

IMPLANTAÇÃO POR RECUO DE ANTIMÔNIO EM
SILÍCIO POR BOMBARDEAMENTO COM ÍONS
DE ARGÔNIO E GERMÂNIO*

Rubem Erichsen Junior

FT 61.40.T

Dissertação de mestrado realizada sob a orientação dos Profs. Drs. Joel Pereira de Souza e Israel Jacob Rabin Baumvol, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS e atendimento parcial aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre
1986

Aos meus pais, Rubem e Wera
e à Grace

Agradeço

aos professores Joel Pereira de Souza e Israel
Jacob Rabin Baumvol pela orientação;

e a Claus Martin Hasenack pela valiosa colaboração.

Porto Alegre, agosto de 1986.

Rubem Erichsen Junior

RESUMO

Estudamos o processo de dopagem de silício com antimônio por recuo promovido por bombardeamento iônico. Em nossas experiências o sistema filme fino de antimônio de 60 nm de espessura depositado sobre silício monocristalino de orientação $\langle 100 \rangle$ foi bombardeado com Ar^+ ou Ge^+ com energias entre 40 e 800 keV e doses entre $1,0 \times 10^{14}$ e $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. As amostras foram submetidas a recozimento térmico rápido a temperaturas entre 950 e 1150 °C por tempos entre 20 e 60 s ou a recozimento prolongado em forno a 600 °C por 1 h. Algumas amostras foram submetidas a recozimento em duas etapas: prolongado a 600 °C por 1 h seguido de recozimento rápido a 1200 °C por 5 s. A análise das amostras foi feita empregando-se retroespalhamento Rutherford (RBS), espectrometria Auger e medidas em dispositivos Van der Pauw.

Os principais resultados são:

- i) O processo que governa a implantação por recuo é a mistura balística induzida por colisões secundárias.
- ii) A concentração máxima de dopante situa-se na superfície e toda região dopada localiza-se a profundidade inferior a 0,1 μm .
- iii) A largura do perfil de implantação independe da energia do projétil, e é função da dose incidente. Doses crescentes geram perfis mais profundos.
- iv) O bombardeamento com Ar^+ resulta em recristalização inadequada do silício. O bombardeamento com Ge^+ viabiliza perfeita recristalização do silício e boa substitucionalidade do dopante.

ABSTRACT

We investigated the doping process of silicon with antimony by means of the recoil implantation method. In our experiments a film of antimony deposited over $\langle 100 \rangle$ single crystal silicon was bombarded with Ar^+ or Ge^+ with energies between 40 and 800 keV and doses ranging from $1,0 \times 10^{14}$ to $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Single step annealing of the bombarded samples was performed either in a Rapid Thermal Annealing (RTA) system or in a conventional furnace. In the former case temperatures ranged from 950 to 1150 °C and annealing times from 20 to 60 s. In the latter case samples were annealed at 600 °C for 1 hour. The samples were analyzed by means of the Rutherford Backscattering spectrometry (RBS) technique, Auger spectrometry and electrical measurements in Van der Pauw devices.

The main results are:

- i) Recoil Implantation is governed by ballistic mixing process of collision cascades generated by the incident ions.
- ii) The maximum antimony concentration occurs at the surface and decays rapidly with depth. The profile extends up to a maximum depth of 0,1 μm , even after annealing.
- iii) Antimony depth profile are independent of the bombarding particle's energy, but are dependent on the dose.
- iv) Ar^+ bombardment yields imperfect recrystallization at the silicon substrate. Ge^+ bombardment yields perfect recrystallization and good substitutionality of antimony atoms after annealing.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

1 - MISTURA INDUZIDA POR FEIXE IÔNICO

1.1 - ASPECTOS TEÓRICOS DA IMPLANTAÇÃO POR RECUO

1.1.1 - Equação de Balanço

1.1.2 - Funções de Relocação Ballística

1.1.3 - Equação de Transporte de Boltzmann

2 - TÓPICOS SOBRE RECOZIMENTO

2.1 - EPITAXIA DE FASE SÓLIDA

2.2 - INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS SOBRE A VELOCIDADE DE RECRISTALIZAÇÃO

2.2.1 - Crescimento Epitaxial em Lâminas de Silício Bombardeadas por Argônio

2.2.2 - Crescimento Epitaxial em Lâminas de Silício Bombardeadas por Germânio

3 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 - DEPOSIÇÃO, FILMES FINOS DE Sb POR EVAPORAÇÃO EM ALTO VACUO

3.1.1 - O Equipamento

3.1.2 - Cálculo da Espessura do Filme

3.1.3 - Remoção do Filme Remanescente

3.2 - DEPOSIÇÃO DE SiO_2

3.3 - O SISTEMA DE RECOZIMENTO ISOTÉRMICO RÁPIDO

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - ESTUDOS PRELIMINARES

4.1.1 - Pulverização iônica

4.1.2 - Estudo da Remoção do Filme de Antimônio

4.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS BOMBARDEADAS (dose recuada e perfil)

- 4.2.1 - Comportamento da Dose Recuada em Função da Energia
- 4.2.2 - Comportamento do Perfil de Antimônio em Função da Energia
- 4.2.3 - Comportamento da Dose Recuada em Função da Dose de Argônio Incidente
- 4.2.4 - Comportamento Do Perfil de Antimônio em Função da Dose de Argônio Incidente
- 4.2.5 - Influência da Temperatura do Alvo
- 4.2.6 - Influência da Densidade de Corrente Iônica
- 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RECOZIDAS (recristalização e substitucionalidade)
 - 4.3.1 - Amostras Bombardeadas com Argônio
 - 4.3.2 - Amostras Bombardeadas com Germânio
 - 4.3.2.1 - Caracterização por RBS Alinhado
 - 4.3.2.2 - Medidas Elétricas

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - MECANISMOS FÍSICOS DA IMPLANTAÇÃO POR RECUDO

- 5.1.1 - Relações Entre Dose Incidente, Dose Recuada e Perfil de Antimônio Implantado Por Recuo
- 5.1.2 - A Importância do Mecanismo de Colisões Secundárias

5.2 - RECRISTALIZAÇÃO

- 5.2.1 - Concentração Total de Antimônio Após O Recozimento
 - 5.2.1.1 - Influência da Alta Concentração de Antimônio na Recristalização Epitaxial do Silício
 - 5.2.1.2 - Influência da Presença de Átomos de Argônio Sobre a Recristalização Epitaxial do Silício
 - 5.2.1.3 - Influência da Presença de Átomos de Germânio Sobre a Recristalização Epitaxial

do Silício

5.2.2 - Concentração Eletricamente Ativa de Antimônio

CONCLUSÃO

BIBLIOGRAFIA

INTRODUÇÃO

Muito esforço tem sido realizado nos últimos anos no sentido de reduzir as dimensões dos dispositivos semicondutores, visando a produção de circuitos integrados com maior densidade de componentes e melhor desempenho eletrônico. As novas técnicas litográficas de alta resolução, que utilizam raios X ou feixes de elétrons permitem que as dimensões horizontais dos circuitos sejam reduzidas em uma ordem de grandeza em comparação aos processos convencionais de ultravioleta. Entretanto, para o perfeito funcionamento dos dispositivos MOS demonstrou-se que as dimensões verticais, tais como profundidade de junções e espessura de camadas isolantes, devem também ser reduzidas proporcionalmente [1]. Assim, para um transistor MOS com comprimento de canal de 1 μm utilizado em tecnologia VLSI, a profundidade das junções de fonte e dreno devem ser da ordem de 0,2 μm . Estes dispositivos terão também um melhor desempenho se a concentração de dopantes na região do canal for em torno de cinco vezes superior à do substrato. Isto pode ser obtido com uma dopagem rasa (0,2 μm) com dose total menor ou igual a $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Em outras áreas da tecnologia de semicondutores além disso, encontram-se importantes aplicações para dopagens rasas. Pode-se aumentar a eficiência de células solares através da utilização de junções rasas [2]. Também por meio de dopagens rasas pode-se modular a altura da barreira de potencial de diodos Schottky [3].

As técnicas tradicionais de dopagem de semicondutores, como crescimento epitaxial e difusão, não permitem a construção controlada de junções com profundidade menor que 1 μm . Uma técnica de dopagem alternativa para construir junções rasas é a implantação iônica, pela qual os dopantes são introduzidos controladamente no substrato por bombardeamento com íons energéticos. Subsequentemente ao bombardeamento iônico são realizados processos de recozimento apropriados (altas temperaturas e tempos curtos) para reestruturar a rede cristalina e ativar os dopantes, sem que haja excessiva redistribuição do perfil gerado pela implantação. Dentre estas modalidades de recozimento citamos laser pulsado ou contínuo, feixes de elétrons, radiação incoerente emitida por lâmpadas halogênicas, resistor de grafite ou lâmpadas de arco, etc. [4].

A implantação iônica apresenta entretanto algumas limitações. A concentração máxima de dopantes é limitada pela ocorrência de pulverização iônica na superfície do alvo devido ao feixe incidente. A forma dos perfis resultantes, aproximadamente gaussiana, impõe um limite inferior à profundidade obtida. Em particular, é difícil a obtenção de perfis com concentração máxima na superfície, e além disso a profundidade mínima para uma junção implantada é da ordem de 0,1 μm . Outro fator negativo da implantação iônica é a possibilidade de contaminar o alvo por introdução de impurezas que estejam em sua superfície.

Recentemente uma nova alternativa para a dopagem de semicondutores passou a ser objeto de estudo. Nesta técnica denominada **implantação por recuo**, deposita-se um filme de dopante sobre o substrato, e seus átomos são implantados pelo recuo nas colisões que estes sofrem com os íons energéticos de um feixe incidente. A técnica apresenta como características a concentração máxima na superfície e o perfil implantado com profundidade da ordem de 0,01 μm . Além do mais, pela implantação por recuo o substrato não está sujeito à pulverização iônica, pois esta ocorre apenas na superfície do filme. É possível também a implantação de impurezas cujos feixes iônicos são de difícil produção. Esta técnica apresenta porém, um inconveniente; os íons utilizados para promover o recuo dos dopantes são implantados simultaneamente no substrato, e dependendo de sua natureza química podem ter efeitos detrimenais no decorrer das etapas subsequentes da construção dos dispositivos eletrônicos semicondutores.

A implantação por recuo ocorre também incidentalmente quando se realiza a implantação iônica através de uma camada de óxido de silício ou de outro filme qualquer depositado sobre o substrato. Isto ocasiona inevitavelmente a implantação por recuo de oxigênio (no caso da implantação através de SiO_2) e conseqüentemente a contaminação da região implantada com este elemento. A contaminação com oxigênio pode dar origem a defeitos extensos que comprometem o desempenho elétrico dos dispositivos [5,6].

Neste trabalho estudamos o processo físico da implantação por recuo de antimônio em silício. Investigamos também o emprego de diferentes ions bombardeantes neste processo, para viabilizar a preparação de camadas dopadas rasas com características apropriadas ao uso em microeletrônica. Em lâminas de silício tipo p, de orientação $\langle 100 \rangle$, depositamos um filme de antimônio utilizando o processo de evaporação térmica (resistiva). Para promover o recuo utilizamos o bombardeamento com ions de argônio e germânio. Mediante análise por Retroespalhamento Rutherford (RBS) e por espectroscopia de elétrons Auger estudamos os mecanismos físicos envolvidos no processo de recuo. Com auxílio da análise por RBS alinhado (canalização de ions na rede) estudamos a influência que os átomos do projétil retidos no substrato exercem sobre o processo de recristalização das lâminas bombardeadas. Realizamos também medidas de resistência de folha e de efeito Hall pelo método de Van der Pauw, com o objetivo de verificar a ativação elétrica dos dopantes introduzidos.

No capítulo 1 apresentamos um resumo de trabalhos teóricos publicados sobre a implantação por recuo. No capítulo 2 abordamos resumidamente a recristalização por epitaxial de fase sólida de lâminas implantadas, além de uma discussão sobre o efeito que átomos de argônio e germânio exercem sobre este processo de recristalização. No capítulo 3 apresentamos os aspectos experimentais, como equipamentos e procedimentos envolvidos neste trabalho. Os resultados experimentais estão apresentados no capítulo 4. No capítulo 5 apresentamos

análise e discussão dos resultados e as conclusões decorrentes deste trabalho.

1 MISTURA INDUZIDA POR FEIXE IÔNICO

A distribuição espacial de átomos no interior de um sólido é alterada pela incidência de um feixe de íons energéticos (dezenas a centenas de keV), como usualmente empregados em implantação iônica. Este fato propicia importantes aplicações: aumento da aderência de filmes finos em substratos, produção de ligas estáveis a partir de compostos não homogêneos e implantação por recuo de impurezas a partir de um filme previamente depositado sobre o substrato [7].

O processo de redistribuição ou relocação gerado pelo bombardeamento pode ser de origem simplesmente colisional. Entretanto, dependendo da temperatura do alvo durante o bombardeamento, da densidade de corrente iônica e das espécies químicas dos elementos presentes, pode ocorrer transporte adicional de massa via difusão no estado sólido, favorecido pela geração de defeitos pontuais. A figura 1.1 ilustra as diferentes situações de redistribuição que podem ocorrer no caso particular de um filme fino depositado sobre um substrato, ambos com concentração homogênea. Se ocorrer apenas mistura ballística ou implantação por recuo, o perfil resultante é o representado pela situação (a). Este perfil caracteriza-se por apresentar uma região estreita de concentração mista, localizada em torno da interface inicialmente existente. A largura típica desta região é da ordem de 10^{-2} um. A situação (b) ilustra o caso em que ocorre difusão auxiliada pelos defeitos pontuais produzidos por colisões entre íon incidente e átomos do alvo. Tem-se como resultado uma região

misturada de largura bem maior que no caso de mistura balística, podendo ser da ordem de 1 μm . Na situação (c) mostramos o perfil resultante de um processo em que houve difusão com formação de uma determinada fase da mistura entre os dois elementos.

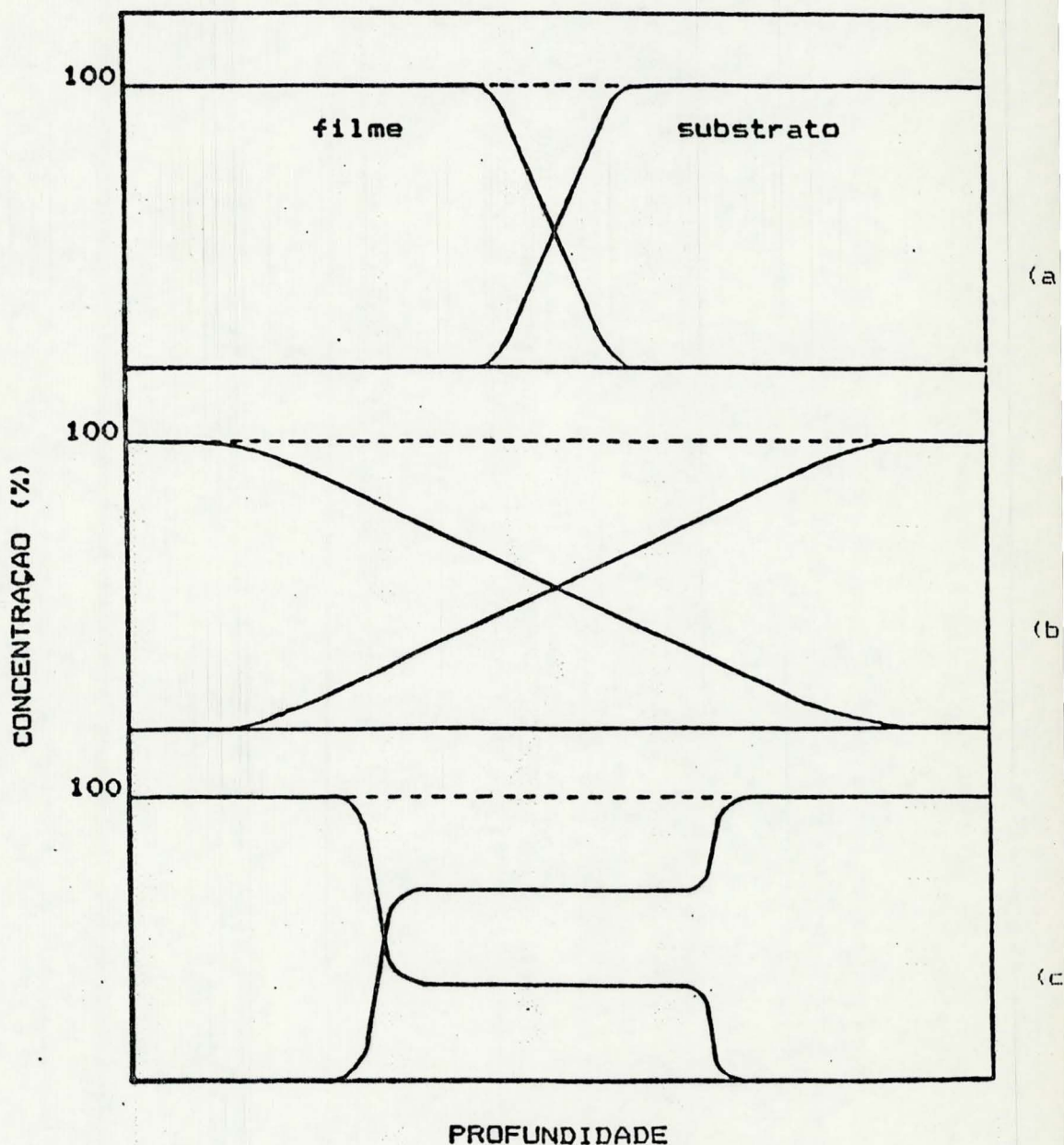


FIG. 1.1: Redistribuição causada pela incidência de um feix iônico sobre um sistema filme/substrato em que ocorre (a) mistura balística; (b) difusão auxiliada por radiação; (c) formação de fases.

1.1 ASPECTOS TEÓRICOS DA IMPLANTAÇÃO POR RECUO

A implantação por recuo tem recebido diversas abordagens teóricas durante os últimos anos. A primeira aproximação para cálculo do número de átomos implantados por recuo por ion incidente foi realizada por Sigmund em seus trabalhos sobre pulverização iônica (sputtering) [8,9]. Por tratamento teórico empregando a equação de transporte para a deposição de momentum, ele determinou a taxa de pulverização iônica de transmissão, ou seja, o número de átomos arrancados da face posterior de um filme fino quando este é atravessado por um ion energético. Seguiram-se trabalhos teóricos de outros pesquisadores [10-21], entre os quais destacaremos os realizados por Littmark e Gibbons.

1.1.1 Equação de Balanço

Littmark [16] estudou a implantação por recuo com um caso particular do problema genérico da redistribuição dos perfis de concentração em um alvo composto por um ou mais elementos quando é bombardeado por um feixe de ions.

Consideremos inicialmente o caso genérico de um alvo constituído por diferentes espécies atômicas, identificadas por $k = 2, 3, \dots$ (massa atômica M_k , número atômico Z_k , etc.), distribuídas de acordo com os perfis de concentração $P_k(x)$, sendo x a profundidade medida a partir da superfície do alvo e perpendicularmente a esta. O objetivo é determinar como são modificados os perfis quando o alvo é bombardeado

com ions perfazendo uma dose ϕ . Podemos escrever uma equação de balanço que descreve a variação diferencial de $P_k(x)$ para um incremento $d\phi$ na dose:

$$\frac{d}{d\phi} (P_k(\phi, x) \Delta x) = \frac{1}{N_0} \int_0^x P_k(\phi, x') \Delta x U_k(x', x) dx' - \frac{1}{N_0} P_k(\phi, x) \int_{-\infty}^x U_k(x, x'') dx'' \quad (1.1)$$

U_k é a função de relocação, definida como sendo $U_k(x', x'') dx' dx''$ o número de átomos do elemento k relocados da fatia $(x', x' + dx')$ para a fatia $(x'', x'' + dx'')$ por ion incidente em um alvo composto apenas de átomos k com concentração N_0 . O primeiro termo do lado direito da equação representa simplesmente o número de átomos que é relocado de qualquer profundidade para a fatia $(x, x + dx)$, enquanto que o segundo termo representa o número de átomos que é removido desta fatia.

