

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Síntese de SiC por implantação iônica de
carbono em SIMOX(111) e Si(111)

Roberto Moreno Souza dos Reis

Dissertação elaborada sob orientação
do Prof. Dr. Rogério Luís Maltez e
apresentada ao Instituto de Física da
UFRGS como requisito final à
obtenção do título de Mestre em
Física.

Porto Alegre

Abril 2009

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Rogério Maltez pela orientação, e sua dedicação, neste trabalho.
- Ao Prof. Henri Boudinov e aos amigos do Laboratório de Microeletrônica
- Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica e do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.
- À minha família.
- A todos que, de alguma forma, colaboraram para a execução deste trabalho.

RESUMO

SiC é um semicondutor promissor para dispositivos eletrônicos de alta-potência, alta-frequência e alta temperatura e a síntese de uma camada epitaxial de SiC por implantação, na superfície do Si, pode ser uma via de integração com a tecnologia de Si. Implantação em alta temperatura (600°C) através de uma capa de SiO₂, recozimento pós-implantação a 1250°C sob um ambiente de Ar (com 1% de O₂) e ataque químico são a base da presente síntese. Implantações à energia de 40 keV foram executadas em substratos SIMOX(111) e Si(111), cobertos com uma capa de 100 nm de SiO₂. Implantação em SIMOX foi o foco principal. Isto nos permitiu obter uma camada sintetizada de SiC separada do Si *bulk* e analisar as conseqüências estruturais. Neste caso, foi produzida a conversão da camada superior de 65 nm de Si superior da estrutura SIMOX em 30-45 nm de SiC. Implantações seqüenciais de C (passos de fluências de $\sim 5 \times 10^{16}$ C/cm²), seguidas por recozimento à 1250°C, permitiu estimar as fluências mínimas de C para atingir a estequiometria como $2,3 \times 10^{17}$ C/cm² e $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², quando implantado em SIMOX e em Si, respectivamente. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi empregada para medir a evolução composicional da camada. Pela análise das implantações seqüenciais, foi possível compreender a redistribuição de carbono durante a implantação e recozimento. Uma estrutura de duas camadas é observada no SiC sintetizado separado do Si *bulk*, sendo a camada superficial mais rica em Si. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) mostrou que as camadas sintetizadas são sempre cúbicas e epitaxiais à estrutura original do Si. TEM também mostrou que as implantações diretas, até as fluências mínimas, resultam em uma melhor qualidade estrutural. Para uma fluência muito mais alta (4×10^{17} C/cm²), uma camada completamente estequiométrica é obtida, com redução na qualidade estrutural. Nossos resultados indicam que o excesso de carbono é o principal fator determinante da qualidade cristalina final do SiC sintetizado por feixe de íons, quando comparado ao *stress*, resultante de um casamento de redes forçado entre o substrato Si e o SiC sintetizado.

ABSTRACT

SiC is a promising semiconductor for high-power, high-frequency and high-temperature electronic devices and the synthesis of an epitaxial layer of SiC by implantation, on the surface of Si, can be a route for integration with the Si technology. High temperature implantation (600°C) through a SiO₂ cap, 1250°C post-implantation annealing under Ar ambient (with 1% of O₂), and chemical etching are the base for the present synthesis. 40 keV carbon implantations were performed into SIMOX(111) and Si(111) substrates covered with a 100 nm SiO₂ cap. Implantation into SIMOX was the main focus. It has allowed us to obtain a SiC synthesized layer separated from the bulk silicon and to analyze the structural consequences. In this case, it was performed the conversion of a 65 nm Si(111) overlayer of a SIMOX(111) into 30-45 nm SiC. Sequential C implantations (fluence steps of about 5×10^{16} C/cm²), followed by 1250°C annealing, has allowed to estimate the minimum C fluences to reach the stoichiometric composition as 2.3×10^{17} C/cm² and 2.8×10^{17} C/cm², when implanting into SIMOX and into Si, respectively. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) was employed to measure layer composition evolution. By analyzing the sequential implantations it was possible to understand the carbon redistribution during implantation and annealing. A two-sublayers structure is observed in the synthesized SiC separated from the *bulk* Si, being the superficial one richer in Si. Transmission Electron Microscopy (TEM) has shown that the synthesized layers are always cubic and epitaxial to the original Si structure. TEM also show that single-step implantations, up to the minimum fluences, result in better structural quality. For a much higher C fluence (4×10^{17} C/cm²), a whole stoichiometric layer is obtained, with reduction of structural quality. Our results indicate that excess of carbon content is the major detrimental factor to determine the final crystalline quality in SiC ion beam synthesis, as compared to the stress, resulting from a forced lattice matching between the Si substrate and the synthesized SiC.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	2
RESUMO	3
ABSTRACT	4
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	6
1-Introdução	8
2-Princípios das Técnicas Experimentais empregadas e alguns processos relacionados	13
2.1-Implantação iônica	13
2.1.1-Exemplo de aplicação da técnica de implantação iônica: Substratos SIMOX	18
2.2-Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford	20
2.2.1-Simulação de espectros de RBS através do programa RUMP	30
2.3-Canalização	33
2.4-Microscopia Eletrônica de Transmissão	36
2.4.1-Condição de dois feixes: Imagens de Campo Claro e Campo Escuro	42
2.4.2-Imagens de Alta Resolução	48
2.4.3-Difração de Área Seleccionada	50
2.4.4-Preparação de amostras para análise TEM em vista transversal	51
3-Modificação de Si para Síntese de SiC	55
3.1-Propriedades do C em Si	55
3.2-Fases cristalinas do SiC	58
3.3-Processos básicos que ocorrem durante a implantação de C em Si	59
3.4-Influência do substrato	62
3.5-Dificuldades inerentes do processo e nossos objetivos	62
4-Resultados e Discussões	65
4.1-Implantações em substratos SIMOX(111)	66
4.2-Estudo composicional dos substratos SIMOX(111): Medidas de RBS/C	68
4.2.1-Implantação pelo método “por partes”	69
4.2.2-Implantação direta com a fluência $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$	79
4.2.3-Implantação direta com a fluência $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$	82
4.3-Estudo estrutural dos substratos SIMOX(111): Medidas TEM	85
4.4-Implantação em substratos SiO₂/Si(111): Resultados RBS/C e TEM	103
5-Conclusões	112
REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE – Publicações relacionadas com a presente dissertação	125

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\frac{dE}{dx}$ - Poder de freamento

Φ - Fluência de implantação

$\Psi_{1/2}$ - Ângulo crítico

χ_{\min} - Rendimento mínimo (*Minimum Yield*)

ϵ_e - Seção de choque de freamento eletrônico

ϵ_n - Seção de choque de freamento nuclear

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ - Seção de choque diferencial

σ - Seção de choque diferencial média

ΔR_p - *Straggle*

[S] - Fator de perda de energia

BF – Campo Claro (*Bright Field*)

BOX – Camada de Óxido Enterrada (*Buried Oxide Layer*)

CCD – Dispositivo de Carga Acoplado (*Charge-Coupled Device*)

CVD – Deposição por Vapor Químico (*Chemical Vapor Deposition*)

C_p – Concentração de pico

DF – Campo Escuro (*Dark Field*)

e.z. – Eixo de Zona

$f(\theta)$ – Fator de espalhamento atômico

FWHM – Largura à meia altura (*Full Width Half Maximum*)

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*)

HVEE – *High Voltage Engineering Europa*

IBS – Síntese por Feixe de Íons (*Ion Beam Synthesis*)

MBE – Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy*)

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

RBS/C – Canalização (*Channeling*)

R_p – Alcance projetado

SAD – Difração de uma Área Seleccionada (*Selected Area Diffraction*)

SIMOX – Separação por Implantação de Oxigênio (*Separation by Implantation of OXygen*)

SOV – Camada Superficial de Silício (*Silicon Overlayer*)

SRIM – *The Stopping and Range of Ions in Matter*

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

TF – Transformada de Fourier

ξ - Comprimento de extinção

1 - INTRODUÇÃO

Carbeto de silício (SiC) é um semicondutor que possui características que o habilitam para fabricação de dispositivos de alta frequência e alta potência [1]. A alta energia das ligações entre os átomos de silício (Si) e carbono (C) [2] o torna resistente a ataques químicos, à radiação e às elevadas temperaturas. Adicionalmente, possui uma excelente condutividade térmica (5 W/cm) e um *gap* de banda grande (2,36 eV – 3,33 eV), potencializando a sua utilização em dispositivos emissores de luz azul [1],[3],[4]. Porém, por ser um semicondutor de *gap* de banda indireto, apresenta uma baixa eficiência para eventos de recombinação de portadores relacionados à emissão de luz (0.02%) [5]. Essa baixa eficiência é parcialmente compensada por sua capacidade de trabalhar em elevadas correntes. Quanto à estrutura [6], o SiC apresenta um polimorfismo unidirecional (ao longo da direção [111]) chamado politipismo [1]. Os politipos são diferenciados pela seqüência de empilhamento das ligações tetraédricas entre Si e C, cuja periodicidade determina a simetria do cristal (essas características estruturais serão mais detalhadas na Seção 3.2). As propriedades físicas estão diretamente ligadas ao tipo de simetria da estrutura obtida. Cita-se, a título de exemplo, que o *gap* de banda para a estrutura cúbica (3C-SiC) é de 2,36 eV, enquanto que, para um dos seus politipos hexagonais (2H-SiC), é de 3,3 eV

Além de todas essas características que, por si só, o tornam um semicondutor de interesse, SiC também pode ser utilizado como substrato para o crescimento heteroepitaxial do semicondutor nitreto de gálio (GaN). GaN também é um semicondutor de interesse por também possuir um *gap* de banda grande, porém com a vantagem de ser um *gap* direto. Lasers emissores no comprimento de onda azul já são construídos baseados em GaN e suas ligas [7], onde técnicas especiais de crescimento

são aplicadas para obter-se um material com baixa densidade de defeitos estendidos [7]-[9]. Esses defeitos na estrutura do GaN são ocasionados por uma grande diferença entre o seu parâmetro de rede ($a_{\text{GaN}} = 3,18 \text{ \AA}$) e o da safira (Al_2O_3) ($a_{\text{saf}} = 4,75 \text{ \AA}$), substrato em que usualmente é feito o seu crescimento. SiC oferece um melhor ajuste com a estrutura do GaN, além de uma excelente condutividade térmica (quatro vezes maior do que a do GaN). A condutividade da safira, por sua vez, é quatro vezes menor que a do GaN, o que dificulta a dissipação de calor nos dispositivos. Uma solução tecnológica empregada atualmente é o crescimento de camadas espessas de GaN com a posterior remoção do substrato safira por polimento mecânico [10]. Este processo não seria necessário no caso de se adotar SiC como substrato. Em diversos aspectos SiC se mostra um melhor substrato, porém devido ao seu alto custo e as dificuldades na preparação de sua superfície [11] ele não é utilizado para o crescimento de GaN.

A utilização de substratos silício poderia ser uma ótima solução, do ponto de vista de baixo custo e grandes áreas, porém o crescimento de GaN diretamente sobre Si é muito difícil devido a problemas tais como: nitretação da superfície do Si [12], *melt back* de Si por Ga [13], e a grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica e entre os parâmetros de rede (desajuste semelhante ao caso GaN/Safira) [1].

Por não existir de forma natural, SiC necessita ser fabricado artificialmente. Para o crescimento de SiC, os processos mais utilizados são: sublimação (conhecido como processo de Lely modificado) [14], epitaxia através de deposição por vapor químico (CVD) [15] ou epitaxia por feixe molecular (MBE) [16]. Mesmo com um grande progresso obtido nessas técnicas, a obtenção de um material de boa qualidade cristalina e de maiores dimensões ainda é um desafio. Uma abordagem alternativa seria a síntese de SiC sobre um substrato de Si, o que também poderia trazer benefícios tecnológicos do ponto de vista de integração entre a bem estabelecida tecnologia de Si e as mais

novas tecnologias baseadas em SiC e GaN. Nesta dissertação, investigamos esta última alternativa através da técnica de implantação iônica: implantação até elevadas fluências¹ de C em substratos de Si, seguida de tratamento térmico em alta temperatura. Implantação iônica é uma técnica bem conhecida e utilizada nos processos da indústria de microeletrônica e, por exemplo, possibilitou a fabricação de substratos tipo SIMOX (*Separation by Implantation of Oxygen*), onde uma camada de dióxido de silício (SiO₂) enterrada em um substrato de Si é produzida por implantação de oxigênio. Esse tipo de estrutura também foi utilizado neste trabalho e suas propriedades serão abordadas na Seção 2.1.1.

Trabalhos anteriores [17]–[30] que empregaram esse método para fabricação de SiC demonstraram progressos no sentido de compreender o processo físico básico que ocorre durante a implantação e formação da camada sintetizada. Em sua maioria, são obtidas camadas de SiC enterradas em substratos de silício de orientação (100). O SiC sintetizado apresenta simetria cúbica e está epitaxial com o substrato de Si. Nosso trabalho aborda pontos específicos, ainda pouco ou não estudados, tais como: (a) fluência de implantação reduzida, fator importante para o emprego dessa técnica na fabricação em escala industrial; (b) síntese de SiC superficial utilizando substratos SiO₂/Si [31] e SIMOX(111), (c) utilização de substratos com orientação (111) [31], para viabilizar um eventual crescimento heteroepitaxial de GaN (que possui simetria hexagonal), e (d) utilização de diferentes ambientes de recozimento [31]. Além disso, neste trabalho as estruturas obtidas foram exaustivamente caracterizadas por medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (fracamente adotada por outros autores [17]–[30]), o que nos forneceu informações microestruturais de grande importância.

¹ O termo **dose** é mais correto quando utilizado para energia absorvida (ou depositada) ou densidade de energia. Por outro lado, **fluência** é o termo mais correto quando se trata de íons implantados. Note que a dimensão de dose é energia/massa (J/kg), enquanto que a dimensão de fluência é partículas/área (cm⁻²).

Em um trabalho inicial [31] estudou-se algumas possibilidades de síntese de uma camada fina de SiC (~50nm) sobre um substrato de Si(111). O nosso objetivo era produzir camadas epitaxiais contínuas de SiC que tivessem boa qualidade cristalina. A síntese foi realizada a partir de implantações de íons de C com 40 keV de energia, até uma fluência de 4×10^{17} C/cm², e em amostras de Si(111) e SiO₂/Si(111) (obtidas por oxidação térmica de substratos de Si), mantidas à temperatura de 600°C durante o processo de implantação. Todas as amostras passaram por um tratamento térmico pós-implantação a uma temperatura de 1250°C em ambientes inerte (Ar com 1% de O₂) e oxidante (O₂). Ao final de todo o processo, remove-se o óxido superficial (original ou consequente do recozimento) a fim de expor a camada de SiC à superfície. Os resultados desse trabalho [31] demonstraram que esse método é capaz de sintetizar camadas contínuas e epitaxiais de SiC de simetria cúbica sobre Si(111), e não enterrada. No entanto, a qualidade cristalina do SiC assim obtido foi relativamente pobre [31]. O presente trabalho procura a melhoria da qualidade cristalina do SiC e são discutidos os seguintes temas:

a) importância da fluência de implantação: uma elevada quantidade de C implantado pode gerar regiões muito desordenadas na amostra como-implantada que permanecem até mesmo após os recozimentos. Para investigar tal questão, preparou-se um conjunto de amostras implantadas “por partes”, ou seja, fracionou-se a fluência implantada em quatro períodos de implantação ou mais. Entre esses períodos realizaram-se tratamentos térmicos à 1250°C. Outro ponto importante, foi identificar a existência de uma fluência mínima de implantação que ainda é capaz de produzir camadas contínuas e estequiométricas de SiC, otimizando-se assim o processo de síntese.

b) papel do substrato na qualidade final da síntese: o campo de tensão percebido pela camada que está sendo convertida em SiC, devido a uma diferença de 20% entre os

parâmetros de rede do Si ($a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$) e do SiC ($a_{\text{c-SiC}} = 4,34 \text{ \AA}$), é inexistente ao utilizarmos substratos do tipo SIMOX. Na síntese a partir de SIMOX, a camada de Si superficial, que está separada do substrato Si por uma camada de enterrada de SiO_2 , é totalmente convertida em SiC. A estrutura final obtida é do tipo SiC/SiO₂/Si(111). Neste trabalho foi feita uma comparação entre a síntese de SiC epitaxial ao Si [31] com a presente síntese em SIMOX. Os resultados estruturais a partir destes sistemas, que estão nos limites opostos de tensionamento estrutural, nos permitiram uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos físicos mais determinantes na qualidade da estrutura final.

