.2. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS) E CANALIZAÇÃO (RBS/C)

É uma técnica de análise utilizada para caracterização de materiais que se baseia em eventos de colisão entre um íon projétil e os átomos do alvo¹⁵. Ao incidir-se um feixe de íons com energia conhecida sobre um determinado alvo, o efeito dominante é a penetração desses íons na amostra devido aos processos de colisão em baixo ângulo. No entanto, também ocorrerá retroespalhamento de alguns íons incidentes desde que o projétil possua massa menor que o alvo. Essa técnica faz uso destes eventos de retroespalhamento em altos ângulos

para a caracterização do alvo. Ao medir-se a energia das partículas que são retroespalhadas e conhecendo-se a energia e o íon do feixe incidente, é possível determinar a massa dos elementos que constituem o alvo e suas respectivas concentrações, bem como a distribuição em profundidade dos mesmos no interior da amostra. A Figura 3.1 esquematiza o arranjo experimental da técnica.

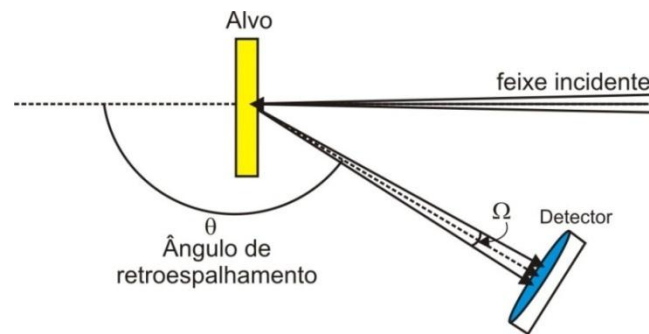


Figura 3.1. Arranjo experimental da técnica de RBS, mostrando as direções dos íons incidentes na amostra e dos retroespalhados na direção do detector.

Em geral, usa-se feixe de He com energia em torno de 1 MeV nas medidas de RBS, sendo possível detectar elementos com massa superior a do He, ou seja, em princípio apenas as concentrações de H e He não podem ser avaliadas por esta técnica. Além disso, com energias da ordem de 1 MeV é possível detectar elementos que se encontram numa profundidade de até 1 μm abaixo da superfície.

Durante as sucessivas colisões íon-amostra, energia é transferida do íon incidente para o átomo estacionário da amostra e a energia com que o íon incidente é retroespalhado depende da razão entre as massas do íon incidente e do átomo alvo, o que torna possível a identificação do átomo alvo ao medir-se a energia do íon retroespalhado. O fator cinemático (K) relaciona as energias do íon incidente antes (E_0) e após (E_1) a colisão com o um átomo alvo e é definido como¹⁵:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (3.3)$$

Dada a natureza e a geometria do processo de retroespalhamento, as leis de conservação de energia e momentum levam a seguinte expressão para o fator cinemático¹⁵:

$$K_{M_2} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (3.4)$$

Para que ocorra o espalhamento, a massa do alvo (M_2) deve ser maior que a massa do projétil (M_1). O espectro resultante de uma monocamada de átomos M_2 da superfície é um pico aproximadamente gaussiano em $E_1 = K_{M_2} \cdot E_0$. Como a maioria dos projéteis penetra na amostra, íons provenientes de diferentes profundidades também serão detectados. Essas partículas chegam ao detector com energias menores que $K_{M_2} E_0$ (superfície), e a contagem será proporcional ao número de átomos presente naquela profundidade.

Além disso, a profundidade relativa ao retroespalhamento do íon no interior da amostra pode ser avaliada contabilizando-se as perdas de energia do íon nos percursos de entrada e saída. Para obter o perfil em profundidade dos elementos presentes na amostra é necessário efetuar o cálculo da razão de perda de energia do projétil em relação a sua penetração no alvo (poder de frenamento), dE/dx . Esta é uma função da energia do projétil. Esses valores de perda de energia em função da profundidade na amostra podem ser obtidos por rotinas computacionais¹² que adotam um procedimento semi-empírico sugerido por ZBL. Em princípio, qualquer combinação projétil-alvo é bem descrito por este procedimento.

A densidade areal Nt (N : densidade de átomos; t : espessura), em átomos/cm², de algum elemento presente na amostra pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre os íons incidentes e os átomos da amostra, contando-se o número total de partículas detectadas (A) para certo número (Q) de partículas incidentes. A relação entre A e Q , como mostra a Equação 3.5¹⁵, envolve a densidade areal (Nt), o ângulo sólido do detector (Ω) e a seção de choque de espalhamento (σ), que depende dos elementos que constituem o alvo e do ângulo de espalhamento.

$$Nt = \frac{A}{\sigma \cdot \Omega \cdot Q} \quad (3.5)$$

A seção de choque de Rutherford dada pela Equação 3.6 é uma aproximação muito boa para a seção de choque desse problema. Para se avaliar a seção de choque é necessário conhecer os números atômicos do projétil e do alvo (Z_1 e Z_2), as suas massas (M_1 e M_2), o ângulo de espalhamento (θ) e a energia do projétil (E).

$$\sigma = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2} \quad (3.6)$$

Os íons retroespalhados que chegam ao detector de estado sólido geram pulsos de tensão que são amplificados e então processados por um analisador multicanal. A relação entre a intensidade do pulso gerado e a energia do íon detectado é linear, de modo que quanto maior a energia do íon detectado maior será o pulso de tensão e, conseqüentemente, maior será o número do canal no qual o sinal é registrado no analisador multicanal.

Ao final do experimento, temos em cada canal o registro do número de íons retroespalhados que foram detectados com uma dada energia E , e que pode ser visualizado em um gráfico de contagens vs canal, como mostra a Figura 3.2. Para efetuar a conversão deste para um gráfico de contagens vs energia, mede-se a relação linear, chamada reta de calibração, entre a energia de um íon detectado e o canal de sua alocação.

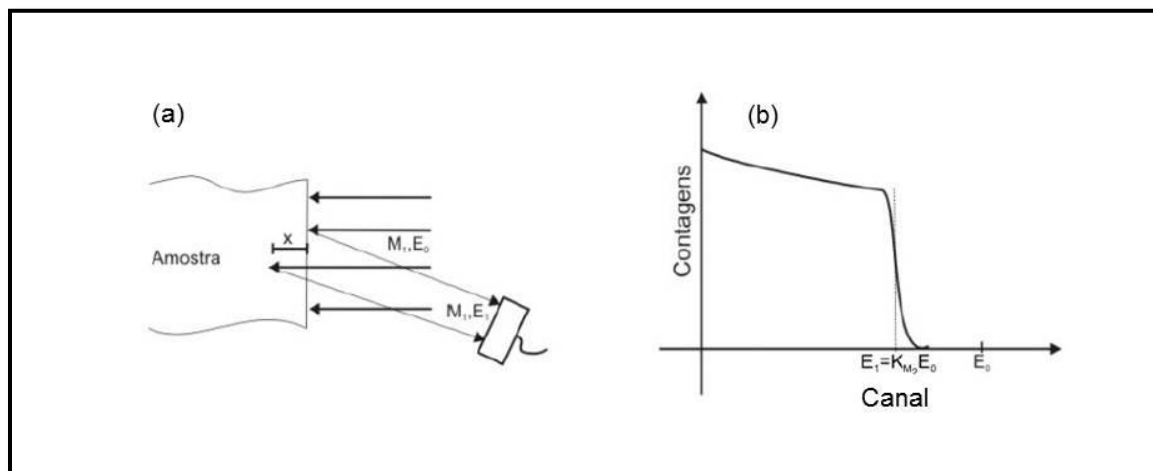


Figura 3.2. (a) representação esquemática dos íons retroespalhados pela superfície e em uma profundidade x . (b) espectro de Contagens vs Canal obtido da medida representada em (a), evidenciando que íons com maiores energias são alocados em canais mais altos. Sinal da superfície ocorre em $E = E_1$.

Nesse trabalho utilizamos extensivamente a técnica de Canalização (RBS/C). Ela está diretamente relacionada com a técnica de RBS. Canalização é um RBS cuja direção de

incidência do feixe coincide com a de um canal cristalino $[hkl]$ principal da amostra ou então é paralela a um plano cristalino da amostra, resultando em uma queda muito expressiva na contagem de íons retroespalhados. Através da técnica de Canalização pode-se avaliar o grau de ordenamento da rede cristalina em função da profundidade, além de determinar o tipo do sítio de rede onde se encontram os átomos de impureza.

O princípio da técnica consiste em alinhar o feixe de íons a um eixo cristalino principal $[hkl]$ da amostra, chamado de canal. Quando canalizado, aumenta substancialmente a probabilidade de colisões em baixos ângulos à medida que o feixe penetra a amostra. A Figura 3.3 ilustra a rede de um monocristal como visto por três diferentes perspectivas¹⁵. Quando o feixe incide na amostra orientada como na Figura 3.3(a), de modo a não perceber nenhum padrão cristalino, o resultado da medida se aproxima ao de uma amostra amorfa e, portanto, é um RBS padrão; por outro lado, quando a amostra está orientada como na Figura 3.3(c), o feixe incide coaxialmente aos canais da amostra (no caso, o canal $[110]$), sendo esta configuração conhecida como canalização axial. Há ainda o terceiro caso, como mostrado na Figura 3.3(b) em que os átomos estão alinhados ao longo de planos em relação ao feixe incidente. Nesse caso o feixe sofrerá uma canalização planar, na qual ocorrem mais colisões em altos ângulos entre os íons e os átomos da amostra quando comparada com a canalização axial, mas ainda é perceptível uma redução significativa na contagem de íons retroespalhados em comparação com a situação da Figura 3.3 (a).

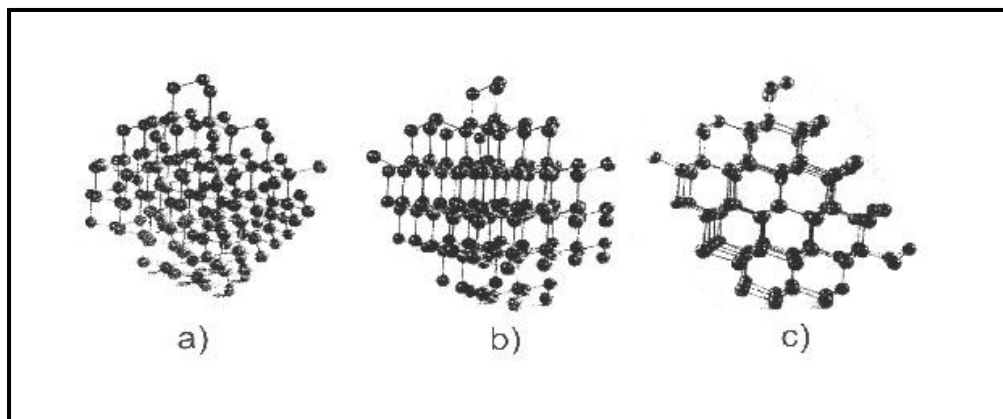


Figura 3.3. Cristal de Si orientado em diferentes ângulos¹⁵. Em (a) o cristal é sentido pelo feixe de íons como sendo amorfo. Em (c) ocorre a canalização do feixe. Em (b) ocorre canalização planar.

A contagem (altura do espectro) na situação (a) é máxima. Na situação (b) a contagem fica em torno de 50% em relação a (a). Já na situação (c), a altura do espectro é reduzida para apenas ~5% da altura obtida em um RBS padrão (situação (a)) no caso de uma amostra de Si de alta qualidade cristalina. A Figura 3.4 exemplifica a redução brusca na contagem dos íons retroespalhados em uma canalização ao longo do eixo [111] do Si, comparado com um espectro em uma direção aleatória da mesma amostra.

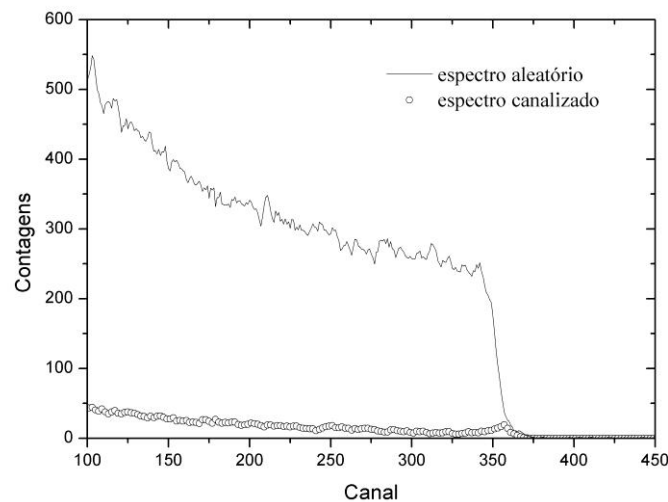


Figura 3.4. Espectro de RBS/C mostrando a diferença na contagem de íons retroespalhados numa mesma amostra com o feixe incidente em uma direção axial (Canalização) e em uma direção aleatória.

Em um espectro de canalização sempre se observa a presença de um pequeno pico no início do perfil (canal 355 na Figura 3.4), chamado de pico de superfície. É originado pela interação do feixe com as primeiras monocamadas da amostra, que retroespalham os íons incidentes com energia KE_0 , e por isso o pico sempre corresponde às maiores energias detectadas.

As medidas de RBS/C apresentadas nesse trabalho foram feitas com um feixe de partículas alfa (He^{++}) com energia de 1.2 MeV produzidos por um acelerador tipo Tandem HVEE de 3 MeV. A técnica de Canalização foi utilizada para avaliar o grau de desordem na região correspondente à formação das bolhas e danos por implantação de He e Ne nas nossas

amostras. Danos balísticos causados pela implantação iônica tendem a aumentar o retroespalhamento dos íons na região de desordem atômica, pois o canal axial deixa de existir e o feixe passa a sofrer colisões em alto ângulo. Além disso, campos de tensão gerados por bolhas pressurizadas também podem contribuir para o acréscimo no retroespalhamento, pois a estrutura cristalina pode estar deformada ao redor de uma bolha com alta pressão.

3.3. ANÁLISE POR DETECÇÃO DE RECUO ELÁSTICO (ERDA)

É uma técnica de análise por feixe de íons cujos fundamentos físicos são idênticos ao RBS, porém em ERDA são utilizados íons com massas maiores para detectar íons com massas menores imersos em matrizes mais massivas¹⁶. Essa técnica possibilita a identificação simultânea de vários elementos e boa resolução em profundidade, além do experimento poder ser realizado de maneira muito simples. Ao contrário do que ocorre no RBS, onde se detecta o íon incidido na amostra e que foi retroespalhado, em ERDA se detecta os elementos contidos na amostra (M_2, M_3, \dots) que foram elasticamente arrancados (ou recuados) do alvo pelo feixe incidente (M_1). Isso é possível desde que M_1 seja maior que a massa do elemento que se deseja caracterizar, que a energia do feixe (E_0) seja relativamente alta (~ 1 MeV/a.m.u.) e que o feixe o feixe incida em ângulo rasante na amostra. A Figura 3.5 apresenta o diagrama esquemático do experimento.

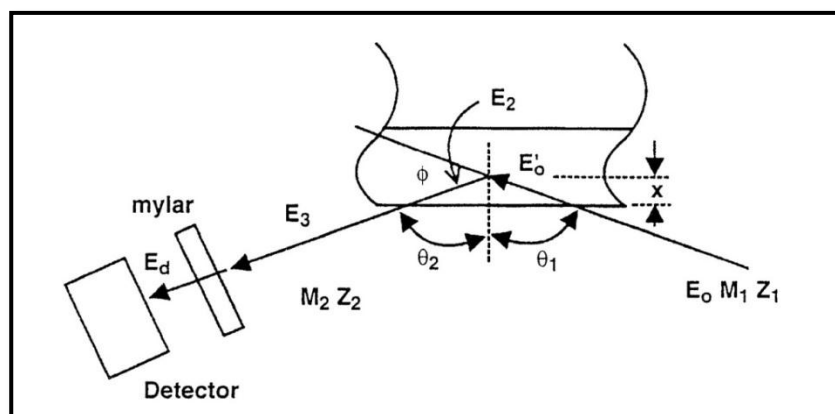


Figura 3.5. Representação esquemática da técnica de ERDA, mostrando as direções dos íons incidentes e dos ejetados da amostra na direção do detector. Folha de mylar colocada na frente do detector para frear/parar íons pesados.

O feixe deve incidir em um ângulo suficientemente rasante ($\theta_1 \sim 70^\circ$), pois os átomos alvo recuados normalmente estão a baixo ângulo ϕ . Conseqüentemente, θ_1 elevado aumenta a probabilidade de se detectar átomos alvo recuados saindo pela superfície da amostra. Para bloquear os íons do feixe incidente (que são massivos, de alta energia e também sofrem espalhamento na direção do detector), a fim de evitar que danifiquem o detector ou que introduzam ruído no sinal adquirido, é colocada uma folha de um polímero (*mylar*) com espessura que pode variar de 5-12 μm . Isso não impede, porém, que os elementos menos massivos, como H e He por exemplo, o atravessem. Assim, durante a análise do espectro adquirido é preciso levar em conta a perda de energia do elemento detectado ao atravessar o *mylar*.

A contagem do elemento arrancado do alvo está diretamente relacionada a sua concentração atômica na amostra. Além disso, a contagem e energia detectadas para diferentes massas dependem fortemente do poder de fretamento e da espessura do *mylar*, fazendo com que uma massa maior nem sempre possa ser detectada em uma energia maior que um elemento mais leve.