1.1.2 Funções de Relocação Balística

A função de relocação pode ser reescrita na forma fatorada

$$U_k(x', x'') = G_k(x') T_k(x'' - x') \quad (1.2)$$

sendo $G_k(x')$ o número total de átomos relocados a partir de x' e $T_k(x'' - x')$ um termo de transporte, que descreve uma distribuição de comprimentos de relocação $x'' - x'$.

A equação 1.1 pode ser resolvida numericamente se forem atribuídos valores às funções G_k e T_k . Para isso é preciso fazer suposições a respeito do processo físico de freamento de um íon ao penetrar na matéria. De uma forma simplificada pode-se afirmar que a mistura por efeito balístico é resultado da geração de átomos recuantes em colisões primárias com os íons incidentes (recuantes primários) ou no decorrer da cascata de colisão (recuantes secundários).

O número de recuantes primários é determinado a partir da seção de choque $d\sigma_{1k}$ para colisão nuclear entre íon incidente e átomo k :

$$G_k(E_1(0), e_1(0), E_k, e_k, x) dE_k de_k =$$

$$= N_0 C_{1k} E_1(x)^{-m_k} E_k^{-1-m_k} *$$

$$* \frac{1}{2\pi} \delta(e_k e_1(x) - \sqrt{\frac{E_k}{\gamma_{1k} E_1(x)}}) dE_k de_k \quad (1.3)$$

$E_1(x)$ e $e_1(x)$ são energia e direção do íon incidente na profundidade x . E_k e e_k são energia e direção do átomo recuante. γ_{1k} é a taxa de transferência de energia em colisões primárias e m_k caracteriza a seção de choque de freamento por lei de potência, segundo a teoria WSS [17]. A direção dos recuantes primários é fortemente anisotrópica e está relacionada com a transferência de energia durante colisão.

Para a determinação da quantidade de recuantes secundários faz-se uso da idéia de cascata de colisão isotrópica. O número de átomos do alvo colocados em movimento em colisões secundárias é proporcional à taxa com que o íon incidente perde energia em colisões nucleares. Dessa forma tem-se a expressão

$$G_k(E_1(0), e_k(0), E_k, e_k, x) dE_k de_k = C_{Ek} F_E(E_1(0), e_1(0), x) \frac{E_k^{-2}}{4} dE_k de_k . \quad (1.4)$$

F_E é a taxa de deposição de energia em colisões elásticas e C_{Ek} é uma constante que depende da massa das partículas envolvidas na colisão.

Para o termo de transporte dos recuantes toma-se exatamente a distribuição em alcance dos mesmos:

$$T_k(E_k, e_k, x) = F_{Rk}(E_k, e_k, x) . \quad (1.5)$$

As distribuições de alcance e energia podem ser obtidas consistentemente através das teorias LSS [18] e WSS. A função relocação é calculada introduzindo-se as expressões (1.3)-(1.5) na expressão (1.2) e integrando sobre E_k e e_k . Com isso pode-se comparar a importância do efeito dos recuantes primários e secundários no resultado da mistura por efeito balístico. A figura 1.2 apresenta pares de função relocação para átomos de cobre em matriz de cobre, bombardeados com íons de xenônio de 200 keV [16]. Os recuantes primá-

rios apresentam um pico muito intenso para comprimento de relocalação $y = x'' - x' = 0$. Este caso corresponde a colisões a ângulo rasante, e não contribui efetivamente para a modificação dos perfis de concentração. No intervalo dos comprimentos de relocalação realmente importantes os recuantes secundários são amplamente dominantes. De acordo com estas observações é justificável desprezar-se o efeito dos recuantes primários para o caso de bombardeamento de cobre com ions de xenônio.

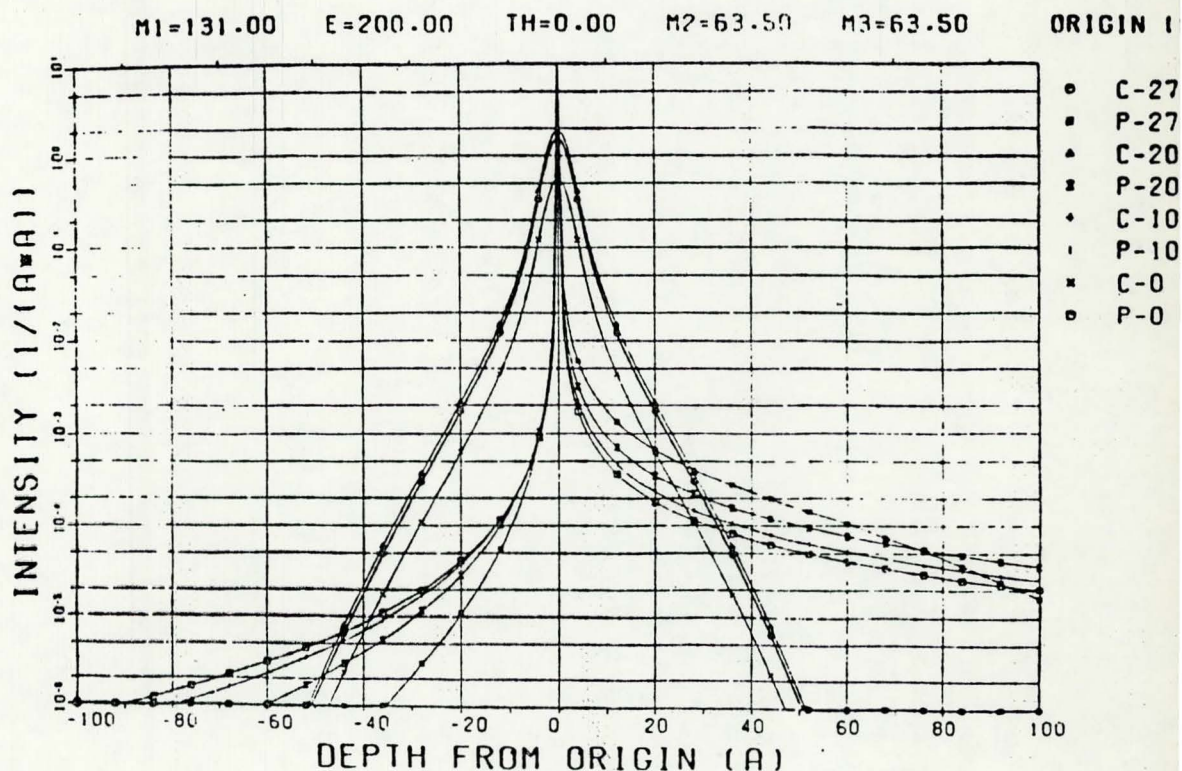


FIG. 1.2: Funções relocalação para recuantes primários (P) secundários (C) em função do comprimento de relocalação. As funções relocalação mostradas são para átomos de cobre em alvo de cobre bombardeado com ions de xenônio de 200 keV (ref [16]).

Como exemplo de resolução da equação (1.1) com condições de contorno referentes à implantação por recuo, a figura 1.3 apresenta o perfil resultante a partir de uma monocamada de ouro depositada sobre silício, bombardeada por ions de xenônio de 200 keV [16].

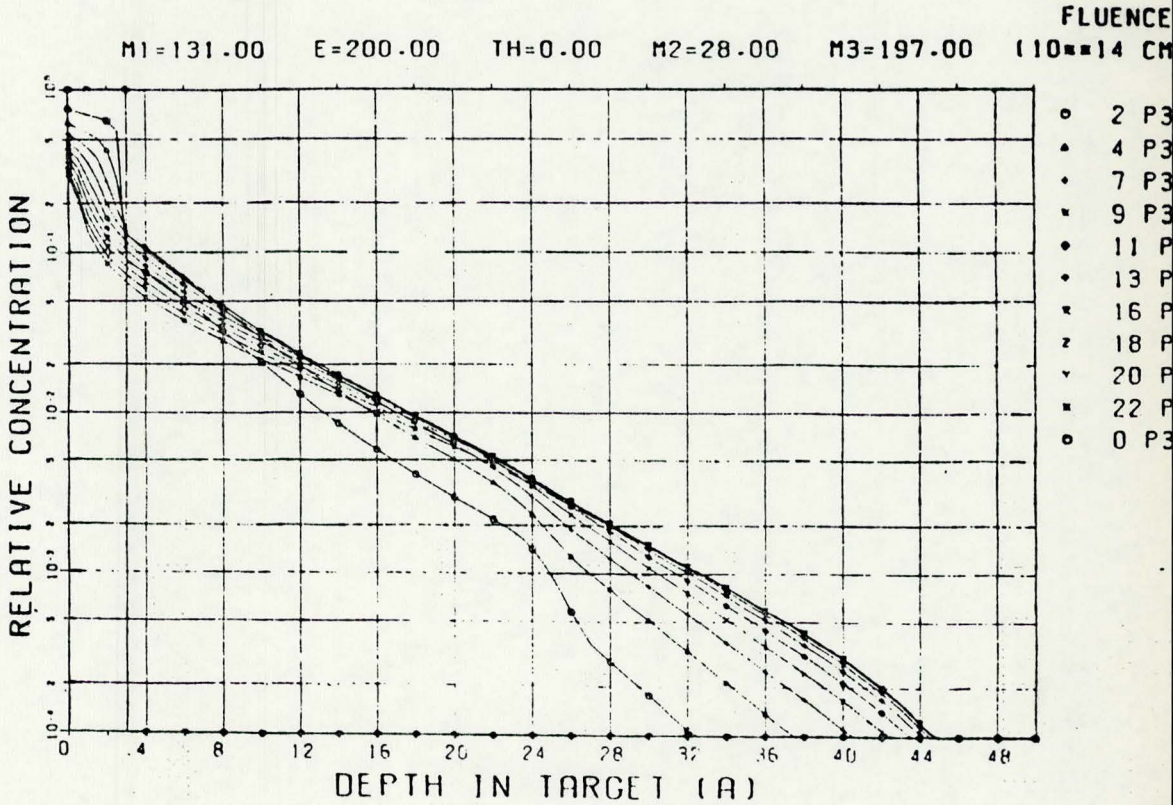


FIG. 1.3: Mistura de uma mono-camada de ouro (3 Å⁰) sobre substrato de silício bombardeada por diferentes doses de ion de xenônio de 200 keV (ref [16]).

1.1.3 Equação de Transporte de Boltzmann

O processo de freamento de íons energéticos em sólidos pode ser descrito através de uma equação de transporte para a distribuição de momentum. Uma equação geral foi proposta por Gibbons e colaboradores [19-21]. A cada elemento é atribuída uma distribuição $F_k(p, x)$, definida de modo que $F_k(p, x)dp$ é o número de partículas do elemento k com momentum entre p e $p + dp$ na profundidade x . A variação espacial da distribuição é descrita pela equação

$$\frac{\partial F_k(p)}{\partial x} = N \int \left[\frac{F_k(p') d\sigma(p' \rightarrow p)}{\cos \theta_{p'}} - \frac{F_k(p) d\sigma(p \rightarrow p')}{\cos \theta_p} \right] + Q_k(p), \quad (1.6)$$

onde $d\sigma(p' \rightarrow p)$ é a seção de choque diferencial para espalhamento de partículas com momentum inicial p' e final p . A equação inclui um termo de geração $Q_k(p)$, que representa o número de partículas colocadas em movimento com momentum p a partir do repouso, por unidade de comprimento. Partículas espalhadas com momentum e energia menores que um limite mínimo são consideradas em repouso e removidas da distribuição, gerando-se desta maneira a distribuição de alcances. A inclusão de recuantes primários ou secundários é determinada a partir da escolha desta energia mínima para deslocamento.

2. TÓPICOS SOBRE RECOZIMENTO

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma visão sucinta sobre o processo de recristalização epitaxial de fase sólida de camadas de silício amorfizadas por bombardeamento iônico, bem como sobre a influência que as impurezas exercem sobre este processo. Atenção especial será dispensada à influência de átomos de argônio e de germânio, que neste trabalho foram utilizados como projéteis.

A introdução de impurezas em lâminas de silício através de bombardeamento iônico provoca a criação de um grande número de defeitos na rede cristalina. Estes defeitos atuam como centros espalhadores, reduzindo a mobilidade dos portadores de carga, além de introduzirem níveis profundos na banda proibida, afetando o tempo de vida de portadores minoritários. Dependendo das condições de implantação, com dose, energia e massa do projétil e temperatura do alvo, camada danificada resulta amorfa. Em particular para o caso de implantação de íons de massa intermediária (Ar^+ por exemplo) ou pesados, uma dose superior a 10^{14} cm^{-2} é suficiente para que isto aconteça. Conseqüentemente, após bombardeamento é necessária a realização de uma etapa de recozimento, cujos objetivos são: i) fornecer energia ao sistema para que este aproxime-se o máximo possível da situação original de equilíbrio, livre de defeitos e ii) conduzir as impurezas a sítios substitucionais da rede cristalina, onde contribuirão efetivamente para a condutividade elétrica do cristal.

2.1 EPITAXIA DE FASE SÓLIDA

Csepregi e colaboradores [22] estudaram o recozimento de lâminas de silício amorfizadas à temperatura de 77 K até a profundidade de 450 nm pelo bombardeamento com íons de silício. As amostras foram então submetidas a recozimento isotérmico a 550 °C. A análise por retroespalhamento Rutherford (figura 2.1) revela que a espessura da camada amorfa diminui progressivamente com o aumento do tempo de recozimento e que a recristalização do silício ocorre epitaxialmente a partir do substrato monocristalino em direção à superfície. Verifica-se que a velocidade de crescimento epitaxial depende da orientação do substrato, sendo de 8,0 nm/min na direção <100> e 2,5 nm/min na direção <110>, isto a 550 °C. Na direção <111> o processo é mais complexo, e a camada recristalizada permanece com alta densidade de defeitos residuais, que só são suprimidos por meio de recozimento sequencial a várias temperaturas, a partir de 450 °C até 950 °C [23].

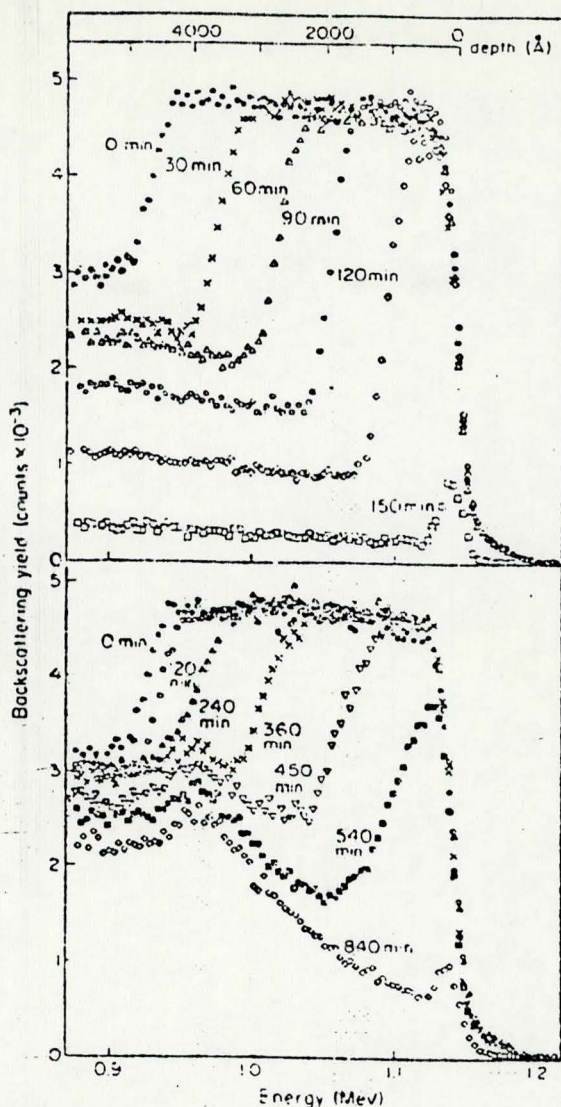


FIG. 2.1: Espectro RBS alinhado para ${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV d amostras de silício pré-amorfizadas a 77 K por bombardeament com ions de silício, pré-recozidas a 400°C por 60 min recozidas a 550°C por diferentes intervalos de tempo. A part superior refere-se a uma amostra $\langle 110 \rangle$ e a parte inferior uma amostra $\langle 111 \rangle$ (ref. [22]).

2.2 INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS SOBRE A VELOCIDADE DE RECRISTALIZAÇÃO

A velocidade de crescimento epitaxial é fortemente afetada pela presença de impurezas na fase amorfa. As impurezas empregadas usualmente como dopantes (arsênio, boro, fósforo, etc.) em concentrações atômicas em torno de 1% aumentam a velocidade de recristalização em até mais de uma ordem de grandeza [24,25]. Por outro lado, contaminantes como oxigênio, nitrogênio e carbono mesmo em pequenas concentrações causam um decréscimo sensível na velocidade de recristalização. Estas impurezas, pouco solúveis, precipitam e formam compostos de silício. Por exemplo, no caso do oxigênio formam-se compostos do tipo SiO_x na fase amorfa que representam obstáculos ao processo de crescimento epitaxial [26].

2.2.1 Crescimento Epitaxial em Lâminas de Silício Bombardeadas por Argônio

Os gases nobres são elementos não eletricamente ativos em cristais de silício. Além disto, feixes iônicos de gases nobres são de relativamente fácil obtenção. Por estes fatores eles são empregados usualmente em processos de desbaste iônico (ion milling) e como projéteis em estudos de implantação por recuo [27-30].

O recozimento de cristais de silício bombardeado com argônio foi estudado por Revesz e colaboradores [31]. As lâminas foram previamente amorfizadas até a profundidade de 392 nm pelo bombardeamento com ions de silício à temperatura de nitrogênio líquido. Os resultados deste trabalho de

monstraram que o crescimento epitaxial cessa quando a interface entre as fases amorfa e cristalina atinge camadas com concentração de argônio de $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Este fato foi relacionado com a formação de bolhas de argônio na camada bombardeada. As bolhas, além de serem sumidouros de vacâncias atuam como centros de nucleação para a formação de defeitos do tipo microgeminções, que são estáveis mesmo a elevadas temperaturas de recozimento. Com a continuação do tratamento térmico, verificou-se a transformação da camada contendo microgeminções em policristalina. A figura 2.2 ilustra modelo proposto por Revesz para o processo de recristalização de silício bombardeado com átomos de argônio.

A presença de átomos de neônio e criptônio na fase amorfa de silício acarreta problemas semelhantes aos do argônio, isto é, ocorre a formação de bolhas com a redução da taxa de crescimento epitaxial [32].

2.2.2 Crescimento Epitaxial em Lâminas de Silício Bombardeadas por Germânio

Em vista dos problemas relacionados com o recozimento de silício bombardeado com Ar^+ , resolvemos procurar um projétil alternativo para a realização da implantação de pórcio em silício. A escolha recaiu sobre Ge^+ devido à pequena perturbação que átomos deste elemento exercem sobre o processo de recristalização de silício. Alguns resultados importantes são relacionados a seguir.