Como visto acima, neste trabalho são apresentadas e investigadas algumas alternativas para certas dificuldades tecnológicas atuais encontradas na área dos materiais semicondutores para microeletrônica e optoeletrônica. A caracterização da estrutura final é feita a partir do cruzamento de informações entre as diferentes técnicas experimentais de análise utilizadas. Utilizaram-se medidas de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) para se avaliar a composição elementar das amostras, bem como Canalização (RBS/C) como uma medida de rotina da qualidade estrutural. TEM foi extensivamente empregada, quase que na totalidade das amostras, explorando-se as distintas técnicas de contraste de imagem e para obtenção de padrões de difração. Estas técnicas nos possibilitaram uma compreensão mais detalhada dos processos que ocorrem durante esta síntese e serão detalhadas no Capítulo 2. No Capítulo 3, os processos de interação entre C e Si, durante a síntese por implantação, serão descritos de forma mais aprofundada, assim como as dificuldades inerentes ao processo de síntese de SiC. Os resultados e discussões serão apresentados no Capítulo 4, e as principais conclusões e perspectivas de trabalhos futuros no Capítulo 5.

2 - PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS EMPREGADAS E ALGUNS PROCESSOS RELACIONADOS

Este capítulo apresenta os princípios das técnicas experimentais empregadas assim como alguns processos conceitualmente relacionados ou utilizados. De uma maneira sintética procura-se dar ênfase àqueles conceitos mais relacionados com o presente trabalho. As técnicas experimentais empregadas foram:

- Implantação iônica
- Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*)
- Canalização (RBS/C - *Channeling*)
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*)

2.1 - Implantação Iônica

A implantação iônica é um processo no qual íons são acelerados em um campo elétrico, conformados em um feixe, e implantados num material alvo [32]. Tanto a implantação de íons estranhos, 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 totalmente livres de qualquer contaminação podem ser gerados ao se utilizar uma técnica de separação de massas.
- 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.

Durante a penetração do íon no alvo, a sua energia cinética diminui devido a interações com os núcleos dos átomos que constituem o alvo e com seus elétrons livres ou ligados. A razão da perda de energia média pela distância percorrida é chamada de poder de freamento e é dada por [33]:

$$\frac{dE}{dx} = N[\varepsilon_n(E) + \varepsilon_e(E)], \quad (2.1)$$

onde $\varepsilon_n(E) = \left(\frac{1}{N}\right)\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ (2.2) e $\varepsilon_e(E) = \left(\frac{1}{N}\right)\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ (2.3) são, respectivamente, a

seção de choque de freamento nuclear e eletrônico, e N a densidade de átomos no alvo.

A seção de choque de freamento ε é definida como a perda de energia por átomo e por unidade de área do material que a partícula atravessa, em geral eV cm^{-2} . O poder de freamento e a seção de choque de freamento estão relacionados da seguinte forma [33]:

$$\frac{dE}{dx} = N\varepsilon, \quad (2.4)$$

onde N é a densidade atômica volumétrica (átomos/ cm^3).

Devido à natureza estatística dos processos de transferência de energia, mesmo que a energia inicial seja a mesma para todos os íons incidentes, encontraremos 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, $C(x)$, é dada por [33]:

$$C(x) = C_p \exp[-(x - R_p)^2 / 2\Delta R_p^2], \quad (2.5)$$

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

$$C_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Phi}{\Delta R_p} \quad (2.6)$$

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 utilizadas simulações dos perfis de implantação feitas com o programa SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [34] que faz uso de um método de Monte Carlo, considerando o alvo como um sólido amorfo, e adota o modelo ZBL (“Ziegler, Biersack e Littmark”) para a interação de íons energéticos com a matéria [34]. O procedimento ZBL baseia-se no uso de um potencial de interação interatômico universal para o cálculo da seção de choque de freamento nuclear ε_n [34]. Em princípio, qualquer combinação projétil-alvo é bem descrita por este potencial universal. Para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico ε_e , o procedimento ZBL adota um processo de escalonamento, cujos parâmetros de entrada são as seções de choque de freamento eletrônico para o hidrogênio em diferentes meios [34].

O sistema de um implantador de íons é esquematizado na Figura 2.1 e pode ser representado pelos seguintes componentes básicos:

- A. Fonte de íons:** íons são gerados através da injeção de gás, ou evaporação de material sólido, dentro de uma fonte aquecida a altas temperaturas, ou pela injeção de gás em fontes RF (fontes com campo eletromagnético oscilando em rádio-freqüência). A ionização ocorre através de colisão com elétrons liberados de um filamento aquecido por efeito termoiônico. Íons positivos são extraídos da fonte através da aplicação de um potencial negativo, tipicamente de 10 a 30 kV².
- B. Analisador magnético para seleção dos íons ou isótopos:** os íons pré-acelerados pelo potencial de extração (V) são injetados dentro de um eletroímã. O analisador magnético é usado para selecionar os íons que serão posteriormente acelerados. Uma partícula carregada movendo-se a uma velocidade v através de um campo magnético \vec{B} experimentará uma força \vec{F} dada por:

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.7)$$

A força tende mover a partícula em círculos. Para o caso onde \vec{B} é perpendicular à velocidade \vec{v} temos: $q|\vec{v}||\vec{B}| = m|\vec{v}|^2/r$ onde, $m|\vec{v}|^2/2 = qV$.

Como resultado, temos a relação:

$$\frac{m}{q} = \frac{|\vec{B}|^2 r^2}{2V} \quad (2.8)$$

A magnitude do campo magnético \vec{B} pode ser ajustada para selecionar íons com uma massa específica para um dado r e V fixos. Somente os íons com a

² Foi o valor de tensão de extração do feixe que limitou a energia mínima de implantação neste trabalho em 40 keV. Quanto menor for o potencial de extração menor será a corrente do feixe. O potencial de extração de 30 keV foi empregado neste trabalho a fim de maximizar a corrente, uma vez que as fluências são elevadas (acima de 10^{17} cm⁻²). Tipicamente, nessas condições, é necessário um dia inteiro de implantação para se atingir uma fluência de aproximadamente 8×10^{16} C/cm².

relação massa/carga desejada serão defletidos no ângulo correto e selecionados por uma fenda.

C. Aceleração: os íons selecionados são então acelerados através de um potencial uniformemente distribuído dentro de um tubo linear. O valor do potencial de aceleração é ajustado de acordo com a energia final desejada para os íons.

D. Lentes defletoras: lentes eletrostáticas que conformam o feixe e fazem a sua varredura a fim de se obter uma implantação uniforme.³

E. Câmara de implantação: depois de acelerados, os íons são direcionados em uma câmara onde encontra-se a amostra a ser implantada mediante uma varredura uniforme do feixe sobre a amostra.

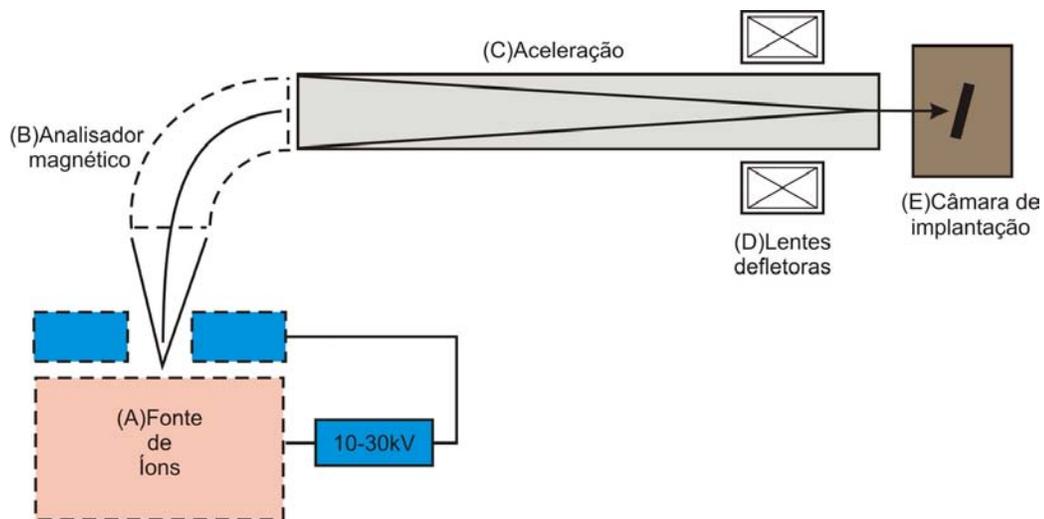


Figura 2.1 – Diagrama de um sistema de implantação apresentando seus principais componentes.

Neste trabalho as implantações foram feitas no implantador HVEE (*High Voltage Engineering Europa*) com tensão terminal máxima de 500 kV [Figura 2.2 (a), (b) e (c)], do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

³ No equipamento utilizado em nosso trabalho, é necessário que os íons sejam acelerados em um potencial mínimo em torno de 10 keV para se obter uma adequada conformação e varredura do feixe.



Figura 2.2 – Implantador HVEE 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Em detalhe: (a) a fonte de tensão, (b) setor de aceleração e (c) câmara de implantação.

2.1.1 - Exemplo de aplicação da técnica de implantação iônica: Substratos SIMOX

O processo de fabricação de substratos SIMOX (*Separation by Implantation of Oxygen*) [34] [Figura 2.3 (a) - (d)] envolve implantações de O^+ com energia de 150 a 300 keV e fluências de aproximadamente $1-2 \times 10^{18} O/cm^2$, suficiente para atingir a concentração requerida para formar SiO_2 [35],[36]. Para minimizar danos na camada superficial, gerados pela alta dose de O, as implantações são feitas com a amostra a uma temperatura de pelo menos 400°C [Figura 2.3 (b)] [37]. Esse processo de implantação em temperatura alta é importante, pois ao ocorrer uma amorfização na superfície esta

acaba impedindo a recristalização do substrato. Após a implantação, uma etapa de recozimento em alta temperatura é necessária [Figura 2.3 (c)]. Tipicamente este recozimento é feito a uma temperatura de 1300°C por várias horas. Esta etapa recupera por completo a cristalinidade da camada superior (SOV – *Silicon Overlayer*) resultando em um filme de Si com uma interface Si/SiO₂ de relativa boa qualidade. Outras conseqüências desta etapa de recozimento são a redução da densidade de defeitos no SOV, e a coalescência do oxigênio implantado na matriz, formando uma camada enterrada de SiO₂ (BOX – *Buried Oxide Layer*) livre de precipitados de Si.

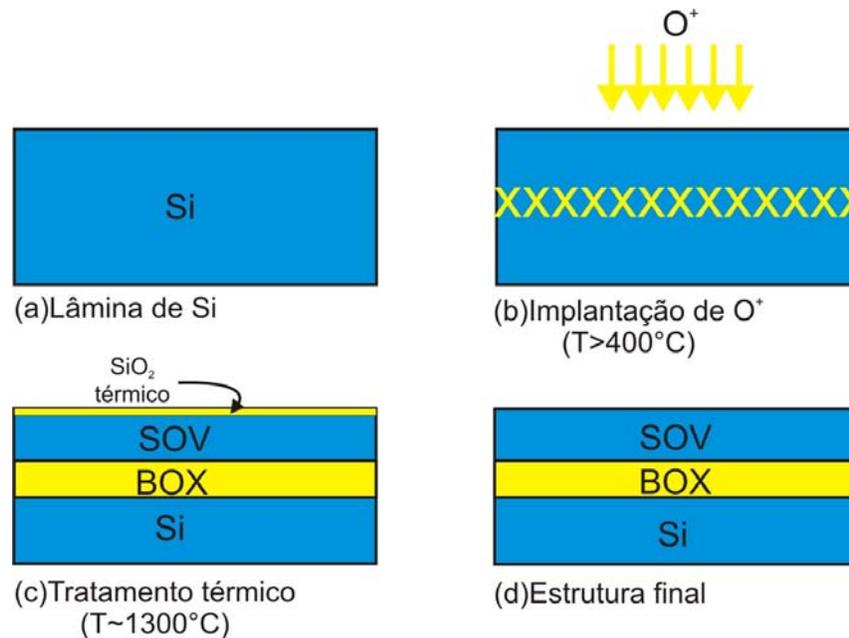


Figura 2.3- Etapas do processo de fabricação de estruturas SIMOX

Alguns cuidados devem ser tomados durante o processo como a contaminação por metais pesados devido ao longo tempo de implantação [38],[39] e o cuidado com a possibilidade de ocorrer deformação plástica no SOV após o tratamento térmico em alta temperatura, isto devido à expansão volumétrica associada à conversão do Si em SiO₂ [40]. A estrutura final obtida por este processo [Figura 2.3 (d)] apresenta vantagens provenientes da possibilidade de fabricação de dispositivos na camada SOV, isolados

eletricamente do substrato Si, tais como: maior resistência de dispositivo quando exposto à radiação, e o aumento da velocidade dos circuitos fabricados sobre esta estrutura [41]. Do ponto de vista estrutural, a ser abordado neste trabalho, foi estudada a conversão da camada SOV em uma camada de SiC. Como comentado anteriormente no Capítulo 1, a estrutura do SiC possui um parâmetro de rede 20% inferior ao do Si, o que ocasiona um elevado tensionamento da camada de SiC sintetizado sobre Si. A camada de SiO₂ enterrada (BOX) deixa a camada de SiC livre do tensionamento que seria provocado pelo substrato de Si.

2.2 - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford

É uma técnica analítica utilizada para caracterização de materiais baseada em eventos de colisão entre um projétil (íon) e os átomos do alvo (amostra) [33]. Ao incidir-se um feixe de íons monoenergético sobre um determinado alvo, o efeito dominante é a penetração desses íons na amostra devido aos processos de colisão em baixo ângulo (ver Seção 2.1 – Implantação Iônica). Porém, espalhamentos em ângulos maiores que 90°, ou retroespalhamento, também ocorrem se o projétil tiver massa inferior à do átomo alvo. Ao medir-se a energia das partículas que são retroespalhadas, conhecendo a energia do feixe incidente, é possível determinar a massa dos elementos que constituem o alvo e suas respectivas concentrações, assim como sua distribuição no interior da amostra.

Normalmente RBS é feito usando-se um feixe de He com uma energia em torno de 1 MeV [33]. O uso de íons de He permite detectar átomos acima de sua massa, ou seja, em princípio apenas as concentrações de H e He não podem ser avaliadas por esta técnica. Energias na faixa de MeV permitem sondar até uma profundidade em torno de

1 μm abaixo da superfície. As medidas de RBS apresentadas nesse trabalho foram feitas com um feixe de He^{++} com energia de 1.2 MeV produzidos pelo acelerador Tandem HVEE de 3 MeV, do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

Na colisão íon - átomo alvo, energia é transferida do íon incidente para o átomo estacionário e seu valor depende da razão das massas do íon incidente e do átomo alvo, portanto, possibilita a determinação da identidade do átomo alvo ao se medir a energia do íon retroespalhado. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/ cm^2 pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre os íons incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas (A) para certo número (Q) de partículas incidentes. A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser avaliada contabilizando-se as perdas de energia do íon nos percursos de entrada e saída no interior da amostra. Um arranjo experimental típico é esquematizado na Figura 2.4, onde um feixe monoenergético, gerado por um sistema similar ao apresentado anteriormente na Figura 2.1, é dirigido sobre a amostra a ser analisada. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são: o ângulo de espalhamento θ , entre a direção do feixe e a do detector, e o ângulo sólido de detecção Ω . Os íons retroespalhados, que são detectados por um detector de estado sólido, geram pulsos de tensão que são amplificados e posteriormente processados por um analisador de multicanal. Existe uma relação linear entre a intensidade do pulso gerado e a energia do íon detectado.