A Figura 3.6 apresenta um dos nossos espectros típicos, adquirido a partir de uma amostra de Si implantada com He em temperatura ambiente, seguido por implantação de Ne em 350°C para minimizar os danos de implantação. No espectro obtido estão presentes os sinais de H e He detectados. Nas medidas de ERDA realizadas em Si sempre haverá um pico de H, pois esse elemento tende a passivar facilmente a superfície do Si. Esse pico é utilizado para se obter a reta de calibração e também para se ajustar a eletrônica do experimento a fim de que o pico sempre ocorra num mesmo canal.

Em nossas medidas, utilizamos feixe de 12 MeV de O^{++} para detectar o He previamente implantado em Si. O ângulo de incidência do feixe foi de $\theta_1 = 73.5^\circ$ e o ângulo de posicionamento do detector foi de $\phi = 33^\circ$. Realizamos medidas nas amostras submetidas a diferentes temperaturas de recozimento, de modo a caracterizar a retenção de He em função da temperatura, pois o mesmo sempre deixa a amostra por difusão em temperaturas elevadas ($> 600^\circ\text{C}$).

Foram realizadas várias tentativas para se detectar Ne por ERDA, porém o acelerador não fornecia uma energia alta necessária para que ele pudesse atravessar o *mylar* e então a sua detecção não foi possível.

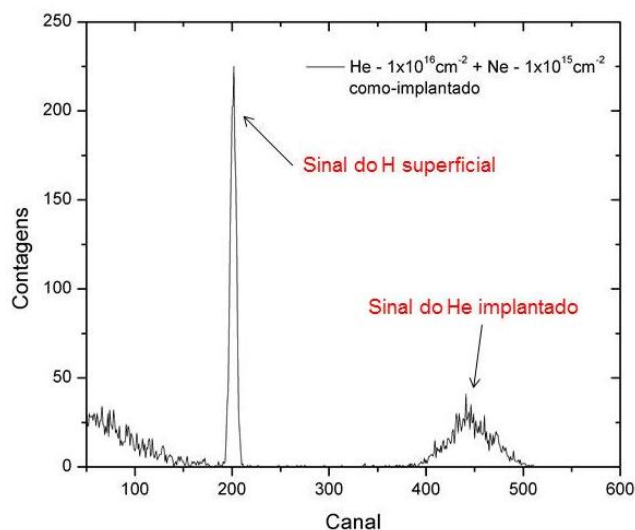


Figura 3.6. Espectro de ERDA mostrando os sinais de H e He detectados por feixe de O com 12 MeV de energia, incidente na amostra em 73.5° (θ_1) e detectado em 33° (ϕ).

3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão [Figura 3.7] consiste de um feixe de elétrons que é acelerado por uma diferença de potencial de centenas de kV e que atravessa uma região muito fina da amostra (< 400 nm), a fim de se obter informações da microestrutura na forma de imagem ou por padrões de difração. Os elétrons podem ser gerados por emissão termoiônica (filamento de Tungstênio), por emissão de campo (FEG – *Field Emission Gun*) ou hibridamente por ambos os fenômenos (filamento de LaB_6)^{17,18}. Existem vários conjuntos de bobinas dentro da coluna do microscópio que funcionam como lentes eletromagnéticas para o feixe de elétrons, conforme ilustrado na Figura 3.7.

Depois de acelerado, o feixe é primeiramente submetido ao campo magnético das lentes condensadoras, que permitem variar a área da amostra a ser irradiada e, além disso, a abertura mecânica (orifício) da condensadora permite ajustar a iluminação através do bloqueio parcial do feixe em função do diâmetro da abertura. A interação do feixe com a amostra ocorre dentro da lente objetiva. Após atravessar a amostra, o feixe ainda sofre influência das lentes objetiva, intermediária e projetora antes que a imagem seja visualizada em uma tela

fluorescente na parte inferior do microscópio. A imagem obtida pode ser gravada por exposição em um filme fotográfico ou digitalizada por uma câmera CCD (*charge-coupled device*) acoplada. Essa imagem observada carrega a informação da estrutura interna da amostra no contraste observado, onde são basicamente dois os mecanismos que produzem o contraste visto na tela: contraste de difração (em amostras cristalinas) e contraste de fase (em amorfos ou cristais)^{17,19}.

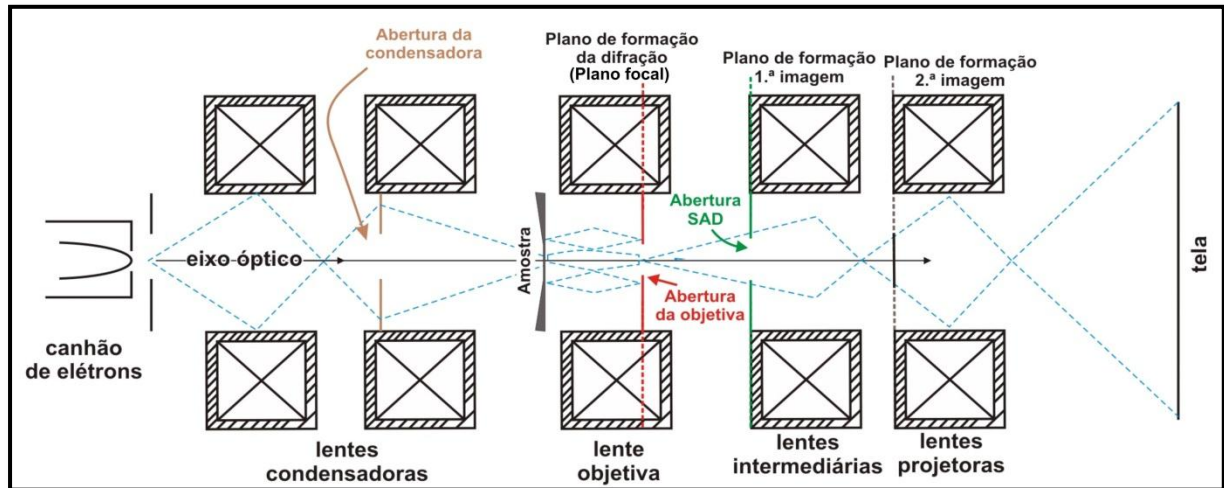


Figura 3.7. Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão.

A resolução das medidas por contraste de difração está limitada em 20 Å, enquanto que para as medidas de alta resolução (contraste de fase), a resolução está limitada, principalmente, pela qualidade da lente objetiva e pela espessura e limpeza da amostra, bem como pela dispersão em energia do feixe (qualidade do canhão de elétrons). No caso da amostra ser cristalina, o feixe de elétrons incidente será difratado pelos planos atômicos que compõem o alvo e formará um padrão de difração que caracteriza a região que interagiu com o feixe. O resultado é a existência de um plano de formação de difração, no plano focal da lente objetiva, logo após o feixe atravessar a amostra (indicado na Figura 3.7). Após cruzar o plano de difração (ou plano focal), o feixe de elétrons volta a divergir e forma a 1ª imagem da amostra, no plano de formação da 1ª imagem, junto à lente intermediária. As lentes intermediária e projetora servem, também, para aumentar ainda mais a magnificação da imagem. No caso da lente intermediária focalizar o plano focal da objetiva, mediante

comando do operador, ocorrerá a formação do padrão de difração na tela do microscópio, ou caso seja focalizado o plano de formação de 1ª imagem, uma imagem será formada.

Cada ponto real da amostra projetado corresponderá a uma “mancha” na imagem cuja dimensão define a resolução espacial da medida ou do microscópio, de modo que se dois planos da rede cristalina têm distância interplanar menor que a resolução do microscópio, não será possível resolver estes dois planos atômicos separadamente na imagem. A imagem projetada por um microscópio de transmissão pode estar magnificada em até um milhão de vezes em relação à projeção da área original da amostra que ela mapeia. Cada “ponto” da imagem está associado a uma coluna nanométrica na amostra onde ocorreu a interação com o feixe. Se a região de interação for cristalina, parte do feixe incidente difrata-se em baixo ângulo [Figura 3.8]. Dessa forma, a microscopia eletrônica de transmissão é uma medida direta da micro e nanoestrutura de um sólido.

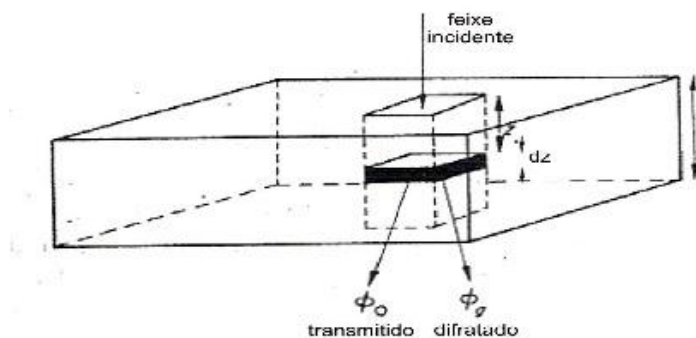


Figura 3.8. Representação esquemática da aproximação de coluna para um cristal, onde parte do feixe de elétrons incidente é transmitido e parte é difratado¹⁷.

O plano focal da lente objetiva [Figura 3.7] é o local onde se cruzam as ondas espalhadas em um mesmo ângulo θ , cujo ponto de encontro ocorre na distância radial $r = f \cdot \theta$, onde f é o comprimento focal da lente. Assim, esse plano focal apresentará um padrão de difração característico da amostra estudada, uma vez que ocorrem interferências construtivas ou destrutivas, como exemplificado na Figura 3.9. Nesta figura é apresentado o padrão de difração que caracteriza a estrutura do Si quando o feixe de elétrons incide ao longo da direção cristalina [011].

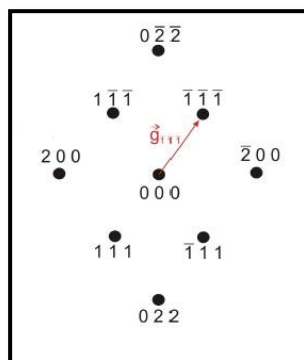


Figura 3.9. Padrão de difração da direção [011] de Si cristalino, evidenciando a direção de um dos vários vetores g presentes.

A direção cristalina na qual se faz incidir o feixe é conhecida por eixo de zona (e.z. ou vetor z). O plano de difração é mapeado pelo chamado vetor g . Os vetores g sempre têm origem no ponto projetado correspondente a transmissão do feixe pela amostra sem deflexão, e seu final em qualquer outro ponto de difração hkl (usa-se a notação: $g_{hkl} = hkl$). Supondo-se estruturas cúbicas, a direção de g_{hkl} é coincidente com a direção cristalina hkl real e seu módulo está relacionado com a distância interplanar d_{hkl} (entre os planos hkl) da rede real por:

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (3.7)$$

onde a é o parâmetro de rede da estrutura cristalina avaliada.

A maneira mais precisa de se identificar distâncias interplanares do material em estudo é calibrar a figura de difração identificando-se um padrão de difração de uma estrutura conhecida. Note que $g_{hkl} \cdot z = 0$, ou seja, os vetores g estão no plano imagem (coplanar com o plano da amostra) e, portanto, perpendiculares a direção do feixe incidente z (eixo de zona); no exemplo da Figura 3.9, e.z. = [011].

3.4.1. Condição de dois feixes: campo claro e campo escuro

Neste trabalho utiliza-se principalmente as técnicas clássicas de formação de imagem por MET, baseada na condição de dois feixes. Essa condição pressupõe um contraste de difração na amostra, que é um mecanismo que possibilita diferenciar detalhes com mais de 20 Å em amostras cristalinas. Informações quantitativas sobre defeitos estruturais podem ser obtidas sem a necessidade de se utilizar a máxima resolução do microscópio eletrônico. Para alcançarmos um bom contraste na obtenção das imagens, a amostra é corretamente inclinada até atingirmos a chamada condição de dois feixes. Nesta condição teremos apenas dois feixes intensos: a) o feixe transmitido, ou direto, que corresponde a uma transmissão pura sem difração. Este recebe o rótulo 000. b) um feixe difratado pelos planos cristalinos hkl ativos (família de planos que satisfazem a condição de Bragg), selecionado pela inclinação dada à amostra.

A análise estrutural das linhas de discordância ou de campos de tensão em torno dos defeitos pode ser feita a partir do estudo de imagens de campo claro (BF- *Bright Field*) e campo escuro (DF-*Dark Field*). De uma maneira simplificada, a imagem dos defeitos cristalinos, em uma condição de dois feixes hkl particular, surge devido a variação da intensidade do feixe difratado em regiões locais (ou colunar – Figura 3.8) da amostra onde a condição de Bragg de difração é alterada, i.e., próximo ao centro de discordância ou em regiões de elevado tensionamento.

1) Imagens de campo claro:

Uma pequena abertura (5-70 µm) pode ser inserida no plano focal da lente objetiva interceptando o feixe difratado e permitindo que apenas o feixe transmitido passe pelo sistema ótico e forme a imagem. Essa situação é representada esquematicamente na Figura 3.11(a) e é conhecida como imagem de campo claro.

2) Imagens de campo escuro:

De forma alternativa, a abertura poderia ser deslocada do eixo óptico para interceptar o feixe transmitido e deixar passar apenas o feixe difratado. Essa situação é conhecida como campo escuro não centrado. Nesse tipo de configuração a imagem obtida seria de baixa qualidade, pois aberrações e o astigmatismo das lentes se tornam mais acentuados quando o caminho do feixe de elétrons está distante do eixo óptico. No sentido de manter a resolução da

imagem semelhante àquela produzida na condição de campo claro, utilizamos um recurso de inclinar o feixe por um ângulo 2θ (onde θ é o ângulo de difração de Bragg) de maneira que o feixe difratado automaticamente se formará sob o eixo óptico do microscópio. Chamamos essa configuração de campo escuro centrado [Figura 3.11(b)].

No entanto, para uma melhor visualização das bolhas/cavidades é sugerido¹⁷ o uso de uma condição de campo claro com a amostra inclinada de forma a não se ter uma condição de Bragg forte para nenhum plano hkl específico (condição cinemática). Nesta condição a influência devido aos outros defeitos cristalinos, como campo de tensão e discordância, fica em segundo plano. Além disso, também é sugerido uma leve defocalização (*under focus*) da imagem a fim de se destacar o contraste das bolhas/cavidades.

Por outro lado, uma imagem mais limpa de defeitos cristalinos (discordâncias, falhas de empilhamento, aglomerados de intersticiais, etc...) é algumas vezes obtida utilizando-se uma imagem de campo claro, em condição de feixe fraco, na qual a amostra é inclinada de forma a se ter uma condição de Bragg forte apenas para um plano hkl de ordem mais alta (≥ 3). Em geral esse recurso é utilizado para se evitar uma superposição das imagens dos defeitos em regiões de elevada desordem, pois a imagem dos mesmos fica mais restrita ao núcleo das desordens cristalinas.

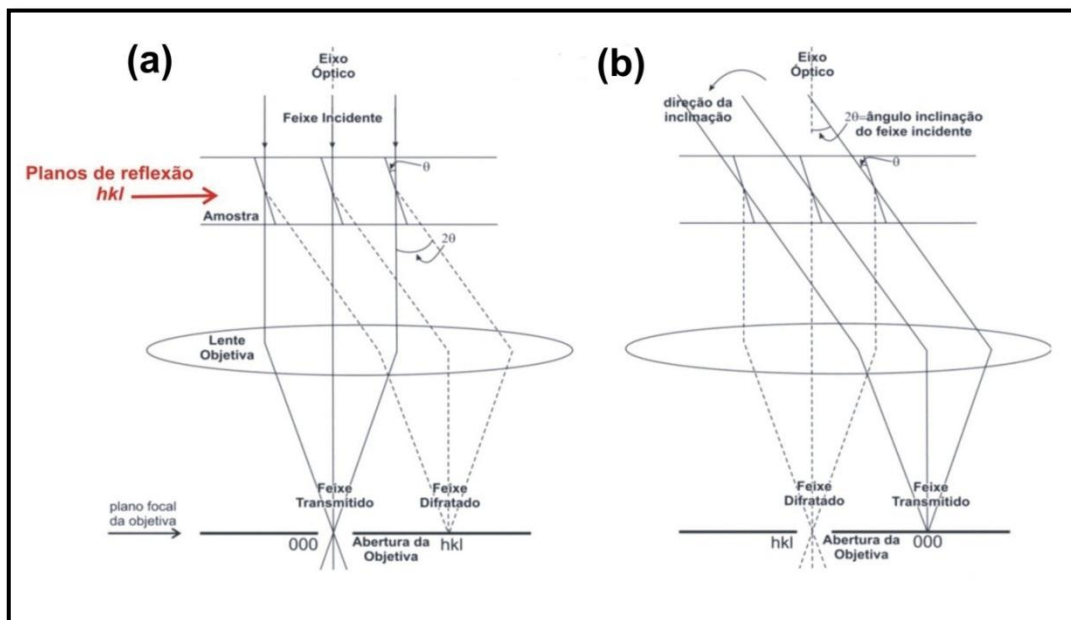


Figura 3.11. Representação esquemática das técnicas clássicas de MET de Campo Claro (a) e Campo Escuro (b).

3.4.2. Preparação de amostras para análise em vista transversal

Como visto, espécimes para análise por MET precisam ser transparentes ao feixe de elétrons, normalmente de 200 KeV, por isso, devem ser muito finas: ~20 nm para medidas de alta resolução (HRMET) e 400 nm para micrografias clássicas. Medidas de MET em vista transversal nos possibilita observar a distribuição em profundidade das bolhas de He e Ne, além da morfologia do sistema.