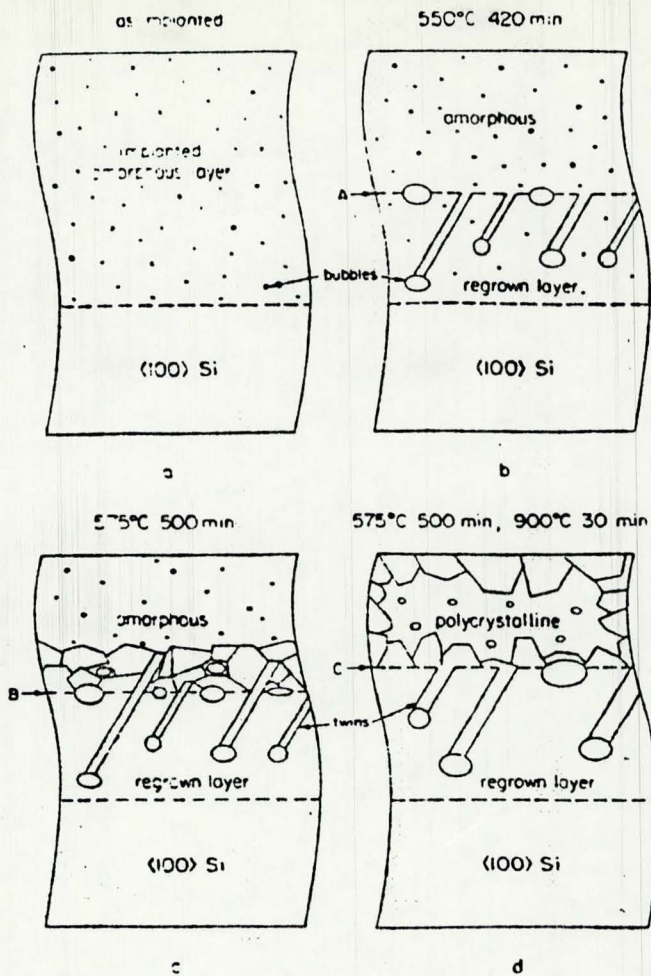


FIG. 2.2: Modelo do crescimento epitaxial de silício amorfo implantado com argônio, sendo (a) a situação após o bombardeamento, (b) e (c) recozimento a baixa temperatura até paralização do crescimento epitaxial e (d) após recozimento alta temperatura (ref. [31]).

Estudos realizados por Revesz e Mayer [33] revelaram que átomos de germânio tem um efeito desprezível sobre cinética de crescimento epitaxial em lâminas de silício. Mesmo resultado foi observado por C. M. Hasenack e colaboradores, estudando os defeitos residuais após o recozimento em lâminas de silício bombardeadas com Ge^+ com dose de $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 100 keV [34]. Isto pode ser creditado ao fato que germânio e silício são totalmente miscíveis na fase cristalina [35] e quimicamente semelhantes.

O bombardeamento com Ge^+ tem sido utilizado na pré-amorfização de silício para a posterior implantação iônica de boro. Sands e colaboradores [36] verificaram que a densidade de defeitos residuais após o recozimento resulta mais baixa quando se pré-amorfiza com Ge^+ comparado ao uso do Si^+ . Como os átomos de silício não devem impor dificuldade de ordem química à recristalização, eles chegaram à conclusão de que este fenômeno deve estar relacionado com a estrutura da interface amorfo/cristal resultante do bombardeamento. Efetivamente, a análise por microscopia eletrônica de transmissão revelou que a pré-amorfização com Ge^+ à temperatura de nitrogênio líquido produz uma interface amorfo/cristal bastante abrupta, com uma rugosidade de apenas 3 nm de espessura, enquanto que Si^+ à mesma temperatura resulta em uma interface mais rugosa, com uma região de transição entre as duas fases de até 30 nm. Como o crescimento epitaxial é um processo que ocorre idealmente camada a camada, da fase amorfa em direção à fase cristalina, uma interface amorfo/cristal mais acidentada resulta em uma maior quantidade de defeitos residuais.

Quanto à utilização como projétil em implantação por recuo, o Ge^+ ainda apresenta uma vantagem adicional em relação ao Ar^+ . Por possuir maior massa atômica, o bombardeamento com Ge^+ proporciona uma maior quantidade de átomos implantados por recuo por íon incidente.

3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo detalharemos os procedimentos experimentais e equipamento empregados na preparação das amostras. As lâminas de silício foram inicialmente submetidas a limpeza química para remoção da película superficial de contaminações orgânicas e inorgânicas. A seguir depositamos o filme de antimônio. A etapa seguinte, de bombardeamento iônico, foi realizada no implantador de ions HVEE-400 do Instituto de Física da UFRGS. Antes do recozimento das amostras depositamos uma camada protetora de óxido de silício através do processo de pulverização catódica.

3.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Sb POR EVAPORAÇÃO EM ALTO VÁCUO

3.1.1 O Equipamento

Utilizamos o processo de evaporação em alto vácuo para deposição de filme fino de antimônio sobre lâminas de silício. O antimônio colocado em um cadinho é aquecido resistivamente em alto vácuo até ser sublimado. Os átomos de antimônio liberados condensam sobre as lâminas de silício colocadas acima do cadinho, constituindo-se assim o filme desejado. Na figura 3.1 mostramos o evaporador utilizado cuja construção fez parte deste trabalho. O cadinho é sustentado mecanicamente pelos passadores de corrente elétrica, que são construídos com cobre e refrigerados por circulação de água. O cadinho foi construído por estampagem a partir de

folha de tântalo de 0,5 mm de espessura. As lâminas de silício são presas por meio de presilhas à tampa do evaporador com as faces polidas voltadas para baixo.

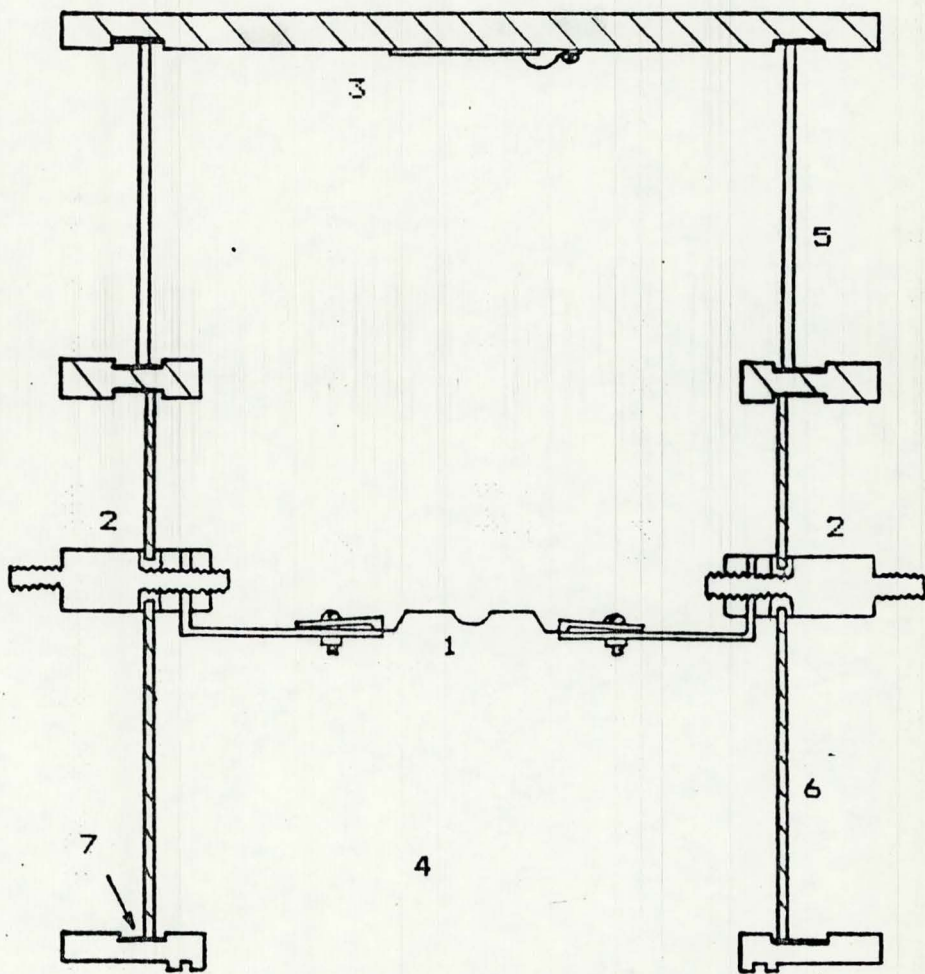


FIG. 3.1: Representação esquemática do evaporador utilizado para a deposição de filmes de antimônio.

- 1 - cadinho estampado em folha de tântalo;
- 2 - passadores de corrente elétrica refrigerados a água;
- 3 - amostra presa à tampa do evaporador por meio de presilha;
- 4 - saída para a bomba de vácuo;
- 5 - cilindro de pirex;
- 6 - cilindro de aço-inoxidável;
- 7 - vedação de borracha.

3.1.2 Cálculo da Espessura do Filme

Supondo taxa de evaporação constante, a espessura do filme de antimônio será proporcional ao tempo de evaporação. Entretanto, para elementos com baixo ponto de evaporação como o antimônio, a taxa de evaporação é fortemente dependente da temperatura, e portanto muito sensível a variações da corrente elétrica. Assim torna-se difícil controlar a espessura do filme simplesmente através do tempo de evaporação. Uma alternativa prática é colocar no cadinho exatamente a quantidade de material necessária a obtenção da espessura desejada, tendo o cuidado para que seja todo ele evaporado.

A quantidade de massa ΔM depositada sobre a superfície ΔS é dada por

$$\Delta M = \rho \delta \Delta S \quad (3.1)$$

onde ρ e δ são respectivamente a densidade e a espessura do filme. No limite em que ΔS vai a zero pode-se escrever:

$$\delta(R, \theta, \phi) = \frac{1}{\rho} \frac{dM}{dS}(R, \theta, \phi) \frac{dS}{dS} \cdot j \quad (3.2)$$

que representa a espessura do filme depositado em uma lâmina de superfície pequena localizada na posição (R, θ, ϕ) . j é um vetor unitário na direção do fluxo de matéria. Se o cadinho colocado no centro do sistema de coordenadas esféricas e amostra é disposta perpendicularmente ao fluxo a expressão (3.2) pode ser simplificada, ficando

$$\delta(R, \theta, \phi) = \frac{1}{R^2 r} \frac{dM}{d\Omega}(\theta, \phi) \quad (3.3)$$

onde $d\Omega$ é o elemento de ângulo sólido que compreende o elemento de área (figura 3.2). $dM/d\Omega(\theta, \phi)$ é a quantidade de massa emitida pelo cadinho por unidade de ângulo sólido na direção (θ, ϕ) , quando é evaporada uma quantidade de massa M . É conveniente definir uma função emissividade $f(\theta, \phi)$, tal que

$$f(\theta, \phi) = \frac{1}{M} \frac{dM}{d\Omega}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

A emissividade representa a quantidade de massa emitida na direção (θ, ϕ) por unidade de massa e por unidade de ângulo sólido. É uma função que depende particularmente da geometria do sistema e da forma exata do cadinho. Com esta definição a expressão (3.3) pode ser reescrita como

$$\delta(M, R, \theta, \phi) = \frac{M}{R^2 r} f(\theta, \phi) \quad (3.5)$$

Para os cadinhos utilizados o valor da emissividade na região central do evaporador é de $0,35 \text{ strad}^{-1}$. Este valor foi obtido medindo-se a espessura de filmes por análise RB [37] e por interferometria ótica [38]. A distância entre cadinho e a tampa do evaporador é de 14 cm.

Colocando-se 24 mg de antimônio no cadinho e sublimando toda esta massa, obtivemos filmes de 60 nm de espessura, em deposições realizadas a pressão de base menor que 5×10^{-5} Torr. Para aquecer resistivamente o cadinho utilizamos corrente elétrica de 30 A, sendo a potência dissipada nest

de 60 W.

3.1.3 Remoção do Filme Remanescente

As lâminas cobertas com o filme de antimônio foram submetidas a bombardeamento iônico. Durante este bombardeamento, uma parte do filme é removida por pulverização iônica. Outra parte é implantada por recuo e a restante permanece depositada sobre a lâmina de silício. Este filme remanescente deve ser removido antes do recozimento para evitar a contaminação do forno com antimônio.

Estabelecemos o ataque químico com H_2SO_4 a $80^\circ C$ durante 5 min para remover o filme remanescente. A eficiência deste e de outros ataques químicos, juntamente com o modo como eles atuam sobre as lâminas bombardeadas serão tratados no parágrafo 4.1.2.

3.2 DEPOSIÇÃO DE SiO_2

O perfil de antimônio resultante de implantação por recuo apresenta concentração máxima na superfície. Por isso necessita-se depositar uma camada protetora de SiO_2 sobre as lâminas, que atue como uma barreira contra difusão para formar os átomos de antimônio durante o processo de recozimento. Utilizamos o processo de deposição de SiO_2 por pulverização catódica reativa em lugar do processo de crescimento térmico pois neste último a camada implantada seria consumida pela formação do óxido.

O processo de deposição de SiO_2 por pulverização catódica será descrito simplificadamente a seguir. A lâmina a ser coberta com óxido (ânodo) é colocada em uma câmara de alto vácuo, em frente a uma outra lâmina de silício (cátodo). A câmara é evacuada a uma pressão menor que 1×10^{-6} Torr. A seguir introduz-se oxigênio e argônio e aplica-se uma diferença de potencial entre as lâminas suficiente para que forme-se um plasma. Neste plasma os íons positivos de argônio e oxigênio são acelerados em direção ao cátodo, arrancando átomos de silício por pulverização iônica. A função dos íons de argônio é aumentar a taxa de pulverização. Os átomos arrancados podem alcançar a superfície da outra lâmina, onde combinam-se com o oxigênio presente na câmara. O resultado deste processo é o crescimento da camada de SiO_2 desejada.

No sistema de deposição de óxido utilizado [39] com pressões parciais de oxigênio e argônio de respectivamente 30 e 120 mTorr e tensão de 1 kV obtém-se uma densidade de corrente elétrica através do plasma de 1 mA/cm^2 . Nestas condições a velocidade de crescimento do filme de SiO_2 é de 0,2 $\mu\text{m/h}$. Depositamos sobre as lâminas implantadas uma camada de SiO_2 de 50 nm de espessura, que é suficientemente espessa para evitar a perda de antimônio durante o processo de recozimento. Após o recozimento e antes das análises por RB e medidas elétricas, a camada protetora de SiO_2 é removida por meio de ataque químico por solução de HF em água deionizada a 10%.

3.3 O SISTEMA DE RECOZIMENTO ISOTÉRMICO RÁPIDO

O sistema de recozimento isotérmico rápido permite aquecer isotermicamente amostras a alta temperatura em curto espaço de tempo. Para recozimento de defeitos empregam-se ciclos térmicos de segundos a dezenas de segundos de duração e temperaturas na faixa de 1000 a 1200 °C, tipicamente. No sistema utilizado [40] o aquecimento da amostra é obtido pela exposição desta à radiação emitida por uma placa de grafite aquecida resistivamente. Inicialmente a amostra está distante da placa e protegida por uma blindagem térmica. Quando a placa atinge a temperatura de equilíbrio remove-se a blindagem térmica e aproxima-se a amostra até a distância de 1 cm, através de manipuladores localizados na base do sistema. Na figura 3.2 mostramos um ciclo térmico típico da amostra. t_r , definido como tempo de recozimento, corresponde ao intervalo de tempo compreendido entre os instantes de exposição à placa de grafite e recolhimento da amostra.

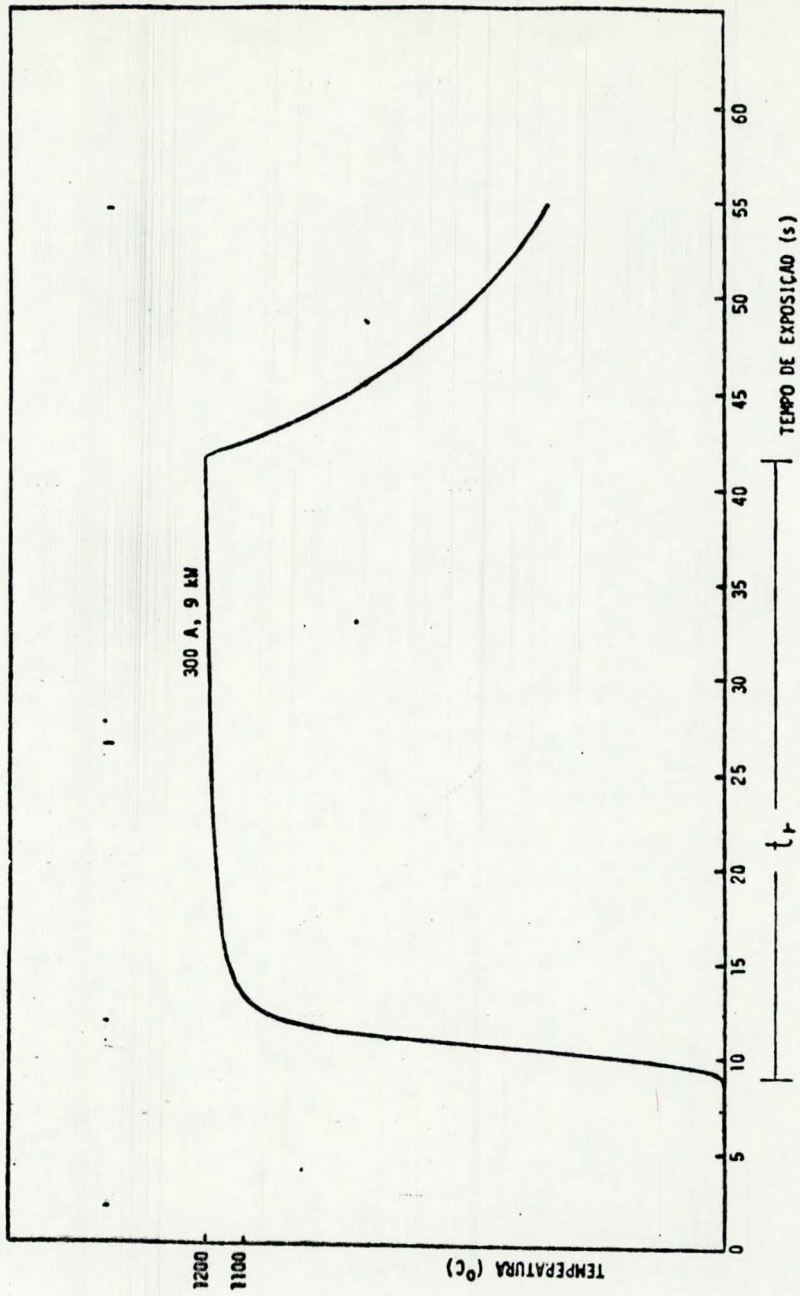


FIG. 3.2: Um ciclo completo de recozimento (ref. [40]).

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Preliminarmente à realização do estudo do processo de implantação por recuo propriamente dito, investigamos a taxa de pulverização iônica do antimônio sob bombardeamento com argônio, assim como a eficiência de diferentes processos para a remoção do filme de antimônio remanescente. O objetivo destes estudos foi a obtenção de conhecimentos necessários à escolha dos procedimentos experimentais a serem adotados. Estes conhecimentos também foram importantes para análise dos resultados experimentais.

4.1.1 Pulverização iônica

O conhecimento da taxa de pulverização de antimônio bombardeado por Ar^+ , definido como o número de átomos de antimônio arrancados por ion de argônio incidente, é importante para a determinação da variação da espessura do filme em função da dose de ions incidentes.

Foram depositados filmes de antimônio de 1,5 μm de espessura sobre discos de alumínio de 2,2 cm de diâmetro e 1,0 mm de espessura, polidos mecanicamente. Estes filmes são suficientemente espessos para não serem significativamente afetados pela erosão nas condições de bombardeamento empregadas.

Previamente ao bombardeamento medimos a massa de cada amostra em uma balança marca Sartorius que fornece precisão de 1,0 ug. A seguir efetuamos bombardeamentos com ions de argônio com dose de $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e energias entre 50 e 350 keV, em incidência normal à superfície. Escolhemos estas condições de bombardeamento por serem semelhantes às utilizadas no estudo que efetuamos sobre implantação por recuo. Após o bombardeamento medimos novamente a massa de cada amostra.