Os multicanais têm o papel de alocar os pulsos de diferentes magnitudes (dentro de um intervalo de tolerância) em uma série de memórias (ou canais), discriminando-se assim, a energia do íon detectado, i.e, quanto maior a energia do íon detectado maior o

pulso e maior o número do canal em que ele será registrado. Ao final do experimento temos em cada canal o registro de certo número de íons detectados, visualizado em um gráfico de contagens por canal. Ao final do dia mede-se a relação linear entre a energia de um íon e a do canal de sua alocação. Isso permite efetuar a conversão do gráfico de contagens por canal para um gráfico de contagens por energia.

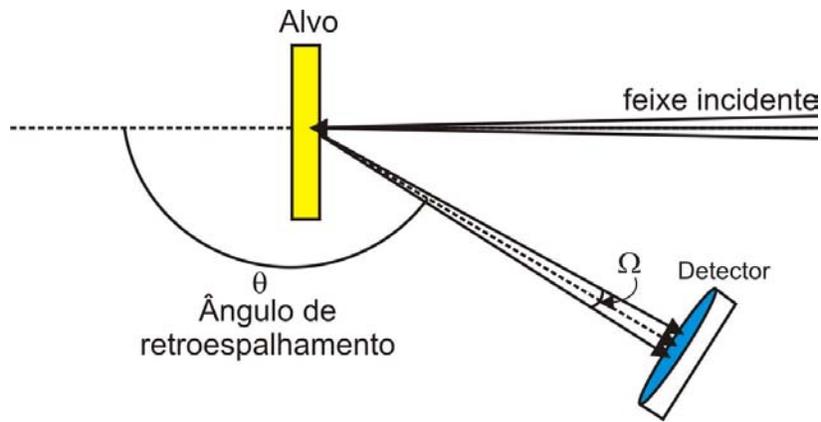


Figura 2.4 – Arranjo experimental para análises de RBS

A interação que ocorre entre os íons incidentes e o átomo alvo é bem descrita por uma colisão clássica entre as massas M_1 , do projétil, e M_2 do átomo alvo, [Figura 2.5] e pode ser resolvida aplicando os princípios de conservação de energia e *momentum* linear.

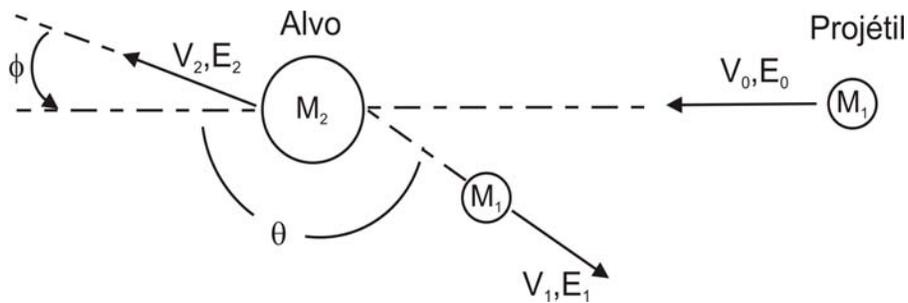


Figura 2.5 - Geometria da colisão em análises de RBS

O fator cinemático (K) é definido como [33]:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}, \quad (2.9)$$

onde E_0 e E_1 (energia detectada) são as energias de M_1 antes e após a colisão, respectivamente.

Resolvendo o problema de colisão descrito, chega-se a seguinte expressão para K [33]:

$$K_{M_2} = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (2.10)$$

Observa-se que, conhecendo a massa do projétil M_1 e o ângulo de espalhamento θ , podemos determinar a massa do átomo alvo M_2 , através da medida experimental de K via Equação 2.9. É importante observar que K_{M_2} é um parâmetro adimensional definido entre 0 e 1: $K_{M_2} \rightarrow 0$ quando $M_2 = M_1$ (átomo alvo e íon projétil tem a mesma massa) e $K_{M_2} \rightarrow 1$ quando $M_2 \gg M_1$ (átomo alvo é muito massivo). Pela relação dada na Equação 2.9, $E_1 = K_{M_2} E_0$, portanto, átomos alvo mais massivos resultarão em íons retroespalhados detectados a energias mais elevadas. É importante fixar que devemos ter $M_2 > M_1$ para que ocorra o espalhamento. Sendo assim, RBS é uma técnica que nos permite determinar massas do alvo maiores do que a massa do projétil.

O espectro obtido da análise de uma amostra monoisotópica apresentará um pulso correspondente à energia $K_{M_2} E_0$ relacionada aos íons que são espalhados pelos átomos na superfície, como visto na Figura 2.6 (a). Esta figura mostra que o espectro que seria resultante de uma monocamada de átomos M_2 é um pico aproximadamente gaussiano em $E_1 = K_{M_2} E_0$. A largura deste pico corresponde à resolução do sistema de

detecção, que em nosso caso é de aproximadamente 12,5 keV (~ 8 canais em nossos espectros). 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. A Figura 2.6 (b) exemplifica como realmente são os espectros obtidos, eles têm a forma de um platô com início em $K_{M_2} E_0$ e se estendem para a região de baixas energias. Observe que a altura do espectro aumenta para menores energias devido ao aumento da seção de choque que será descrita a seguir.

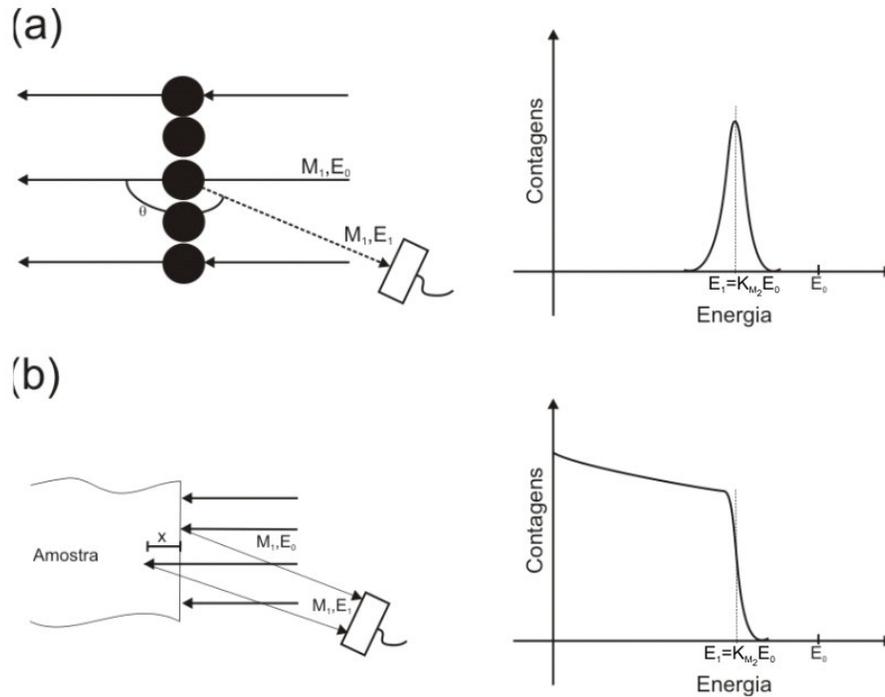


Figura 2.6 - Espectros de RBS obtidos da análise de uma amostra monoisotópica. (a) O retroespalhamento devido às primeiras monocamadas gera um pulso gaussiano localizado na energia $K_{M_2} E_0$. (b) As partículas chegam ao detector com energias menores que $K_{M_2} E_0$ (superfície) acabam formando um platô com início em $K_{M_2} E_0$ e se estendendo para a região de baixas energias.

A probabilidade de se detectar as partículas espalhadas por átomos do alvo é dada pela seção de choque diferencial e definida como [33]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A}{Q \cdot d\Omega \cdot t \cdot N}, \quad (2.11)$$

onde $t \cdot N$ é o n.º de átomos de uma determinada espécie, por unidade de área da amostra. Nos arranjos experimentais convencionais, o ângulo sólido Ω é pequeno permitindo associar $d\sigma/d\Omega$ a uma seção de choque média definida por [33]:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \approx \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (2.12)$$

onde $\Omega = a/l^2$, com a representando a área efetiva do detector e l a distância do detector à amostra.

Combinando as equações (2.11) e (2.12) podemos escrever o número de partículas detectadas (A), em função da seção de choque de espalhamento da colisão (σ) e da densidade de átomos na amostra em átomos/cm² ($N \cdot t$)

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (2.13)$$

A seção de choque de espalhamento pode ser calculada a partir do campo potencial que rege a interação entre as partículas em colisão. Considerando a interação de natureza essencialmente coulombiana, e o átomo alvo estacionário, a seção de choque no referencial laboratório é dada pela fórmula clássica de Rutherford [33]:

$$\sigma \approx \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left((M_1/M_2) \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left((M_1/M_2) \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (2.14)$$

onde Z_1 e Z_2 são, respectivamente, os números atômicos do projétil e do alvo e E a energia do projétil instante antes de ocorrer a colisão. Esse conceito nos permite fazer uma análise quantitativa da composição atômica do alvo. Observe a dependência

$A \propto \sigma \propto 1/E^2$, que demonstra o porquê do aumento da altura do espectro na região de energias mais baixas, conforme ilustrado anteriormente na Figura 2.6 (b).

Precisamos estabelecer uma relação entre a energia detectada E_1 e a profundidade onde ocorreu o espalhamento conforme apresentado na Figura 2.7. Partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída, em direção ao detector. No esquema apresentado [Figura 2.7], partículas de um feixe com energia E_0 incidem com ângulo θ_1 , penetram até a profundidade x e emergem com energia E_1 e ângulo θ_2 , (note que θ_2 é o complementar do ângulo θ definido na Figura 2.4). Os ângulos θ_1 e θ_2 são definidos sempre positivos, independentemente do lado que estiverem relativamente ao eixo normal da amostra.

Para regiões próximas à superfície, os valores de x são pequenos ($x \leq 1 \mu\text{m}$ abaixo da superfície) e, portanto, esperam-se mudanças também pequenas na energia e o poder de freamento é aproximadamente constante. Desta maneira, na chamada aproximação de energia de superfície, $\left. \frac{dE}{dx} \right|_e$ é o poder de freamento ao longo do caminho de entrada e é avaliado na energia E_0 . Similarmente, $\left. \frac{dE}{dx} \right|_s$ é o poder de freamento ao longo do caminho de saída e é avaliado na energia $K_{M_2} E_0$.

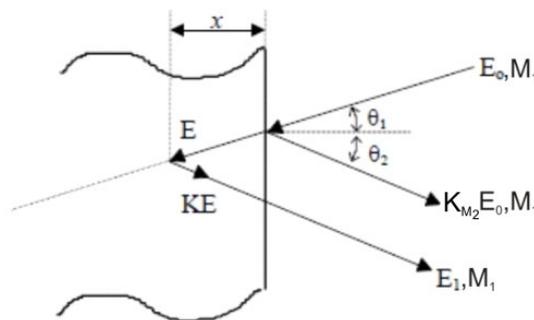


Figura 2.7 – Esquema descrevendo um evento de retroespalhamento em uma amostra monoisotópica,

Com base nessa aproximação podemos determinar a energia E do íon imediatamente antes da colisão com o átomo alvo, e também a energia de detecção E_1 .

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (2.15)$$

$$E_1 = K_{M_2} E - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_{M_2} E_0} \quad (2.16)$$

Substituindo a Equação 2.15 em 2.16 e definindo ΔE_d como a diferença da energia detectada entre os íons espalhados pela superfície e a uma dada profundidade x [Figura 2.7], temos:

$$\Delta E_d \equiv K_{M_2} E_0 - E_1 = [S] \cdot x \quad (2.17)$$

$$[S] = \left[\frac{K_{M_2}}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_{M_2} E_0} \right] \quad (2.18)$$

[S] é denominado fator de perda de energia, ou *fator S*, e estabelece uma escala linear entre a energia E_1 da partícula detectada e a correspondente profundidade de espalhamento x .

A perda de energia de uma partícula com alta velocidade em um meio material pode ser descrita como a soma de dois processos dominantes: interações do íon com elétrons (livres ou não) e colisões atômicas de baixo ângulo, também chamada perda de energia nuclear. Esta última predomina para energias muito pequenas, bem menores que as usuais em análises RBS [34]. Íons leves e rápidos, tais como He com 1.2 MeV (utilizados nas análises de RBS neste trabalho), perdem energia principalmente por meio de colisões inelásticas com átomos da amostra que resultam em excitações e ionizações eletrônicas.

O fator ε (ou fator de seção de choque de freamento) é definido a partir do fator S [Equação 2.18], pela relação $[\varepsilon] = [S]/N$ que, a partir da definição dada pela Equação 2.4, resulta em:

$$[\varepsilon] = \frac{K_{M_2}}{\cos \theta_1} \varepsilon|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon|_{K_{M_2}E_0} \quad (2.19)$$

onde ε é a seção de choque de freamento definido previamente [Equações 2.2 e 2.3]

Para um material composto de mais de uma espécie atômica, a seção de choque de freamento molecular é dada ponderando-se a seção de choque de freamento de cada elemento ε_i (i denota os diferentes elementos) pelo número de átomos do constituinte i na molécula, também conhecida como Regra de Bragg [33]. Abaixo segue um exemplo para o caso de uma molécula de dois elementos:

$$\varepsilon(A_m B_n) = m\varepsilon(A) + n\varepsilon(B) \quad (2.20)$$

onde A e B são os elementos que constituem a amostra, e m e n suas respectivas concentrações⁴. Dentro deste ponto de vista, N passa a denotar a densidade volumétrica de moléculas $A_m B_n$ no material, i.e, $N = N_{A_m B_n}$.

A altura do sinal proveniente do espalhamento na região da superfície da amostra é dada por [33]:

$$H_0 = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0)\Omega QL}{[\varepsilon]} \frac{1}{\cos \theta_1} \quad (2.21)$$

Esta equação nos mostra que a altura do espectro de energia é diretamente proporcional a:

- a) Q , número total de íons incidentes que bombardeiam a amostra;

⁴ Para um composto propriamente dito, m e n são inteiros. Já para o caso de um sólido, por exemplo, eles não necessitam ser inteiros. Neste caso, geralmente, $m+n=1$.

- b) $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0)$, seção de choque diferencial de espalhamento entre o projétil e o átomo alvo calculado na energia de incidência E_0 ;
- c) Ω , ângulo sólido compreendido pela abertura do detector;
- d) L , largura em energia (ou tolerância) de um canal do multicanal usado na montagem do sistema de detecção;
- e) $([\varepsilon_0] \cos \theta_1)^{-1}$, inverso do fator $[\varepsilon]$ na aproximação de energia de superfície multiplicado pelo cosseno do ângulo de incidência do feixe com a normal da amostra.

Para uma amostra espessa constituída de dois elementos A e B, o espectro de RBS se apresentará na forma de dois degraus (ou patamares) conforme esquematizado na Figura 2.8. Definimos as alturas do sinal proveniente do espalhamento com os átomos A e B presentes na região superficial da amostra como $H_{A,0}$ e $H_{B,0}$. Mostra-se que [33]:

$$H_{A,0} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A}(E_0)\Omega QL}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \frac{m}{\cos \theta_1}, \quad (2.22)$$

$$H_{B,0} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_B}(E_0)\Omega QL}{[\varepsilon_0]_B^{AB}} \frac{n}{\cos \theta_1}, \quad (2.23)$$

onde $\frac{d\sigma}{d\Omega_i}(E_0)$ é a seção de choque diferencial para a colisão do íon com A ou B respectivamente, $[\varepsilon_0]_i^{AB}$ é o fator de seção de choque de freamento $[\varepsilon]$ dado pela Equação 2.19, onde $\varepsilon = \varepsilon(A_m B_n)$ e é calculado pela Regra de Bragg [Equação 2.20]. $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ e $[\varepsilon_0]_B^{AB}$ são calculados usando-se os fatores cinemáticos K_{M_A} e K_{M_B} , respectivamente.