A preparação de amostras segue os seguintes procedimentos:

- a) A amostra, inicialmente como um pedaço da bolacha de Si(111), é serrada em 2 pequenas fatias com cerca de 5 x 2,5 mm [Figura 3.10(a)]. Fatias adicionais de Si (enchimentos) servem como material de sustentação às fatias de interesse.
- b) É feita a colagem das 2 fatias de interesse face a face, e em ambos os lados externos cola-se os enchimentos [Figura 3.10(b)].
- c) A amostra é cortada em forma de um disco de 3 mm de diâmetro utilizando-se um cortador ultrassônico [Figura 3.10(c)].
- d) Uma das faces do disco é, então, submetida a um desbaste metalográfico até ficar com uma espessura de ~500 μm , seguido por um processo de polimento até que a amostra esteja livre de arranhões e sujeiras superficiais.
- e) O desbaste metalográfico continua pela outra face até que a amostra fique com uma espessura de ~100 μm .
- f) É feito um abaulamento mecânico com pastas metalográficas mediante o uso de uma rodinha de Cobre em rotação (equipamento chamado *dimple*), no qual a face da amostra torna-se uma superfície côncava [Figura 3.10(f)]. Esse processo é finalizado quando a espessura da amostra no centro da convexidade atinge entre 15 e 20 μm .
- g) Na etapa final de preparação, a amostra é submetida a um desbaste por feixe de íons de Argônio em ângulo rasante em um equipamento chamado PIPS (*Precise Ion Polishing System*). Neste, dois feixes de Ar (com energia de 3,5 keV e em ângulo de 3 – 4°) são incididos em ambas as faces da amostra, removendo átomos por *sputtering*. Dessa forma, um orifício é produzido no centro do disco e a região no entorno do orifício possui espessuras que podem

variar desde 10 até 400 nm. O processo mecânico do *dimpler* quebraria a amostra antes de se atingir tais espessuras.

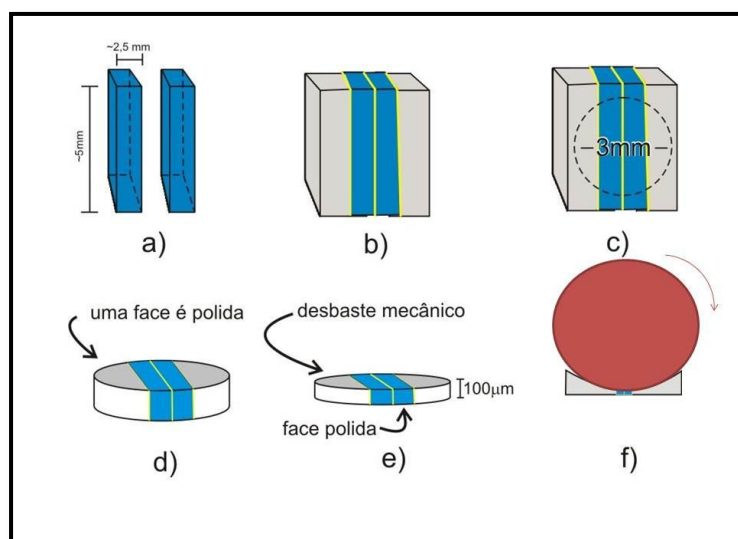


Figura 3.10. Sequência de preparação de amostra para análise em vista transversal por MET.

3.4.3. Preparação de amostras para análise em vista planar

Medidas de MET em vista planar nos possibilita observar a distribuição das bolhas projetadas no plano paralelo à superfície da amostra, nos relevando a população de bolhas sem distinção de profundidade.

A preparação de amostras para análise em vista planar é, em geral, mais simples que aquela para visão transversal. Nesse procedimento, a amostra é diretamente cortada na forma de disco de 3 mm no cortador ultrassônico. Como normalmente a superfície (ou alguns nanômetros abaixo) é a área de interesse a ser observada no microscópio, ela deve ser preservada, e todo processo de desbaste é feito pelas costas da amostra. A face oposta sofre desbaste metalográfico até a espessura de $\sim 100 \mu\text{m}$ e, então, os mesmos procedimentos no *dimple* são realizados até se atingir a espessura de 15 – 20 μm .

No PIPS é feito o *sputtering* de apenas uma das faces, aquela em formato côncavo, para não remover a área de interesse. Dessa forma, é obtido o orifício no centro da amostra, com a espessura da região ao redor do orifício variando desde 10 até 400 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho foram realizadas implantações em Si(111) de Ne puro, bem como co-implantações de Ne-He. Para fins de comparação, também serão apresentados resultados referentes ao caso He puro nas mesmas energias e fluências das implantações de He adotadas nos casos co-implantados²⁰. A temperatura do substrato foi mantida em 350 ou 450°C durante a implantação de Ne, com o objetivo de minimizar os danos de implantação devido os íons de Ne terem uma massa suficientemente alta para causar uma elevada danificação da amostra à temperatura ambiente. A implantação de He (que possui massa 5 vezes menor que Ne) ocorreu em temperatura ambiente devido o baixo número de danos acarretados pela sua implantação no Si. Ne foi implantado à energia de implantação de 75 keV, que corresponde a mesma profundidade dos íons de He implantados à 15 keV. Os perfis de implantação obtidos previamente por simulação através do software SRIM12 estão apresentados na Figura 4.1. Observa-se que com essas energias de implantação utilizadas, obtém-se perfis de profundidade para He e Ne aproximadamente coincidentes. Dessa maneira deseja-promover a formação de bolhas híbridas de He e Ne. Além disso, todos os espectros de Canalização apresentados neste trabalho estão normalizados entre si, permitindo uma comparação direta entre os vários gráficos ao longo do texto.

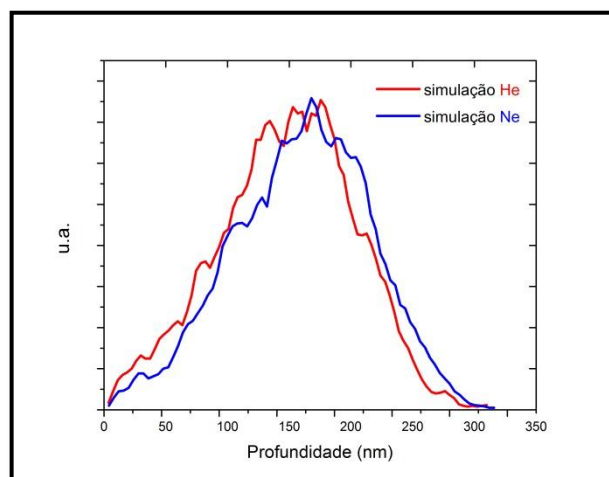


Figura 4.1. Perfil de implantação de He e Ne em Si obtido por software SRIM¹². Energias de implantação de 75 keV e 25 keV para Ne e He, respectivamente. O alcance projetado é aproximadamente coincidentes para ambos íons.

Adicionalmente foram realizadas implantações de Ge de modo a gerar a mesma quantidade de vacâncias criadas durante a implantação de Ne. O propósito dessa metodologia

de implantação de Ge será descrito em detalhes mais adiante nesta dissertação, na seção Inversão de Ordem de Implantação. Perfis de vacâncias em função da profundidade dos íons de Ge e Ne implantados aproximadamente coincidentes, segundo simulação SRIM12, foi o critério utilizado para se determinar a dose e a energia de implantação de Ge.

A Tabela II resume a metodologia empregada nesse trabalho, incluindo as fluências, energias e temperaturas de implantações de He e Ne, bem como as temperaturas de recozimento realizadas em forno RTA. Todos os recozimentos tiveram duração de 2 minutos.

Tabela II. Metodologia experimental empregada nesse trabalho: fluências, energias e temperaturas de implantações.

Fluências de He	5×10^{15} e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
Fluências de Ne	1×10^{15} e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
Fluência de Ge	$3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
Energia de implantação de He	15 keV
Energia de implantação de Ne	75 keV
Energia de implantação de Ge	220 keV
T_i de implantação de Ne e Ge	350 e 450°C
T_i de implantação de He	Temperatura ambiente
Temperaturas de recozimento	400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C

4.1. ESTUDO DA DOSE DE IMPLANTAÇÃO DE Ne E He

As Figura 4.2 (a) – (b) apresentam os espectros de RBS/C das amostras implantadas com Ne puro na fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e recozidas durante 2 minutos em diferentes temperaturas, desde 400 até 1000°C. Na Figura 4.2 (b) o espectro do Si virgem está presente para efeito de referência a uma medida de Canalização de um cristal perfeito. É possível ver um platô de decanalização com início em torno do canal 320. O início do platô corresponde a energia dos íons retroespalhados na profundidade onde os íons de Ne estão implantados. Esses picos podem estar associados tanto aos danos de implantação quanto a deformação do

canal causada pela presença de bolhas pressurizadas. A tendência dos espectros da Figura 4.2 (a) em diminuir o número de contagens em função do aumento da temperatura de recozimento até 700°C reforça a ideia que os danos podem estar desempenhando a maior contribuição para o retroespalhamento nessas temperaturas mais baixas. Para a amostra recozida a 1000°C o espectro cai drasticamente, indicando que a amostra está se aproximando de um cristal sem defeitos novamente. Como nenhum pico de decanalização foi maior que o caso como-implantado ou recozido a 400°C, isto significa que o processo de crescimento de bolhas de Ne durante os recozimentos após a implantação não produz um nível de danos mais elevado do que os danos formados durante a implantação a 350°C. Apesar das decanalizações observadas apresentarem um comportamento característico de uma aniquilação de defeitos com a elevação da temperatura, isso necessariamente não significa que não estejam sendo formadas bolhas de Ne neste processo. De fato, uma pequena elevação na altura dos espectros correspondente às temperaturas de 800 e 900°C, comparativamente ao de 700°C, também é condizente com um processo de crescimento de bolhas. O crescimento de bolhas também resulta na formação de defeitos, ou em uma maior deformação dos canais cristalinos devido a elevação da pressurização. Ambos efeitos contribuiriam para aumentar a decanalização. De fato, será mostrado adiante no texto que medidas de MET comprovaram a existências das bolhas de Ne.

As Figura 4.2 (c) – (d) apresentam os espectros de RBS/C das amostras implantadas com Ne em fluência de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e também recozidas por 2 minutos nas diferentes temperaturas. O comportamento apresentado por este conjunto de espectros, em função dos recozimentos, é muito semelhante ao daquelas nas Figura 4.2 (a) – (b). Todas as curvas com as mesmas temperaturas de recozimento correspondentes nos dois conjuntos têm aproximadamente a mesma altura. Isso mostra que a evolução térmica dos sistemas é idêntica, mesmo com o segundo conjunto de amostras contendo cinco vezes mais Ne que o primeiro, ou seja, o sistema Ne puro não foi drasticamente modificado pelo o aumento na concentração de Ne, diferentemente ao que ocorre no caso He puro, cujo comportamento térmico é altamente dependente da concentração de He na amostra.

Novamente observa-se que ocorre uma pequena elevação na altura dos espectros correspondente às temperaturas de 800 e 900°C, comparativamente ao de 700°C, o que é condizente com o processo de crescimento das bolhas.

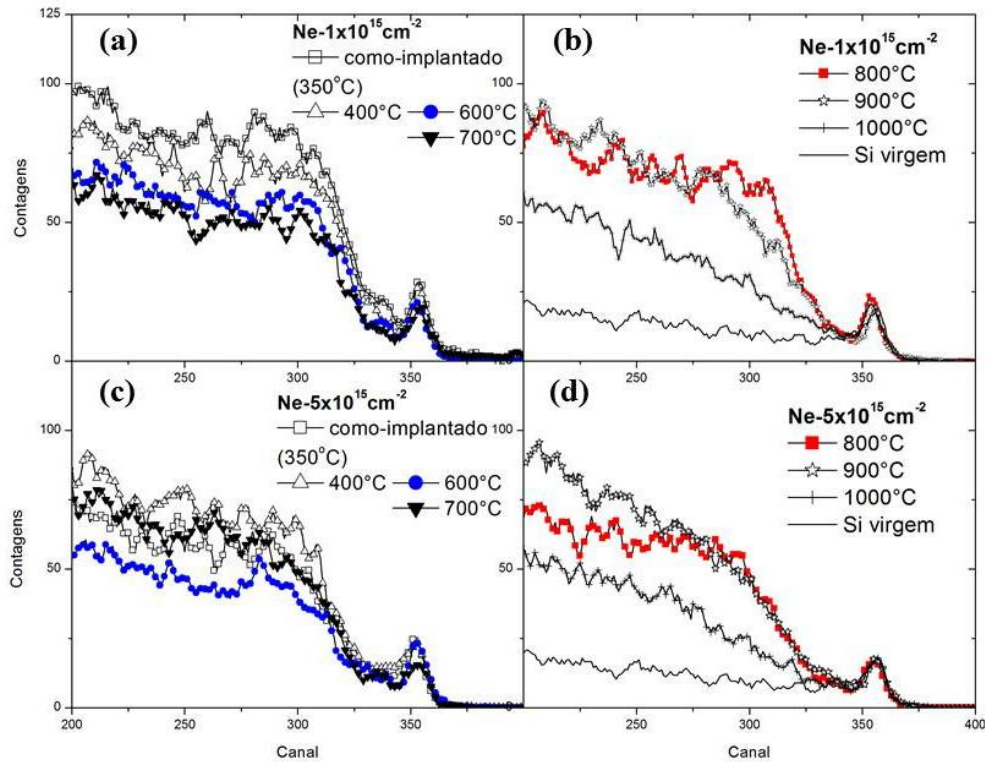


Figura 4.2. Espectros de RBS/C das amostras contendo Ne implantado nas fluências de 1×10^{15} e $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e posteriormente recozidas nas diferentes temperaturas por 2 minutos.

Para fins de comparação, também são apresentados resultados referentes ao caso He puro² na mesma energia e fluências dos casos co-implantados²⁰. As Figura 4.3 (a) e (b) apresentam os espectros de RBS/C das amostras implantadas com 15 keV de He nas fluências de 5×10^{15} e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e posteriormente recozidas em diferentes temperaturas por 2 minutos em forno RTA. A energia de 15 keV utilizada na implantação de He corresponde ao mesmo alcance projetado dos íons de Ne implantados com 75 keV.

O comportamento térmico dos sistemas contendo Ne ou He são essencialmente diferentes. Observa-se que a altura do espectro de He como-implantado (em temperatura ambiente) na Figura 4.3 (a) é cerca de 35% menor que a altura da curva do Ne como-implantado (mesmo Ne tendo sido implantado a 350°C) [Figura 4.2 (a) e (c)]. Na Figura 4.3 (b) ocorrem dois picos muito pronunciados em torno do canal 320, que corresponde à profundidade dos íons de He implantados (~150 nm), para as temperaturas de 450 e 600°C. Esse comportamento é típico de uma temperatura ótima para formação das bolhas, pois os

picos ocorrem para temperaturas maiores que a temperatura de implantação. A mesma evolução térmica é observada na Figura 4.3 (a), porém os picos para 600 e 700°C ocorrem com intensidades muito menores, levando-nos a concluir que a fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ acarreta na formação de bolhas de He mais pressurizadas, o que é consistente com ideia de bolhas grandes e super-pressurizadas devido a maior quantidade de He. Essa situação não foi observada para o sistema contendo Ne, que apresentou espectros muito semelhantes para as diferentes doses de implantação. Como o dano causado ao Si pela implantação de He é muito pequeno, os picos de decanalização em torno do canal 320 refletem a distorção do canal causada pela presença de bolhas pressurizadas na profundidade correspondente a implantação.

Para temperaturas maiores que 700°C o He começa a se dissociar das bolhas e deixar o Si por difusão térmica, situação que pode ser observada pelas quedas nos espectros das Figura 4.3 (a) e (b), indicando uma ótima canalização. Acima dessa temperatura a amostra começa a se aproximar de um cristal sem defeitos novamente, cuja altura dos espectros se aproxima do Si virgem.

As Figura 4.4 (a) e (b) apresentam imagens de MET da amostra implantada com $1 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$ ($T_i = 350^\circ\text{C}$) e recozida a 800°C, cujas setas indicam a superfície da amostra. A Figura 4.4 (a) é uma imagem em condição cinemática ligeiramente fora de foco (*underfocus*), que é melhor para visualização das bolhas. Ela mostra uma banda de formação de bolhas de Ne de cerca de 100 nm centrada numa profundidade de aproximadamente 150 nm, estando em concordância com a distribuição de implantação simulada pelo software SRIM¹². As bolhas são esféricas e possuem diâmetro em torno de 5 nm. A Figura 4.4 (b) é uma imagem em condição de feixe fraco (*weak beam*), boa para visualizar defeitos. As manchas escuras são regiões de desordem, que se estendem desde as bolhas mais próximas da superfície até uma profundidade de ~50 nm além da banda de formação das bolhas. Estes defeitos são aglomerados (*clusters*) de intersticiais de Si gerados devido ao deslocamento de átomos de Si da região mais superficial para essa região mais interna durante a implantação de Ne. A partir dessas imagens é possível concluir que a temperatura de implantação de 350°, assim como o recozimento a 800°C, não foram suficientes para aniquilar completamente os danos de implantação.

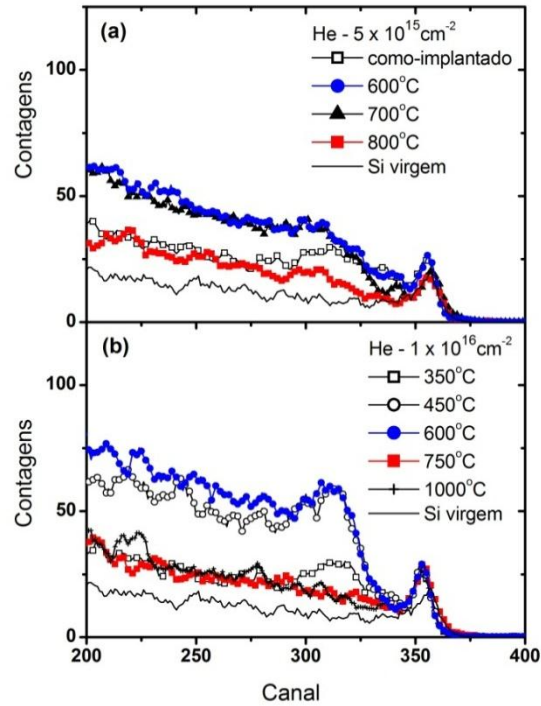


Figura 4.3. Espectros de RBS/C das amostras contendo He implantado nas fluências de 5×10^{15} e $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e posteriormente recozidas nas diferentes temperaturas por 2 minutos².