A taxa de pulverização em função da energia dos ions incidentes foi determinada a partir da variação de massa ΔM de cada amostra. Os valores obtidos estão mostrados na tabela 4.1. Já está incluída a correção devido à massa dos ions de argônio implantados. Para efetuarmos esta correção, fizemos a suposição de que todos ions ficaram retidos na amostra.

TABELA 4.1: Decrêscimo de massa ΔM ocasionado pelo bombardeamento do filme de antimônio com ions de argônio com dose de $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e diferentes energias.

Energia (keV)	ΔM (ug)
50	55
100	55
150	50
200	26
250	26
300	10
350	8

O número total de átomos de antimônio removidos durante o bombardeamento, N_r , é dado por

$$N_r = \frac{\Delta M N_0}{M_2} \quad (4.1)$$

onde M_2 é a massa atômica do antimônio e N_0 é o número de Avogadro. A taxa de pulverização S é definida como a razão entre o número de átomos de antimônio removidos por unidade de área e a dose incidente, isto é,

$$S = \frac{\Delta M N_0}{M_2 A D} \quad (4.2)$$

onde A é a superfície da amostra e D a dose incidente. O resultado obtido é apresentado na figura 4.1. A taxa de pulverização varia entre 1 e 7, decrescendo monotonicamente no intervalo de energia pesquisado. Trabalhos realizados envolvendo energias menores demonstram que a taxa de pulverização apresenta um máximo para energia do íon incidente em torno de 1 keV [9], para a maioria dos elementos.

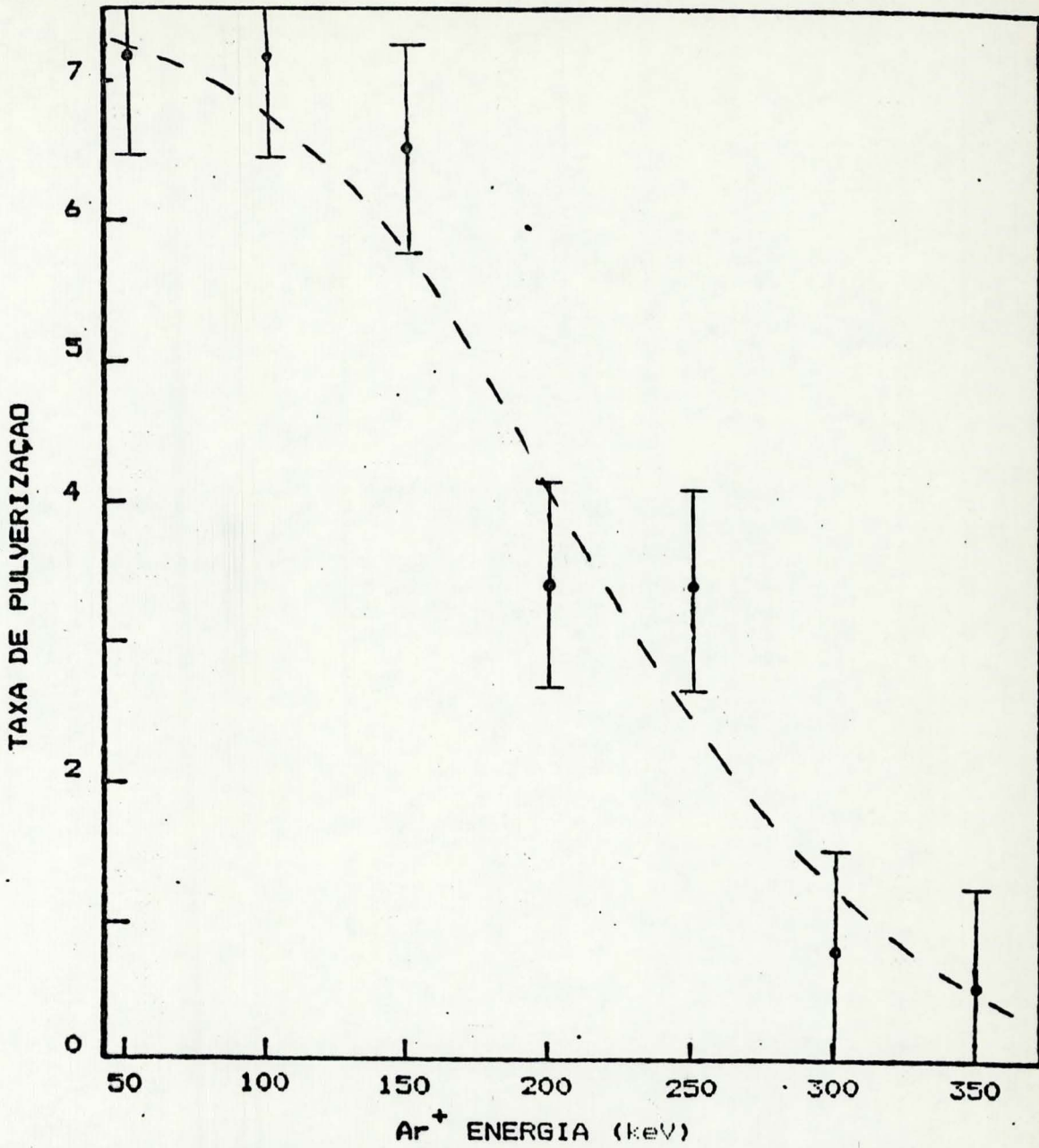


FIG. 4.1: Taxa de pulverização de antimônio bombardeado por ions de argônio com dose de $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e energia entre 50 e 350 keV.

4.1.2 Estudo da Remoção do Filme de Antimônio

Após a implantação por recuo deve-se realizar sobre as amostras um ataque químico para remoção do filme de antimônio remanescente. É importante para garantir a repetibilidade do processo que a dose de antimônio implantada na lâmina de silício e persistente após o ataque químico seja insensível ao tempo de duração deste.

As soluções experimentadas para remover o filme remanescente foram H_2SO_4 a $80^\circ C$ e $HCl + HNO_3 + H_2O$ na proporção 1/1/1 em volume a $20^\circ C$. Com o objetivo de conhecermos a ação destes reagentes, determinamos a dose de antimônio após diferentes condições de ataques químicos. Para isso lâminas de silício cobertas com filme de antimônio foram bombardeadas com íons de argônio com dose de $5 \times 10^{15}/cm^2$ e energia de 100 keV. A seguir foram submetidas a ataque químico por tempos entre 1 e 20 min. A taxa de recuo em cada caso foi determinada através de análise RBS. Na tabela 4.2 mostramos os resultados obtidos.

TABELA 4.2: Resultados do ataque químico de Sb/Si bombardeado por ions de argônio com dose de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 100 keV.

REAGENTE	TEMPO DE ATAQUE (min)	DOSE DE ANTIMÔNIO ($\times 10^{15} / \text{cm}^2$)
H_2SO_4 (80 °C)	1	6,2
	3	6,0
	5	5,7
	10	5,5
	20	5,7
$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1/1/1) ² (20 °C)	3	4,5
	5	4,7
	10	4,5

Verifica-se que a concentração de antimônio se estabiliza após 3 min para solução de $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ e após 5 min para H_2SO_4 . Neste último ataque químico ela estabiliza-se em um valor mais alto. Para verificarmos a eficiência deste ataque químico na remoção de antimônio realizamos análise RBS em uma amostra não bombardeada, na qual o filme foi removido por um ataque com duração de 5 min. Na figura 4.2 é mostrado o espectro obtido. Verifica-se que a concentração residual de antimônio é inferior a $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Este valor é cerca de duas ordens de grandeza menor que a concentração resultante de processos de implantação por recuo. Devido a estes resultados resolvemos adotar como padrão o ataque químico com H_2SO_4 a 80 °C durante 5 min.

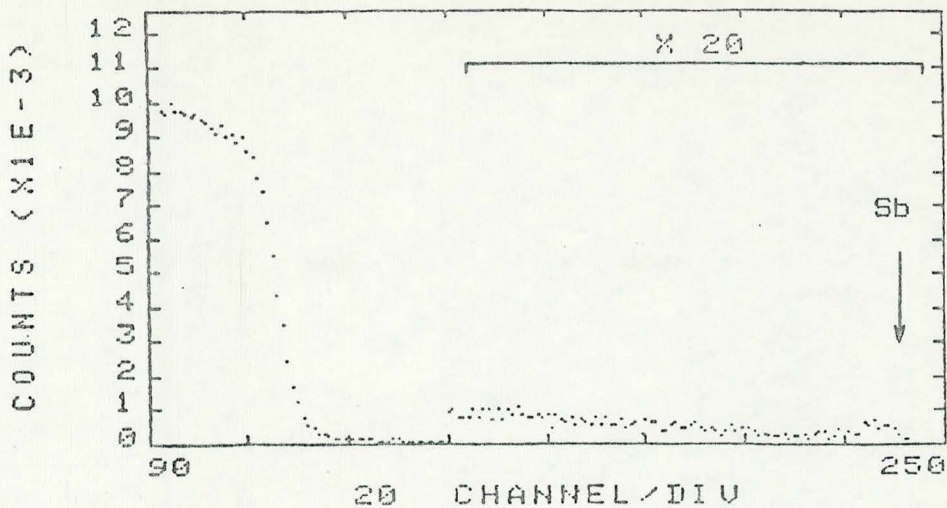


FIG. 4.2: Espectro RBS de amostra não bombardeada, obtido após remoção do filme de antimônio com ataque químico por H_2SO_4 , 5 min.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS BOMBARDEADAS (dose recuada e perfil)

O estudo das amostras bombardeadas empregando-se análise RBS [37] e espectrometria de elétrons Auger [41] teve por objetivo a determinação dos mecanismos físicos responsáveis pelo processo de implantação por recuo no sistema antimônio silício. As informações sobre estes mecanismos foram obtidas através do estudo da dose recuada e do perfil de antimônio implantado em função dos parâmetros do bombardeamento: dose incidente, energia, temperatura do alvo e densidade de corrente iônica.

4.2.1 Comportamento da Dose Recuada em Função da Energia

É conveniente nesta fase introduzir-mos a definição de taxa de recuo como sendo a razão entre a dose recuada e a dose incidente. Ou seja, a taxa de recuo é o número de átomos de antimônio implantados por recuo por íon incidente, considerada uma média sobre toda dose bombardeante.

As amostras de lâminas de silício tipo p e orientação $\langle 100 \rangle$ foram bombardeadas com íons de argônio ou de germânio em doses de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (argônio) e $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (germânio) com energias entre 40 e 800 keV. A dose recuada para cada amostra foi avaliada por análise RBS. A figura 4.3 apresenta a curva taxa de recuo versus energia, para o bombardeamento com íons de argônio. Verifica-se que a taxa de recuo máxima é 0,9 e ocorre para bombardeamento com energia em torno de 100 keV. Incluímos nesta figura a taxa de deposição de energia na região da interface antimônio/silício, calculada numericamente [42] com base na teoria WSS [17]. Nota-se que há uma correlação entre as duas curvas. A figura 4.4 mostra a taxa de recuo versus energia para bombardeamento com íons de germânio. O aspecto da curva é semelhante ao da figura 4.3. Entretanto, a taxa de recuo máxima para este caso é de 2,6 e ocorre para a energia de 250 keV.

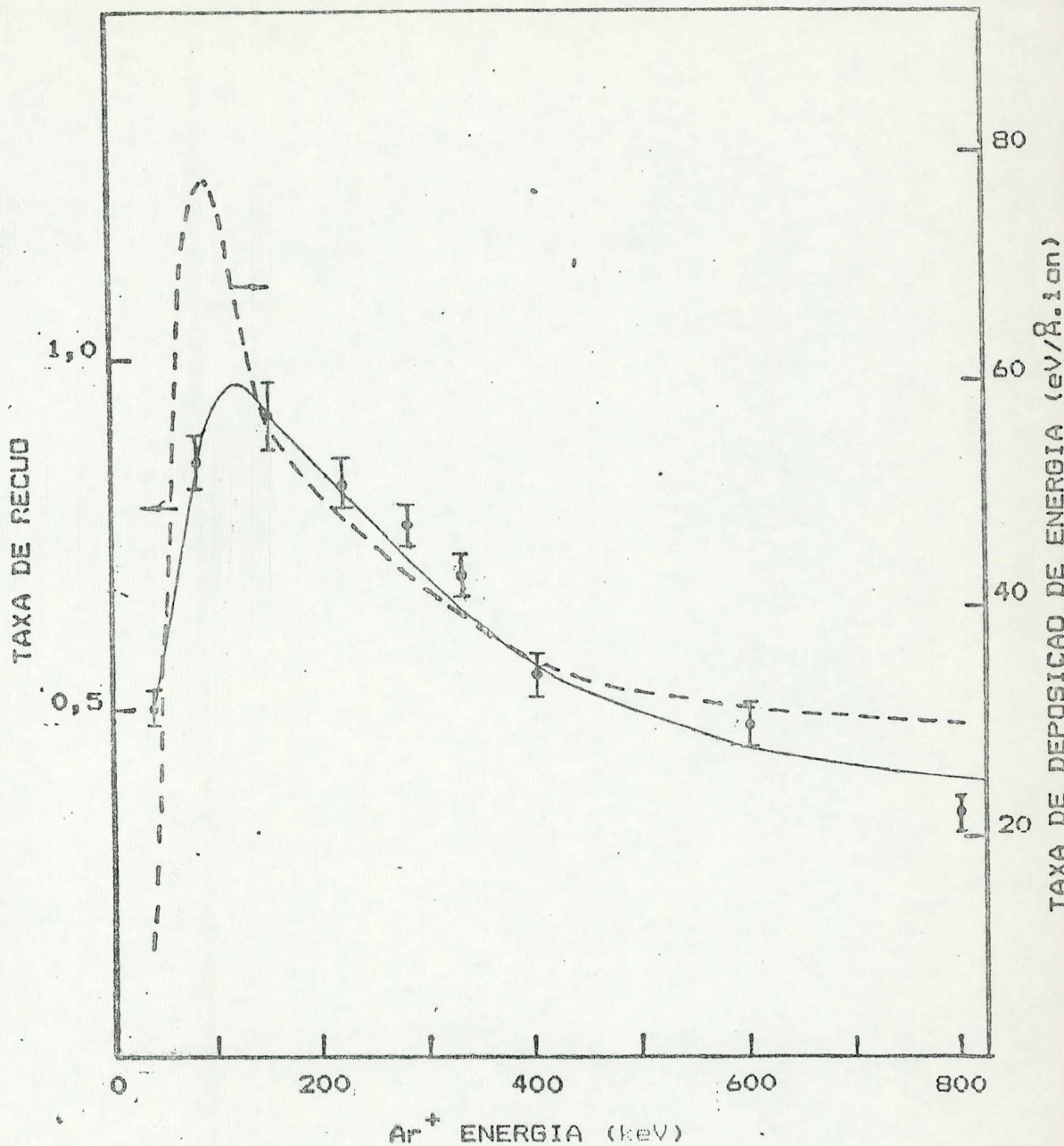


FIG. 4.3: Taxa de recuo em Sb/Si bombardeado por Ar^+ com dose de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia entre 40 e 800 keV e taxa de deposição de energia na interface Sb/Si, calculada com base na teoria WSS.

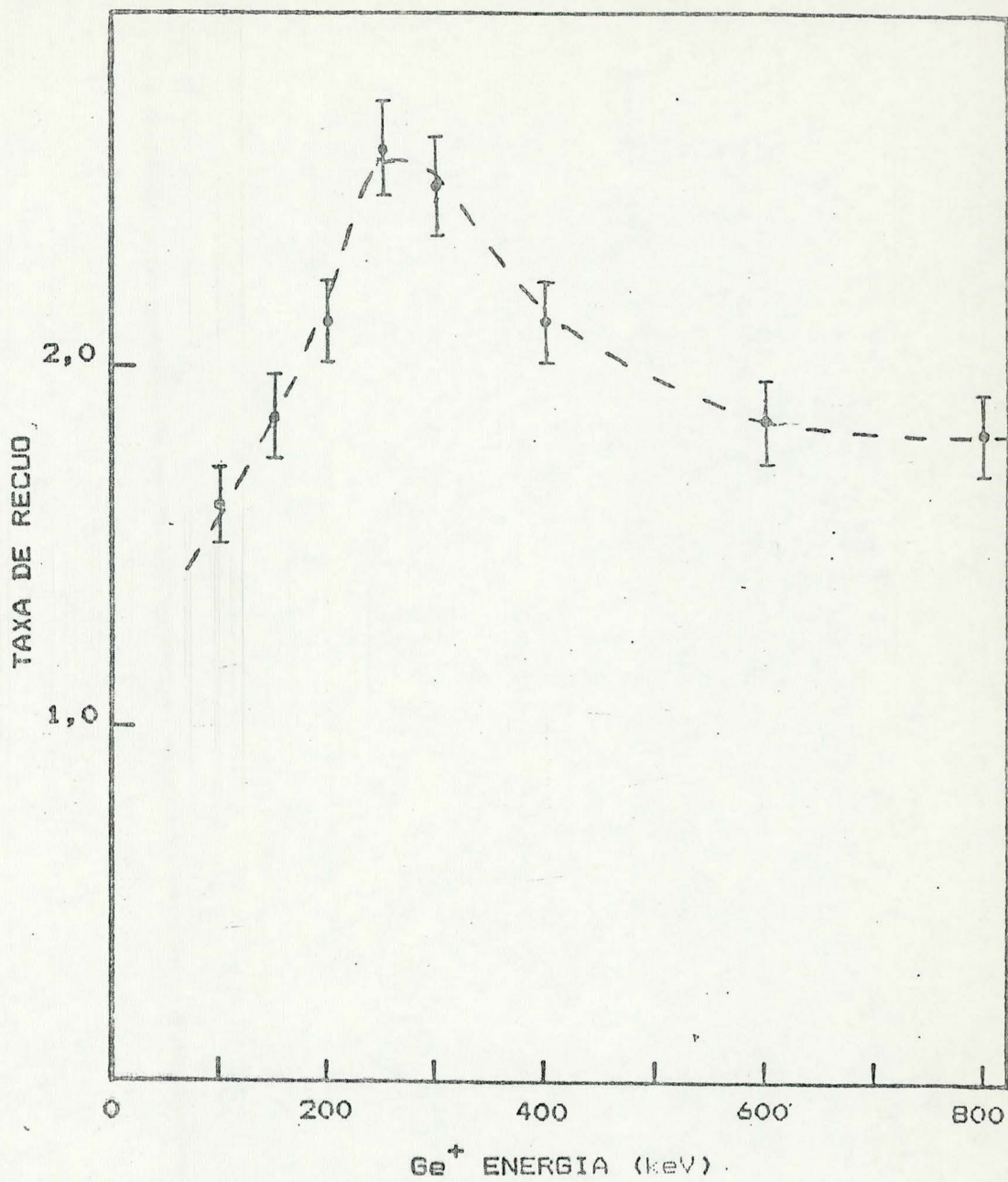


FIG. 4.4: Taxa de recuo em Sb/Si bombardeado por Ge^+ com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e energia entre 100 e 800 keV.

4.2.2 Comportamento do Perfil de Antimônio em Função da Energia

Pela análise RBS obtemos informações a respeito do perfil de concentração em função da profundidade do antimônio implantado por recuo. As figuras 4.5 e 4.6 apresentam somente a parte do espectro referente ao sinal de antimônio de amostras bombardeadas respectivamente com ions de argônio e antimônio para valores de energia entre 40 e 800 keV. Os espectros (normalizados) obtidos têm forma gaussiana. Isto deve-se ao fato da largura à meia altura do perfil de antimônio neste caso ser comparável à resolução em profundidade da análise RBS (9 nm para incidência a 70° e detecção a 160°). Mesmo o perfil de antimônio implantado não sendo gaussiano, consideramos uma aproximação válida subtrair da largura a meia altura do espectro a dispersão em profundidade introduzida pelo sistema de detecção para obtermos a largura a meia altura do perfil. Assim, obtivemos valores de 10 nm para todas as amostras bombardeadas com argônio e de 9,0 nm para as amostras bardeadas com germânio. Os resultados apresentados indicam que o perfil de antimônio implantado por recuo é independente da energia dos ions incidentes.