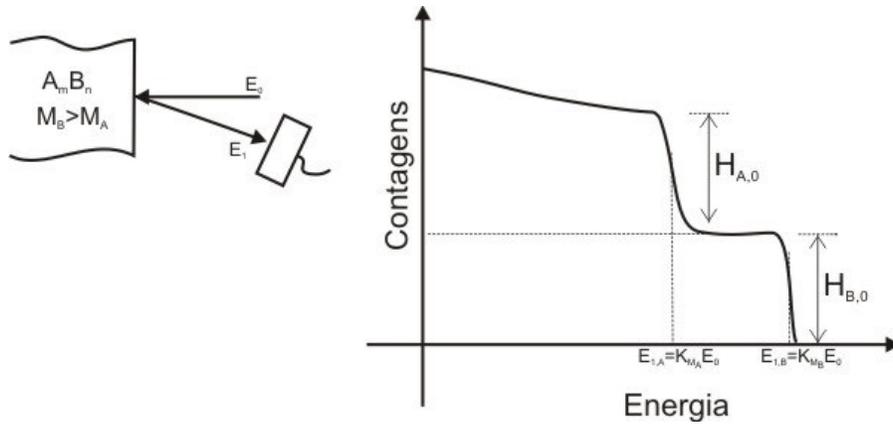


Figura 2.8 – Espectro de RBS para uma amostra constituída por dois elementos (A e B) de diferentes massas.

A razão entre as alturas é então, dada por:

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A} m[\epsilon_0]_B^{AB}}{\frac{d\sigma}{d\Omega_B} n[\epsilon_0]_A^{AB}} \quad (2.24)$$

Desta relação podemos obter a razão m/n entre os elementos A e B no material sem a necessidade do conhecimento do número total de projéteis Q que bombardearam a amostra. Isto permite com que possamos determinar com precisão a concentração dos átomos que constituem a amostra, se tomarmos como referência um elemento (ou altura) de um espectro de RBS cuja concentração seja conhecida.

2.2.1 - Simulação de espectros de RBS através do programa RUMP

RUMP [43] é um pacote comercial para manipulação de espectros em geral. O nome RUMP, na verdade, é um conjunto de rotinas executadas sob o programa gráfico GENPLOT. Muito do que RUMP faz é feito, na realidade por GENPLOT [44]. Este programa foi escrito especialmente para o tratamento e redução de espectros de RBS.

Ele nos permite visualizar, recortar, somar, subtrair, multiplicar, comparar, sobrepor, definir e subtrair fundos contínuos.

Através do comando *SIMulate* entramos no modo de simulação de espectros. Este modo nos permite definir uma amostra hipotética e calcular teoricamente um espectro de RBS. O cálculo do espectro teórico é feito analiticamente a partir de equações tais como as descritas na seção anterior. Ao se comparar diretamente um espectro calculado como o obtido experimentalmente, verificamos a exatidão da hipótese de amostra. Neste trabalho utilizamos o programa RUMP para obter as concentrações das regiões implantadas com carbono utilizando o modo de simulação. Isso foi possível porque todos os parâmetros de entrada da simulação eram conhecidos com precisão, tais como: resolução do detector, reta de calibração $E = A \cdot C + B$ (E é a energia e C o canal), energia do feixe, ângulo de espalhamento e número Q de íons incidentes⁵. Com esses parâmetros conhecidos, resta apenas a composição do material como parâmetro de ajuste.

Um exemplo desta aplicação é mostrado na Figura 2.9, em 2.9 (a) apresentamos os comandos empregados para a obtenção do espectro simulado (o *insert* ao lado esquematiza a amostra descrita pelos comandos). Na Figura 2.9 (b) é apresentado o resultado da sobreposição do espectro gerado com o experimental. Os pontos pretos correspondem ao espectro obtido experimentalmente enquanto que os pontos vermelhos correspondem ao espectro teórico (ou simulação RUMP) gerado a partir das camadas e composições inseridas nas linhas de comando (hipótese de amostra). É importante salientar que as composições foram extraídas exclusivamente da simulação da região dos canais (energia) do espectro que correspondem ao sinal do Si (partículas α

⁵ A carga Q de medida foi avaliada por simulação com um espectro de referência cuja concentração era conhecida. Experimentalmente temos como normalizar os espectros para uma mesma quantidade de íons incidentes.

retroespalhadas pelo átomo Si do alvo). Esta é a região compreendida entre os canais 250 e 370 do espectro [Figura 2.9 (b)]. A simulação a partir do sinal do átomo de C não é possível, pois o C é muito leve ($M_C = 12 \ll M_{Si} = 28$) comparado ao Si e seu sinal fica superposto ao do Si na região de baixas energias do espectro (\sim canal 140). Além disso, a seção de choque para colisão com o C é $\frac{\sigma_C}{\sigma_{Si}} \approx \left(\frac{Z_C}{Z_{Si}}\right)^2 = 0,18$, comparado ao do Si, (ver Equação 2.14), tornando seu sinal quase imperceptível sobre o sinal do substrato.

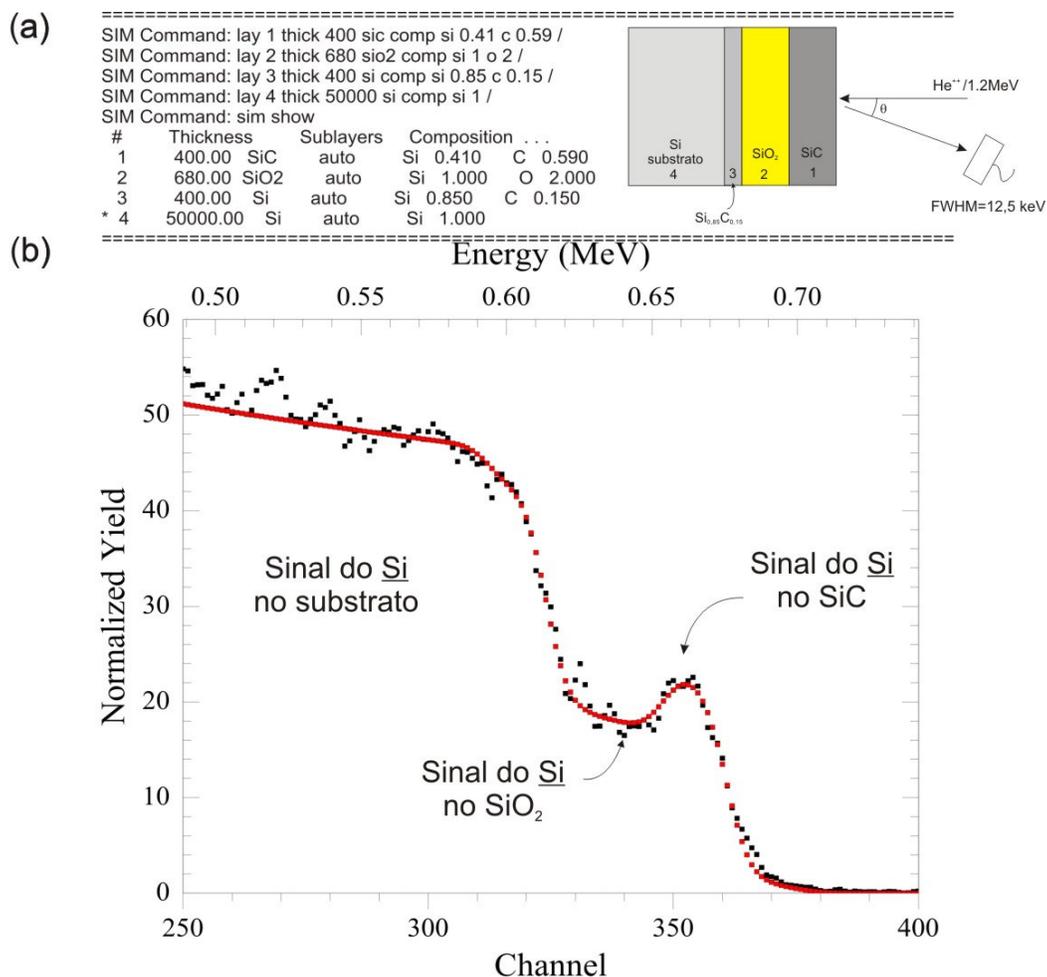


Figura 2.9 – (a) comandos executados no programa RUMP para gerar um espectro simulado de RBS, com o *insert* ao lado esquematizando a amostra descrita por esses comandos, (b) sobreposição do espectro simulado (em vermelho) sobre o espectro experimental (em preto)

2.3 - Canalização

O fenômeno de canalização [33] ocorre quando os íons incidentes entram em um canal de um monocristal, ou plano atômico, e passam a ser guiados por uma série de colisões suaves e em pequenos ângulos com os átomos da rede. Algumas das principais aplicações da técnica de canalização são: a) avaliação do grau de ordenamento de uma estrutura; b) avaliação do ordenamento em função da profundidade; c) na determinação do tipo de sítio de rede em que se encontram átomos de impureza; d) em medidas de composição e espessura de camadas superficiais amorfas.

Um cristal pode apresentar-se ao feixe em três possíveis configurações:

- a) amostra orientada de maneira tal que os átomos alvo não se encontram alinhados em relação ao feixe, assemelhando-se a situação verificada em um alvo amorfo [Figura 2.10 (a)];
- b) amostra orientada de maneira tal que seus átomos encontram-se distribuídos ao longo de planos em relação ao feixe incidente [Figura 2.9 (b)]. Esse tipo de configuração é conhecida por canalização planar;
- c) amostra orientada de maneira tal que seus átomos encontram-se distribuídos ao longo de canais cujos eixos são coaxiais à direção do feixe [Figura 2.10 (c)]. Esse tipo de configuração é conhecida por canalização axial e é observada quando o feixe está alinhado à direção de algum eixo cristalino de baixo índice de Miller.

Quando uma canalização axial acontece [Figura 2.10 (c)], ocorre um decréscimo de até 50 vezes na contagem das partículas retroespalhadas, quando comparada com aquela que seria obtida ao ter-se uma coleção aleatória de átomos. Um pico, denominado “pico de superfície”, originado pelo espalhamento do feixe pelas primeiras monocamadas atômicas da superfície da amostra, é observado no início de um perfil de

canalização axial. Em uma canalização planar [Figura 2.10 (b)], a queda de contagens está normalmente entre 3 e 10 vezes do valor obtido para uma coleção aleatória de átomos e o pico de superfície não está tão bem definido.

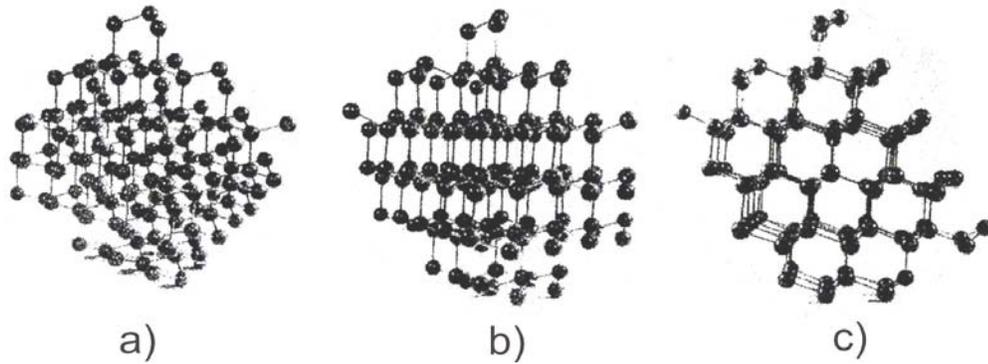


Figura 2.10 – Cristal de Si visto através de diferentes orientações, (a) em um ângulo aleatório de maneira que a estrutura pareça amorfa, (b) vista através dos planos, e (c) vista através de um eixo [33].

A Figura 2.11 compara o espectro obtido de um cristal de Si que não está alinhado com o feixe (círculos cheios - conhecido como espectro aleatório), correspondente à situação da Figura 2.10 (a), com um espectro para o qual o feixe incide em uma dada direção cristalina principal (círculos abertos - neste caso espectro canalizado ao longo do eixo [111]), correspondente à situação da Figura 2.10 (c). Definimos a razão entre as alturas dos espectros aleatório (H_A) e canalizado (H_C) como rendimento mínimo (*minimum yield*), χ_{\min} . Este parâmetro mede a “qualidade” cristalina de um monocristal. O valor de χ_{\min} situa-se entre 2% e 5% para as canalizações axiais definidas por baixos índices de Miller no caso de cristais bem ordenados.

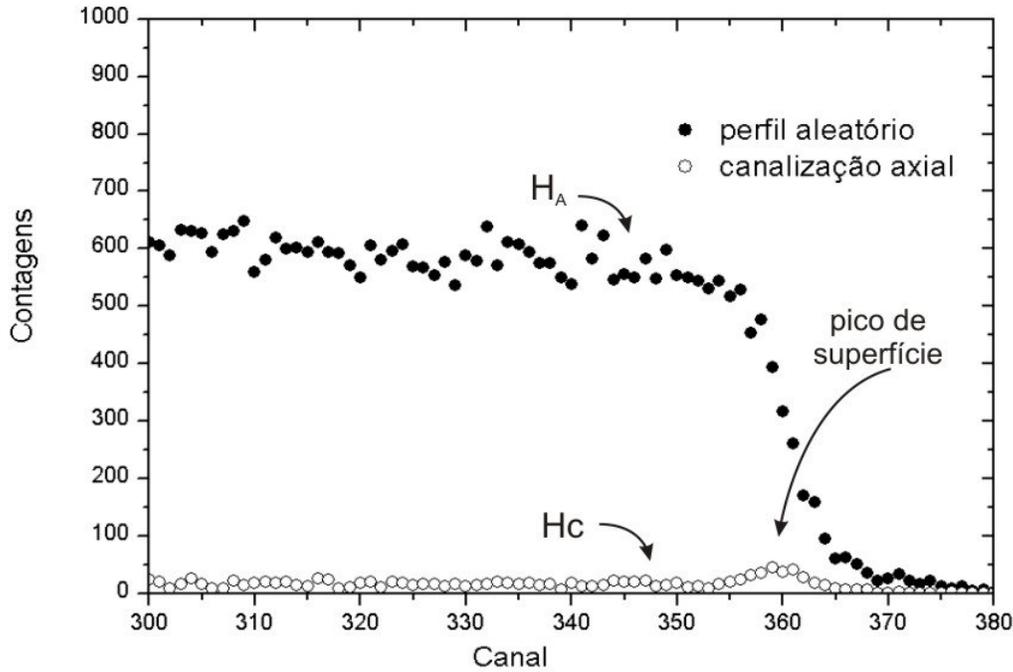


Figura 2.11 - Espectro típico de RBS apresentando o fenômeno da canalização. A altura do perfil canalizado em uma dada direção cristalina chega de 2 - 5% da altura do espectro obtido com a amostra vista como um conjunto aleatório de átomos.

Fazendo-se medidas de χ_{\min} , em função do ângulo da amostra em relação ao feixe incidente, podemos obter um espectro como o da Figura 2.12, de onde extraímos o parâmetro $\Psi_{1/2}$, que é a metade da largura angular à meia altura do gráfico apresentado nesta figura. $\Psi_{1/2}$ é o ângulo crítico de canalização, isto é, se o feixe incidir na amostra com uma deflexão (em relação ao eixo) superior ao ângulo crítico, o feixe não será canalizado.

$\Psi_{1/2}$ é estimado pelo modelo de Lindhard [46] ou então de forma mais precisa pelo procedimento de Barret [47] sendo:

$$\Psi_{1/2} \approx \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{E_0 d}}, \quad (2.25)$$

onde d é a separação entre os átomos do alvo ao longo da direção de canalização.