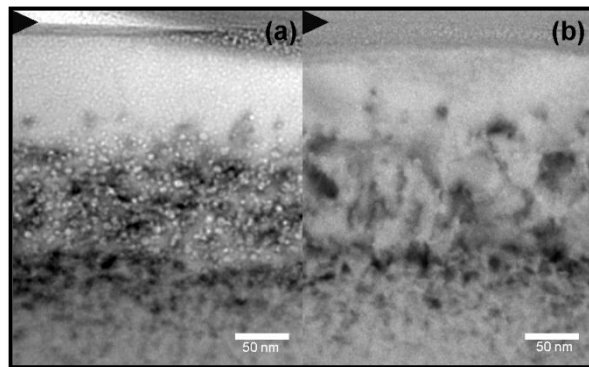


Figura 4.4. Imagens de MET em vista transversal da amostra implantada com $1 \times 10^{15} \text{ Ne/cm}^2$ ($T_i = 350^\circ\text{C}$) e recozida a 800°C por 2 minutos. Setas indicam a superfície.

Esse resultado de MET, juntamente com os de RBS/C da Figura 4.2, são evidências de que a decanalização observada no sistema Ne está fortemente relacionada com a presença de danos residuais, e não com a formação das bolhas de Ne. A tendência desse sistema em

diminuir a decanalização com o aumento da temperatura de recozimento (mesmo contendo bolhas de Ne) indica que o nível de pressão das bolhas de Ne é menor que aquele observado para um sistema contendo He puro.

As Figura 4.5 (a) – (b) mostram resultados de uma amostra implantada com He e recozida a 600oC. A Figura 4.5 (a) mostra medidas RBS/C: espectro aleatório (círculos cheios) e canalizado ao longo do eixo $[\bar{1}11]$ (círculos abertos). Figura 4.5 (b) é uma imagem MET em vista transversal, onde a superfície da amostra está posicionada à direita da imagem, e demonstra a formação de uma banda bolhas de He super-pressurizadas no interior da amostra (observa-se a presença de lóbulos escurecidos em torno das bolhas consequente de um tensionamento da matriz Si). A Figura 4.5 (b) demonstra que, para o sistema He puro, a decanalização é devido à formação dessas bolhas pressurizadas que ocasionam distorções nos canais cristalinos em seu entorno: note que o pico de decanalização no espectro canalizado em (a) ocorre na profundidade próxima ao centro das bolhas (como indica a linha tracejada inserida). Não é observado regiões de danos (clusters de Si intersticiais) que são verificadas nas imagem da Figura 4.4 (b) (Ne puro). Portanto, a decanalização observada no sistema He puro [Figura 4.3 (a) e (b)] é uma consequência da presença de bolhas pressurizadas na amostra e não de danos por implantação, conforme constatamos para o caso NE puro.

A grande quantidade de danos de implantação no sistema Ne puro também podem estar permitindo o crescimento das bolhas de Ne de modo que se tornem relaxadas e, por isso, não se observa os campos de tensão ao redor das mesmas tensionando a rede do Si, fazendo com que o sistema esteja menos pressurizado que o do He. Por ser mais massivo que o He, o Ne produz um maior número de vacâncias por íon implantado. Os intersticiais migram e se aglomeram. Os anéis de discordâncias e as vacâncias tendem a ser absorvidos pelas bolhas, relaxando a pressão das mesmas. A pressão de gás em uma bolha pode ser medida pela relação do número de átomos que a preenchem por vacância. Para o caso do He, como o número de vacâncias por íon implantado é muito menor, a probabilidade de formação de bolhas super-pressurizadas aumenta. Além disso, a morfologia das bolhas também pode influenciar no campo de tensão por elas gerado, visto que as bolhas de He são do tipo placa, enquanto que as bolhas de Ne são esféricas.

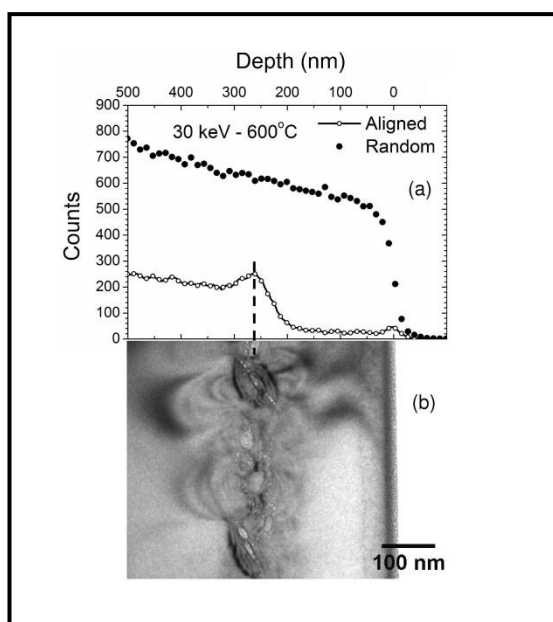


Figura 4.5. Medida de RBS/C (a) evidenciando a correlação entre a decanalização e a região onde as bolhas de He são formadas, como mostra imagem de MET em vista transversal (b). Bolhas de He são tipo placa e estão circundadas por campos de tensão (lóbulos escurecidos ao redor das bolhas).

As Figura 4.6 (a), (b) e (c) são espectros de Canalização das amostras co-implantadas com Ne e He em diferentes proporções. A Figura 4.6 (a) apresenta os resultados da amostra co-implantada com 1×10^{15} Ne/cm² e 5×10^{15} He/cm² e recozidas em diferentes temperaturas por 2 minutos em forno RTA. A evolução térmica desse conjunto de amostras é semelhante ao conjunto contendo apenas Ne. As maiores decanalizações ocorrem para as curvas como-implantado e 400°C, também a partir do canal 320. Para as temperaturas de 600, 700 e 800°C o nível de decanalização sofre uma pequena queda, porém ainda se mantém mais intenso na região implantada que o observado para as temperaturas de 900 e 1000°C. Em especial, a amostra recozida a 1000°C apresenta a intensidade mais baixa para todos os canais abaixo do pico de superfície (exceto quando comparado com a amostra virgem). Esse tipo de evolução térmica é característico de um sistema em que os danos residuais de implantação contribuem fortemente para a decanalização, sendo que após 1000°C estão quase todos extintos. A Figura 4.6 (b) apresenta os resultados da amostra co-implantada com a mesma fluência de 5×10^{15} cm⁻² para ambos os íons de Ne e He. Com exceção do caso como-implantado, os sistemas recozidos apresentam praticamente o mesmo nível de decanalização, onde mais uma vez observa-se que as curvas mais baixas ocorrem para as temperaturas mais altas de 900 e

1000°C. A altura do espectro como-implantado está muito maior que os demais casos, provavelmente pela quantidade 5 vezes maior de Ne implantado comparado com o caso anterior [Figura 4.6 (a)]. Esses resultados também comprovam que a decanalização está relacionada com a presença de danos residuais, e não com a presença de bolhas.

A Figura 4.6 (c), no entanto, apresenta uma evolução térmica diferente daquelas observadas até o momento. Esse conjunto de amostras corresponde a co-implantação de 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm² (proporção 1:10) e posterior recozimento nas diferentes temperaturas. Nesse caso percebe-se a formação de picos de decanalização, em torno do canal 315, para as temperaturas de 400°C e 600°C superiores aos obtidos na situação como-implantado. Para as temperaturas de 700 e 800°C o nível de decanalização é aproximadamente o mesmo para a região abaixo do canal 275, no entanto o pico de decanalização não é mais observado. Já para as temperaturas de 900 e 1000° as quedas foram bruscas, com espectros típicos de sistemas contendo poucos defeitos. Essa mudança na evolução térmica observada por RBS/C para as amostras recozidas a 400 e 600°C pode estar relacionada com a presença de bolhas mais pressurizadas para esse conjunto. Esse sistema, por conter 10 vezes mais He do que Ne, pode estar se aproximando do comportamento térmico observado para o caso contendo apenas He [Figura 4.3]. Porém, para se chegar a uma conclusão, é necessário realizar medidas de MET de algumas amostras chaves co-implantadas e comparar os resultados com aqueles dos sistemas contendo Ne puro [Figura 4.4] e He puro² Figura 4.5.

As Figura 4.7 (a) – (e) são micrografias MET em vista transversal do conjunto co-implantado com 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm² e posteriormente recozido a 600°C [Figura 4.7 (a) e (b)] e a 1000°C [Figura 4.7 (d) e (e)]. As setas indicam a posição da superfície da amostra. A escolha dessas amostras para as medidas de MET foi baseada nos resultados de RBS/C, onde a proporção de Ne:He de 1:10 mostrou um comportamento de decanalização que mais se assemelha com o caso do He puro, conforme Figura 4.3 (b). Na Figura 4.7 (a) a imagem foi obtida em condição cinemática ligeiramente fora de foco, melhor para visualizar bolhas. As bolhas são esféricas com diâmetro de até 5 nm, estão distribuídas em uma banda com cerca de 100 nm de largura. A Figura 4.7 (b) é uma imagem em condição de feixe fraco, melhor para visualizar defeitos. Observa-se, através das manchas escuras, uma região com danos residuais da implantação que se estende além da banda de formação das bolhas. Esse sistema lembra aquele contendo Ne puro [Figura 4.4], tanto pela morfologia das

bolhas quanto pelos danos residuais. Este é um resultado muito marcante, pois estamos analisando uma amostra contendo 10 vezes mais He que Ne e recozida na temperatura de 600°C (ótima para a formação das bolhas de He). Portanto poderia se esperar uma morfologia híbrida, com características de He e Ne, mas ainda assim vemos um sistema muito semelhante aquele contendo apenas Ne.

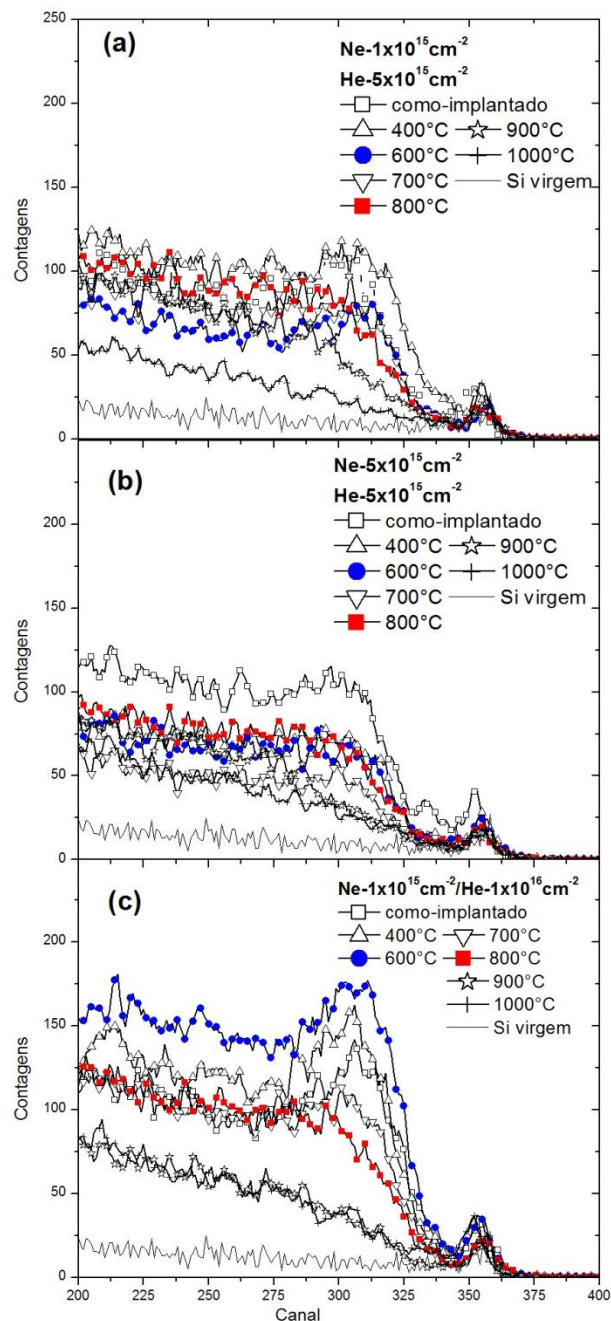


Figura 4.6. Espectros de RBS/C das amostras co-implantadas com Ne e He em diferentes proporções e posteriormente recozidas nas diferentes temperaturas por 2 minutos.

A Figura 4.7 (c) é uma imagem em vista transversal de uma amostra implantada com 1×10^{16} He/cm² e posteriormente recozida a 600°C, inserida aqui para efeito de comparação. As bolhas de He são tipo disco, com pequenas bolhas ao redor das grandes (> 50 nm) e causam distorção na rede do Si através do campo de tensão gerado pelas bolhas pressurizadas, como evidenciam os lóbulos escurecidos ao redor das bolhas. Esse sistema apresenta morfologia completamente distinta da amostra co-implantada que contém a mesma dose de He e posteriormente recozida na mesma temperatura de 600°C [Figura 4.7 (a)].

As Figura 4.7 (d) e (e) são, respectivamente, imagens das bolhas e dos defeitos da amostra co-implantada com 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm² e posteriormente recozida a 1000°C. É importante notar que as bolhas ainda existem mesmo após o recozimento a 1000°C. Elas são esféricas e possuem cerca de 15 nm de diâmetro, sendo muito maiores que as bolhas do mesmo sistema recozido a 600°C [Figura 4.7 (a)]. A redução da densidade de bolhas é consistente com o aumento de tamanho das mesmas. A Figura 4.7 (e) mostra que apenas alguns defeitos estendidos estão presentes após o recozimento a 1000°C, porém não estão correlacionados com existência de bolhas pressurizadas mas foram formados pela coalescência de danos residuais, tais como *clusters* de intersticiais de Si. Conectando esse resultado com o de RBS/C da mesma amostra [Figura 4.6 (c), curva tipo cruz], observa-se que apesar da presença das bolhas, a canalização foi muito boa (curva quase tão baixa quanto a canalização no Si virgem, curva contínua na Figura 4.6 (c)). Novamente, isso indica um sistema com pressurização menor que as bolhas de He, onde a decanalização no RBS/C estava diretamente relacionada com a sua formação. Outras duas características observadas na amostra co-implantada recozida a 1000°C corroboram essa diferença: a baixa quantidade de danos residuais e a ausência de campos de tensão ao redor das bolhas.

As Figura 4.7 (a) e (e) demonstram que o tamanho das bolhas aumenta a medida que a temperatura de recozimento aumenta, enquanto a decanalização diminui expressivamente. Assim, a melhoria na canalização é decorrente da redução dos danos residuais, não tendo correlação com o aumento do tamanho das bolhas.

As imagens de MET, no entanto, não nos permite identificar que espécie atômica preenche as bolhas, pois tanto o sistema co-implantado como aquele contendo Ne puro apresentaram a mesma morfologia. Dessa maneira, é impossível dizer por imagens MET se as bolhas são híbridas ou se são constituídas separadamente por Ne e He. Mais adiante nessa dissertação, na seção 4.5, serão discutidas as medidas de ERDA que mostraram que parte do

He implantado ainda está presente na temperatura de 800°C, mas que a 1000°C todo o He deixa a amostra por difusão. Assim, concluímos que as bolhas observadas na Figura 4.7 (d) são constituídas apenas por Ne.

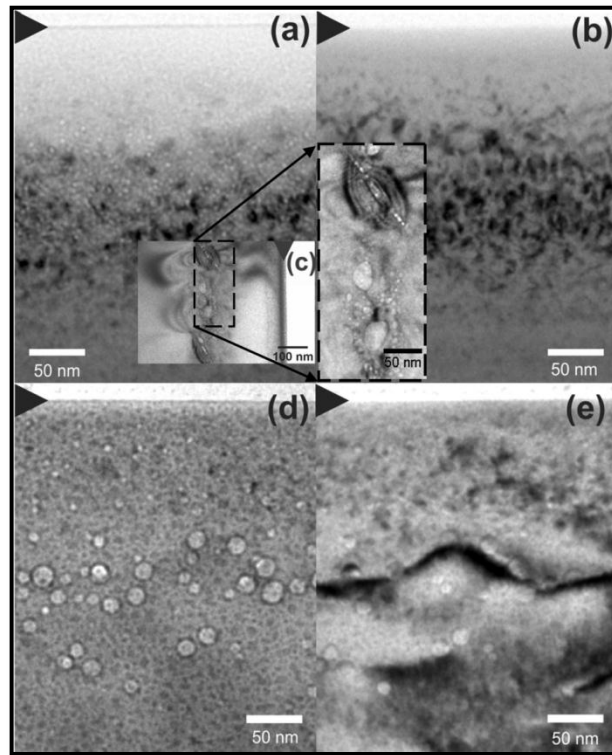


Figura 4.7. Imagens de MET em vista transversal. (a) e (b) amostra co-implantada com 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm² e recozida a 600°C. (c) amostra implantada com 1×10^{16} He/cm² e recozida a 600°C. (d) e (e) amostra co-implantada com 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm² e recozida a 1000°C. Todos os recozimentos duraram 2 minutos.