O comportamento do perfil de antimônio foi observado mais detalhadamente através de espectrometria de elétrons Auger. As amostras analisadas foram bombardeadas com ions de argônio com dose de $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e energias entre 60 e 180 keV. A figura 4.7 mostra diretamente o perfil obtido a partir da intensidade do sinal correspondente à emissão de elétrons Auger por átomos de antimônio. A espectroscopia

Auger fornece um perfil de concentração relativo, de maneira que a concentração absoluta foi obtida por meio de análise RBS. Pode-se dizer a partir dos resultados obtidos que a largura média do perfil não é grandemente influenciada pela energia dos íons incidentes. As pequenas diferenças observadas podem ser creditadas ao estado da superfície das amostras. Temos assim confirmados os resultados obtidos por RBS.

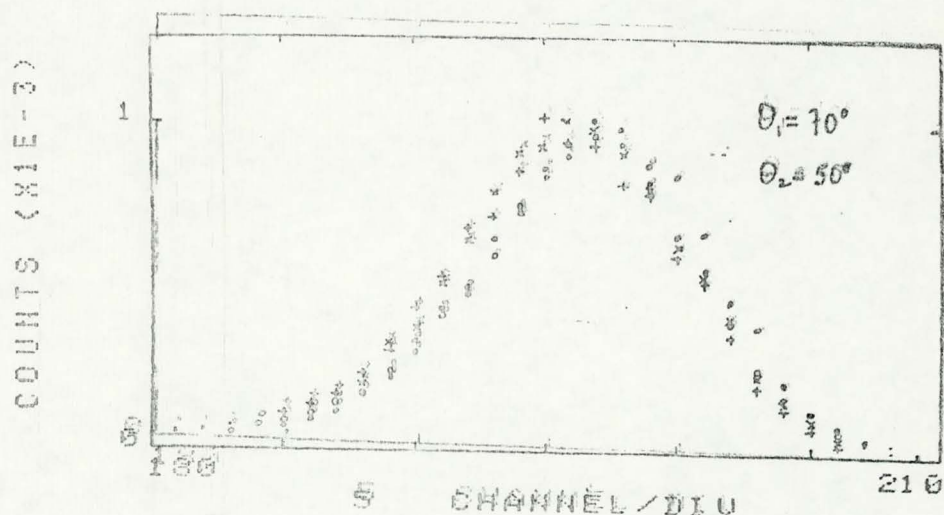


FIG. 4.5: Espectros RBS obtidos após a remoção do filme de antimônio. As amostras foram bombardeadas com Ar com dose de $5,0 \times 10^{15}$ cm^{-2} e energias de \bullet - 40 keV, \square - 120 keV, \times - 400 keV e \times - 800 keV. Os espectros estão normalizados.

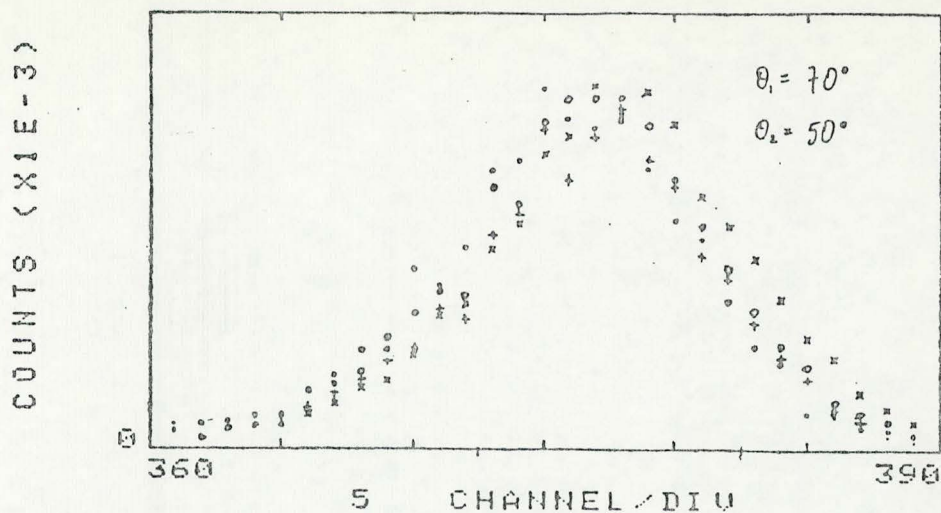


FIG. 4.6: Espectros RBS obtidos após a remoção do filme de antimônio, $_{52}^{121}\text{Sb}$ de amostras bombardeadas com Ge^+ com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e energias de: \bullet -100 keV, \circ - 200 keV, $+$ - 400 keV e \times - 800 keV. Os espectros estão normalizados.

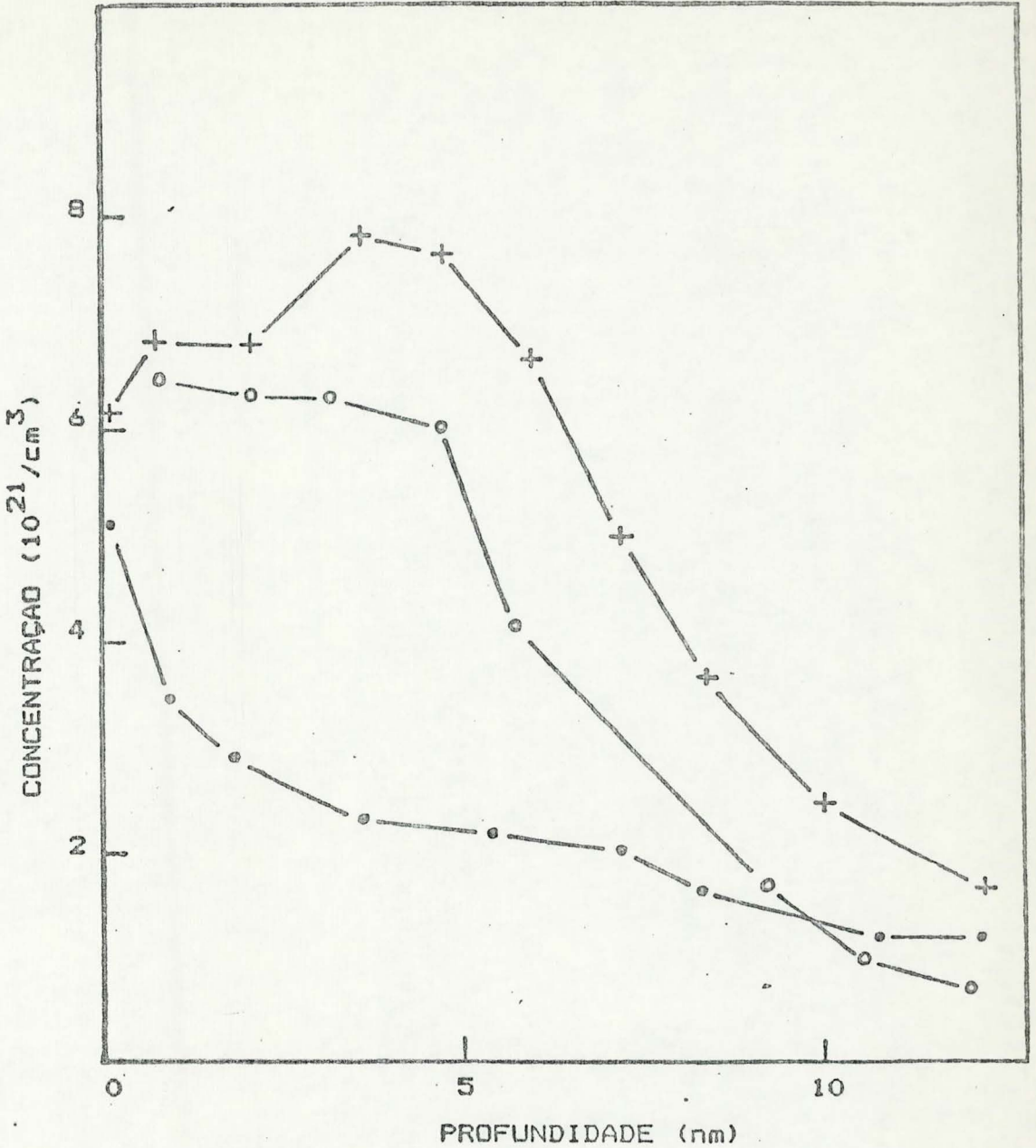


FIG. 4.7: Perfil de antimônio implantado por recuo em silício por bombardeamento com Ar⁺ com dose de 1,0x10¹⁶ cm⁻² e energias de: •- 60 keV, +- 120 keV e o- 180 keV. Resultados obtidos por meio de espectrometria Auger.

4.2.3 Comportamento da Dose Recuada em Função da dose de argônio incidente

Nos parágrafos anteriores verificamos que tanto o bombardeamento com Ar^+ ou Ge^+ resultam em comportamentos semelhantes quanto a influência da energia sobre a taxa de recuo e sobre o perfil de concentração de antimônio. Consequentemente os mecanismos físicos envolvidos no processo de implantação por recuo devem ser os mesmos para os dois casos. Por isso julgamos desnecessário analisar as características após o bombardeamento repetidamente para as duas espécies de ions. Continuaremos por enquanto apenas com o caso do Ar^+ , retomando a análise do bombardeamento com Ge^+ apenas quando da caracterização das amostras após o recozimento.

Para determinarmos o comportamento da dose recuada em função da dose incidente, bombardeamos as amostras com ions de argônio com doses entre $1,0 \times 10^{14}$ e $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 120 keV. A Figura 4.8 apresenta a curva dose recuada versus dose incidente. Vemos que a dose recuada cresce com a dose incidente até que esta última atinja o valor de cerca de $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Verifica-se uma lei empírica da forma

$$D_r = a D^b \quad (4.3)$$

onde D_r é a dose recuada, D é a dose incidente e a e b são parâmetros experimentais valendo respectivamente $7,5 \text{ cm}^{-1/8}$ e $0,938$. Quando a dose incidente é de $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ a dose recuada atinge seu valor máximo, que é de $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

partir deste valor a dose recuada decresce acentuadamente.

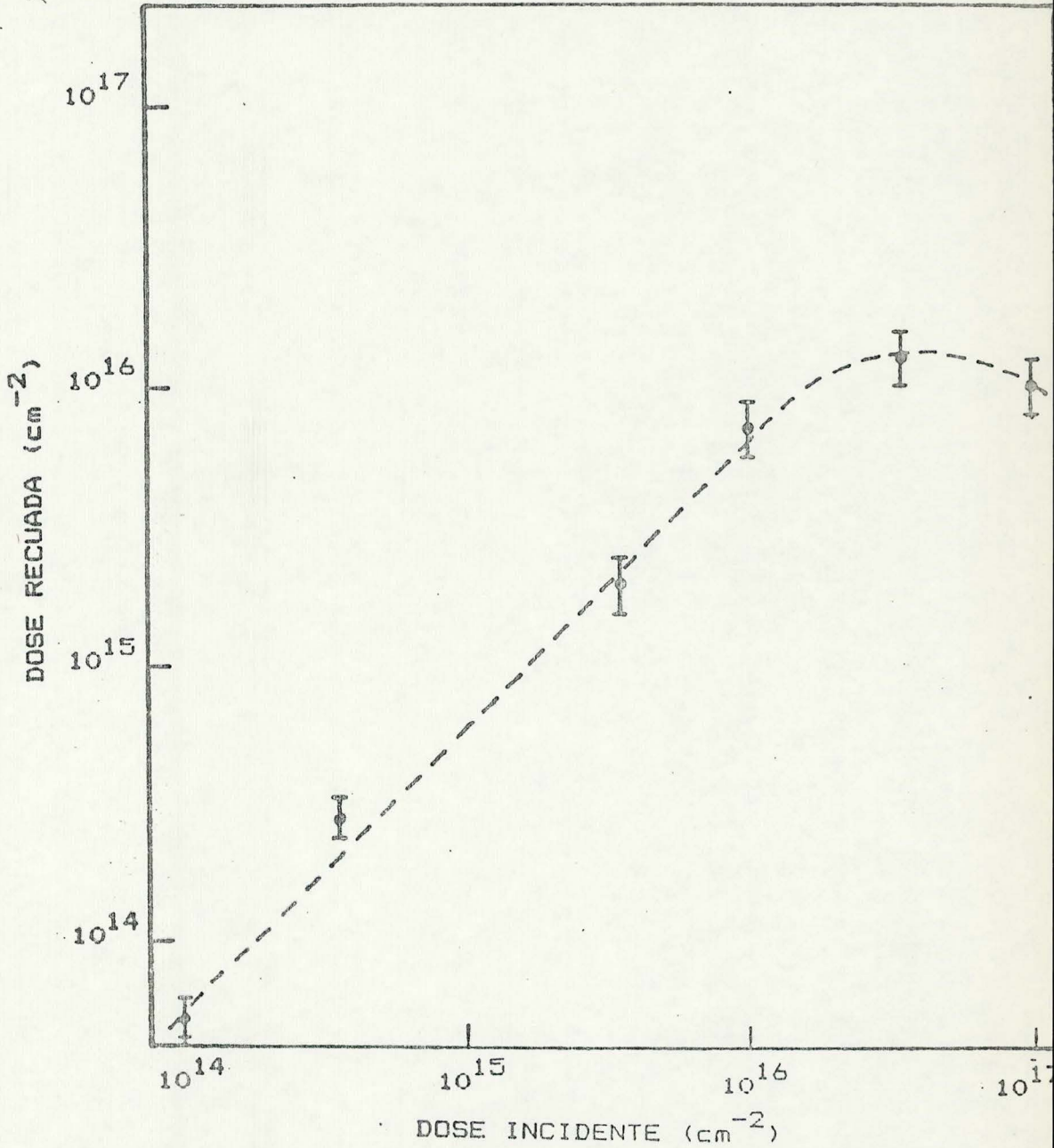


FIG. 4.8: Dose recuada de Sb em Si por bombardeamento com Ar com energia de 120 keV e dose incidente entre 1,0 × 10¹⁴ a 1,0 × 10¹⁷ cm⁻².

4.2.4 Comportamento do Perfil de Antimônio em Função da Dose de Argônio Incidente

A figura 4.9 mostra a parte do espectro RBS correspondente ao sinal do antimônio de amostras bombardeadas com Ar^+ com quatro doses diferentes. A escala vertical foi normalizada. A figura 4.10 relaciona a largura à meia altura de cada perfil em função da dose incidente. Nota-se que a largura à meia altura do perfil de antimônio cresce com o aumento da dose de argônio incidente.

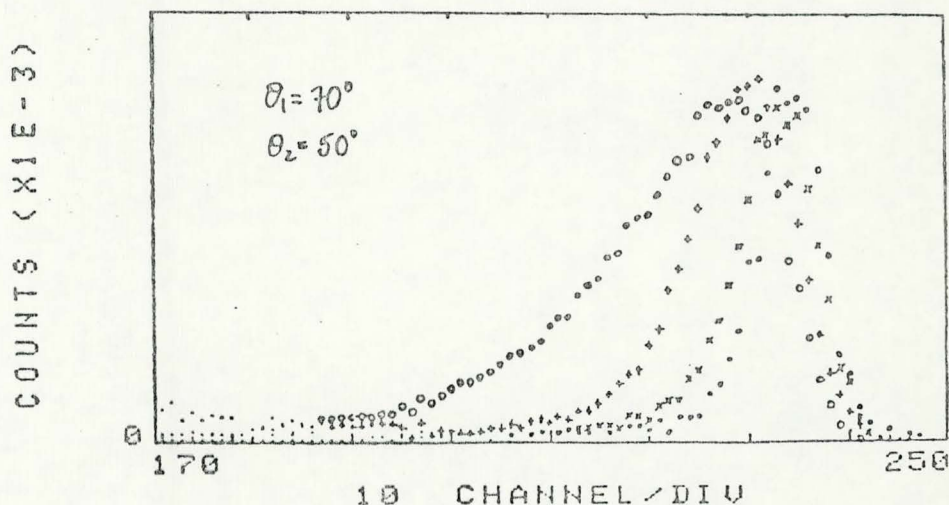


FIG. 4.9: Espectros RBS obtidos após a reproção do filme de antimônio, de amostras bombardeadas com Ar^+ com energia de 120 keV e doses de: $\bullet - 1,0 \times 10^{14}$, $\times - 1,0 \times 10^{15}$, $+ - 1,0 \times 10^{16}$, $\circ - 1,0 \times 10^{17}$ cm^{-2} . Os espectros foram normalizados.

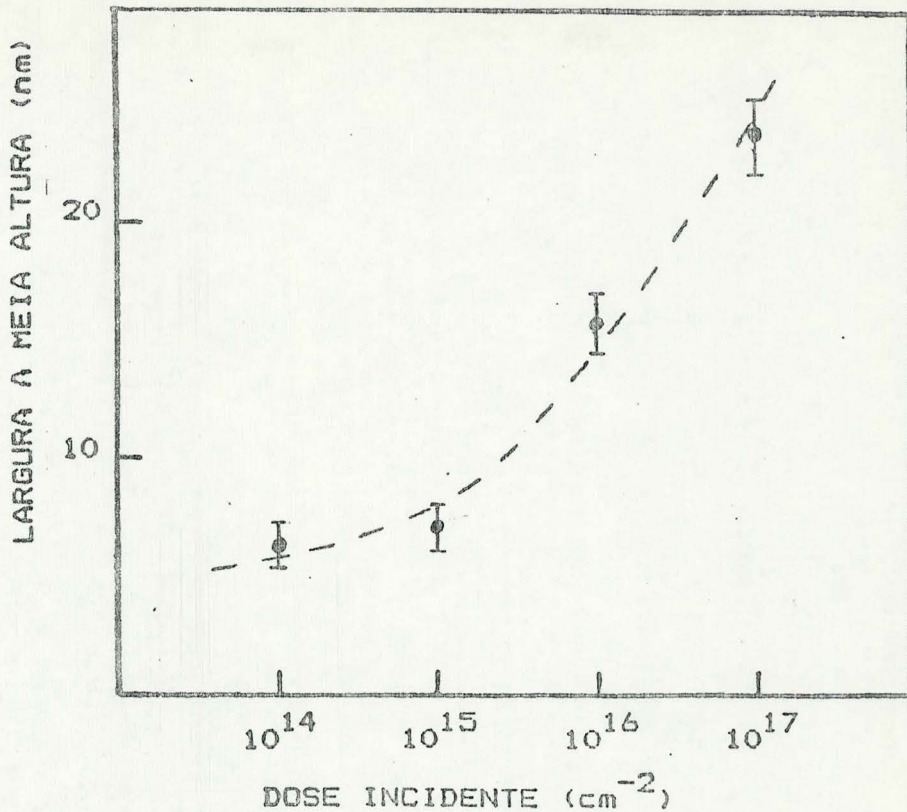


FIG. 4.10: Largura a meia altura do perfil de antimônio implantado por recuo em silício por bombardeamento com Ar com energia de 120 keV e dose entre $1,0 \times 10^{14}$ e $1,0 \times 10^{17}$ cm⁻².

Uma análise mais detalhada do comportamento do perfil de antimônio em função da dose incidente foi realizada por meio de espectrometria de elétrons Auger. A figura 4.11 mostra diretamente o perfil de antimônio resultante do bombardeamento de amostras por íons de argônio com doses entre $5,0 \times 10^{15}$ e $3,0 \times 10^{16}$ cm⁻² e energia de 90 keV. Verifica-se o alargamento dos perfis, em concordância com o que foi observado por RBS.