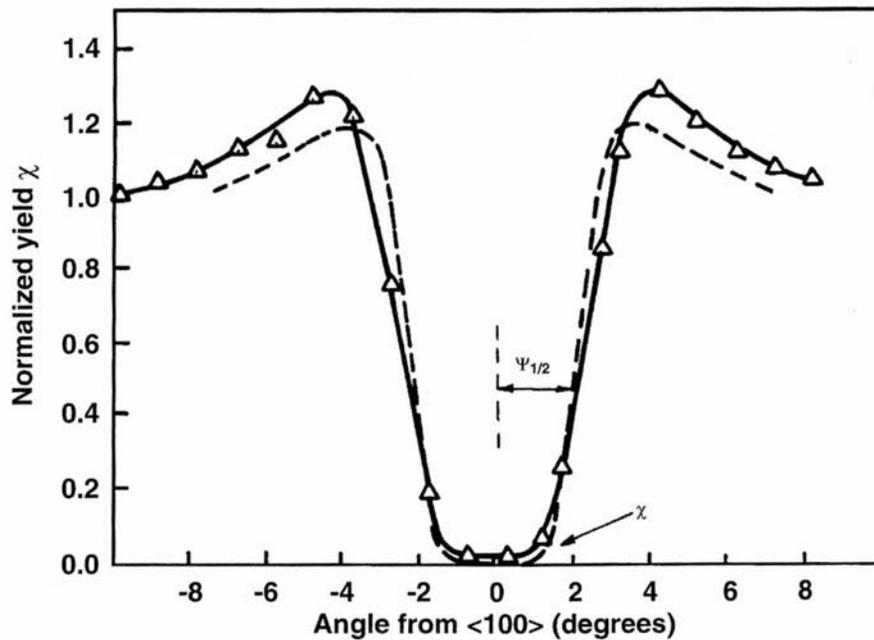


Figura 2.12 - Variação do χ_{\min} em função do ângulo para canalização no eixo $\langle 100 \rangle$, a linha tracejada refere-se ao *fitting* da curva experimental [45]

2.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão [Figura 2.13] consiste de um feixe de elétrons que, após acelerado por uma diferença de potencial de centenas de kV, é focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas até interagir com uma amostra fina ($< 4000 \text{ \AA}$). Os elétrons podem ser gerados por emissão termoiônica, por emissão de campo ou hibridamente por ambos [48],[49]. Depois de acelerado, o feixe é submetido ao campo magnético das lentes condensadoras que permitem variar a área da amostra a ser irradiada e a abertura da iluminação através das aberturas da condensadora. Após a interação com uma amostra fina o conjunto de lentes (objetiva, intermediária e projetora) forma a imagem visualizada em uma tela fluorescente. A imagem obtida pode ser gravada por exposição a um filme fotográfico ou digitalizada por uma câmera CCD

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) [48]-[50].

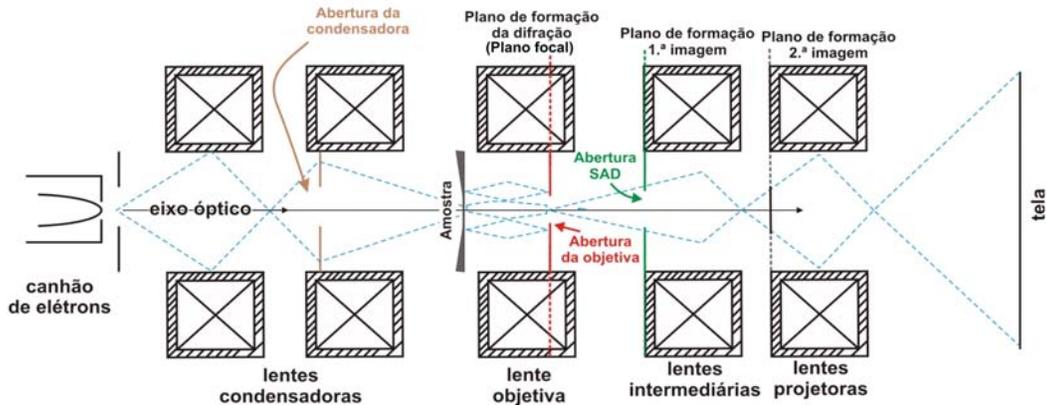


Figura 2.13 – Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão

A resolução das medidas por contraste de difração está limitada a $\sim 20 \text{ \AA}$, enquanto que para as medidas de alta resolução (contraste de fase), a resolução está limitada basicamente pelas limitações do microscópio utilizado e pela qualidade (espessura) da amostra. No caso da amostra ser cristalina, o feixe de elétrons incidente será difratado pelos átomos que compõem o alvo vindo a formar 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 [Figura 2.13]. Após cruzar o plano de difração, o feixe de elétrons volta a divergir e forma a 1.ª imagem da amostra, no plano de formação da 1.ª imagem, na saída da lente objetiva. A cada “ponto” da imagem está associada uma coluna de amostra que é atravessada pelo feixe de elétrons. As lentes intermediárias e projetoras aumentam ainda mais a magnificação da imagem. No caso da lente intermediária

focalizar, mediante comando do operador, o plano focal da objetiva, então teremos formado o padrão de difração na tela do microscópio.

Seja devido ao tipo de mecanismo adotado ou à limitação do próprio sistema ótico do microscópio, a cada ponto projetado real da amostra corresponderá uma “mancha” cuja dimensão define a resolução espacial da medida ou do microscópio. A imagem projetada pode estar magnificada em até 1 milhão de vezes em relação à projeção da área original da amostra que ela mapeia. Desta forma, a microscopia eletrônica de transmissão é uma medida direta da microestrutura (ou nanoestrutura) de um sólido.

Para entendermos melhor o processo de formação de padrões de difração/imagem, vamos considerar o feixe de elétrons como uma onda plana incidente na direção z cuja amplitude é dada por [50]:

$$\Psi_{inc} = \Psi_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}), \quad (2.26)$$

onde \vec{k}_0 vetor de onda incidente e \vec{r} a distância de propagação da onda.

A solução assintótica para o espalhamento do elétron pela amostra, muito além do centro espalhador, é a soma de uma onda plana não espalhada e uma onda esférica com uma fração $f(\theta)$ da amplitude da onda incidente, fração esta, que depende do ângulo de espalhamento. Então temos como amplitude da onda transmitida [50]:

$$\Psi_{trans.}(\vec{r}) = \Psi_0 \left[\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) + f(\theta) \cdot \frac{\exp(ikr)}{r} \right], \quad (2.27)$$

onde $f(\theta)$ é o fator de espalhamento atômico e pode ser escrito como [50]:

$$f(\theta) = |f(\theta)| \exp \left[i \left(\frac{\pi}{2} + \eta(\theta) \right) \right], \quad (2.28)$$

sendo $\vec{k}_0 = k\hat{z}$ e \vec{k} os vetores número de onda da onda incidente e espalhada, respectivamente. Estamos considerando espalhamentos elásticos, então $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda do elétron.

No entanto, uma diferença de fase $\Delta\phi_g$ a mais do que aquela presente na Equação 2.28 deve ser introduzida para as ondas que são espalhadas em um ângulo θ (segundo termo da Equação 2.27). Esta defasagem deve-se a diferença de caminho geométrico ΔS_g entre as frentes de onda que foram espalhadas em um mesmo ângulo θ , mas de diferentes pontos da amostra. A Figura 2.14 (b) esquematiza essa situação para dois centros espalhadores O e P que distam entre si por r_g . Da análise desta figura é possível chegarmos às seguintes relações:

$$\Delta\phi_g = -\vec{q} \cdot \vec{r}_g, \quad (2.29)$$

onde,

$$q = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cong 2\pi \frac{\theta}{\lambda}, \quad (2.30)^6$$

O plano focal da lente objetiva [Figura 2.14 (a)] é o local onde se cruzam as ondas espalhadas em um mesmo ângulo θ , onde o ponto de encontro está na distância radial $r = f\theta$ sendo f o comprimento focal da lente. Então, esse plano focal apresentará um padrão de difração característico da amostra, uma vez que interferências construtivas ou destrutivas ocorreram, conforme os valores de $\Delta\phi_g$ obtidos pelas relações (2.29) e (2.30). Dentro do ponto de vista da Equação 2.30, \vec{q} pode ser uma coordenada adequada para este plano de difração. Desta maneira, a amplitude $F(\vec{q})$ da

⁶ No último passo usou-se a hipótese de ângulos pequenos

onda em um dado ponto \vec{q} no plano de difração (ou plano focal) pode ser obtida pela soma das amplitudes da onda espalhada por cada um dos centros espalhadores do plano onde se encontra a amostra. No caso particular da amostra ser um cristal, então $\vec{r}_g = a_1\vec{a} + a_2\vec{b} + a_3\vec{c}$ é o vetor que define os pontos da rede cristalina, onde a_i são valores inteiros, e $\vec{g} = \vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ é o vetor que define os pontos da rede recíproca, onde h, k e l são valores inteiros. A soma sobre os centros espalhadores da amostra seria então dada por [50]⁷:

$$F(\vec{g}) = \Psi_0 \sum_{\vec{r}_g} f(\theta) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}_g) \quad (2.31)$$

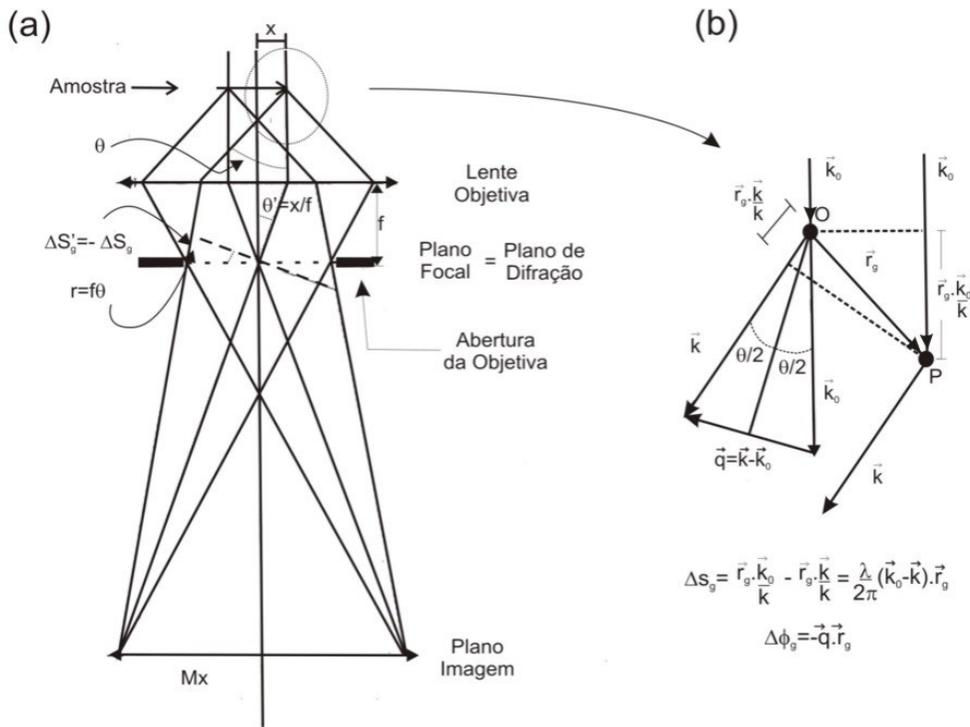


Figura 2.14 – Diagrama de raios para a formação de imagem de uma lente objetiva. Em (a) temos um esquema global visando facilitar o significado dos parâmetros e termos empregados no texto, bem como a origem das diferenças de caminho geométrico ΔS_g e $\Delta S_g'$. A figura (b) esquematiza a origem de ΔS_g em particular. O espalhamento da onda ocorre em dois pontos distintos da amostra O e P, onde P está transladado pelo vetor \vec{r}_g em relação ao ponto O.

⁷ A Equação 2.31 pode ser vista como a Transformada de Fourier (TF) da rede real

A soma na Equação 2.31 é feita sobre uma determinada estrutura cristalina, isto define quais pontos (h,k,l) estarão presentes no plano de difração (ou plano focal). Após cruzarem o plano focal as ondas espalhadas voltam novamente a se recombinar no chamado plano imagem [ver Figura 2.14 (a)]. Uma nova diferença de caminho geométrico $\Delta S'_g$ ocorre, tal que, $\Delta S'_g = -\Delta S_g$. O resultado é que no plano imagem teremos a TF da TF, ou seja, uma imagem da estrutura real. Esta imagem, porém, convolui aberrações esféricas da lente objetiva bem como as limitações do ângulo de abertura.

No plano focal teremos então uma figura de difração tal como exemplificada na Figura 2.15. Neste exemplo é apresentada a figura de difração que caracteriza a estrutura do Si quando o feixe de elétrons incide precisamente ao longo da direção cristalina $[0\bar{1}1]$. A direção pelo qual se faz incidir o feixe é conhecida por eixo de zona (e.z.). O plano de difração é mapeado pelo chamado vetor \vec{g} . Os vetores \vec{g} sempre têm sua origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra [000] e seu final em qualquer outro ponto de difração hkl , e denota-se por $\vec{g}_{hkl} = hkl$. A direção de \vec{g}_{hkl} é coincidente com a direção cristalina hkl real (para estruturas cúbicas) e seu módulo está relacionado com a distância d_{hkl} (entre os planos hkl) da rede real por [49]:

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}, \quad (2.32)$$

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 ponto difratado de uma estrutura conhecida. Note que $\vec{g}_{hkl} \cdot \hat{z} = 0$, ou seja, os vetores \vec{g} se encontram no plano

da imagem (coplanar com o plano da amostra) que é perpendicular a direção do feixe incidente \hat{z} (eixo de zona); no presente exemplo $e.z. = [0\bar{1}1]$.

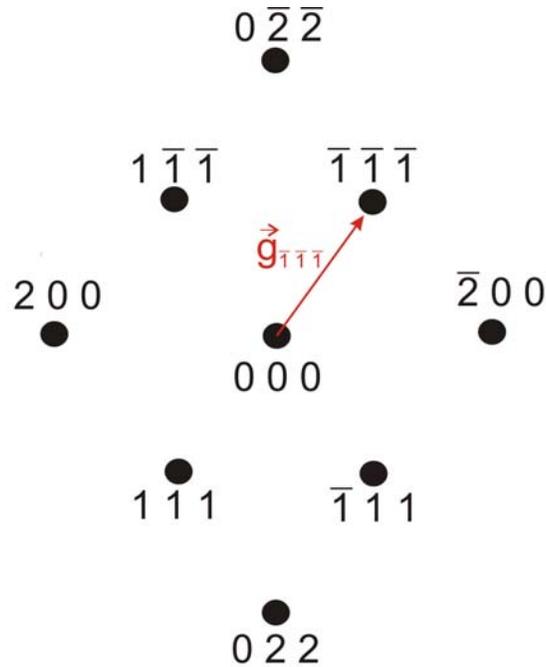


Figura 2.15 – Figura de difração da estrutura do Si, obtido por simulação, com o feixe incidindo no eixo de zona $[0\bar{1}1]$. O vetor \vec{g} tem sua origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra $[000]$ e seu final em qualquer outro ponto de difração hkl , neste exemplo a direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

2.4.1 - Condição de dois feixes: Imagens de Campo Claro e Campo Escuro

Contraste de difração 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) 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 ativo⁸, selecionado pela inclinação dada à amostra.

A análise estrutural é feita a partir do estudo de imagens de campo claro (*BF-Bright Field*) e campo escuro (*DF-Dark Field*).

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 óptico e forme a imagem. Essa situação é representada esquematicamente na Figura 2.16 (a) e é conhecida como imagem de campo claro. A título de exemplificação de notação, considere uma situação onde se deixou intenso o feixe difratado [022] além do transmitido [000]. A imagem de campo claro formada nesta situação é chamada BF022.