Na Figura 4.8 foram inseridos os espectros de RBS/C de diferentes conjuntos de amostras recozidas a 800°C. É interessante analisar a estabilidade térmica do sistema híbrido para temperaturas maiores que 700°C, pois sabemos que a partir dessa temperatura as bolhas de He começam a se extinguir², conforme observado na Figura 4.3. Como todas as curvas a 900°C apresentaram uma queda sistemática na altura dos espectros, foi escolhida a temperatura de 800°C para comparação dos diferentes sistemas estudados. Observa-se na Figura 4.8 que a maior decanalização ocorre para a amostra co-implantada com 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm², cuja intensidade é maior, inclusive, que a observada para o

espectro da amostra contendo 1×10^{16} He/cm² recozida a 600°C, inserida na figura para efeito de comparação. No entanto, já sabemos que enquanto no caso do He puro as bolhas superpressurizadas são responsáveis pela decanalização, nos sistemas contendo Ne (puro ou co-implantado com He) os danos residuais da implantação são os principais responsáveis para a decanalização observada.

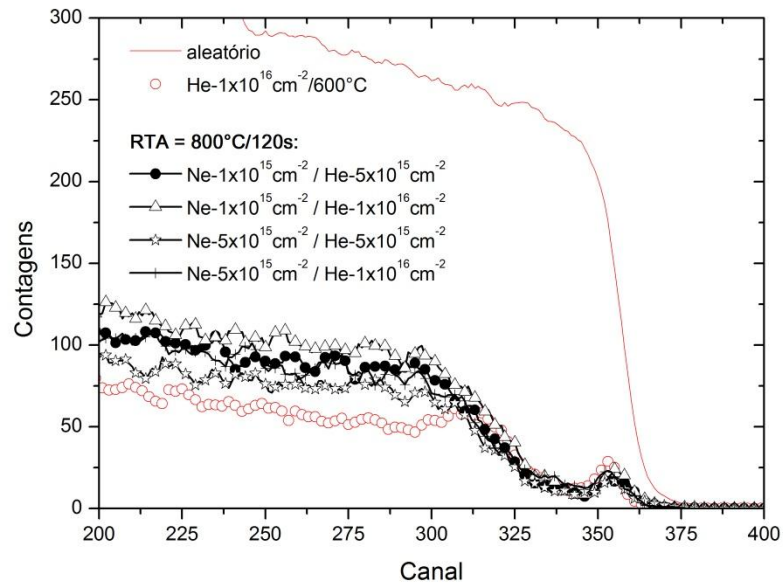


Figura 4.8. Espectros de RBS/C de diferentes conjuntos de amostras recozidas a 600 e a 800°C por 2 min. Espectro aleatório inserido como referência para a Canalização.

4.2. INVERSÃO DE ORDEM DE IMPLANTAÇÃO

Vimos que os danos residuais decorrentes da implantação de Ne estavam presentes mesmo em temperatura tão alta quanto 1000°C e que a morfologia das amostras contendo Ne puro e co-implantadas com Ne e He é muito semelhante, mesmo quando a proporção de Ne:He é de 1:10. Como o He foi implantado após o Ne, ou seja, os defeitos já estavam presentes no momento em que se formariam as bolhas de He, decidimos inverter a ordem de implantação. Acreditávamos que a ausência de defeitos durante a implantação de He não comprometeria a formação de suas bolhas típicas e, assim, após a co-implantação do Ne na mesma amostra esperávamos que a morfologia do sistema se aproximasse do caso He puro, pois há 10 vezes mais He do que Ne. Como veremos, isso não foi observado.

Para esse novo conjunto de amostras com inversão da ordem de implantação, a temperatura de implantação de Ne ainda foi mantida em 350°C. Espera-se que durante a implantação de Ne, ocorra simultaneamente o início da formação das bolhas de He. No entanto, existem também o efeito concomitante dos danos de implantação de Ne, que poderia resultar na dissolução do sistema de bolhas.

As fluências utilizadas foram 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm², cuja proporção foi a do melhor caso do estudo apresentado na seção anterior. A Figura 4.9 apresenta o espectro de RBS/C desse conjunto de amostras recozidas em diferentes temperaturas. Observa-se que desde o caso como-implantado até a temperatura de recozimento de 700°C ocorrem picos de decanalização em torno de canal 315, que corresponde a profundidade de implantação dos íons de He e Ne. A maior decanalização ocorre para 400°C, apenas 50°C acima da situação como implantada. Após, ocorre uma redução sistemática da contagem com o aumento da temperatura, caracterizando uma evolução térmica em que os defeitos são os responsáveis pela decanalização, pois à medida que se extinguem ocorre melhoria na canalização. Para a temperatura de 1000°C, o espectro se aproxima do Si virgem, indicando um sistema com baixa densidade de defeitos.

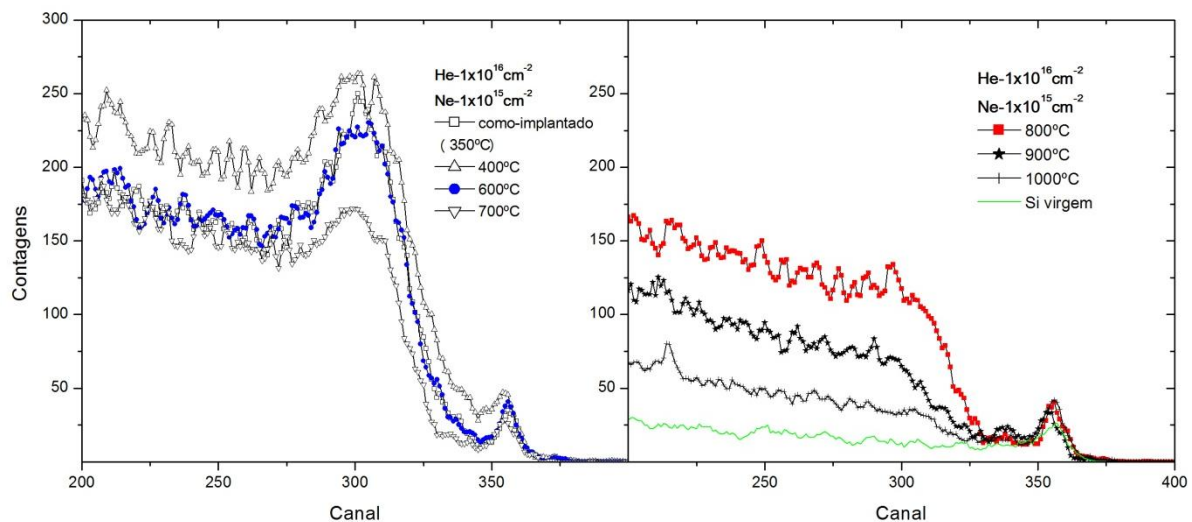


Figura 4.9. Espectros de RBS/C do conjunto de amostras co-implantadas nas fluências de 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm² e recozidas nas diferentes temperaturas por 2 minutos.

O comportamento térmico observado na Figura 4.9 é muito semelhante ao observado anteriormente para a ordem inversa de implantação [Figura 4.6 (a) e (b)]. Portanto, à primeira vista, a inversão de ordem não resultou em diferenças consideráveis no comportamento térmico das bolhas. Como não havia defeitos anteriormente a implantação de He, era esperado que houvesse uma temperatura ótima de formação das bolhas, situação que seria refletida por um pico de decanalização acentuado para uma temperatura de recozimento maior que a temperatura de implantação, como observado para o caso He puro [Figura 4.3 (b)]. Isso não foi observado. Medidas de MET foram, então, realizadas para comparar-se o presente sistema com a ordem de implantação inversa estudada anteriormente.

As Figura 4.10 (b) e (a) são imagens de MET das amostras co-implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm² e posteriormente recozidas a 600 e a 800°C, respectivamente. A Figura 4.10 (a) é a mesma imagem TEM apresentada na Figura 4.7 (a) e foi inserida aqui para efeito de comparação com a Figura 4.10 (b), pois apenas a ordem de implantação diferencia uma amostra da outra. A imagem na Figura 4.10 (b) está em condição que privilegia a visualização das bolhas. Observa-se que as bolhas são esféricas, com diâmetro de até 5 nm e estão distribuídas em uma banda com aproximadamente 100 nm de largura. Além disso, não se observa campo de tensão ao redor das bolhas, indicando que as bolhas não estão pressurizadas. Os defeitos estão presentes em uma banda que se estende além das bolhas, e também ocorrem em maior densidade após a banda de formação das bolhas devido aos danos balísticos durante a implantação de Ne, que recua os átomos de Si mais próximos da superfície para maiores profundidades onde formam-se aglomerados de Si intersticiais.

Comparando-se o presente conjunto de amostras com a ordem inversa de implantação e mesma temperatura de recozimento [Figura 4.10 (a)], é possível concluir que a inversão da ordem de implantação não acarretou em mudanças significativas na morfologia. Porém são distintos os mecanismos que levam a essa semelhança observada entre esses casos. No primeiro caso estudado (Ne implantado primeiro), os danos residuais da implantação de Ne comprometeram a formação das bolhas típicas de He (tipo disco) e a morfologia final do sistema co-implantado foi semelhante ao caso contendo apenas Ne. Nesse segundo caso (He implantado primeiro), foram os danos balísticos da implantação de Ne que dissociaram as bolhas de He, pois essas estavam no início de sua formação ao se elevar a temperatura para 350°C para efetuar a implantação de Ne. Apesar da temperatura de 600°C ser ótima para a formação de bolhas de He, a morfologia final é a mesma em ambos os sistemas co-

implantados nas diferentes ordens de implantação e recozidos a 600°C [Figura 4.10 (a) e (b)]. Além disso, esses sistemas assemelham-se ao aquele contendo apenas Ne [Figura 4.4 (a)], mesmo que a proporção Ne:He seja de 1:10.

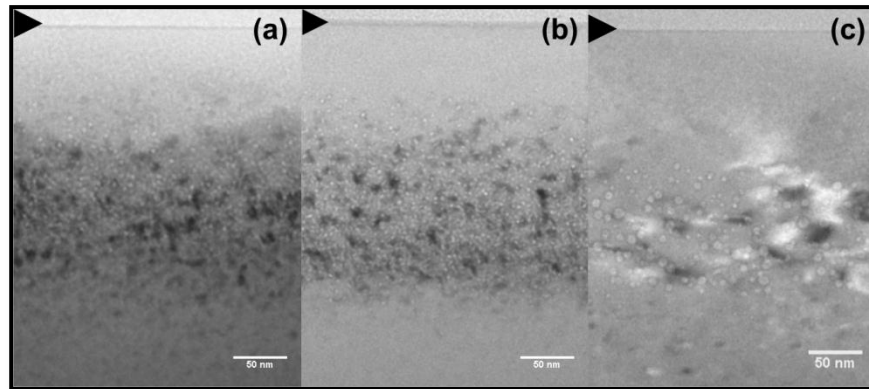


Figura 4.10. Imagens de MET em vista transversal das amostras co-implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm² e posteriormente recozidas a 600°C (a)-(b) e a 800°C (c). Em (a) Ne foi implantado primeiro. Em (b) e (c) He foi implantado primeiro.

Observa-se na Figura 4.10 (c), amostra do presente conjunto recozida a 800°C, que, novamente, as bolhas são esféricas e estão distribuídas em uma banda de aproximadamente 100 nm de largura. As bolhas possuem diâmetro de ~15 nm e estão presentes em menor densidade comparado com a amostra recozida a 600°C (b), consistente com o aumento do tamanho das bolhas. Ligando-se essa última imagem de MET com o seu correspondente espectro de RBS/C [Figura 4.9, curva 800°C], nota-se que apesar das bolhas estarem presentes, não ocorreu um pico de decanalização correspondente a profundidade de formação das bolhas, levando a conclusão de que esse sistema não apresenta super-pressurização e que a decanalização medida é consequência exclusivamente dos defeitos.

Para corroborar a hipótese do papel dos danos balísticos nesta temperatura de implantação (350°C) serem mais determinantes sobre a morfologia do sistema co-implantado, que a presença de bolhas de Ne, preparamos um conjunto de amostras co-implantadas com He e Ge. O Germânio é completamente solúvel em Silício, e por isso foi utilizado para gerar o mesmo nível de danos ocasionado pela implantação de Ne a 75 keV e dose de 1×10^{15} cm⁻². De posse dessas amostras, podemos realizar medidas de MET e comparar com os resultados com aqueles obtidos das amostras co-implantadas com He e Ne. Se observadas diferenças na morfologia e/ou distribuição das bolhas entre os sistemas contendo He co-implantado com Ne

ou Ge, podemos concluir que o Ne, enquanto gás, exerce influência sobre a formação das bolhas híbridas. Por outro lado, se as medidas de MET revelarem sistemas semelhantes, podemos concluir que, de fato, são os danos os responsáveis pela morfologia observada nas amostras co-implantadas. Essa ideia é sustentada pelo fato de que na ausência de defeitos as bolhas de He são tipo disco², porém nas amostras co-implantadas com He e Ne foram observadas apenas bolhas esféricas. Assim, com essa de implantação de Ge podemos avaliar separadamente os efeitos da implantação de Ne sobre o sistema contendo apenas He, enquanto agente causador dos danos ou pela formação de bolhas híbridas de He e Ne.

Através do software SRIM¹² pudemos simular a fluência e energia de implantação de Ge equivalentes para se obter o mesmo nível e perfil de danos gerados na amostra de Si pela implantação de Ne. Obtivemos os seguintes parâmetros: 220 keV de energia de implantação (que corresponde ao mesmo alcance dos íons de He a 15 keV) e dose de 3×10^{14} Ge/cm².

As Figura 4.11 (b) e (d) apresentam imagens de MET das amostras co-implantadas com He e Ge, nessa ordem, e posteriormente recozidas a 600°C [Figura 4.11 (b)] e a 800°C [Figura 4.11 (d)] por 2 minutos em forno RTA, respectivamente. As Figura 4.11 (a) e (c) apresentam imagens de MET das amostras co-implantadas com He e Ne, nessa ordem, e posteriormente recozidas a 600 e a 800°C [mesmas imagens das Figura 4.10 (b) e (c), respectivamente] e foram inseridas para possibilitar uma comparação direta entre os sistemas co-implantados com He-Ne [(a) e (c)] e com He-Ge [(b) e (d)]. Observa-se na Figura 4.11 (b) que a morfologia e distribuição das bolhas são muito semelhantes ao sistema contendo He e Ne co-implantados e recozido a 600°C (a). As bolhas são esféricas, com diâmetro de até 5 nm para ambos. No entanto, a distribuição em profundidade da bolhas é mais ampla no caso da co-implantação Ge e He. Elas estão agora distribuídas em uma banda de cerca de 130 nm de largura [Figura 4.9 (b)], e no caso Ne e He era dentro de cerca de 100 nm de largura [Figura 4.9 (a)].

A amostra co-implantada com He e Ge e recozida a 800°C [Figura 4.11 (c)] também apresenta características semelhantes a amostra contendo He e Ne recozida a 800°C [Figura 4.10(c)]. As bolhas são esféricas, possuem diâmetro de ~15 nm e estão distribuídas em uma banda de aproximadamente 100 nm de largura. A densidade de bolhas é menor em comparação com a temperatura de 600°C [Figura 4.11 (a)], consistente com o aumento do tamanho das bolhas.

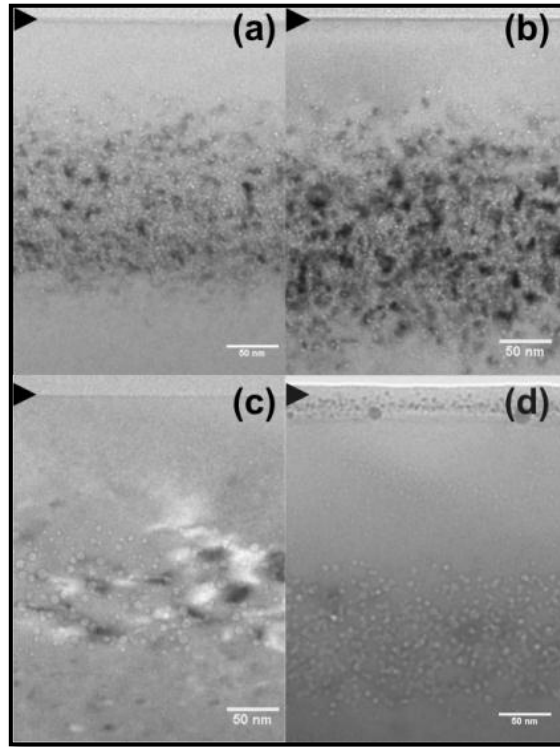


Figura 4.11. (a) e (c): Imagens de MET em vista transversal das amostras co-implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm² (a) e posteriormente recozidas a 600°C (a) e a 800°C (c). (b) e (d): Amostras co-implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 3×10^{14} Ge/cm² e posteriormente recozidas a 600°C (b) e a 800°C (d).

Dessa maneira, concluímos que, de fato, são os danos balísticos da implantação posterior à implantação de He que alteram a morfologia das bolhas de He. Como as temperaturas de recozimento de 600 e 800°C não são suficientes para eliminar completamente os danos residuais, a presença destes permite que as bolhas de gás possam “relaxar” nesses sítios, não gerando tensão na rede do Si. Isso sugere que a temperatura de implantação de Ne de 350°C não é suficiente para minimizar o efeito dos danos sobre a formação de bolhas híbridas pressurizadas. No entanto, este é um resultado válido apenas para a temperatura de implantação de Ne de 350°C, como será justificado posteriormente na seção 4.3. Nesse sentido, decidimos aumentar a temperatura de implantação do Ne em 100°C ($T_i = 450^\circ$) e preparamos um novo conjunto de amostras co-implantadas com He e Ne a serem analisadas por RBS/C e TEM.