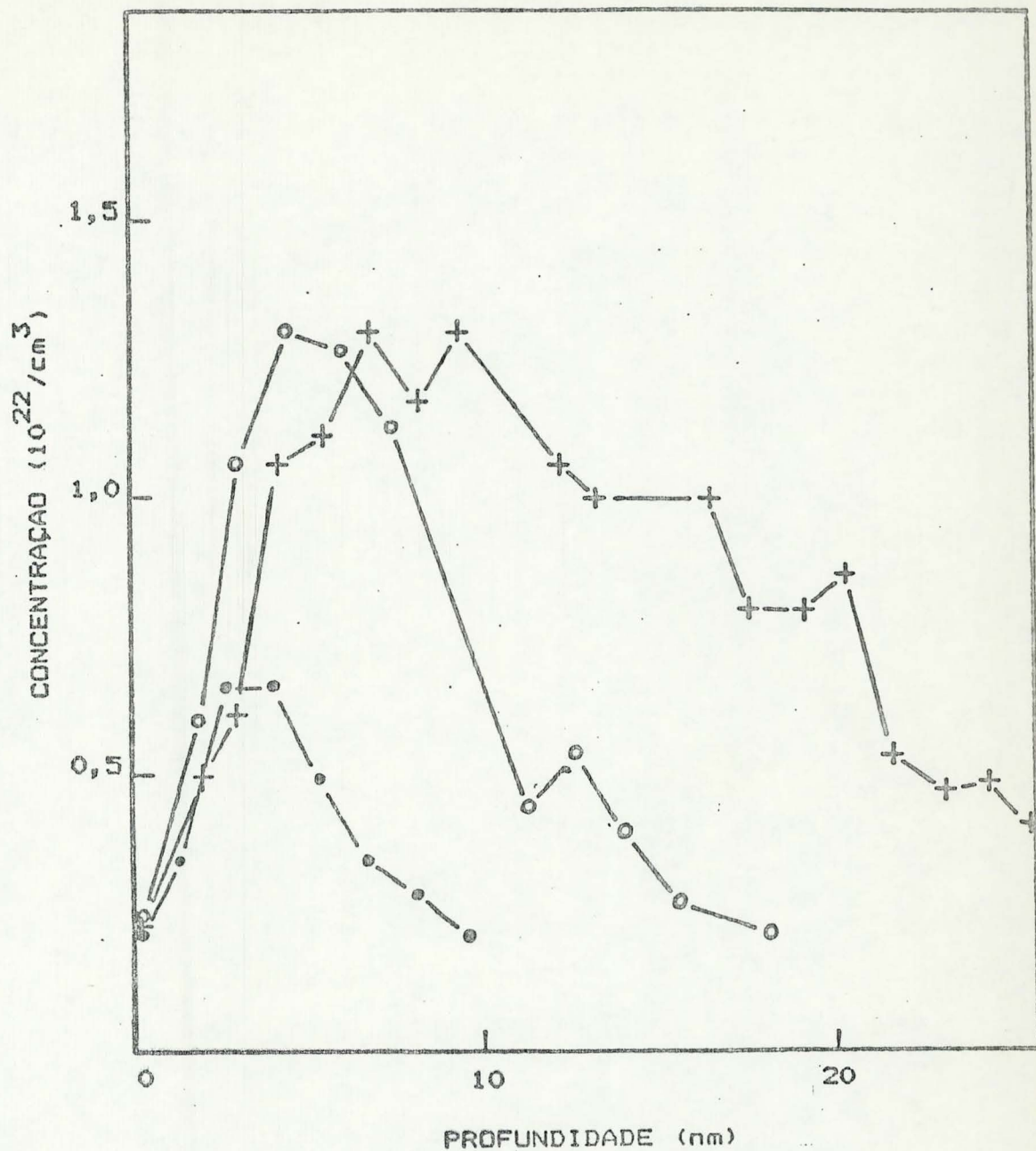


FIG. 4.11: Perfil de antimônio implantado por recuo em silício por bombardeamento com Ar^+ com energia de 90 keV e doses de: \bullet - $5,0 \times 10^{15}$, \circ - $1,0 \times 10^{16}$ e $+$ - $3,0 \times 10^{16}$ cm^{-2} .

4.2.5 Influência da Temperatura do Alvo

Os bombardeamentos anteriores foram realizados mantendo-se o alvo à temperatura ambiente. Para verificarmos se a temperatura da amostra exerce um papel importante no processo de implantação por recuo de antimônio em silício, realizamos uma série de bombardeamentos com Ar^+ com dose de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, energia de 90 keV e temperatura do alvo entre 100 e 300 °C. A figura 4.12 mostra somente a parte dos espectros RBS correspondentes ao sinal de antimônio para os casos de bombardeamentos a três temperaturas diferentes. Observa-se que os espectros possuem todos a mesma largura à meia altura. Consequentemente a temperatura não exerce influência detectável sobre o perfil de antimônio implantado por recuo, dentro do intervalo de temperaturas de substrato que utilizamos.

4.2.6 Influência da Densidade de Corrente Iônica

Para verificar se o fluxo de ions influi no resultado da implantação por recuo de antimônio em silício realizamos bombardeamentos com Ar^+ com dose de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 90 keV, com a densidade de corrente iônica entre 1 e 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$. A figura 4.13 mostra novamente o sinal correspondente ao antimônio em espectros RBS, para bombardeamentos com quatro densidades de corrente diferentes. Como os espectros possuem todos a mesma largura à meia altura, concluímos que a densidade de corrente, ou fluxo de ions não exerce influência apreciável sobre o perfil de antimônio implantado por recuo, dentro do intervalo de densidades de corrente que

utilizamos.

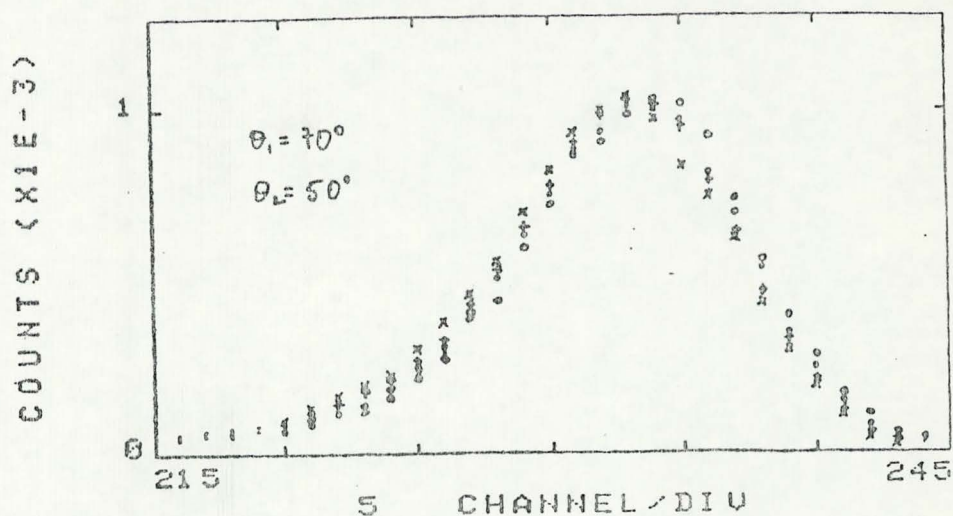


FIG. 4.12: Espectros RBS obtidos após a remoção do filme de antimônio de amostra bombardeadas com Ar com dose de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, energia de 90 keV e temperaturas do alvo de: + 20 °C, • - 100 °C, ◦ - 200 °C e x - 300 °C.

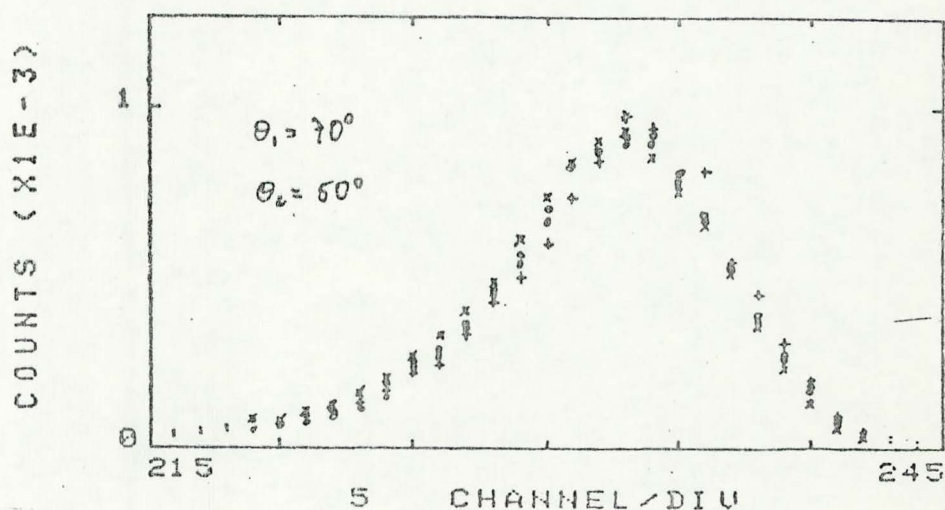


FIG. 4.13: Espectros RBS obtidos após a remoção do filme de antimônio de amostras bombardeadas com Ar com dose de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, energia de 90 keV e densidades de corrente iônica de: • - 1, ◦ - 5, + - 10 e x - 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RECOZIDAS (recristalização e substitucionalidade)

A análise após o recozimento teve por objetivo verificar a qualidade cristalina, o grau de substitucionalidade do antimônio e verificar se houve modificação no perfil deste dopante. Para recozimento empregamos processos de recozimento isotérmico tanto rápido como prolongado, e ainda a associação de ambas técnicas. Utilizamos a técnica RBS com feixe em incidência não alinhada para determinar a concentração total de antimônio e a técnica RBS com feixe alinhado na direção $\langle 100 \rangle$ [37] para determinar a qualidade cristalina da camada implantada e a fração de átomos de antimônio em sítios substitucionais. Realizamos também medidas elétricas de resistência de folha e mobilidade Hall pelo método de Van der Pauw [43,44] para determinação da fração de antimônio eletricamente ativa da mobilidade dos portadores.

4.3.1 Amostras Bombardeadas com Argônio

A presença de átomos de argônio em concentração maior que $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ impede a recristalização em lâminas de silício submetidas a processos de recozimento isotérmico prolongado (ver seção 2.2.1). Neste trabalho estudamos as condições de recristalização de lâminas implantadas com argônio sob recozimento isotérmico rápido.

Amostras de silício tipo p de orientação $\langle 100 \rangle$ foram submetidas a duas implantações sucessivas de Ar^+ com doses de $1,8 \times 10^{15}$ e $2,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energias de 100 e 200 keV.

respectivamente. O perfil de argônio resultante, calculado pelo programa PRAL [45] é mostrado na figura 4.14. Este bombardeamento gera uma camada amorfa que se estende da superfície da lâmina até a profundidade de 300 nm, conforme avaliação feita por análise RBS alinhado com a direção $\langle 100 \rangle$. As amostras foram recozidas à temperaturas de 850, 950 e 1050 °C, durante tempos de 10, 20 e 60 s.

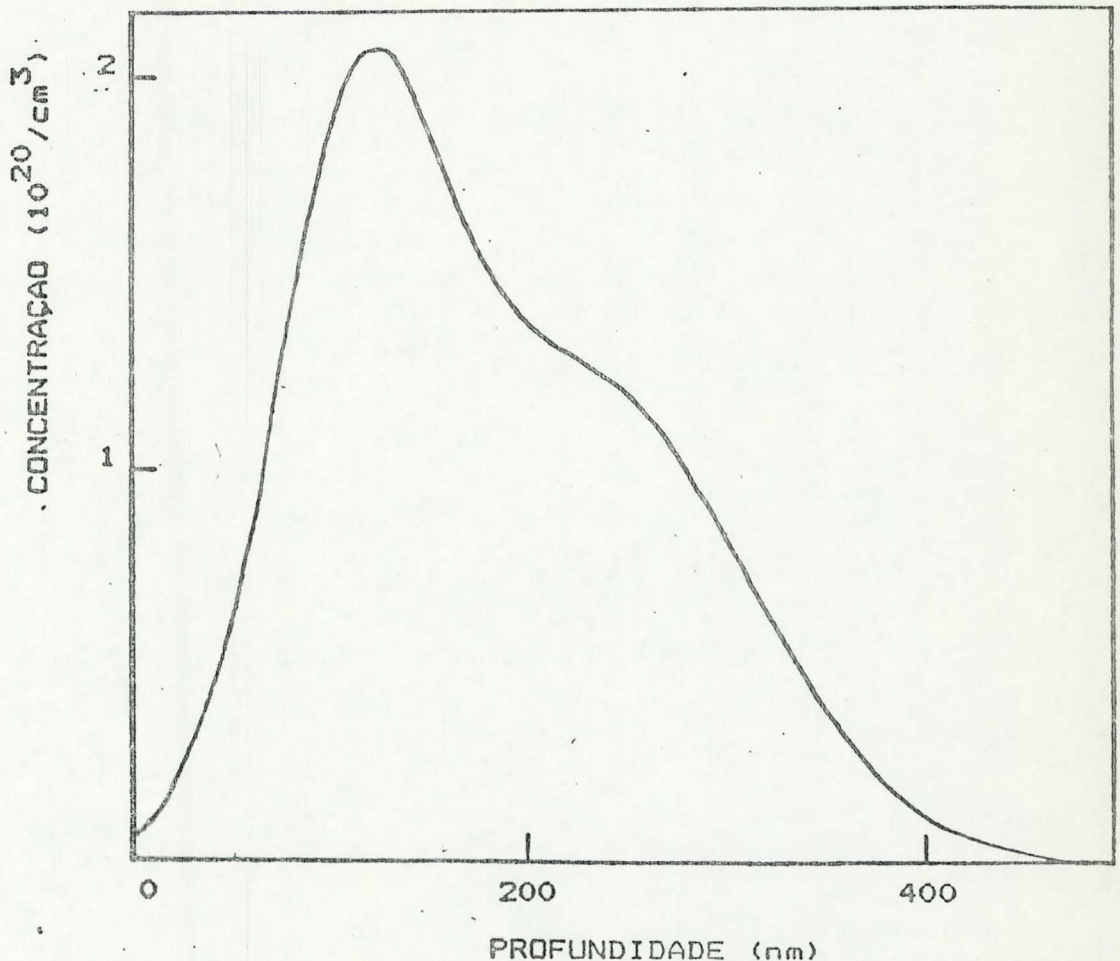


FIG. 4.14: Perfil de argônio calculado através do programa PRAL, para bombardeamentos sucessivos sobre silício nas condições $1,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 100 keV e $2,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 200 keV.

A análise da qualidade cristalina das amostras realizada por meio de análise RBS com feixe alinhado na direção $\langle 100 \rangle$ (figura 4.15) demonstra que para recozimento

1050 °C e tempos de 20 e 60 s a espessura da camada amorfa praticamente não se altera. A epitaxia de fase sólida é inibida a uma profundidade de aproximadamente 120 nm. Observando a figura 4.14, vemos que nesta profundidade a concentração estimada de argônio é de $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

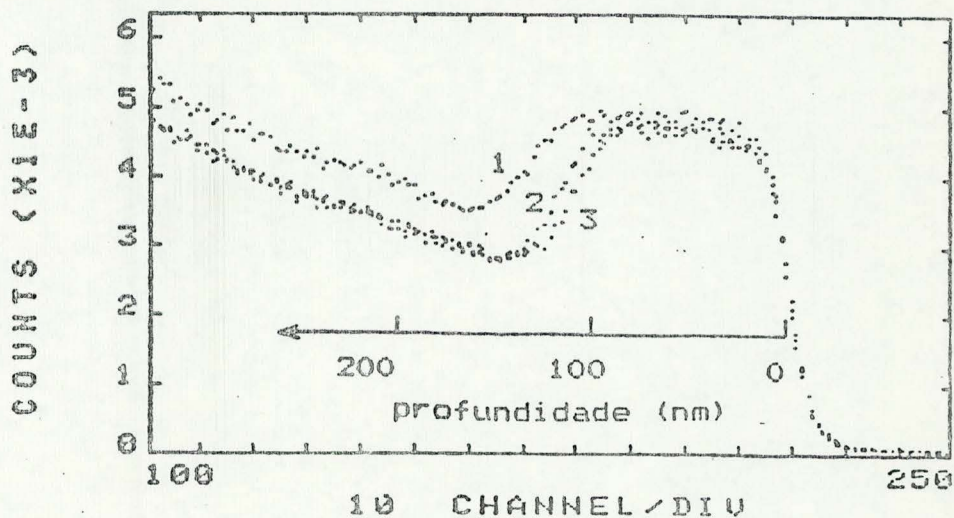


FIG. 4.15: Espectros RBS alinhados na direção $\langle 100 \rangle$ obtidos após o recozimento de amostras bombardeadas com Ar nas condições $1,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 100 keV e $2,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 200 keV.

No caso particular de implantação por recuo, as condições para a ocorrência de recristalização são mais favoráveis. Além da dose ser mais baixa, parte desta é retida no filme de antimônio. Na figura 4.16 mostramos os espectros aleatório e canalizado obtidos de uma amostra implantada por recuo com dose incidente de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 120 keV e recozida a 1050 °C durante 40 s. Observa-se que o espectro canalizado é característico de uma rede mono-cristalina, porém com alta densidade de defeitos residuais, pois o

sinal referente ao substrato no espectro canalizado é cerca de 10 % do sinal aleatório ($X_{\min} = 10 \%$), enquanto que para uma lâmina perfeitamente cristalina este valor atinge 3 %. O sinal correspondente ao antimônio no espectro alinhado é igual a 60 % do sinal observado no espectro aleatório. Isto indica que apenas 40 % dos átomos de antimônio ocupam sítios substitucionais. Verifica-se também que houve perda de 99 % do antimônio durante o processo de recozimento. A área do pico no espectro aleatório corresponde a uma concentração de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, enquanto que para esta dose incidente registra-se uma dose recuada de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

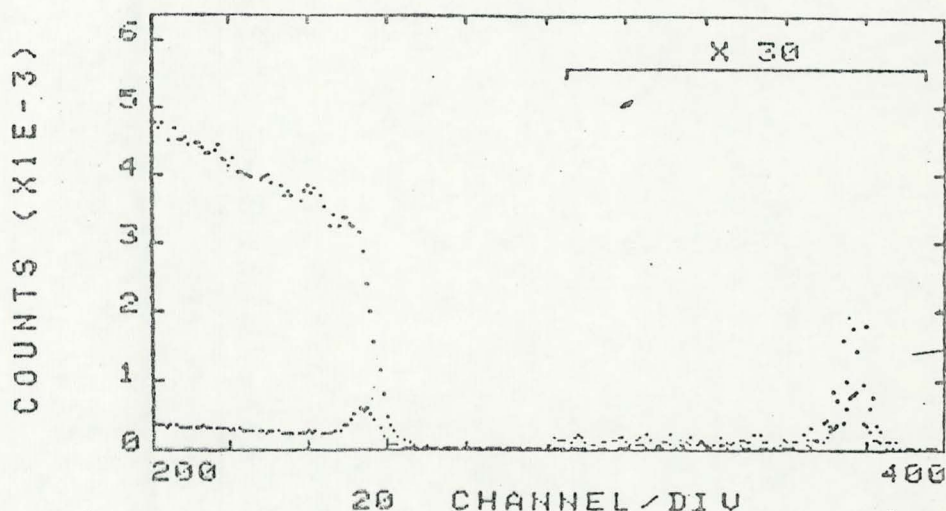


FIG. 4.16: Espectros aleatório e alinhado na direção $\langle 100 \rangle$ de amostra bombardeada com Ar^+ com dose de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 120 keV, obtidos após recozimento a 1050°C , 40 s.

4.3.2 Amostras Bombardeadas com Germânio

Ao contrário do argônio, a presença de átomos de germânio na fase amorfa do silício não prejudica o processo de recristalização epitaxial de fase sólida (ver seção 2.2.2). Entretanto, o recozimento da região próxima à superfície deverá ser significativamente afetado pela elevada concentração de antimônio nela presente, que atinge até duas ordens de grandeza acima do limite de solubilidade sólida ($7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) [48].