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 aberração esférica e astigmatismo são produzidos 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 transmitido está agora na posição onde antes tínhamos o difratado. Porém, nesta condição, o feixe difratado automaticamente se formará sob o eixo óptico do microscópio. Chamamos essa configuração de campo

⁸ Família de plano que está satisfazendo a condição de Bragg.

muito finas ($\leq 1000 \text{ \AA}$) onde os elétrons de um feixe de centenas de keV, na maioria das vezes, não interagem (difratam) mais de uma vez ao atravessar a amostra. Na teoria dinâmica, que se aplica à regiões mais espessas da amostra ($\sim 3000 \text{ \AA}$), os seguintes fatores são incorporados:

- (a) a intensidade do feixe difratado pode ser alta comparada ao feixe transmitido;
- (b) elétrons podem ser redifratados de volta, e seguir o caminho do feixe transmitido;
- (c) absorção de elétrons pela amostra

A teoria dinâmica de dois feixes descreve as amplitudes ϕ_0 (feixe transmitido) e ϕ_g (feixe difratado) em um elemento dz , profundidade z , em uma pequena coluna de material em uma espessura t [Figura 2.17]. Essa teoria assume os seguintes fatores:

- (a) a coluna é mais fina que a imagem, porém larga o suficiente para incorporar as amplitudes do feixe transmitido e do difratado. Isso é possível devido ao ângulo de espalhamento para elétrons a 200 kV ser pequeno ($2\theta \leq 1^\circ$);
- (b) não existe contribuição para ondas na coluna advindas de outras regiões da amostra, assim como também não há perdas da coluna para a amostra;
- (c) se o cristal é distorcido (existência de defeitos), a distorção ocorre transversalmente à coluna e não longitudinalmente;
- (d) existem apenas ondas planas na coluna;
- (e) existe apenas um feixe difratado (condição de dois feixes).

Os pontos (a) – (c) são conhecidos como “aproximação de coluna”, o ponto (e) é importante, pois ele especifica que a imagem a ser analisada quantitativamente deve sempre ser produzida sob a condição de dois feixes. A teoria permite contribuições do feixe difratado para o feixe transmitido. Então, como a onda transmitida se propaga dentro do cristal, sua amplitude ϕ_0 será atenuada por difração enquanto que a amplitude de ϕ_g é correspondentemente aumentada, existe um acoplamento entre ϕ_0 e ϕ_g . O

acoplamento é descrito por um par de equações diferenciais conhecidas como equações de Darwin – Howie – Whelan [49],[50]:

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g \exp(2\pi isz), \quad (2.33)$$

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 \exp(-2\pi isz) + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g, \quad (2.34)$$

onde s é o desvio do exato ângulo de Bragg, ξ_0 e ξ_g são constantes. O termo ξ_g descreve a distância crítica, em um cristal perfeito, no qual a intensidade do feixe transmitido cai até zero e é conhecido como comprimento de extinção. O termo $\exp(2\pi isz)$ representa um fator de fase que surge do processo de espalhamento. A primeira dessas equações [Equação 2.33] estabelece que a variação de ϕ_0 em uma profundidade dz é parcialmente devido ao espalhamento direto do feixe incidente, pelos átomos no elemento dz , e parcialmente devido a um espalhamento do feixe difratado. Além disso, existe uma variação de fase de $\pi/2$, representado pelo fator i , que surge dos processos de espalhamento.

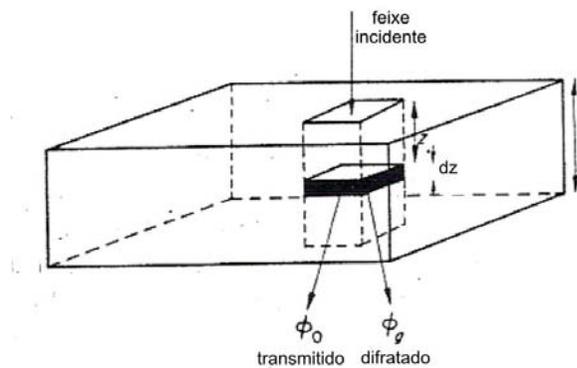


Figura 2.17 – Aproximação de coluna para um cristal perfeito

Cita-se, como exemplo, que a partir das equações de Darwin – Howie – Whelan [Equações 2.33 e 2.34], podemos entender um o contraste denominado franjas de espessura. Este é um tipo de contraste que não está associado à existência de defeitos na amostra e, portanto, é comumente observado nas micrografias TEM.

Em geral, as amostras contêm defeitos tais como discordâncias, falhas de empilhamentos, precipitados, etc. A presença de tais defeitos pode gerar distorções cristalinas transversalmente à coluna de interação, conforme ilustrado na Figura 2.18. Tomando-se como exemplo de defeito a linha de discordância (linha DD na figura), estamos assumindo que pode existir um deslocamento atômico $\vec{R}(\vec{r})$, dos átomos em torno da posição \vec{r} , em relação à posição que eles estariam no caso de um cristal perfeito, ou seja, o cristal encontra-se tensionado em \vec{r} .

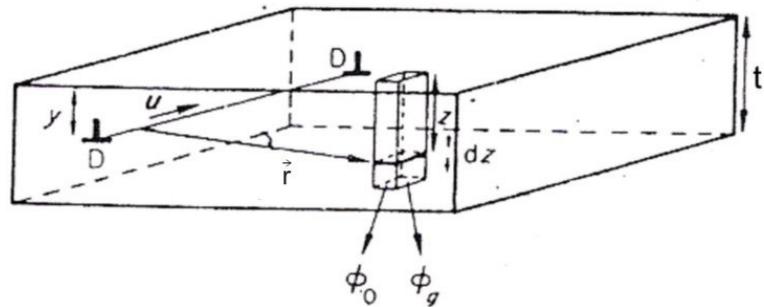


Figura 2.18 – Aproximação de coluna para um cristal contendo uma discordância.

Se um átomo está deslocado por \vec{R} , a fase da onda espalhada é modificada por $\exp(-2\pi\vec{g}\cdot\vec{R})$. Este efeito cria um termo adicional $2\pi\vec{g}\cdot\vec{R}$ no argumento da exponencial da Equação 2.33, que descreve o espalhamento para o feixe incidente [000] a partir do feixe difratado \vec{g} . De maneira semelhante também surge um termo adicional $-2\pi\vec{g}\cdot\vec{R}$ no argumento da exponencial da Equação 2.34, que descreve o espalhamento para o feixe difratado \vec{g} a partir do feixe incidente. Então, quando formamos uma

imagem de campo escuro de um cristal distorcido, excluindo o feixe difratado utilizando a abertura da objetiva, obtemos uma imagem clara com algumas regiões escuras devido ao aumento da difração pelo campo de tensão do defeito cristalino.

Para entendermos o significado físico do contraste de uma discordância, consideramos que uma geometria de difração foi adotada de maneira que a amostra é inclinada além do necessário, a fim de se afastar da perfeita condição de Bragg (i.e. escolhemos a condição tal que $s > 0$). Note que a amostra real é de fato muito fina, portanto muito diferente de um cristal infinito presumido nas teorias de difração. Isto ocasiona uma flexibilização da condição de Bragg de maneira que será percebida alguma intensidade no feixe de elétrons difratado \vec{g} , mesmo quando não se ajusta uma perfeita condição de Bragg para \vec{g} . Nestas condições, regiões cristalinas distantes da linha de distorção DD [Figura 2.18] não apresentarão inclinação propícia para uma forte difração, e apresentam-se claras na imagem, enquanto que no centro da distorção (linha DD), o deslocamento é suficiente para os planos cristalinos atingirem uma melhor condição de Bragg. Isso resulta uma imagem de DD como uma linha escura em BF.

2.4.2 - Imagens de Alta Resolução

Para distinguirmos detalhes menores que 20 Å, o mecanismo de formação das imagens é o contraste de fase. Neste caso, é importante criar uma condição de múltiplos feixes difratados, onde todos os feixes difratados (ou pelo menos a maioria) passam através da abertura da objetiva e são recombinados com os elétrons não difratados. Após cruzarem o plano focal, os feixes voltam a se recombinar no plano imagem [ver Figura 2.14 (a)]. Uma análise mais criteriosa da Figura 2.14, apresentada anteriormente, mostrará que também existe uma diferença de caminho geométrico $\Delta S'_g = -\Delta S_g$ para as

ondas que foram emanadas em um mesmo ângulo θ , mas agora de diferentes pontos \vec{q} ($=\vec{g}$ no caso de cristais) do plano focal da lente de objetiva. O mesmo tipo de raciocínio apresentado na seção anterior nos fará concluir que a amplitude da onda espalhada no plano imagem será a Transformada de Fourier (TF) da transformada, ou seja, é a própria amplitude da onda dada pelo segundo termo da Equação 2.27. A vantagem é que agora a distância do eixo até o centro espalhador, que antes era x , passa a ser Mx onde M é a magnificação da lente [ver Figura 2.14 (a)]. Esse plano corresponde à formação da primeira imagem na Figura 2.13. Entretanto, esta transformada inversa vai convoluir efeitos tais como aberração esférica da lente magnética, iluminação por uma abertura finita, dispersão em energia do canhão de elétrons, e a existência, na prática, de um ângulo máximo de espalhamento (definido pela abertura da objetiva). Deste modo, em vez de pontos imagens bem resolvidos, teremos uma dispersão na sua localização. Cada ponto imagem estará um tanto “borrado” devido a estes efeitos.

A imagem de uma estrutura cristalina ocorre por contraste de fase. Para entendermos a origem do contraste de fase, retomamos as Equações 2.27 e 2.28, onde a onda espalhada (segundo termo de 2.27) apresenta um acréscimo de $\pi/2$ em sua fase. No entanto, devido a amplitude da onda espalhada ser muito pequena frente a da onda incidente (primeiro termo de 2.27), essa diferença de fase não seria o suficiente para percebermos as regiões da amostra onde ocorreram os espalhamentos. Em virtude disso, é necessária a introdução de uma fase extra $\pi/2$ para ocasionar uma interferência destrutiva da onda espalhada com a não espalhada. Este recurso torna possível percebermos uma queda na intensidade do feixe, quando transmitido por aquelas regiões da amostra onde ocorreram espalhamentos (coluna de átomos), contrastando com as demais regiões onde o feixe é transmitido sem espalhamento. Esta fase $\pi/2$ é introduzida forçosamente ajustando-se o foco da lente objetiva de maneira tal que ela

surge como uma consequência da aberração esférica da lente. O problema decorrente deste tipo de procedimento é que a aberração esférica depende do ângulo de espalhamento θ . Sendo assim, detalhes da estrutura microscópica podem ficar nítidos em uma dada imagem, formada com uma determinada focalização, enquanto que outros detalhes estariam nítidos em outra condição de focalização.

Por esses motivos, imagens de alta resolução devem ser analisadas com cuidado. Muitas vezes é necessário o confronto com imagens obtidas por simulação computacional, onde são introduzidas as características da lente objetiva.

2.4.3 - Difração de Área Seleccionada

Este tipo de análise nos permite obter o padrão de difração de uma área específica da amostra. Os elétrons que satisfazem a condição de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$)⁹[6], serão difratados e formarão o padrão de difração característico da estrutura cristalina da amostra no plano focal da lente objetiva. Desta maneira, uma vez seleccionada a área, através do posicionamento da abertura de difração (que se situa no plano da 1.^a imagem e cujo menor diâmetro é de 200 nm), a sua figura de difração característica aparecerá na tela ao mudarmos a excitação das lentes intermediárias. A condição das lentes intermediárias é modificada para focalizar o plano focal da lente objetiva, em vez do plano de formação da imagem [Figura 2.13].

A magnificação de um padrão de difração é definida em termos de um comprimento de câmara, equivalente à distância amostra-anteparo que seria necessária para produzir a mesma magnificação, isto é, sem as lentes do microscópio. Seja L o

⁹ Nessa expressão λ , d_{hkl} , θ e n são, respectivamente, o comprimento de onda do elétron, separação interatômica dos planos (hkl) que difratam, ângulo de difração e ordem das difrações.

comprimento de câmara e r_{hkl} a distância no anteparo entre o *spot* difratado hkl e o *spot* central 000 (feixe transmitido), então, lembrando que o ângulo entre o feixe transmitido e o difratado é 2θ [ver Figura 2.16 (a)], temos:

$$\frac{r_{hkl}}{L} = \operatorname{tg} 2\theta \approx 2\operatorname{sen}\theta \quad (2.35)$$

Pela relação de Bragg temos $2\operatorname{sen}\theta = n\lambda/d_{hkl}$ e, portanto, a partir da Equação 2.35, obtém-se que:

$$r_{hkl}d_{hkl} = \lambda L, \quad (2.36)$$

onde λL é a constante de câmara.

Apesar do microscópio indicar o valor nominal de λL , o procedimento mais preciso (e usado nesse trabalho) é calibrar pela identificação de algum *spot* de uma estrutura conhecida, i.e., $r_{hkl}d_{hkl}$ conhecidos.

2.4.4 - Preparação de amostras para análise TEM em vista transversal

As análises por TEM deste trabalho também foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando o microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2010 [Figura 2.19], operando a 200 kV.

Um ponto importante na análise TEM é a preparação de amostras. Isto porque, de modo a obtermos informações estruturais de uma por análise TEM, necessitamos de amostras finas o suficiente para serem transparentes ao feixe de elétrons, tipicamente com espessuras entre 20 nm e 400 nm. Para tal, técnicas especiais de preparação de amostras são empregadas. Nesta seção apresentaremos uma destas técnicas conhecida

como “método de *dimpling*”, que foi empregada na preparação das amostras analisadas no presente trabalho.



Figura 2.19 – TEM JEOL 2010 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Inicialmente a amostra é serrada (ou clivada) em pequenas fatias de ~ 5 mm de comprimento e ~ 2,5 mm de largura [Figura 2.20 (a)]. Após é feita a colagem dessas fatias face a face e em ambos os lados, colam-se fatias de um material de enchimento (usualmente Si, que é barato e possui rigidez adequada). Na Figura 2.20, o material da amostra está representado pela cor azul, enquanto que o material do enchimento está representado pela cor cinza. Para esta colagem é utilizada uma cola *epoxy* de alta pureza, específica para este fim. Um corte na forma de disco de 3 mm de diâmetro é feito utilizando um cortador de ultrassom [Figura 2.20 (c)]. Uma das faces do disco é submetida a um breve desbaste mecânico com lixas metalográficas finas e polimento inicial com pastas de diamante de grãos entre 0.5 e 1 μm , e finalizada com uma solução de alumina (0,25 μm) [Figura 2.20 (d)]. O outro lado da amostra é submetido a um

desbaste mais intenso até que atinja a espessura de 100 μm [Figura 2.20 (e)]. Em seguida é feito um desbaste mecânico, na forma de uma superfície curva [Figura 2.20 (f)], utilizando um equipamento chamado *dimpler* [Figura 2.21] até que tenhamos uma região de aproximadamente 15 – 20 μm no centro da concavidade [Figura 2.20 (f)]. Com este mesmo equipamento, realiza-se um polimento final, análogo ao feito no lado plano. No estágio final de preparação, a amostra é submetida a um desbaste iônico, onde um feixe de argônio com energia entre 2,5 keV e 3,5 keV incide sobre ambas as faces da amostra, removendo átomos da amostra (*sputtering*). Desta forma, um orifício é produzido no centro da amostra, em torno do qual, espessuras < 400 nm são obtidas. Uma foto do resultado final da preparação é apresentada na Figura 2.22.

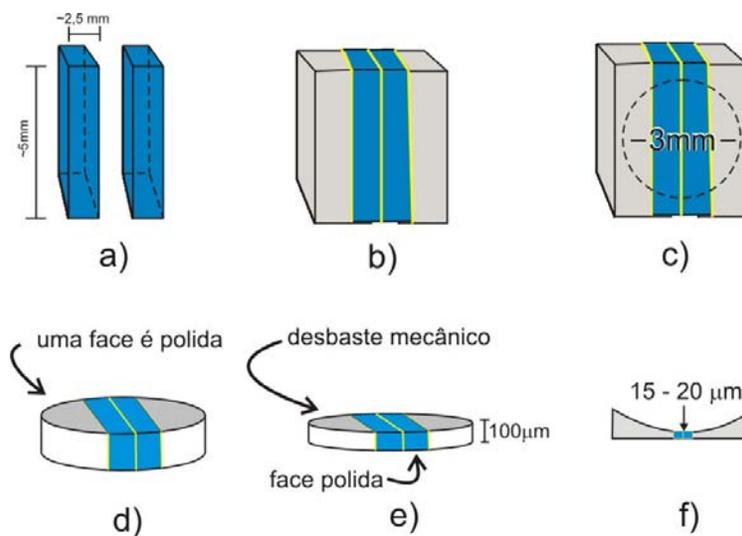


Figura 2.20 – Etapas da preparação de amostra para vista transversal utilizando o método de *dimpling*.