4.3. INFLUÊNCIA DO AUMENTO DA TEMPERATURA DE IMPLANTAÇÃO (DE 350 PARA 450°C)

Vimos que os defeitos balísticos tem desempenhado um papel muito importante sobre as características dos sistemas co-implantados, independentemente da ordem de implantação de He e Ne. Como somente a inversão da ordem original de implantação não levou a diferenças morfológicas significativas das bolhas, decidimos manter a última ordem de implantação estudada (He implantado primeiro), porém elevamos a temperatura de implantação de Ne para 450°C. Com isso, esperamos reduzir a densidade de defeitos durante da implantação de Ne, de maneira que os danos residuais tenham um efeito menos acentuado sobre a formação das bolhas híbridas, cuja formação já ocorreu durante a elevação da temperatura para efetuar a implantação de Ne. A Figura 4.3 (b) nos mostrou que ao atingir 450°C, o sistema He já se encontra em seu ponto ótimo para formação de bolhas.

Um novo conjunto de amostras foi preparado para análise por RBS/C e MET. As fluências utilizadas na co-implantação foram de 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm². A temperatura de implantação do Ne foi mantida em 450°C, enquanto a de implantação do He ocorreu em temperatura ambiente. Diferentes pedaços das amostras foram recozidos desde 600 até 1000°C por 2 minutos em forno RTA.

A Figura 4.12 apresenta os espectros de RBS/C desse novo conjunto de amostras. Observa-se que ocorrem picos de decanalização muito pronunciados até a temperatura de 800°C em torno do canal 315, que corresponde a profundidade do pico do perfil de implantação dos íons de He e Ne. A intensidade dos picos de decanalização desde o como-implantado até 700°C é praticamente a mesma. Em 800°C ocorre uma ligeira queda, porém o pico ainda se mantém pronunciado. Em 900°C extingue-se o pico de decanalização, enquanto a altura do platô observado para os canais abaixo do 280 mantém-se até mesmo para esta temperatura. Uma queda expressiva no platô é observada somente após o recozimento a 1000°C. Esse conjunto apresenta picos de decanalizações bem mais estreitos que os medidos anteriormente [Figura 4.6 e Figura 4.9], indicando uma banda de defeitos mais estreita. Neste caso temos diferenças marcantes, pois os picos se mantêm até 800°C e o platô até 900°C. Essas características sugerem que dois eventos podem estar acontecendo simultaneamente: redução da densidade de defeitos com o aumento da temperatura de recozimento, contribuindo para uma melhor canalização; e formação de bolhas pressurizadas, que distorcem o canal e contribuem para a elevação do pico de decanalização e para manter o

platô até 900°C. Apenas medidas de MET podem confirmar essa hipótese, mas está claro que esse conjunto apresenta uma evolução térmica distinta de todos os sistemas co-implantados até então estudados. Em todos os sistemas nos quais a temperatura de implantação de Ne foi mantida em 350°C, apenas picos de decanalizações mais sutis ocorreram até 700°C, diferentemente do observado para o presente conjunto de amostras. Por esse motivo, realizamos medida de TEM da amostra recozida a 800°C com a intenção de analisar o que está contribuindo para uma decanalização tão forte.

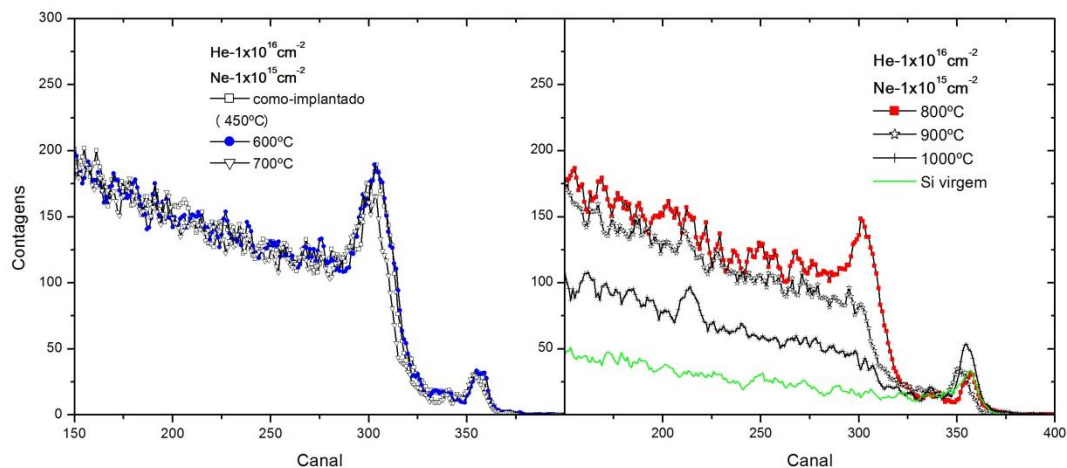


Figura 4.12. Espectros de RBS/C das amostras implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm² e recozidas nas diferentes temperaturas por 2 min. Ne foi implantado a 450°C.

Observa-se que a curva 1000°C apresenta um pequeno pico adicional em torno do canal 220 devido à oxidação da superfície da amostra. Isso ocorreu porque, provavelmente, a amostra foi retirada do forno RTA antes da sua temperatura ter reduzido para menos que 100°C.

As Figura 4.13 (a) – (c) são imagens de MET da amostra co-implantada e recozida a 800°C. Na Figura 4.13 (a) observa-se que há bolhas elípticas e esféricas. Esse resultado é diferente de todos aqueles estudados até agora, pois a morfologia das bolhas mudou de esféricas para o que tende a ser uma situação intermediária entre bolhas esféricas e elípticas, visto que enquanto as bolhas maiores são tipo elípticas com diâmetro de até 40 nm, as menores são tipo esféricas com diâmetro de até 8 nm. Além disso, a largura da banda diminui para cerca de 70 nm. Observa-se ainda que existem várias bolhas esféricas pequenas ao redor

das bolhas elípticas com tamanho intermediário (< 40 nm), enquanto que as bolhas maiores (~ 40 nm) encontram-se praticamente isoladas, sem a presença de bolhas satélites na direção da superfície e do *bulk* – suas vizinhas são as bolhas laterais que se encontram na mesma profundidade. Isso indica que as bolhas maiores tendem a consumir as menores e a aumentar de tamanho, ao mesmo tempo em que se tornam elípticas. Não é possível, no entanto, distinguir a natureza do preenchimento das bolhas, se são formadas separadamente pelas espécies de He e Ne ou ainda se são bolhas híbridas contendo ambos os gases.

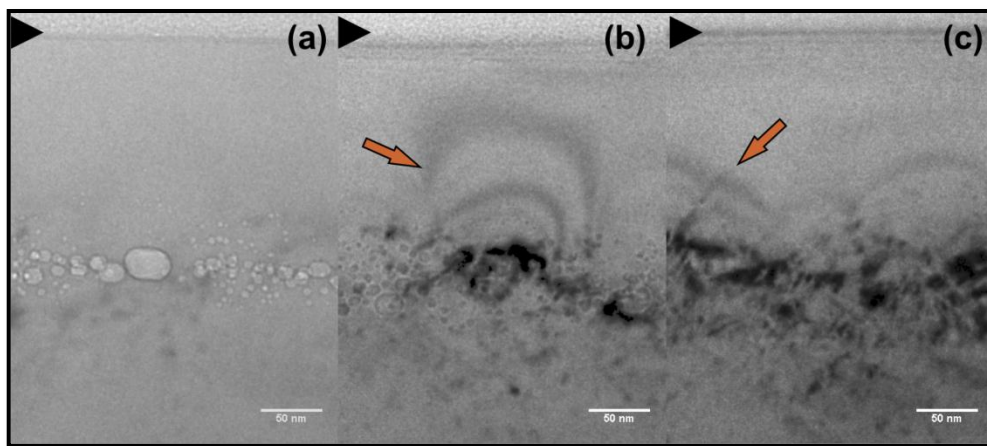


Figura 4.13. Imagens de MET da amostra co-implantada com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm² e recozida a 800°C por 2 minutos. Imagens privilegiam a visualização das bolhas (a) e dos defeitos (b) - (c).

As Figura 4.13 (b) e (c) são imagens em condição para melhor visualização dos defeitos. As regiões escuras representam o centro dos defeitos e estão localizadas na mesma banda em que as bolhas são formadas. Além disso, é possível ver que existem campos de tensão (indicados pelas flechas) muito intensos na rede do Si que se estendem desde a região onde as bolhas são formadas até próximo da superfície. Esses campos de tensão são caracterizados pelos lóbulos curvos escurecidos e são indicativos de um sistema de bolhas super-pressurizadas. Esse é um ótimo resultado, no sentido que se aproxima da morfologia observada no sistema He puro [Figura 4.7 (c)], além de conter bolhas grandes e pressurizadas. Adiciona-se a isso o fato dessas serem características da amostra recozida a 800°C, ou seja, uma elevação de pelo menos 200°C na estabilidade térmica do sistema pressurizado em relação ao He puro ($\sim 600^\circ\text{C}$).

Para uma direta visualização da influência da temperatura de implantação, em termos de Canalização, estão colocados lado a lado na Figura 4.14 os espectros de RBS/C dos conjuntos de amostra implantados com mesma ordem e fluência de co-implantação, porém com 100°C de diferença entre as temperaturas de implantação de Ne. As Figura 4.14 (a) e (b) apresentam os espectros de RBS/C das amostras co-implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm², com temperaturas de implantação de Ne de 350°C e 450°C, respectivamente. Todas as curvas estão normalizadas, de modo a permitir uma comparação direta. De posse dos resultados de TEM das amostras recozidas a 800°C para ambos os casos de temperatura de implantação, concluímos que a diferença da largura do pico de decanalização está diretamente relacionada com a banda de formação das bolhas e defeitos no Si. Enquanto a amostra implantada a 350°C e recozida a 800°C apresentou uma banda de formação das bolhas com cerca de 100 nm (e banda de defeitos um pouco mais larga), a amostra implantada a 450°C e também recozida a 800°C apresentou uma banda de ~ 70 nm. Além disso, neste último caso o pico de canalização se manteve pronunciado até 800°C e a altura do platô até 900°C. Concluímos que essas características estão diretamente relacionadas com a presença de bolhas pressurizadas, enquanto no primeiro caso o pico de decanalização foi muito sutil e está relacionado à presença dos danos de implantação, apesar da existência de bolhas.

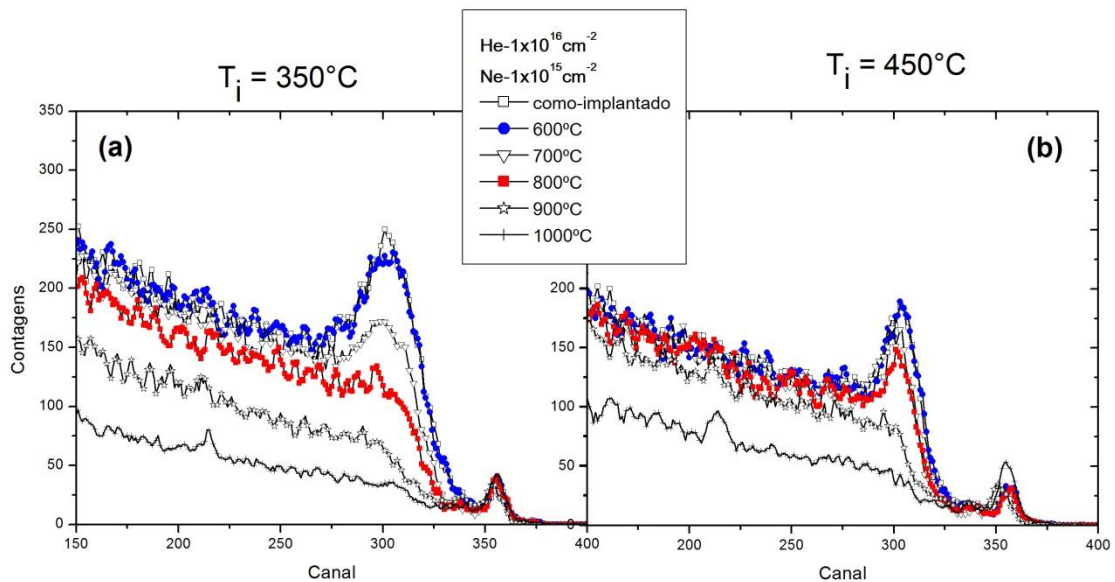


Figura 4.14. Espectros de RBS/C das amostras co-implantadas com 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm², nas temperaturas de implantação de Ne de 350°C e 450°C, respectivamente. Posteriores recozimentos foram realizados nas diferentes temperaturas durante 2 minutos.

Aqui a conclusão principal é que os melhores parâmetros de implantação alcançados para obtenção de um sistema contendo bolhas pressurizadas até temperaturas tão altas quanto 800°C são a temperatura de implantação de Ne de 450°C e as fluências de 1×10^{16} He/cm² e 1×10^{15} Ne/cm². A temperatura de implantação de Ne influencia fortemente na morfologia das bolhas e na densidade de defeitos.

Como o aumento da temperatura de implantação de Ne resultou num sistema muito próximo daquele desejado, em que um sistema contendo bolhas pressurizadas se mantém estável até temperaturas maiores que 600°C, decidimos realizar um último procedimento de implantações de Ne e He e posteriores recozimentos, o qual será tratado na seção a seguir.

4.4. INFLUÊNCIA DE RECOZIMENTO ENTRE IMPLANTAÇÕES

Um novo conjunto de amostras foi preparado na tentativa de eliminar completamente os danos de implantação do Ne, pois como já foi discutido os danos exercem um papel fundamental na morfologia das bolhas, além de permitir a relaxação das mesmas, levando a um sistema com baixo nível de pressurização.

Implantou-se Ne a 75 keV na fluência de 1×10^{15} cm⁻², enquanto a temperatura do substrato foi mantida em 450°C. Após, foi realizado recozimento térmico a 1000°C em forno RTA por 2 minutos para eliminar completamente os danos de implantação. Já foi mostrado que bolhas de Ne se mantêm estáveis em temperaturas tão alta quanto 1000°C [Figura 4.7 (d)]. A seguir foi realizada a implantação de He a 15 keV, em temperatura ambiente e na fluência de 1×10^{16} cm⁻². Posteriormente essas amostras foram recozidas em diferentes temperaturas, desde 600 até 1000°C.

No momento da implantação de He as bolhas de Ne já estão formadas, porém a quantidade de defeitos deve ser mínima devido ao recozimento a 1000°C entre as implantações. Além disso, durante o recozimento final nas diferentes temperaturas, devido à ausência de danos de implantação, a formação e o crescimento das bolhas híbridas não devem ficar comprometidos pelos defeitos. Uma amostra chave a ser investigada é aquela com recozimento a 600°C após a implantação de He, pois sabemos que essa é a temperatura ótima de formação bolhas desse elemento.

As Figura 4.15 (a) e (b) apresentam imagens de MET em vista planar deste tipo de amostra recozida a 600°C visualizada em condições cinemática e de feixe fraco, respectivamente. Observa-se na Figura 4.15 (a) que as bolhas são elípticas, com diâmetro do eixo maior de até 60 nm. As bolhas maiores estão circundadas por outras bolhas satélites pequenas e esféricas com diâmetro de até 6 nm. Supondo que as bolhas maiores tem uma morfologia tipo placa, as linhas tracejadas indicam as direções preferenciais de crescimento dessas bolhas. Uma direção é claramente observada e consiste na direção de enlogação das bolhas elípticas. Outras direções possíveis são notadas indiretamente através das manchas escuras (magnificadas no *insert*), que correspondem ao campo de tensão gerado por bolhas que encontram-se no centro dessas manchas mas que não estão visíveis nessa condição de imagem.

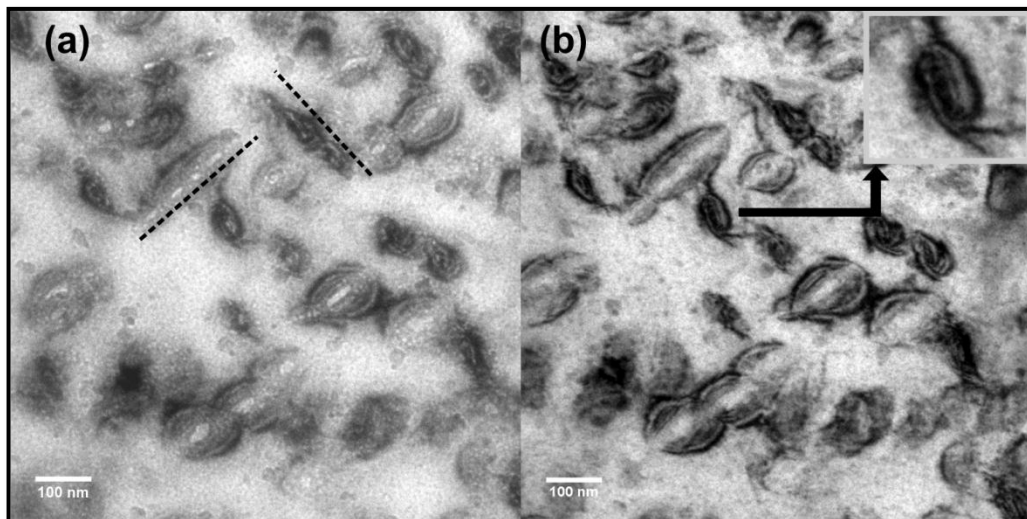


Figura 4.15. Imagens de MET em vista planar da amostra co-implantada com 1×10^{15} Ne/cm² e 1×10^{16} He/cm², com recozimento a 1000°C entre implantações e posteriormente recozida a 600°C. Imagens em condições cinemática (a) e de feixe fraco (b).