4.3.2.1 Caracterização por RBS Alinhado

As amostras foram bombardeadas com germânio, com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 250 keV (para a qual a taxa de recuo é máxima). Investigamos o recozimento nas condições abaixo mencionadas:

- i) 950°C , 60 s,
- ii) 1050°C , 60 s,
- iii) 1150°C , 20 e 40 s.

Na figura 4.17 mostramos os espectros RBS aleatório e alinhado com a direção $\langle 100 \rangle$ da amostra recozida na condição 1150°C , 40 s. O sinal do espectro canalizado é 4% do sinal aleatório ($X_{\min} = 4\%$) e corresponde à uma lâmina de silício com boa qualidade cristalina. Observa-se a mesma qualidade cristalina para os casos de recozimento a 950°C e 1050°C .

Na figura 4.18 mostramos o sinal correspondente ao antimônio nos espectros aleatório e alinhado para todas condições de recozimento. Observam-se os seguintes aspectos importantes:

i) Em todas as amostras analisadas a concentração máxima de antimônio localiza-se na superfície do silício, com valor de aproximadamente $3,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

ii) Na amostra recozida a 950°C a substitucionalidade é de 63 %. Os átomos de antimônio intersticiais localizam-se na superfície e em sua proximidade.

iii) Nas amostras recozidas a 1050 e 1150°C a substitucionalidade atinge cerca de 90 % (ver tabela 4.3).

iv) A perda de antimônio foi maior na amostra recozida a 950°C . O recozimento a temperaturas mais elevadas permite a retenção de uma maior quantidade de antimônio (tabela 4.3).

v) O recozimento introduziu modificações do perfil inicial. O alargamento do perfil aumenta com a temperatura de recozimento. Entretanto, a camada dopada ainda permaneceu muito rasa, inferior a 0,1 μm de profundidade.

Assim como as amostras bombardeadas com argônio também nas bombardeadas com germânio ocorreu perda de antimônio durante o tratamento térmico. Entretanto, por análise RBS realizada após recozimento a 1150°C e 40 s, porém antes da remoção da camada protetora de SiO_2 (ver seção 3.2) verificou-se que a área do pico de antimônio correspondia ainda à dose implantada por recuo (figura 4.19). Isto indica que a perda de antimônio deve necessariamente ocorrer poste

riormente, na etapa de remoção do óxido.

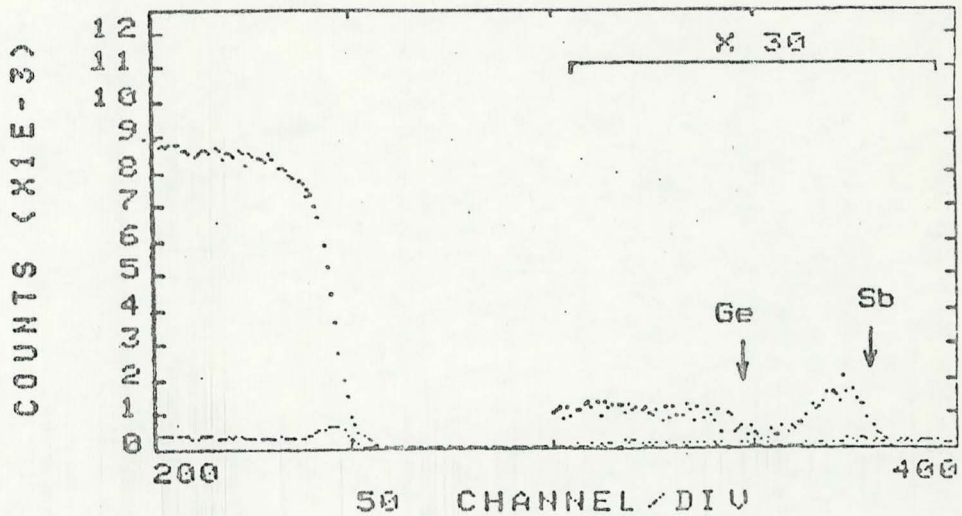


FIG. 4.17: Espectros RBS aleatório e alinhado na direção $\langle 100 \rangle$ de amostra bombardeada com Ge^+ com dose de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 250 keV, recozida a 1150°C , 40 s.

Na tabela 4.3 mostramos um resumo dos resultados obtidos por análise RBS. Nesta tabela apresentamos os valores de substitucionalidade, da densidade superficial substitucional e total de antimônio e da largura a meia altura do perfil de antimônio (com a correção devido à dispersão introduzida pelo sistema de detecção) para cada condição de recozimento.

TABELA 4.3: Resultados da análise RBS de amostras bombardeadas por Ge^+ com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 250 keV após o recozimento.

CONDIÇÃO DE RECOZIMENTO	X_{min} (%)	SUBST. (%)	DENSIDADE TOTAL ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	DENSIDADE SUBST. ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	LARGURA A MEIA ALT. (nm)
950°C , 60 s	4	63	1,1	0,7	25
, 60	4	88	1,3	1,2	29
1150, 20	4	89	1,3	1,2	31
1150, 40	4	92	1,4	1,3	34

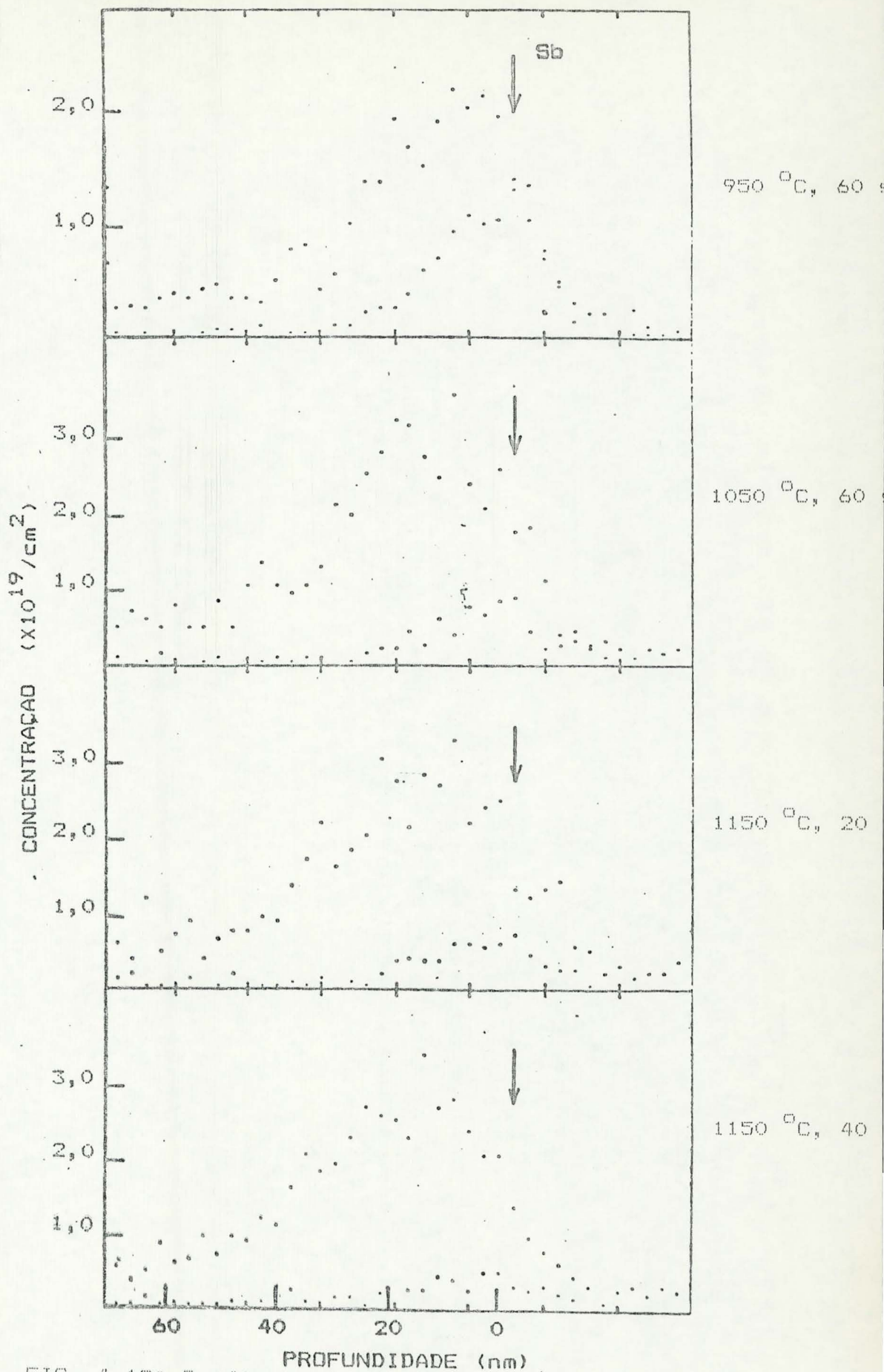


FIG. 4.18: Perfis total e intersticial de antimônio.

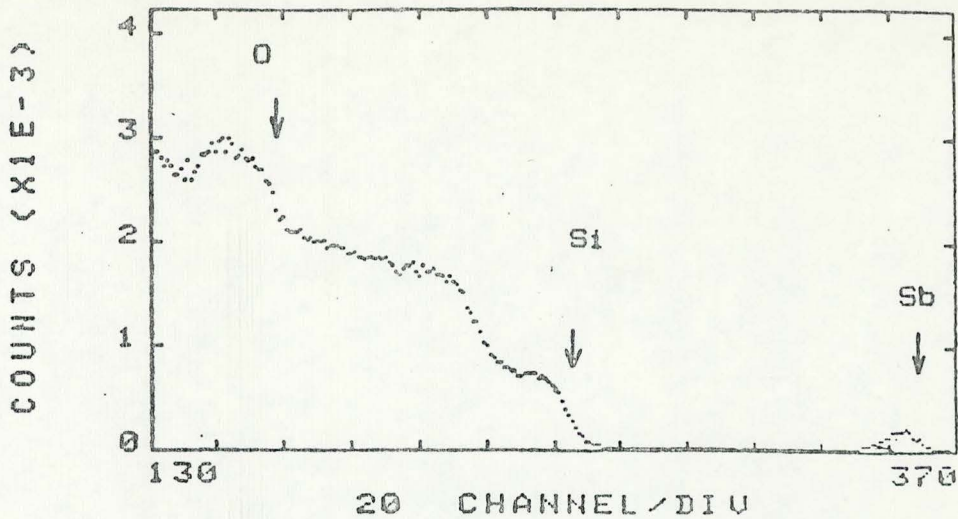


FIG. 4.19: Espectro RBS de amostra bombardeada com Ge^+ com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 250 keV, recozida a 1150°C , 40 s, obtido antes da remoção da camada protetora de SiO_2 .

4.3.2.2 Medidas Elétricas

Realizamos medidas de resistência de folha e mobilidade Hall empregando o método de Van der Pauw [43], que fornecem informações a respeito da densidade superficial e mobilidade dos portadores de carga. Uma descrição detalhada do método e do equipamento utilizado encontra-se na referência [44].

Foram analisadas amostras bombardeadas com dose entre $5,0 \times 10^{14}$ e $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e energia de 250 keV, recozidas nas condições descritas na seção anterior, além de amostras recozidas nas condições 600°C , 1 h e 600°C , 1 min, mais 1200°C , 5 s.

As medidas elétricas em dispositivos de Van der Pauw foram realizadas com a corrente através da amostra igual a 1,0 mA e a indução magnética perpendicular à amostra de $4,6 \times 10^3$ G. A tabela 4.4 relaciona os valores de resistência de folha, mobilidade e densidade superficial de portadores para todas condições de bombardeamento e recozimento. Consideramos a mobilidade dos elétrons igual à sua mobilidade Hall [44].

TABELA 4.4: Resultados das medidas elétricas de amostras bombardeadas com doses entre $5,0 \times 10^{14}$ cm⁻² e $5,0 \times 10^{15}$ cm⁻² e energia de 250 keV, após o recozimento.

N ^o	DOSE ($\times 10^{15}$ cm ⁻²)	CONDIÇÃO DE RECOZIMENTO	RESISTÊNCIA DE FOLHA ($\times 10^{-2}$ Ω/\square)	MOBILIDADE ($\times 10^2$ cm ² /Vs)	DENSIDADE DE PORTADORES ($\times 10^{14}$ cm ⁻²)
1	0,5	950 ^o C, 60 s	9,3	1,6	0,4
2		1050 , 60	6,2	1,2	0,8
3		1150 , 20	4,1	1,1	1,2
4		1150 , 40	5,0	1,2	1,1
5		600 , 1 h	8,4	1,3	0,6
6		[600 , 1 h + 1200 , 5 s]	5,0	1,2	1,0
7	1,5	1150 ^o C, 40 s	3,1	0,98	3,0
8		600 , 1 h	5,4	0,98	1,2
9	5,0	1150 ^o C, 40 s	2,1	0,93	3,2
10		600 , 1 h	5,0	0,96	1,3
11		[600 , 1 h + 1200 , 5 s]	2,4	0,80	3,2

Pela análise dos dados acima detetamos os seguintes fatores importantes:

i) Nas amostras em que foram realizadas análises por RBS canalizado e medidas elétricas, a densidade de dopantes em posições substitucionais (ver tabela 4.3) é sempre maior ou igual à densidade de portadores.

ii) A resistência de folha decresce com o aumento da dose incidente.

iii) Os valores medidos de mobilidade estão em acordo com os encontrados na literatura [46] para concentrações de dopantes da ordem de 10^{19} cm^{-2} , que é a concentração efetiva média presente nas amostras.

iv) Observa-se um sensível aumento da densidade de portadores nas amostra submetidas ao pulso adicional de 1200°C por 5 s em relação às amostras que foram recozidas apenas na condição 600°C , 1 h. Entretanto, as condições de recozimento mais eficientes são 1150°C , 20 ou 40 s.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 MECANISMOS FÍSICOS DA IMPLANTAÇÃO POR RECUO

Os resultados obtidos acerca da influência dos parâmetros do bombardeamento sobre a densidade superficial e sobre o perfil de concentração do antimônio implantado por recuo, são utilizados nesta seção como suporte para análise dos mecanismos físicos envolvidos neste particular processo de dopagem.

5.1.1 Relações Entre Dose Incidente, Dose Recuada, E Perfil de Antimônio Implantado por Recuo

O comportamento por nós observado, da dose recuada em função da dose incidente (figura 4.8) concorda com o relatado por Maillot e colaboradores [30]. Tal comportamento deve-se à evolução dos perfis de concentração em torno da interface Sb/Si e à erosão por pulverização iônica da superfície do filme de antimônio. A figura 5.1 tem como objetivo ilustrar um modelo simplificado para explicar a evolução dos perfis de concentração de antimônio e de silício quando este sistema é submetido a bombardeamento iônico. Mostra-se a concentração relativa destes elementos em função da profundidade em quatro situações diferentes: i) antes do bombardeamento; ii), iii) e iv) após bombardeamento com doses aproximadamente de 10^{15} , 10^{16} e 10^{17} cm^{-2} respectivamente.

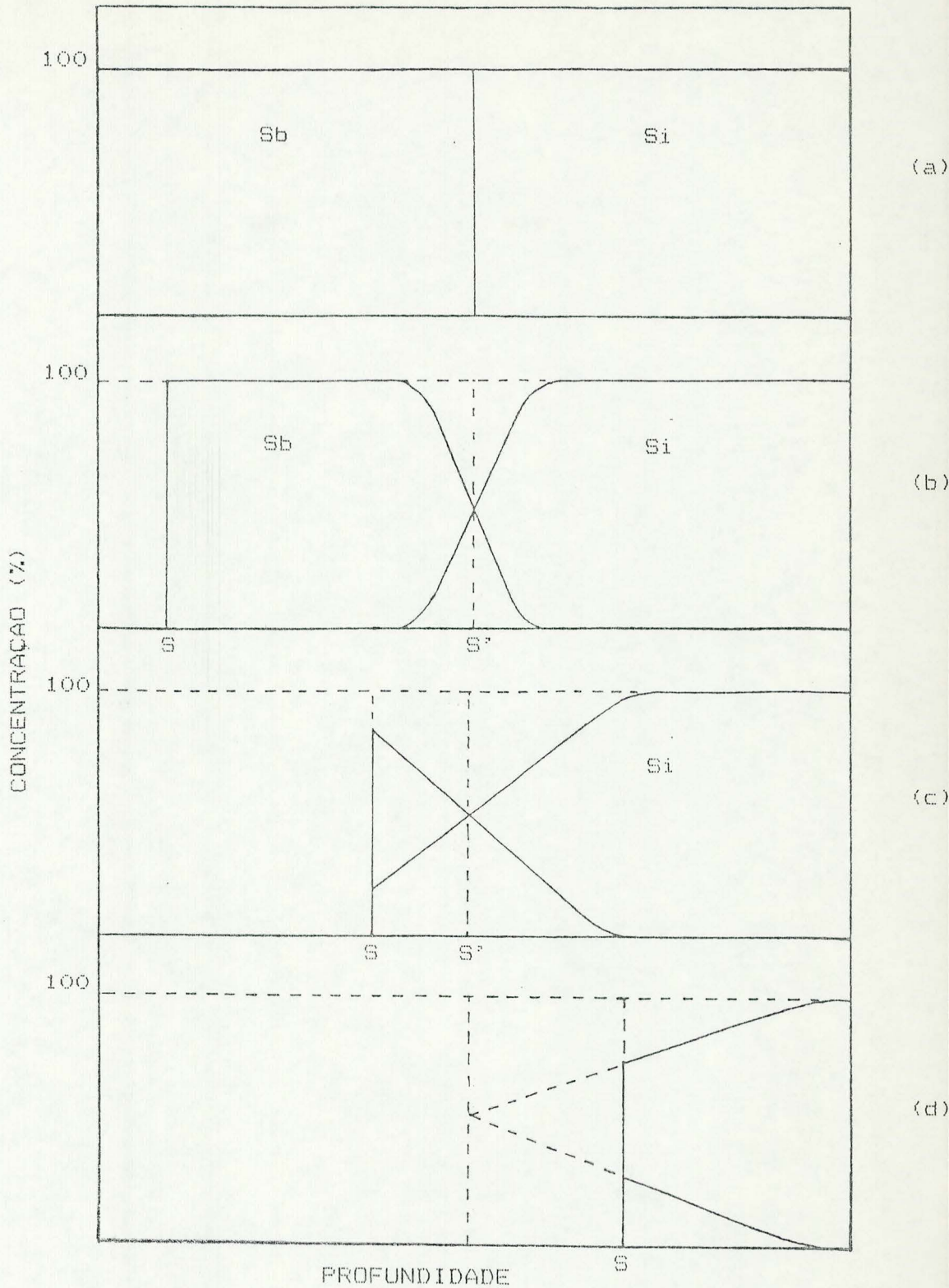


FIG. 5.1: Modelo da evolução dos perfis de concentração de antimônio e silício durante o bombardeamento iônico. (a) antes do bombardeamento; (b) dose de 10^{16} cm^{-2} ; (c) dose de 10^{16} cm^{-2} ; (d) dose de 10^{17} cm^{-2} .

Consideremos o sistema filme/substrato submetido a bombardeamento com fluxo de íons constante. Com o decorrer do tempo (ou dose incidente crescente) ocorre um progressivo alargamento da região misturada, devido à relocação dos átomos do alvo resultante das colisões que sofrem com os íons incidentes. Esta afirmativa baseia-se no modelo teórico de Littmark (seção 1.1.1) e na hipótese de que a relocação de átomos ocorre predominantemente por meio de colisões secundárias, cuja validade será comentada adiante. Na continuação do processo, após cessar o bombardeamento, as amostras são submetidas a um ataque químico que remove preferencialmente os átomos de antimônio que não foram implantados no silício (ver seção 4.2). Analisando a tabela 4.2 verificamos que a quantidade de antimônio remanescente após este ataque não se altera significativamente para diferentes tempos de duração deste ataque. Isso permite-nos afirmar que o ataque químico cessa em uma região de concentrações de antimônio e silício bem determinadas. Na elaboração da figura 5.1 supuzemos estas concentrações como 50 % para ambos os elementos.