Figura 2.21 – Equipamento *dimpler*, utilizado nas preparações de amostras.

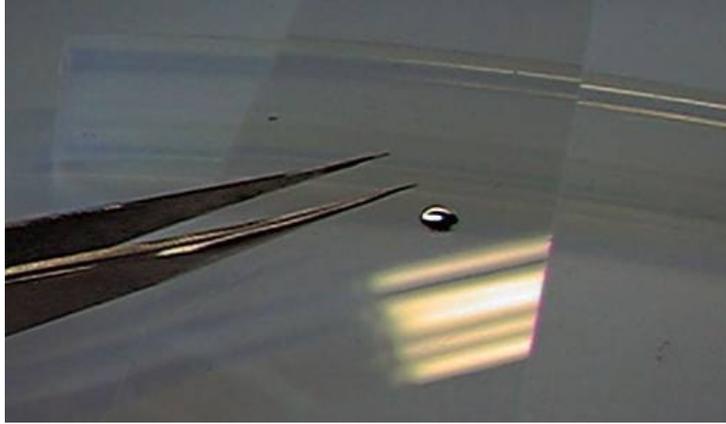


Figura 2.22 – Amostra final de TEM preparada pelo método de *dimpling*.

3 - MODIFICAÇÃO DE Si PARA SÍNTESE DE SiC

As propriedades do carbono no silício têm sido extensivamente estudadas durante as últimas décadas. A presença dos átomos de carbono nas matrizes de silício influencia muitas de suas propriedades semicondutoras [2], sendo preferencialmente um átomo substitucional com uma solubilidade de 10^{17} C/cm², próxima ao ponto de fusão do silício, e uma solubilidade desprezível em temperatura ambiente [51]. Devido a interação de átomos de carbono com o silício intersticial [52],[53], a presença de átomos de carbono possui um impacto sobre a concentração dos intersticiais inibindo processos indesejáveis tal como a formação de defeitos secundários em matrizes de silício submetidas à implantação iônica [54]. Em altas concentrações, carbono forma precipitados de SiC estequiométricos.

Neste capítulo daremos ênfase ao uso da técnica de implantação iônica para incorporação dos átomos de carbono na matriz de silício e formação da estrutura de SiC.

3.1 - Propriedades do C em Si

C é um átomo pequeno, altamente eletronegativo e quimicamente reativo, sua tendência é formar ligações com Si possivelmente em complexos de defeitos, com impurezas ou por interação com defeitos pontuais [2]. A redução do comprimento de ligação para 1,89 Å, comparado com a Si-Si que é de 2,35 Å [20], indica que ele é prontamente incorporado na matriz de Si, especialmente na presença de alguns tipos de defeitos. Os defeitos na rede têm um papel de diminuir a barreira de potencial entre um estado inicial metaestável (intersticial p. ex.) e o estado termodinâmico mais favorável,

aumentando a probabilidade da incorporação de C [54]. A alta eletronegatividade do C significa que as ligações com Si possuem um caráter iônico.

As ligações C-Si possuem uma entalpia de formação (equivalente à energia de ligação ou energia de dissociação) de $104 \text{ kcal mol}^{-1}$, que é aproximadamente igual ao do Si-Si ($105 \text{ kcal mol}^{-1}$), porém ambas são bem menores que as ligações C-C de $144 \text{ kcal mol}^{-1}$. As ligações C-C são favorecidas especialmente quando carbono é implantado em silício em concentrações que excedem a estequiometria [2]. A estabilidade dessas ligações pode ser uma das principais razões da dificuldade de obtenção de SiC de boa qualidade, tanto como substrato, quanto por crescimento heteroepitaxial sobre Si, ou através da síntese por implantação iônica de C em Si [56], [17]-[31]. É interessante saber que C pode formar ligações duplas ou triplas e estruturas tais como anéis de benzeno, assim como estruturas do tipo folhas de grafite e estrutura diamante. O raio covalente do C é menor que o do Si, e no caso do átomo de C estar substitucional, existe um decréscimo no parâmetro de rede e uma contração do volume [57].

A precipitação de C em uma matriz Si normalmente resulta na formação de SiC cristalino [58]. Um diagrama de fase proposto [59] para o sistema C/Si é mostrado na Figura 3.1. Notamos que em baixas concentrações de C, e abaixo da temperatura de fusão do Si ($T < 1415^\circ\text{C}$), temos a formação de precipitados de SiC e a presença de solução sólida de C (denotados como α) na matriz de Si que é muito baixa [$< 10^{17} \text{ C/cm}^2$]. Acima de 1415°C ambas as estruturas são mantidas com o fato de que, nessa situação, o Si puro (que não está ligado ao C) já está em seu estado líquido. Para concentrações de C que excedem a estequiometria, teremos a formação de SiC, a presença de compostos formados puramente por C e Si residual (denotado como β).

Para temperaturas acima de 2830°C apenas os compostos formados puramente por C estarão presentes.

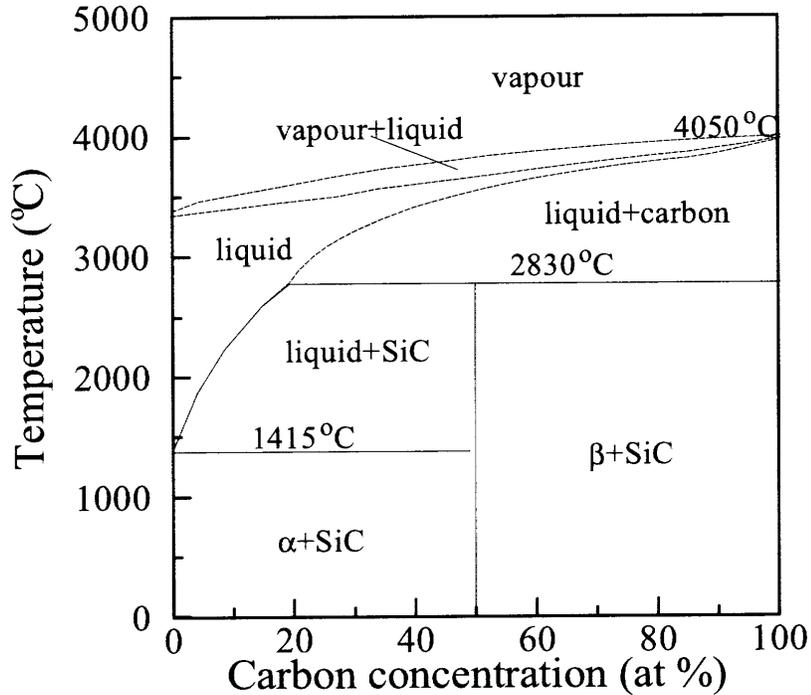


Figura 3.1- Diagrama de fase C-Si [59]

Como alternativa para a formação de SiC, dependendo da interface e da energia do tensionamento, uma simples coleção de átomos de C na forma de aglomerados de C-Si podem também aparecer [2]. É importante notar que a transformação de um dado volume de Si em SiC não envolve uma grande mudança na densidade atômica do Si (Q_{Si}), já que $Q_{Si}(\text{SiC}) = 4.83 \times 10^{22} \text{ Si/cm}^3$ é apenas 3,4% menor que a densidade atômica do silício ($Q_{Si}(\text{c-Si})=5.00 \times 10^{22} \text{ Si/cm}^3$) [30]. Então, a conversão de certo volume de Si em SiC requer principalmente a adição de um número suficiente de átomos de C na rede do Si.

3.2 - Fases cristalinas do SiC

SiC apresenta um polimorfismo em uma dimensão chamado de politipismo [1]. Os politipos de SiC são diferenciados pela seqüência de empilhamento das ligações tetraédricas Si-C (portanto, ao longo da direção cristalina [111]), tal que o comprimento individual de cada ligação e o ambiente atômico local são praticamente idênticos, enquanto que a simetria geral do cristal é determinado pela periodicidade desse empilhamento. Cada bicamada de SiC pode estar situada em uma das três possíveis posições com respeito a rede, denotadas arbitrariamente por A, B e C. Dependendo da ordem de empilhamento, as ligações entre os átomos de Si e C nos planos de bicamadas adjacentes possui a natureza cúbica (*Zinc-Blende*) ou hexagonal (*Wurtzite*).

Se as bicamadas são empilhadas formando a seqüência do tipo ABCABC... [Figura 3.2 (a)], uma estrutura de simetria geral cúbica é gerada. Esta estrutura é denotada como 3C-SiC (ou beta SiC). O número 3 na notação refere-se a periodicidade do empilhamento das bicamadas e a letra C denota a simetria cúbica do cristal. 3C-SiC é o único politipo cúbico possível de ser obtido.

Uma estrutura puramente hexagonal é gerada se a seqüência de empilhamento é do tipo ABAB..., sendo notada como 2H-SiC [Figura 3.2 (b)], que reflete sua periodicidade de empilhamento de duas bicamadas e sua simetria hexagonal. Todos os outros politipos possíveis são misturas dessas duas estruturas puras (*zinc-blende* e *wurtzite*). Os politipos hexagonais comumente encontrados são o 4H-SiC e o 6H-SiC.

Os politipos possuem diferentes propriedades físicas entre si. 3C-SiC, por ser altamente simétrico, tem uma maior mobilidade eletrônica e velocidade de saturação devido ao reduzido espalhamento por fônons. Os *gaps* de banda são de 2.36 eV para o 3C, de 3.0 eV para o 6H, enquanto que para o politipo 4H é de 3.23 eV. Em geral,

quanto maior for a componente hexagonal, maior será o *gap* (para o 2H- SiC é de 3.33 eV). Entre os politipos, a estrutura 6H é a mais fácil de obter comercialmente, por isso também é aquele que possui uma maior quantidade de estudos feitos sobre suas propriedades. O politipismo no SiC torna a obtenção desse material não trivial, aumentando seu custo de produção.

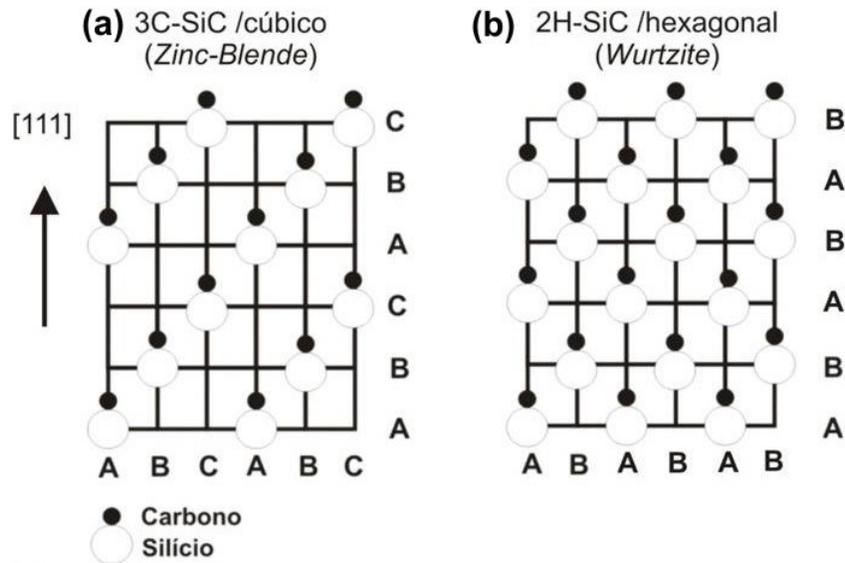


Figura 3.2 - Diagrama representando as diferentes seqüências de empilhamentos para as bicamadas de SiC. (a) mostra a seqüência de empilhamento ABCABC resultando na simetria cúbica pura 3C. (b) apresenta a seqüência de empilhamento ABAB formando a simetria hexagonal pura 2H.

3.3 - Processos básicos que ocorrem durante a implantação de C em Si

A síntese por implantação iônica (IBS – do inglês, *Ion Beam Synthesis*) é um método atrativo para a obtenção de camadas de SiC, porém detalhes da síntese ainda não são completamente explicados. Ela é composta de dois processos básicos: implantação de altas fluências de C e tratamento térmico para a redistribuição dos átomos implantados. Na fabricação de SIMOX (ver Seção 2.1.1), por exemplo, é bem aceito que essa redistribuição ocorre devido ao processo de *coarsening* (do tipo *Ostwald-Ripening* [59]) dos precipitados de SiO₂: precipitados de SiO₂ grandes, gerados

no centro do perfil durante a implantação, crescem em direção aos menores (que estão abaixo de um raio crítico), dissolvendo-os nas laterais do perfil. Tal processo resulta na formação de uma camada contínua e estequiométrica. No caso da formação de SiC pressupõe-se que o mesmo processo ocorra para os precipitados de SiC [Figura 3.3]

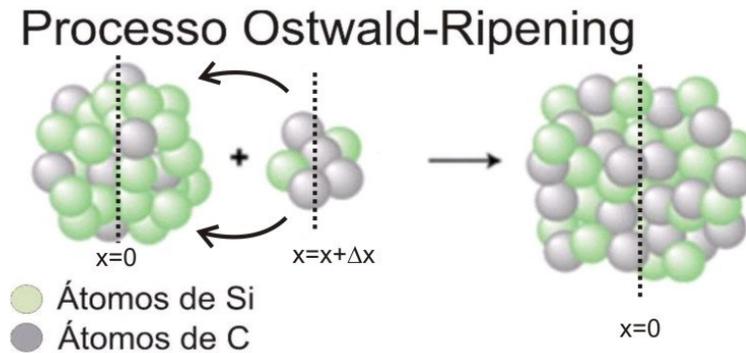


Figura 3.3 – Diagrama mostrando o processo de *coarsening* na formação dos precipitados de SiC

A temperatura do alvo durante a implantação é um fator chave na determinação da estrutura a ser obtida no estado como-implantado, que posteriormente será a condição de partida para o tratamento térmico posterior [2]. Para a formação de camadas epitaxiais de SiC sobre Si, a temperatura de implantação necessita ser suficientemente alta (400–800°C) a fim de evitar a formação de camadas completamente amorfas que, posteriormente, podem resultar em SiC policristalino após tratamento térmico [60]. Uma temperatura de implantação muito alta, como por exemplo 950°C leva à formação direta de camadas de SiC cristalino, porém com baixa qualidade de superfície e interfaces extremamente rugosas [28],[62]. As melhores estruturas são obtidas com o alvo a uma temperatura de 600°C seguido de um recozimento por algumas horas a uma temperatura de 1250°C [63]. Para temperaturas de implantação de 500°C e fluências da ordem de 10^{17} C/cm² [64], uma amorfização na camada inicia-se na profundidade no qual se tem o pico máximo de concentração de C e, para temperaturas de implantação em torno de 330-440°C, a camada amorfa estende-

se dentro de um intervalo de profundidade em que a concentração de carbono excede a 17%, relacionando a presença da fase amorfa com a concentração de C mais elevada.

A quantidade de C a ser implantado é outro fator de importância para a determinação da qualidade cristalina da estrutura obtida após implantação. Doses de carbono acima da necessária para atingir a estequiometria, acabam não se redistribuindo durante o processo posterior de recozimento em alta temperatura (tipicamente 1250° C) [65].

A Figura 3.4 apresenta um gráfico relacionando esses dois fatores (temperatura do alvo durante a implantação e a fluência de C implantado) resumindo os diferentes mecanismos que ocorrem durante o processo de implantação de C em substratos de Si(100) [20]. A linha sólida indica uma estimativa para a fluência crítica de C para que não haja amorfização enquanto que a linha tracejada limita a região onde ocorre nucleação e crescimento de SiC cristalino. Os diferentes mecanismos de nucleação de precipitados, seu crescimento e suas interligações são indicados de acordo com as condições de implantação no qual elas predominantemente ocorrem.