A imagem da Figura 4.15 (b) está em condição boa para a visualização dos defeitos e evidencia que existe uma correlação direta entre as bolhas e as manchas escuras. Estas ocorrem circundando todas as bolhas elípticas e indica que o gás está pressurizado no interior da cavidade, acarretando no aparecimento desses lóbulos escurecidos que refletem o tensionamento na rede do Si. Vemos que o recozimento entre implantações exerceu grande influência na morfologia das bolhas. Isso fica evidente ao se comparar este último sistema

com aquele contendo as mesmas concentrações de Ne e He, porém sem recozimento entre implantações e com a temperatura de implantação de Ne de 350°C [Figura 4.7 (a) em vista transversal]. No entanto, este processo resultou em um sistema que assemelha-se ao caso He puro [Figura 4.7 (c) em vista transversal].

Assim como procedemos no estudo da inversão da ordem de implantação [seção 4.2], realizamos a co-implantação de Ge e He de acordo com essa última metodologia empregada. Com isso, queremos entender o papel da presença prévia das bolhas de Ne sobre a morfologia e distribuição do sistema co-implantado com Ne e He, visto que o recozimento entre implantações elimina completamente os danos residuais da implantação do Ne e, ao mesmo tempo, leva à formação de bolhas desse elemento.

Em um novo conjunto de amostras implantamos Ge com energia (220 keV) e fluência ($3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) equivalentes ao alcance e a quantidade de danos gerados na implantação do Ne em Si. Em seguida, foi feito recozimento RTA em 1000°C por 2 minutos e, na sequência, foram implantados os íons de He (15 keV) em temperatura ambiente na fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. As Figura 4.16 (a) e (b) apresentam imagens de MET da amostra recozida a 600°C. Observa-se na Figura 4.16 (a) que existem bolhas elípticas com diâmetro maior de até 60 nm, além de algumas poucas bolhas alongadas mas não exatamente elípticas. Comparando-se essa imagem com aquela da Figura 4.15 (a), vemos que o sistema contendo Ne e He apresenta uma densidade de bolhas maior que este contendo Ge e He. Além disso, nesse último caso parece não haver direção preferencial de crescimento das bolhas, situação que é corroborada por outras micrografias da mesma amostra (não incluídas aqui).

Através da Figura 4.16 (b), que privilegia a visualização dos defeitos, observa-se que os campos de tensão gerados ao redor das bolhas estão distorcendo a rede do Si, indicando que o sistema está super-pressurizado. Da comparação entre as Figura 4.15 (a) e Figura 4.16 (a) podemos concluir que o Ne está desempenhando um papel diferencial na morfologia e distribuição das bolhas, pois a amostra contendo apenas He como gás apresentou uma densidade menor de bolhas e foi observado que em vários momentos a forma das mesmas se distanciou do padrão elíptico frequentemente constatado na amostra contendo Ne e He. Como o Ge é 100% solúvel em Si, a matriz implantada com Ge se mantém semelhante aquela não implantada. Assim, existem menos centros heterogêneos para a nucleação de bolhas de He e, portanto, o sistema resultante é menos denso do que o caso Ne-He. Além disso, o aumento da

densidade de bolhas no sistema Ne-He está relacionado como o fato de que os defeitos estendidos foram minimizados com o recozimento a 1000°C entre implantações, mas as bolhas de Ne permaneceram no substrato. Com a posterior implantação de He, as bolhas de Ne serviram como centros de nucleação ou captura de He, formando assim uma alta densidade numérica de bolhas. Como a implantação de He produz poucas vacâncias/íon, a tendência do sistema é ficar mais pressurizado, formando bolhas elípticas.

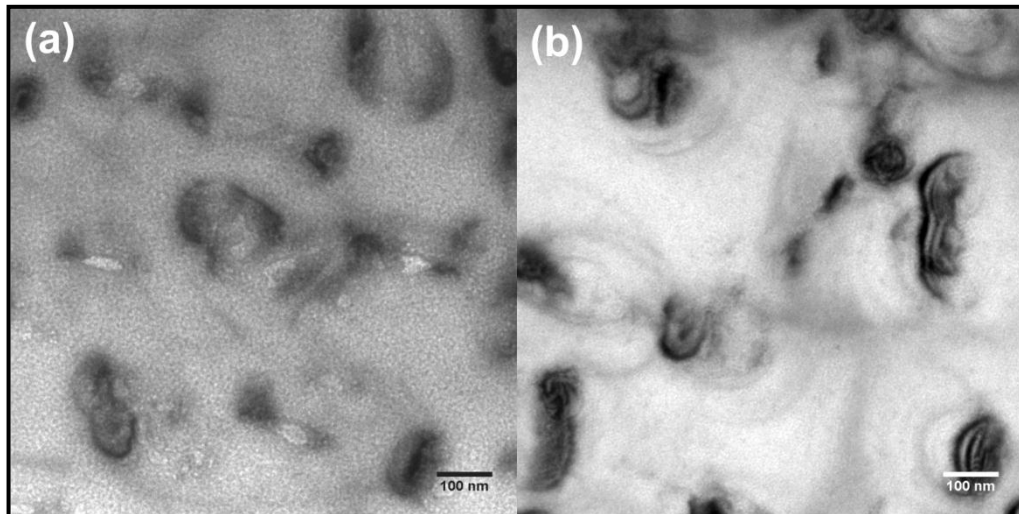


Figura 4.16. Imagens de MET em vista planar da amostra co-implantada com 3×10^{14} Ge/cm² e 1×10^{16} He/cm², com recozimento a 1000°C entre implantações e posteriormente recozida a 600°C. Imagens em condição cinemática (a) e de feixe fraco (b).

4.5. RETENÇÃO DE He NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE RECOZIMENTO E IMPLANTAÇÃO

Realizamos medidas de ERDA em algumas amostras para avaliar o grau de retenção do He implantado nos diferentes conjuntos de amostras, tanto em função das temperaturas de implantação de Ne como dos posteriores recozimentos. Como as medidas de MET não nos permitem distinguir se as bolhas nos sistemas co-implantados com He e Ne são preenchidas por um ou pelos dois elementos juntos. Através da medida de ERDA podemos avaliar, qualitativamente, a existência de He nessas amostras. Dessa forma, saberemos quando estamos avaliando um sistema híbrido ou se o He já deixou a amostra por difusão dependendo da temperatura de recozimento. Neste caso estaríamos visualizando apenas bolhas de Ne.

Foram realizadas várias tentativas para se detectar Ne por ERDA, porém o acelerador não fornecia uma energia alta necessária para que o Ne recuado pudesse atravessar o *mylar* e então ser detectado. Mesmo não conseguindo quantificar a fração de Ne em função da temperatura de recozimento, as imagens de MET mostram claramente [Figura 4.7 (d)] que uma fração substancial do Ne permanece na amostra mesmo após um recozimento a 1000°C.

A Figura 4.17 apresenta gráficos de retenção de He em função da temperatura de recozimento dos diferentes conjuntos de amostras e foram construídos a partir da área do sinal de He nos espectros de ERDA das correspondentes amostras. A retenção de He está sendo avaliada através da fração relativa, que representa a quantidade percentual de He em relação a amostra como-implantada do mesmo conjunto, onde o valor 1 corresponde a 100% de He. Isso não significa que todas as amostras como-implantadas dos diferentes conjuntos contenham a mesma quantidade de He, mas que a amostra como-implantada de cada conjunto é utilizada como referência para o mesmo. Na Figura 4.17, a curva com símbolos quadrados preenchidos corresponde ao conjunto 1×10^{16} He/cm⁻²; os círculos abertos correspondem ao conjunto com recozimento de 1000°C entre co-implantações de 1×10^{15} Ne/cm⁻² e 1×10^{16} He/cm⁻²; a curva de triângulos preenchidos corresponde ao conjunto com temperatura de implantação de Ne de 450°C e nas fluências de 1×10^{16} Ne/cm⁻² e 1×10^{16} He/cm⁻².

A Figura 4.17 mostra que esses três casos apresentam aproximadamente o mesmo grau de retenção de He em função da temperatura de recozimento, dentro de um erro experimental estimado de 20%. Esse comportamento térmico sugere que a presença do Ne, previamente à implantação de He, não auxilia na retenção de He, pois os casos co-implantados apresentam uma redução no conteúdo de He em função da temperatura similar ao sistema contendo apenas He (quadrados preenchidos). A 800°C cerca de 80% da quantidade inicial de He é perdida por difusão pela superfície das amostras. Para a temperatura de 1000°C não existe mais detecção de He retido no Si.

Uma evolução térmica diferente ocorre quando He é implantado antes de Ne. A Figura 4.18 apresenta a comparação entre a retenção de He em função da temperatura de recozimento para as duas possibilidades de ordem de implantação (com Ne implantado a 450°C). Durante a implantação de Ne, quando implantado após o He, as bolhas deste já estão formadas. A curva de círculos abertos corresponde a co-implantação de Ne a 450°C e He em temperatura ambiente, nesta ordem. Esta curva foi apresentada anteriormente na Figura 4.17, portanto

serve como representante do caso 1×10^{16} He/cm² lá descrito. A curva de triângulos preenchidos corresponde a co-implantação de He em temperatura ambiente e Ne a 450°C, nesta ordem. Fica evidente na Figura 4.18 que a retenção de He é significativamente maior para as temperaturas de recozimento até 800°C neste último caso (triângulos preenchidos). Em 1000°C não há mais He detectável por ERDA.

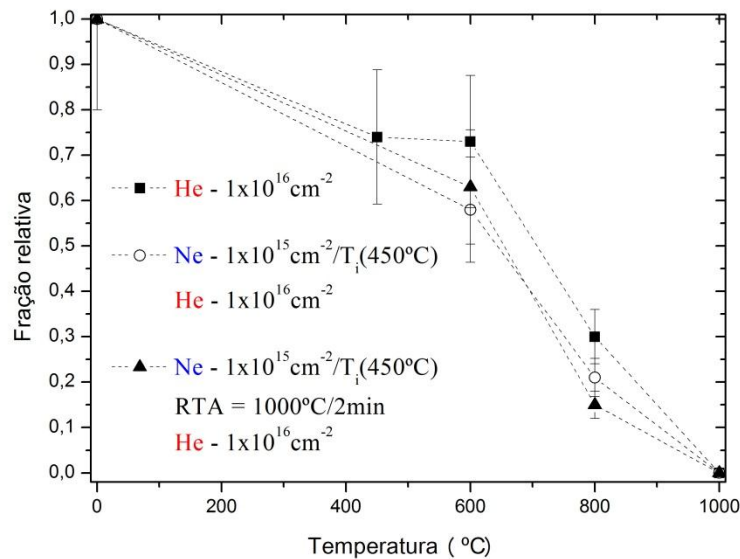


Figura 4.17. Fração de He retido em função da temperatura de recozimento dos diferentes conjuntos de amostras.

A maior retenção de He observada quando He é implantado primeiro significa que a existência de bolhas de He já formadas torna mais difícil a difusão de gás He para fora da amostra através da superfície. Isso ocorre porque as bolhas de He já se formaram ao se elevar a temperatura do substrato até 450°C para a implantação de Ne [ver Figura 4.3 (b) relacionada com He puro]. Provavelmente a dissolução das bolhas com posterior migração para fora requeira um maior custo energético.

Na seção 4.2, que tratou sobre a inversão da ordem de implantação, vimos que quando Ne é implantado a 350°C não ocorre mudança significativa no comportamento térmico do sistema mediante uma inversão de ordem de implantação. Como mostra a Figura 4.3 (b), na temperatura de 350°C apenas temos um início de formação das bolhas de He, enquanto que na temperatura de 450°C o sistema já se encontra no seu ponto ótimo para formação das bolhas.

Esta constatação explica porquê a inversão de ordem resultou em diferenças consideráveis somente quando a temperatura de implantação de Ne é de 450°C.

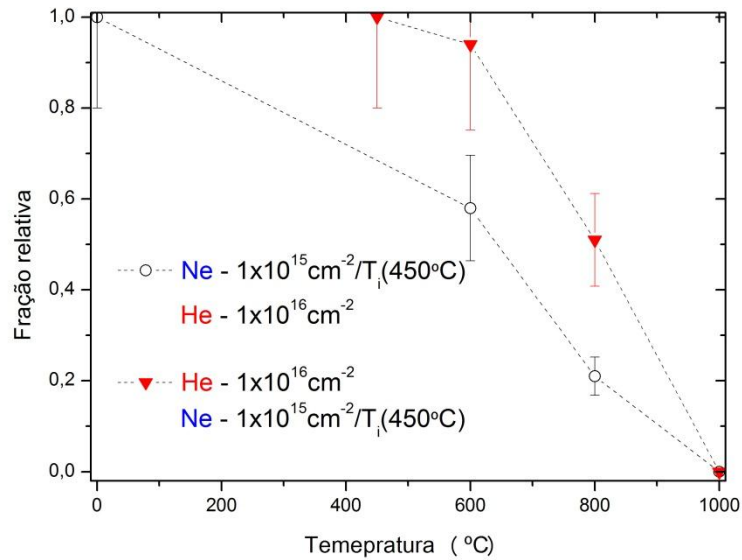


Figura 4.18. Fração de He retido em função da temperatura de recozimento dos diferentes conjuntos de amostras.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos um sistema híbrido contendo bolhas de Ne e He, produzidas por implantação em Si(111), que se mantivesse estável termicamente em temperaturas mais elevadas que 600°C. Foram realizadas implantações de Ne e co-implantações de Ne-He em diferentes fluências de implantação. A temperatura do substrato foi mantida à 350 ou 450°C para as implantações de Ne. He foi sempre implantado à temperatura ambiente. Estudamos a evolução térmica desses distintos conjuntos de amostras em função da temperatura de implantação de Ne, da temperatura de recozimento, da ordem de implantação de He e Ne, e também avaliamos o efeito da temperatura de recozimento entre implantações sobre a formação das bolhas híbridas.

A decanalização no sistema Ne puro observada pelas medidas de RBS/C está intrinsicamente relacionada a presença de danos residuais, e não com a formação das bolhas de Ne. A grande quantidade de danos residuais de implantação levou ao crescimento de bolhas de Ne relaxadas, ou seja, de modo que não se observa por MET campos de tensão ao redor das bolhas que estariam tensionando a rede do Si. As bolhas de Ne são tipo esféricas, cujo diâmetro atinge no máximo 8 nm após a amostra ser recozida a 800°C, em contraste com as bolhas de He (tipo placa). Esse sistema contendo apenas Ne apresenta uma menor pressurização comparado com o caso He puro.

O sistema co-implantado com He:Ne na proporção 1:10 mostrou uma grande similaridade com aquele contendo Ne puro, tanto pela morfologia esférica das bolhas quanto pela grande quantidade de danos residuais. Este resultado foi muito marcante, pois em uma situação onde implantamos 10 vezes mais He que Ne e recozemos a amostra na temperatura de 600°C (ótima para a formação das bolhas de He), ainda assim, as características do sistema lembram o Ne puro. Medidas de MET demonstraram que o tamanho das bolhas aumenta à medida que a temperatura de recozimento aumenta, passando de um diâmetro de até 5 nm em 600°C para 15 nm em 1000°C. A expressiva canalização com o aumento da temperatura de recozimento, medida por RBS/C, juntamente com os resultados de MET, nos permitiu concluir que a decanalização é decorrente da quantidade de danos residuais, não tendo correlação com o aumento do tamanho das bolhas.

Apesar de não ter sido possível identificar de que forma ocorre o preenchimento das bolhas pelos diferentes elementos, se individualmente ou hibridamente, medidas de retenção

de He por ERDA mostraram que até 800°C uma pequena parte do He implantado ainda está retida no substrato. Para a temperatura de 1000°C não houve He detectável, em nenhum dos diferentes conjuntos de amostras apresentados nesta dissertação.

A inversão da ordem de implantação de He e Ne não acarretou em mudanças significativas na morfologia das bolhas formadas. No entanto, os mecanismos que levam a tal semelhança são distintos. No primeiro caso estudado (Ne implantado primeiro), os danos residuais da implantação de Ne comprometeram a formação das bolhas típicas de He (tipo placa) e a morfologia final do sistema co-implantado foi semelhante ao caso contendo apenas Ne. No estudo da inversão da ordem (He implantado primeiro), as bolhas de He estavam no início de sua formação ao se elevar a temperatura para 350°C para efetuar a implantação de Ne. Neste caso, os danos balísticos de implantação de Ne podem ter acarretado na dissociação das bolhas de He, e a baixa temperatura de implantação (350°C) não foi capaz de concomitantemente reconstruir o sistema de bolhas. Além dos sistemas implantados nas diferentes ordens terem grande semelhança morfológica, esses sistemas também se assemelham com aquele contendo apenas Ne, mesmo que a proporção Ne:He seja de 1:10 nos conjuntos co-implantados.

A temperatura de implantação de Ne à 350°C, assim como os posteriores recozimentos desde 400°C até 1000°C, não foram suficientes para aniquilar completamente os danos de implantação (ou os defeitos estendidos formados a partir destes). Esse fato nos fez concluir que uma temperatura maior de implantação de Ne seria necessária para minimizar o efeito dos danos sobre a formação de bolhas híbridas, visto que os danos residuais demonstraram um papel fundamental na morfologia dos sistemas co-implantados.