Durante o bombardeamento ocorre erosão da superfície do filme de antimônio devido à pulverização iônica. O resultado das medidas da taxa de pulverização de antimônio por bombardeamento com argônio (seção 4.1) indica um valor de aproximadamente 6,5 átomos por íon incidente para a energia de 120 keV. A espessura da camada removida por erosão é dada pela equação

$$\delta = \frac{S \cdot D}{\rho}$$

(5.1)

onde δ é a espessura da camada removida, S é a taxa de pulverização, D é a dose incidente e ρ é a densidade atômica do alvo. Como a densidade atômica do antimônio é de $3,3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, uma dose de $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ a taxa de pulverização de 6,5 átomos/ion é suficiente para remover completamente o filme de 60 nm que foi depositado.

Na figura 5.1 S representa a superfície da amostra após o bombardeamento. Após o ataque químico, com a remoção do filme remanescente, fica exposta a superfície indicada por S' . De acordo com esta ilustração a situação (b) representa o intervalo em que a dose recuada cresce com a dose incidente. Nesta situação o bombardeamento acarreta um aumento contínuo na quantidade de antimônio na região além de S' , a qual não será removida pelo ataque químico. A erosão iônica que ocorre na superfície da amostra ainda não afeta a evolução dos perfis de concentração na região da interface. Aumentando-se a dose incidente, alcança-se a situação (c) da figura 5.1. Neste caso a erosão da superfície do filme já é suficiente para fazer com que a superfície S penetre na região misturada, aproximando-se da superfície S' . Esta erosão é responsável pela diminuição do número de átomos disponíveis para serem implantados por recuo, levando à saturação da dose recuada. Aumentando ainda mais a dose incidente, alcançamos a situação (d), para a qual a superfície S ultrapassa S' . Para doses de tal ordem ou maior a erosão iônica é responsável pela remoção de dopantes que poderiam ficar retidos no silício após o ataque químico.

5.1.2 A Importância do Mecanismo de Colisões Secundárias

A análise dos resultados apresentados nas figuras 4.12 e 4.13 revela que a largura do perfil de concentração de antimônio independe tanto da temperatura do alvo como da densidade de corrente iônica (fluxo de ions). Isto indica que não ocorre difusão térmica e nem difusão auxiliada por radiação deste dopante [7]. Consequentemente, o processo de relocação de átomos no sistema Sb/Si é unicamente de origem balística.

Nossos resultados acerca da taxa de recuo em função da energia dos ions bombardeantes (Ar^+ ou Ge^+), apresentados nas figuras 4.3 e 4.4 demonstram que esta é proporcional à taxa de deposição de energia pelos ions incidentes na região da interface. As nossas medidas foram realizadas após bombardeamento com dose incidente baixa, situação na qual a interface é bem definida, como exemplificada na figura 5.1 (b). Neste caso, o número de átomos de antimônio que atravessam a interface (implantados por recuo) é proporcional ao número de átomos colocados em movimento na região adjacente a esta interface. Este número é descrito pela função de relocação, que segundo Littmark (seção 1.1.1) é proporcional à taxa de deposição de energia em processos de colisões secundárias. Como uma evidência adicional da pouca importância das colisões primárias, verificamos pelo exame das figuras 4.5 e 4.6 que a largura à meia altura do perfil de antimônio implantado por recuo independe da energia com que foi realizado o bombardeamento. Sabe-se que em processos de colisões primárias

ions mais energéticos geram recuantes com maior energia, e portanto com maior alcance no interior do substrato. Este fato resultaria necessariamente em um alargamento do perfil com o aumento da energia, o que não é observado dentro do limite de sensibilidade da análise RBS (9 nm).

5.2 RECRISTALIZAÇÃO

5.2.1 Concentração Total de Antimônio Após o Recozimento

Em todas as lâminas submetidas à implantação por recuo há uma região com profundidade em torno de 20 nm em que a concentração de antimônio excede $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (ver figuras 4.7 e 4.11), portanto muito acima do limite de solubilidade sólida em equilíbrio termodinâmico ($7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [47]). Além do antimônio também estão presentes nessa região, átomos de argônio ou de germânio, cujas concentrações, calculada através do programa PRAL [45] para as doses de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de Ar^+ e $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de Ge^+ são respectivamente 1×10^{20} e $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Como estas doses superam o limite mínimo para a amorfização [48], a região dopada resulta amorfa. É portanto necessária a realização de um processo de recozimento com objetivo de recristalizar a rede de silício e colocar os átomos de antimônio em sítios substitucionais, onde tornar-se-ão eletricamente ativos. Este processo de recozimento é afetado de forma significativa pela concentração de antimônio, dependendo da espécie química, também pelos íons utilizados como projéteis no bombardeamento.

5.2.1.1 Influência da Alta Concentração de Antimônio na Recristalização Epitaxial do Silício

Comentaremos inicialmente a influência dos átomos de antimônio sobre o processo de recristalização. Estudos da epitaxia de fase sólida em silício dopado com antimônio revelam que ocorre uma redução da taxa de crescimento epitaxial e até mesmo a sua paralização quando a fase amorfa contém uma elevada concentração deste dopante. O retardamento permite que ocorram problemas como a formação de precipitados de antimônio na fase amorfa [49] ou ainda o crescimento de uma camada contendo defeitos tipo células (uma camada policristalina na qual os cristais estão quase alinhados) [50].

A redução da concentração de antimônio, verificada em todas as amostras estudadas, por ocasião da remoção cap de SiO_2 por solução de HF, deve ser consequência do fato de a epitaxia de fase sólida não ter se completada até a superfície. Sabe-se que a epitaxia ocorre até que a interface amorfo/cristal atinja uma região em que a concentração de antimônio ultrapasse o limite de solubilidade em silício [47]. A partir deste ponto há a formação de precipitados de antimônio e dependendo das condições de recozimento ocorre ou a nucleação de policristais, ou a formação de uma camada contendo defeitos tipo células, ou simplesmente a permanência de uma camada amorfa. A natureza defeituosa desta camada fortemente dopada permite posteriormente que ela seja removida juntamente com a camada protetora de SiO_2 .

5.2.1.2 Influência da Presença de Átomos de Argônio Sobre a Recristalização Epitaxial do Silício

Nas amostras bombardeadas com Ar^+ apenas uma concentração de $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ de antimônio foi retida após o recozimento, conforme indica a figura 4.16 e apenas 40 % destes átomos ocupam sítios substitucionais. Este resultado insatisfatório deve-se ao problema adicional da formação de bolha de argônio na fase amorfa, por ocasião do bombardeamento com argônio, e do posterior efeito negativo que este fenômeno exerce sobre o processo de recozimento, conforme é comentado na seção 2.2.1.

5.2.1.3 Influência da Presença de Átomos de Germânio Sobre a Recristalização Epitaxial do Silício

Nas amostras bombardeadas com Ge^+ a concentração de antimônio retida após o recozimento foi no mínimo uma ordem de grandeza maior em relação às amostras bombardeadas por Ar^+ . Isto deve ser atribuído ao fato de o germânio possuir propriedades químicas semelhantes às do silício e ser incorporado 100 % substitucional em sua rede cristalina [34], portanto não exercendo qualquer influência negativa no processo de epitaxia de fase sólida (ver seção 2.2.2). Assim o único obstáculo à epitaxia nas amostras implantadas por recozimento por bombardeamento com Ge^+ é apresentado pelo efeito comentado da alta concentração de antimônio.

De início discutiremos os resultados da análise RBS das amostras bombardeadas com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Segundo a tabela 4.3, em todas as amostras recozidas à temperatura maior ou igual a 950°C houve um alargamento do perfil de antimônio em relação ao verificado imediatamente após o bombardeamento (9nm), sendo que a largura a meia altura aumenta com a temperatura do recozimento. A redistribuição de antimônio a partir de 900°C foi também observada em outros trabalhos [49]. Observamos também que a concentração de antimônio retida em cada amostra aumenta com a temperatura. Estes dois fatos podem ser relacionados, considerando-se que a difusão de antimônio para o interior do silício permite que uma maior quantidade de antimônio distribua-se abaixo do limite de solubilidade, podendo então ser incorporada à rede cristalina em posições substitucionais. De acordo com a figura 4.19 a concentração máxima de antimônio substitucional na amostra recozida a 950°C é de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Nas amostras recozidas a 1050 e 1150°C este valor é de $3,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Estes valores são iguais ao limite de solubilidade sólido nestas temperaturas [47], e portanto as amostras não apresentam concentrações meta-estáveis.

5.2.2 Concentração Eletricamente Ativa de Antimônio

As medidas de resistência de folha e mobilidade Hall realizadas nas amostras bombardeadas com dose de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de Ge^+ revelaram valores de densidade de portadores ligeiramente menores que a densidade de antimônio substitucional obtida por análise RBS. Isto pode ser expli

cado pelo fato de átomos de antimônio estarem ligeiramente deslocados de um sítio substitucional da rede, possivelmente formando complexo com vacância [51]. Desta forma estes são considerados substitucionais em análise RBS, embora não sejam eletricamente ativos. Este fato é mais evidente nas amostras recozidas a 950 e 1050 °C.

A análise das amostras bombardeadas com Ge^+ com dose de $1,5 \times 10^{15}$ e $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ revelam que, em todas as condições de recozimento, a densidade de portadores aumenta com a dose incidente. Conforme verificamos experimentalmente, o bombardeamento com doses crescentes além de resultar em uma maior concentração volumétrica de antimônio implantado, dá origem a um perfil de implantação mais profundo (ver seção 5.1). Desta maneira, já antes da redistribuição provocada pelo recozimento, uma maior quantidade de antimônio distribui-se em concentrações abaixo do limite de solubilidade, permitindo assim maior incorporação à rede cristalina.

O valor de resistência de folha obtido após bombardeamento com dose de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e recozimento a 1150 °C, 60 s ($210 \Omega/\square$) é o mais baixo observado em experiências de implantação por recuo de antimônio em silício com recozimento por epitaxia de fase sólida. Grob e colaboradores [28] obtiveram um valor mínimo de $36 \Omega/\square$, porém com recozimento por laser pulsado e epitaxia de fase líquida. Neste caso houve completa redistribuição do perfil de antimônio, de modo que a implantação por recuo perdeu sua principal característica, que é justamente o perfil raso. Por recozimento em

prolongado em forno a 850 °C, o menor valor de resistência de folha reportado no trabalho de Grob [28] foi de 380 Ω/\square . Já no trabalho de Ishiwara e Furukawa [52], por implantação por recuo de antimônio por bombardeamento com Si^+ foi obtido um valor mínimo para a resistência de folha de 2 $\text{k}\Omega/\square$ após recozimento a 900 °C por 10 minutos em atmosfera de nitrogênio.

CONCLUSÃO

O primeiro aspecto relevante estudado neste trabalho refere-se ao mecanismo físico que governa a implantação por recuo de antimônio em silício. Como não observamos difusão térmica nem difusão auxiliada por radiação, concluímos que o processo ocorre por meio de mistura por efeito balístico na interface Sb/Si. Verificamos que a largura do perfil de concentração de antimônio implantado por recuo é determinado unicamente pela dose e independe da energia dos ions incidentes. Isto indica que a mistura é determinada pelo mecanismo de colisões secundárias. Como resultado do bombardeamento temos uma camada fortemente dopada cujo perfil de concentração de dopante possui uma largura à meia altura em torno de 10 nm para uma dose incidente típica de 10^{15} cm^{-2} .

O segundo aspecto relevante estudado relaciona-se com a ativação elétrica dos átomos de antimônio implantados por recuo. Verificamos que os ions utilizados como projéteis desempenham um papel importante no processo de recristalização epitaxial, pois as amostras bombardeadas com Ge^+ apresentaram melhores características cristalográficas que as bombardeadas por Ar^+ . Concluimos por atribuir este fato às diferenças químicas entre estes átomos. O germânio é quimicamente semelhante ao silício (ambos pertencem ao grupo IV da tabela periódica) e são elementos totalmente miscíveis na fase cristalina [35]. Por outro lado, o argônio possui estrutura eletrônica diferente, com máxima solubilidade sólida em

74
silício bastante baixa ($<10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [47].

Verificamos que mais de 90% dos dopantes implantados por recuo são removidos juntamente com a capa protetora de SiO_2 utilizada durante o recozimento. A perda de dopantes é menor quando o recozimento é realizado em condições que permitem uma pequena redistribuição do perfil. Deste modo obtivemos a incorporação à rede cristalina de uma densidade de dopantes de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, em uma camada superficial com meia largura de 30 nm. Neste caso obtivemos resistência de folha de $210 \Omega/\square$ após recozimento térmico rápido a 1150°C e 40 s. A utilização prática desta estrutura depende ainda da possibilidade de construção de contatos ôhmicos que não deteriore a camada dopada. Isto poderia ser obtido por exemplo por meio de deposição de um filme de siliceto por processo de co-pulverização catódica. Os resultados obtidos em nosso trabalho, melhores que os reportados anteriormente por outros pesquisadores, devem ser creditados ao fato de termos utilizado Ge^+ como projétil e à técnica de recozimento rápido empregada. O bombardeamento com Ge^+ , como já foi comentado, não apresenta os problemas verificados por ocasião do bombardeamento com gases nobres.

Estudos complementares sobre a dopagem de silício por implantação por recuo devem incluir a caracterização elétrica da junção n^+p (corrente reversa X tensão, tensão de ruptura) e a passivação desta camada dopada. É interessante também estudar mais detalhadamente, por meio de técnicas apropriadas (por exemplo, microscopia eletrônica de transmis-

são), a camada fortemente dopada que é removida por ocasião do ataque químico com HF. Através de microscopia eletrônica de transmissão, da camada de silício fortemente dopada que é removida por ocasião do ataque químico com solução de HF.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Dennard, F. Gaensslen, H. M. Yu, V. Rideout, E. Bassous e A. Le Blanc, IEEE J. Sol. Stat. Circuits S.C - 9 (1974) 252.
- [2] D. Christensen e H. Bay, Appl. Phys. Lett. 28(9) (1976) 491.
- [3] J. M. Shannon, Appl. Phys. Lett. 24(8) (1974) 369.
- [4] J. Gyulay em: Ion Implantation Science and Technology, ed. J. F. Ziegler, Academic Press, 1984, pag. 139.
- [5] D. Hagman, Nucl. Instr. and Meth. 209/210 (1983) 683.
- [6] T. Hirao, G. Fuse, K. Inoue, S. Takaganagi, Y. Yageshi e S. Ishikawa, J. Appl. Phys. 50(8) (1979) 5251.
- [7] J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau e L. S. Hung, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 1.
- [8] P. Sigmund, Appl. Phys. Lett. 14(3) (1969) 114.
- [9] P. Sigmund, Phys. Rev. 184(2) (1969) 383.
- [10] H. E. Roosendaal, U. Littmark e J. B. Sanders, Phys. Rev. B 26(9) (1982) 5261.
- [11] D. K. Brice, J. Appl. Phys. 46(8) (1975) 3387.
- [12] P. Sigmund e A. Gras-Marti, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 25.
- [13] A. Gras-Marti, Phys. Stat. Sol. (a) 76 (1983) 621.
- [14] U. Littmark e P. Sigmund, J. Phys. D: Appl. Phys. 8 (1975) 241.
- [15] K. R. Winterbon, Radiation Effects 48 97.
- [16] U. Littmark, Nucl. Instr. and Meth. B7/8 (1985) 684.
- [17] K. B. Winterbon, P. Sigmund e J. B. Sanders, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 37 (1970).
- [18] J. Lindhard, M. Sharff e H. E. Shiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33 14 (1963).
- [19] J. F. Gibbons, L. A. Christel em: Second Interim Report on Computer Aided Engineering of Semiconductor Integrated Circuits, Stanford Electronics Laboratory, pag. 4, 1979.

- 77
- [20] L. A. Christel e J. F. Gibbons, J. Appl. Phys. 51 (1980) 6176.
- [21] L. A. Christel, S. Mylroie e J. F. Gibbons em: Computed Aided Design of Integrated Circuit Fabrication Processes for VLSI Devices, Stanford University, 1981, pag. 176.
- [22] L. Csepregi, J. W. Mayer e T. W. Sigmon, Appl. Phys. Lett. 29(2) (1976) 92.
- [23] L. Csepregi, E. F. Kennedy e J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3906.
- [24] L. Csepregi, E. F. Kennedy, T. J. Gallagher e J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4243.
- [25] S. S. Lau, J. Vac. Sci. Technol. 15(5) (1978) 1658.
- [26] E. F. Kennedy, L. Csepregi, J. W. Mayer e T. W. Sigmon, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4142.
- [27] J. G. Perkins e P. T. Stroud, Nucl. Instr. and Meth. 102 (1972) 109.
- [28] A. Grob, J. J. Grob, N. Mesli, D. Salles e P. Siffert, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 85.
- [29] M. Bruel, M. Flocari e J. P. Gaillard, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 91.
- [30] B. Maillot and M. Bruel, Nucl. Instr. and Meth. 209/210 (1983) 707.
- [31] P. Revesz, M. Wittmer, J. Roth e J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5199.
- [32] M. Wittmer, J. Roth, P. Revesz e J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5207.
- [33] P. Revesz e J. W. Mayer, Phys. Stat. Sol. (4) 54 (1979) 513.
- [34] C. M. Hasenack, J. P. de Souza e I. J. R. Baumvol, Nucl. Instr. and Meth. B14 (1986) 290.
- [35] J. C. C. Fan e C. H. Anderson Jr., J. Appl. Phys. 52(6) (1981) 4003.
- [36] T. Sands, J. Washburn, E. Myers e D. K. Sadana, Nucl. Instr. and Meth. B7/8 (1985) 337.
- [37] W. Chu, J. W. Mayer e M. A. Nicolet em: Backscatterin Spectrometry, Academic Press, New York, 1977.
- [38] G. R. Booker e C. E. Benjamin, J. Electr. Soc. (Dec 1962) 1208.

- [39] C. R. Peter em: Anais do 12^o SEMISH, Porto Alegre, julho de 1985, pag. 693.
- [40] C. M. Hasenack em: Recozimento Isotérmico Rápido de Si Implantado com As, tese, Porto Alegre, 1983.
- [41] N. J. Taylor em: Basic Auger Concepts, Varian Associates, Report No. 47.
- [42] T. Tsurushima e H. Tanoue, Computer Program: Damage Distribution in 3-element Substrate (N.460406, Revised 1975-2) Tanashi, Tokio, Japan.
- [43] J. J. van der Pauw, Phillips Res. Repts. 13 (1958) 1.
- [44] P. Hemett em: Ion Implantation Science and Technology, ed. J. F. Ziegler, Academic Press, 1984, pag. 211.
- [45] J. P. Biersack em: Ion Implantation Techniques, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982, pag. 157.
- [46] A. S. Grove em: Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Willey and Sons, 1967.
- [47] F. A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J. 39 (1960) 205.
- [48] J. F. Gibbons, Proc. IEEE 6 (1972) 1962.
- [49] J. S. Williams, Nucl. Instr. and Meth. 209/210 (1983) 219.
- [50] J. Narayan, H. Naramoto e C. W. White, J. Appl. Phys 52 (1982) 912.
- [51] A. N. Larsen, F. T. Pedersen, G. Weyer, R. Galloni, R. Rizzoli e A. Armigliato, J. Appl. Phys. 59 (1986) 1908.
- [52] H. Ishiwara e S. Furukawa em: Proc. of International Conference on Ion Implantation In Semiconductors, Boulder, 1976, pag. 375.
- [53] C. M. Hasenack em: Recozimento Térmico Rápido de Camadas de Si Amorfizadas por Implantação Iônica, tese de doutorado, Porto Alegre, 1986.
- [54] S. P. Murarka em: Silicides for VLSI Applications, Academic Press, 1983, Pag. 117.