Quando He foi implantado primeiro e Ne implantado em seguida à 450°C, o resultado foi diferente de todos aqueles cuja temperatura de implantação foi de 350°C. Ao se elevar a temperatura do substrato até 450°C para a implantação de Ne, as bolhas de He já estavam em seu ponto ótimo de formação. As medidas de MET mostraram que morfologia das bolhas tornou-se algo intermediário entre bolhas esféricas e elípticas. Na temperatura de recozimento de 800°C desse conjunto de amostras, as bolhas maiores são tipo elípticas com diâmetro de até 40 nm, enquanto as menores são tipo esféricas com diâmetro de até 8 nm. Isso nos fez concluir que as bolhas maiores tendem a consumir as menores e a aumentar de tamanho, ao mesmo tempo em que se tornam elípticas. Além disso, observamos campos de tensão muito intensos na rede do Si que se estendem desde a região onde as bolhas são formadas até

próximo da superfície, e são indicativos de um sistema de bolhas super-pressurizadas. Concluimos que a temperatura de implantação de Ne influencia fortemente na morfologia das bolhas e na densidade de defeitos.

Quando realizamos o recozimento à 1000°C entre as implantações de Ne e He, nessa ordem, as bolhas de Ne já estão formadas no momento da implantação de He, e a quantidade de defeitos é mínima devido a elevada temperatura de recozimento. O resultado observado por TEM foi um sistema de bolhas com morfologia supostamente tipo placa, com a existência de direções preferenciais ao crescimento das bolhas híbridas. Além disso, as bolhas alongadas maiores aparecem cercadas por pequenas bolhas satélites tipo esféricas. Observamos que existe uma correlação direta entre estas bolhas tipo placa e os lóbulos escurecidos que as circundam, o que sugere um sistema contendo gás pressurizado no interior da cavidade. Os lóbulos escurecidos ao redor das bolhas refletem o tensionamento na rede do Si. O processo de recozimento entre implantações de Ne e He resultou em um sistema semelhante ao caso He puro, pois este também apresenta morfologia tipo placa com existência de pequenas bolhas satélites ao redor das maiores.

Em um conjunto de amostras implantamos Ge e He, nesta ordem, com recozimento a 1000°C entre implantações para investigar o papel do Ne enquanto gás sobre a morfologia dos sistemas co-implantados com Ne e He. Concluimos, através de medidas de MET, que quando os danos residuais são levados a um mínimo, o Ne passa a desempenhar um papel diferencial na morfologia e distribuição das bolhas. A amostra contendo apenas He como gás (porém pré-implantada com Ge) apresentou uma densidade menor de bolhas e foi observado que em vários momentos a forma das mesmas se distanciou do padrão tipo placa frequentemente constatado na amostra contendo Ne e He com recozimento entre implantações.

Medidas de ERDA nos permitiram avaliar a retenção de He implantado no Si em função da temperatura de recozimento. Através das curvas da fração relativa de He retido, concluimos que a presença do Ne, não auxilia na retenção de He. A 800°C cerca de 80% da quantidade inicial de He é perdida por difusão pela superfície das amostras. Para a temperatura de 1000°C não existe mais detecção de He retido no Si. No entanto, uma evolução térmica diferente ocorre especificamente quando Ne é implantado com a amostra à 450°C e com He é implantado antes de Ne. Durante a implantação de Ne, quando implantado após o He, as bolhas de He já estão formadas. Neste caso, a retenção de He se mostrou significativamente maior para as temperaturas de recozimento até 800°C. A maior retenção de

He observada quando He é implantado primeiro significa que a existência de bolhas já formadas em sua situação ótima, torna mais difícil a difusão de gás He para fora da amostra através da superfície. Isso ocorre porque as bolhas de He já se formaram ao se elevar a temperatura do substrato até 450°C para a implantação de Ne. Provavelmente a dissolução das bolhas com posterior migração para fora requeira um maior custo energético.

Foram realizadas várias tentativas para se detectar Ne por ERDA, porém o acelerador utilizado não fornecia uma energia alta necessária para a detecção de Ne. Ainda assim, imagens de MET mostraram que uma fração substancial do Ne permanece na amostra mesmo após um recozimento a 1000°C, visto que ocorre a formação de bolhas nessa temperatura e medidas de ERDA mostraram que não há He detectável nessa temperatura.

Trabalhos futuros ainda podem ser realizados a fim de se estudar a retenção de Ne em função das diferentes temperaturas de recozimento e implantação nas amostras co-implantadas. Assim como mostrado neste trabalho, pode-se avaliar a influência das bolhas de He na retenção de Ne. Sabendo-se a quantidade de ambas espécies, cálculos podem ser realizados para se estimar, quantitativamente, os níveis de pressurização dos sistemas implantados com Ne e co-implantados com Ne e He. Isso seria possível usando-se as aproximações de cases reais, juntamente com as dimensões e distribuição das bolhas observadas por medidas de MET.

Quanto ao nosso objetivo de verificar a estabilidade térmica de bolhas pressurizadas dos distintos sistemas de bolhas e comparar tais resultados com aqueles do trabalho anterior, no qual usou-se somente He², podemos concluir claramente que:

a) Apesar das bolhas de Ne serem mais estáveis termicamente que as bolhas de He, apenas em duas condições específicas de implantação o sistema híbrido mostrou-se pressurizado de uma maneira similar ao observado para o caso He puro;

b) Os dois sistemas híbridos que apresentaram fortes semelhanças quanto à pressurização e morfologia das bolhas são: 1) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ de He implantado primeiro e finalizado com $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de Ne implantado à 450°C; e 2) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de Ne implantado à 450°C, recozimento à 1000°C entre as implantações e implantação final de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ de He;

c) O procedimento 1) acima apresentou um ótimo resultado também do ponto de vista de RBS/C, no sentido que foram observadas no espectro da amostra recozida a 800°C, características semelhantes às aquelas observadas no espectro do caso He puro recozido a 600°C. Ou seja, uma elevação de pelo menos 200°C na estabilidade térmica das bolhas pressurizadas em relação ao sistema He puro. Sistema este que acarretou em benefícios ao ser usado como substrato para o crescimento heteroepitaxial de GaN.

Em síntese, concluímos que pode ser atingida uma redução na densidade de discordâncias na camada de GaN crescida sobre um substrato Si modificado por implantação iônica conforme descrito em b). Este sistema possuiria como vantagem a possibilidade de um crescimento de GaN em uma temperatura na faixa de 800 à 900°C.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morkoç, H. *et al.* Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics* **76**, 1363 (1994).
2. Liliental-Weber, Z., Maltez, R. L., Xie, J. & Morkoç, H. Propagation of misfit dislocations from AlN/Si interface into Si. *Journal of Crystal Growth* **310**, 3917–3923 (2008).
3. Nakamura, S. *et al.* Continuous-wave operation of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on GaN substrates. *Applied Physics Letters* **72**, 2014 (1998).
4. Tanaka, S., Kawaguchi, Y., Sawaki, N., Hibino, M. & Hiramatsu, K. Defect structure in selective area growth GaN pyramid on (111)Si substrate. *Applied Physics Letters* **76**, 2701 (2000).
5. Dadgar, a. *et al.* MOVPE growth of GaN on Si – Substrates and strain. *Thin Solid Films* **515**, 4356–4361 (2007).
6. Dadgar, a. *et al.* Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si(111) using low-temperature AlN interlayers and in situ Si_xN_y masking. *Applied Physics Letters* **80**, 3670 (2002).
7. Krost, A. & Dadgar, A. GaN-based optoelectronics on silicon substrates. *Materials Science and Engineering: B* **93**, 77–84 (2002).
8. Patente US 8008181 B2 Liliental-Weber, Z., Maltez, R. L., Xie, J. & Morkoç, H. Propagation of misfit dislocations from buffer/Si interface into Si. (2011).
9. Sakai, A., Sunakawa, H. & Usui, A. Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density. *Applied Physics Letters* **71**, 2259 (1997).
10. Oliviero, E., Peripolli, S., Fichtner, P. F. P. & Amaral, L. Characterization of neon implantation damage in silicon. *Materials Science and Engineering: B* **112**, 111–115 (2004).
11. Oliviero, E. *et al.* Damage accumulation in neon implanted silicon. *Journal of Applied Physics* **100**, 043505 (2006).
12. Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. *The Stopping and Range of ions in Solids*. **1**, (Oxford: Pergamon, 1985).
13. Morkoc, H. *Nitride Semiconductors and Devices*. (Springer-Verlag: 1999).
14. Dearnaley, G.; Freeman, J. H.; Nelson, R. S.; Stephen, J. *Ion Implantation*. (Amsterdam: North-Holland, 1973).
15. Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A. *Backscattering Spectrometry*. (New York: Academic Press, 1978).

16. Barbou, J. C. & Doyle, B. L. Elastic Recoil Detection: ERD. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis* (1955).
17. Edington, J. W.; Philips, N. V. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. (New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1976).
18. Williams, D. B.; Barry-Carter, C. *Transmission Electron Microscopy*. (New York: Plenum, 1999).
19. Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*. (Heidelberg: Springer-Verlag, 1993).
20. Matos, L. G., Reis, R. M. S. & Maltez, R. L. Ne-He bubble formation in co-implanted Si(111) substrates. Artigo submetido a *Thin Solid Films*.

7. ANEXOS

7.1. ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO RELACIONADO COM A PRESENTE DISSERTAÇÃO

Ne-He bubble formation in co-implanted Si(111) substrates

L.G. Matos, R.M.S. dos Reis and R.L. Maltez

REFERENCES

- [1] C.A. Tran , A. Osinski , R.F. Karliceck , I. Berishev, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1494.
- [2] A. Dadgar , M. Poschenrieder , J. Blasing , K. Fehse , A. Diez , A. Krost, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3670.
- [3] A Krost, A Dadgar, *Materials Science and Engineering*, **B93** (2002) 77.
- [4] Dadgar et al., *Thin Solid Films*, **515** (2007) 4356.
- [5] P. Kung, D. Walker, N. Hamilton, J. Diaz, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 570.
- [6] S. Tanaka, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, M. Hibino, K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (1999) 2701.
- [7] S. Nakamura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, (1998) 211.
- [8] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2259.
- [9] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth*, **144** (1994) 133.
- [10] Z. Liliental-Weber, R.L. Maltez, J. Xie, H. Morkoc, *J. Cryst. Growth*, **310**, (2008) 3917.
- [11] B. Hollander, S. Mantl, Liedtke R, S. Mesters, H.J. Herzog, H. Kibbel, T.B. Hackbarth, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B148** (1999) 200.
- [12] H. Trinkaus, B. Holander, St. Rongen, S. Mantl, H.J. Herzog, J. Kuchenbeckern and T. Hackbarth, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3552.
- [13] M. Luysberg, D. Kirch, H. Trnkaus, B. Hollander, St. Lenk, S. Mantl, H. J. Hertzog, T. Hackbarth, P. F. P. Fichtner, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 4290.
- [14] P.F.P. Fichtner et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B 136-138** (1998) 460.
- [15] E. Oliviero, S. Peripolli, P.F.P Fichtner, L. Amaral, *Materials Science and Engineering B* **112**, (2004) 111.
- [16] E. Oliviero, S. Peripolli, L. Amaral, P.F.P Fichtner, M.F. Beaufort, J.F. Barbot and S.E. Donnelly, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 043505.
- [17] J.F. Ziegler, J.P Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids Vol. 1.* (Pergamon Press, Oxford, 1985).

FIGURES

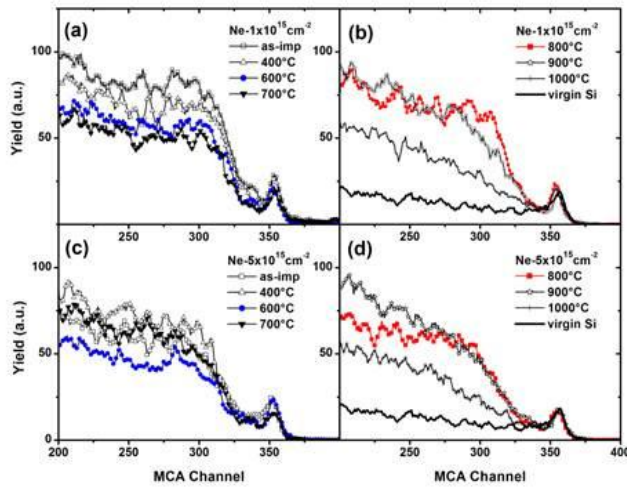


Figure 1. Channeling spectra along the channel from the 75 keV Ne implanted sets: (a) - (b) up to fluence of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and (c) - (d), up to fluence of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The figures show spectra as a function of the RTA annealing temperature (see legend). In Figs. (b) and (d), it was also inserted the channeled spectrum from non-implanted Si wafer.

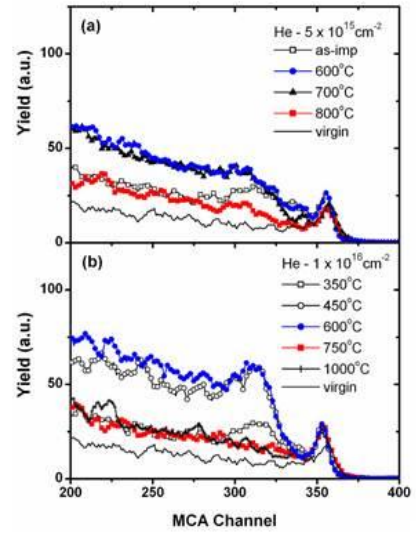


Figure 2. (a) and (b) show spectra from 15 keV He implanted samples up to fluences of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, respectively. This implantation energy results in an equivalent depth distribution to the 75 keV Ne one at the as-implanted condition. Annealed spectra are shown after RTA in the temperature range of 350-1000°C for 2 min (see legend).

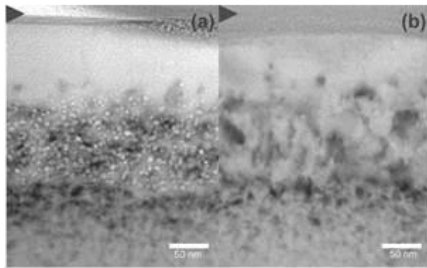


Figure 3. (a) and (b) are cross-sectional TEM micrographs from $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Ne implanted sample after annealed at 800°C, where the surface is at their top (indicated by the arrow heads). (a) underfocus image under kinematical condition, which is better to visualize bubbles, and (b) an in-focus weak-beam image, good to visualize damaged regions in the sample.

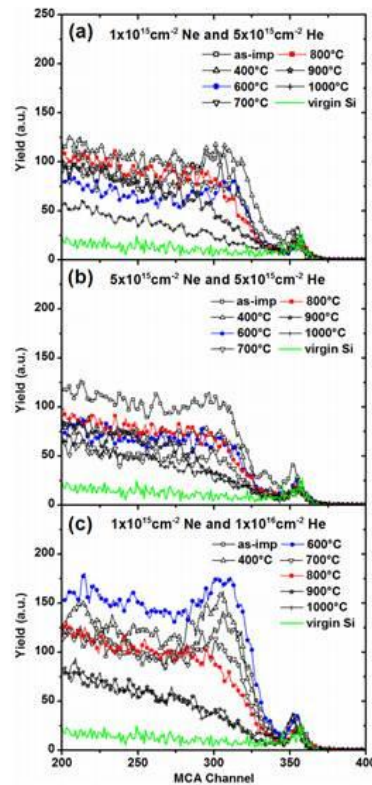


Figure 4. (a), (b) and (c) show results from Ne and He co-implanted samples. (a) are spectra from co-implanted samples with $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Ne and $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ He ions; (b) are from the ones co-implanted with $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Ne and $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ He ions; (c) are from the ones co-implanted with $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Ne and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ He ions. The figures show spectra as a function of the RTA annealing temperature (see legend). It was also inserted the channeled spectrum from non-implanted Si wafer.

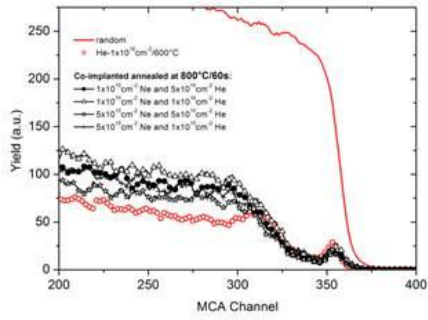


Figure 5. 800°C spectra from different Ne-He co-implantation conditions (see legend). Additional spectra for reference: RBS random spectrum (continuous line) and 600°C spectrum from a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ He implanted sample (open circles).

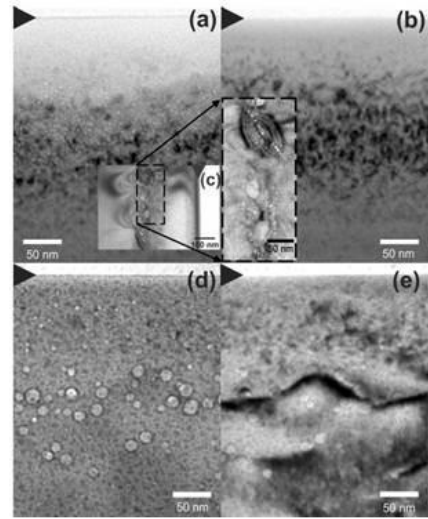


Figure 6. (a) - (b) and (d) - (e) are cross-sectional TEM micrographs from $(1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ Ne and } 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ He})$ co-implanted sample after 600°C and 1000°C RTA annealing for 2 min, respectively. Surface position is marked by up-left arrowheads. Images at the left-hand side [(a) and (d)] are underfocus images under kinematical condition to visualize bubbles, and at the right-hand side [(b) and (e)] are in-focus weak-beam image to visualize damaged regions in the sample; (c) cross-sectional TEM micrograph from a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ He implanted sample after annealed at 600°C. In this image the surface is at the right-hand side (indicated by the arrow head).