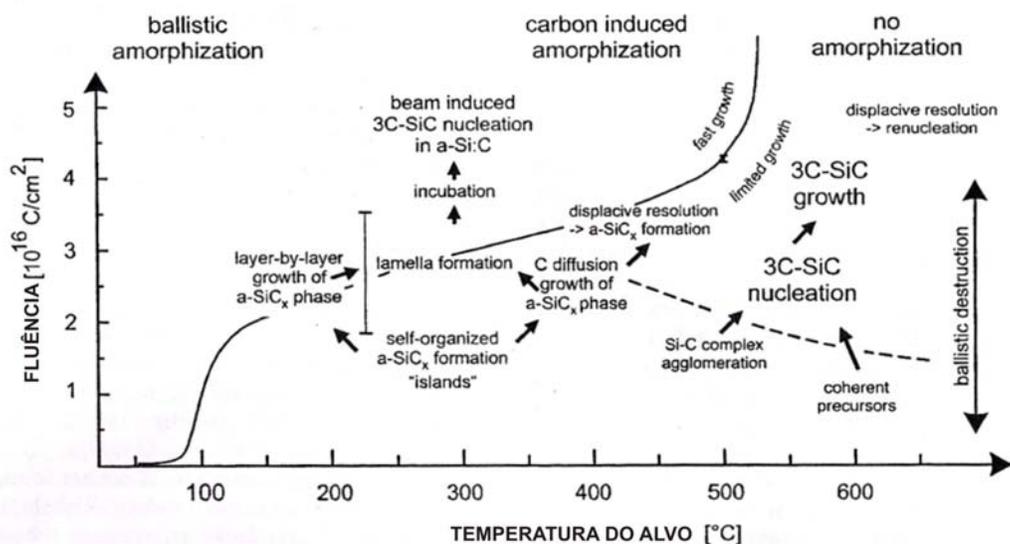


Figura 3.4 - Diagrama de fase para implantação de altas fluências de C em Si(100) [20].

3.4 - Influência do substrato

A maioria dos trabalhos estudaram a síntese de SiC por implantação de C em substratos de Si (100) [17],[19]-[30]. No único caso onde foi usado substrato de Si (111) [18], não houve alteração com respeito às diferentes fases que são obtidas com relação à temperatura de implantação. Porém, não está claro se há diferenças na morfologia microestrutural da camada sintetizada, pois não houve um aprofundamento na caracterização estrutural. Também não existem casos encontrados na literatura de síntese por IBS de SiC em SIMOX(111). Os trabalhos realizados que utilizaram a síntese por implantação de C em Si, tanto em substratos orientados na direção (100) quanto na direção (111), as camadas de SiC obtidas possuíam geometria cúbica (3C-SiC). 3C-SiC ($a=4.34\text{\AA}$) possui uma diferença de parâmetro de rede de 20% em relação ao Si ($a=5.43\text{\AA}$). Apesar desta diferença, todos os planos *hkl* da estrutura 3C-SiC são paralelos aos seus planos correspondentes no Si (estruturas epitaxiais). Ainda é uma questão em aberto até que ponto a dificuldade de se obter SiC de boa qualidade está relacionada ao *stress* gerado pela diferença entre os parâmetros de rede.

3.5 Dificuldades inerentes do processo e nossos objetivos

Apesar da síntese de SiC por IBS ter sido realizada como relatado em diferentes trabalhos da literatura, a qualidade cristalina do SiC sintetizado [31] é ainda baixa e uma alta densidade de falhas de empilhamento, regiões “*twinned*” e amorfas são encontradas nas camadas sintetizadas. Como demonstrado em nosso trabalho inicial [31], essa parece ser uma dificuldade inerente do processo que precisa ser melhor investigada.

Ainda é uma questão em aberto até que ponto a dificuldade em se obter SiC de boa qualidade cristalina pode estar relacionada aos seguintes fatores: (a) *stress* gerado pela grande diferença (20%) entre os parâmetros de rede das duas estruturas, (b) formação de clusters de ligações C-C, ou (c) natureza balística e aleatória do processo IBS que, combinada à elevada estabilidade química das ligações C-C, poderia resultar em defeitos estruturais de difícil aniquilação mediante recozimentos térmicos subsequentes. É interessante observar que IBS foi bem sucedido para a fabricação de SIMOX, porém, este processo consiste na fabricação de um amorfo (SiO_2) enterrado no Si. No caso da presente síntese, deseja-se obter uma estrutura cristalina que, por definição, requer um alto grau de ordenamento, entre átomos de C implantados e os da matriz Si.

O presente trabalho visa avaliar, dentre os fatores (a) e (b), qual é o mais determinante na qualidade da estrutura cristalina do SiC sintetizado. Se o fator (c) for o mais determinante, então seria muito difícil se obter uma camada de SiC de boa qualidade por IBS em Si. Isto, apenas a continuidade dos trabalhos poderá esclarecer. A fim de se avaliar a importância relativa no processo da componente (a), se estudou camadas obtidas a partir da conversão completa para SiC da camada superficial de Si (SOV) de substratos do tipo SIMOX(111), i.e., investigou-se a possibilidade de termos, ao final do processo, uma estrutura do tipo: $\text{SiC/SiO}_2/\text{Si}(111)$. Esta é uma via para reduzirmos a zero os defeitos gerados pelo *stress* de desajuste entre as estruturas, uma vez que, devido à viscosidade do SiO_2 , a camada enterrada (BOX) atua no sentido de permitir a relaxação da camada de SiC[66].

A avaliação relativa da importância do componente (b) no processo foi feita a partir de um conjunto de amostras implantadas “por partes”, ou seja, fracionando-se a fluência implantada em vários períodos de implantação. Entre esses períodos realizou-se um recozimento térmico a $1250\text{ }^\circ\text{C}$, visando tanto recuperar a cristalinidade da amostra

como uma redistribuição do carbono implantado no interior da camada. Talvez o ponto mais importante é que se monitorou a composição da camada ao longo do processo e identificou-se a menor fluência de implantação ainda capaz de produzir camadas de SiC estequiométricas. Nestas estruturas otimizadas, a formação de clusters de C seria minimizada.

O processo de síntese adotado por nós também se diferencia dos demais encontrados na literatura no aspecto de efetuarmos as implantações através de uma camada de SiO₂ que, posteriormente, é removida por ataque químico. Com isto consegue-se obter camadas de SiC diretamente expostas à superfície, enquanto que, em muitos casos, elas eram deixadas enterradas, ou necessitavam de algum processo para remoção da camada superficial de Si, tal como, *Reactive Ion Etching* [19], ou oxidação [18]. Também, as fluências de implantação de C, nos processos aqui descritos são abaixo de 4×10^{17} C/cm², enquanto que em todos os demais trabalhos chegavam até 10^{18} C/cm² [19], e do ponto de vista de implementação prática, é fundamental obter-se a síntese otimizada. Diferentemente da maioria dos demais trabalhos, adotou-se estruturas de Si(111) e SIMOX(111) como ponto de partida, o que, em princípio, permite a utilização futura destas amostras como substratos para o crescimento epitaxial de outros semicondutores, tal como o GaN, uma vez que a face (111) cúbica é compatível com o crescimento de estruturas hexagonais.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de estudar diferentes sistemas, (com e sem o tensionamento da rede) dois tipos de substratos foram preparados para a posterior síntese de SiC por implantação iônica, a saber, SIMOX(111) e SiO₂/Si(111). Em ambos procedemos à implantação de C por dois métodos diferentes. Iniciou-se pelo método chamado “por partes”, a fim de determinar uma fluência mínima capaz de gerar uma camada de SiC e também acompanhar a redistribuição de C no interior da camada. Posteriormente, substratos preparados de forma idêntica foram implantados em uma única etapa até a mesma fluência total implantada em partes.

Esse capítulo apresenta os resultados referentes ao processo de síntese descrito. Para uma melhor compreensão, optou-se por apresentar inicialmente os resultados da síntese sobre o substrato SIMOX(111) e, em seguida, sobre o substrato SiO₂/Si(111). Independente do tipo de substrato, primeiramente apresentamos os resultados referentes às medidas de RBS/C e, então, as análises por TEM. Através de RBS/C pode-se avaliar a composição das amostras, com o auxílio do programa RUMP, assim como obter uma primeira análise do comportamento estrutural. Nas análises TEM obteve-se uma avaliação mais completa da estrutura obtida, onde utilizamos o microscópio em três diferentes condições de operação. A condição de dois feixes (ver Seção 2.4.1) foi empregada para a obtenção de imagens de campo claro e campo escuro. Este tipo de contraste nos permitiu diferenciar as regiões que foram sintetizadas daquelas correspondentes ao substrato, pois a imagem de campo escuro foi produzida apenas com o feixe difratado pela estrutura de SiC. Neste trabalho, a condição de dois feixes foi obtida com o feixe difratado pelos planos na direção (022) do SiC, i.e, $\vec{g} = 022$. A técnica de difração de área selecionada (SAD – ver Seção 2.4.3) foi utilizada para uma

maior compreensão da estrutura sintetizada, para identificação dos possíveis defeitos gerados nessas camadas e para a determinação da fase sintetizada. Por fim, no modo de alta resolução (HRTEM – ver Seção 2.4.2), foi feita a identificação visual dos defeitos e uma diferenciação estrutural mais clara entre os diferentes métodos de síntese abordados.

4.1 - Implantações em substratos SIMOX(111)

Os experimentos deste trabalho foram realizados em lâminas de SIMOX e Si com a face (111) do Si na superfície (dentro de 1,5° de exatidão, o eixo [111] era a normal da amostra). Antes de qualquer procedimento de implantação, recozimento ou oxidação, as amostras sempre passaram por um procedimento inicial de limpeza que consiste nos seguintes passos:

- $\text{H}_2\text{O}(\text{DI}) + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ (4:1:1) (Solução 2 – Limpeza RCA) aquecida a 80°C por 10 minutos.
- 5 minutos de lavagem em água deionizada ($\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$)

Posteriormente elas foram submetidas a uma solução de $\text{H}_2\text{O}(\text{DI}) + \text{HF}(40\%)$ (10:1), em temperatura ambiente, por cerca de 10 segundos para remoção do óxido nativo.

Após o processo de limpeza, foi depositada uma camada de 100 nm de SiO_2 por intermédio de deposição química (CVD – do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) sobre todas as amostras SIMOX. A estrutura final obtida após esse processo é apresentada na Figura 4.1 (a). Ela consiste de uma camada superficial de SiO_2 , de aproximadamente 100 nm, seguida por uma camada de silício (SOV) de 65 nm, separada do Si *bulk* por uma camada enterrada de SiO_2 de 65 nm. A camada de SiO_2 depositada tem o propósito

de centrar o perfil de implantação próximo à interface SiO_2/SOV [Figura 4.1 (b)]. Uma simulação da distribuição em profundidade dos íons de carbono nestas amostras, feito pelo programa SRIM [34], é apresentado na Figura 4.1 (b). Esta simulação nos mostra que 40 keV de carbono implantado numa estrutura conforme apresentada na Figura 4.1 (a), resulte em um alcance projetado (R_p) de 110 nm e dispersão lateral (FWHM) de 78 nm, ou seja, a máxima concentração de C implantado está localizada próxima da interface $\text{SiO}_2/(\text{SOV})$. As implantações foram feitas com a amostra inclinada em um ângulo de $\sim 7^\circ$ em relação o feixe para evitar qualquer efeito de canalização.

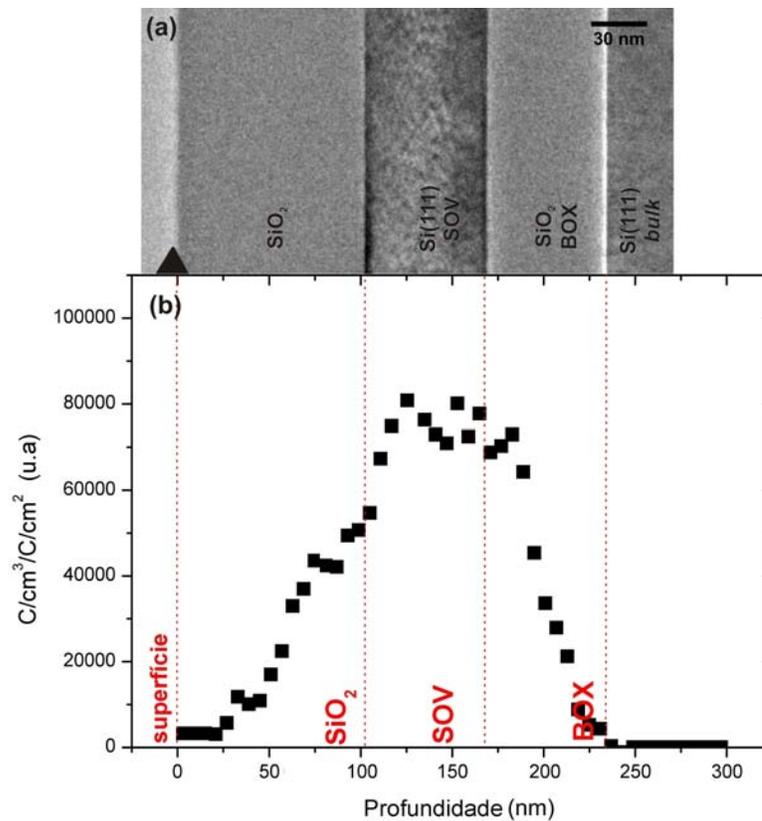


Figura 4.1 – (a) Micrografia TEM da estrutura SIMOX antes da implantação de C, (b) simulação através do programa SRIM do perfil de implantação de C a uma energia de 40 keV.

As amostras foram sempre mantidas a uma temperatura de 600°C durante o processo de implantação. Para tanto, foi projetado um sistema de aquecimento baseado em uma lâmpada halógena [Figura 4.2 (a)]. Para atingir a temperatura de 600°C através

desse sistema, é necessário que sobre o refletor da lâmpada, seja depositado um filme de Au [Figura 2.3 (b)] para aumentar sua refletividade.

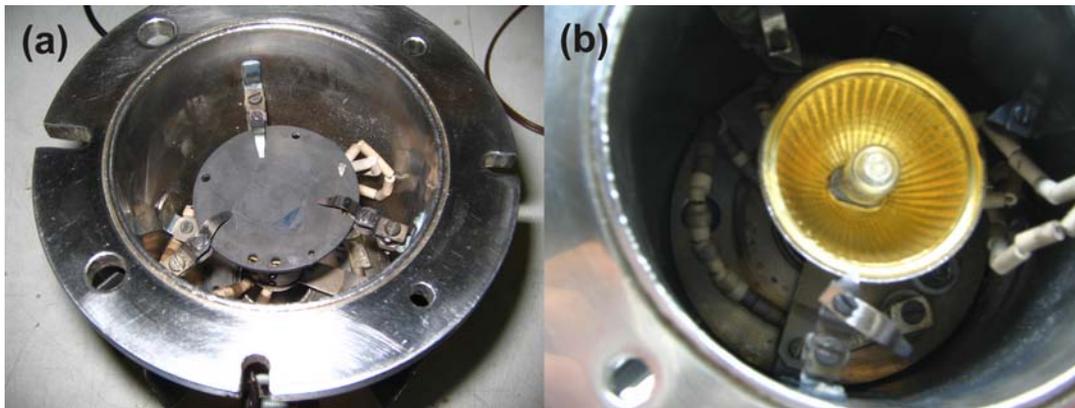


Figura 4.2 – (a) Câmara utilizada para as implantações à 600 °C , em (b) mostramos o detalhe da lâmpada de aquecimento e do refletor após a deposição de Au.

Conforme visto na Seção 3.3, 600°C é uma ótima temperatura para evitar amorfização durante a implantação e para promover uma boa redistribuição dos íons de C imediatamente durante o processo de implantação [18],[20],[63]

As fluências totais de implantação foram de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ e $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Para a fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, temos dois conjuntos de amostras. Em um desses conjuntos, a fluência total foi atingida através de implantação “por partes” onde passos de implantação de $\sim 5 \times 10^{16} \text{ C/cm}^2$ foram realizados (intercalados por tratamento térmico a 1250 °C em ambiente consistindo de uma mistura de 99% de Ar com 1% de O₂). No outro conjunto foi realizada uma implantação direta até a fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$.

4.2 – Estudo composicional dos substratos SIMOX(111): Medidas de RBS/C

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através da técnica de RBS e RBS/C. A partir de simulações dos espectros, através do programa RUMP (ver Seção

2.2.1), foi possível determinar a composição das camadas sintetizadas pelos diferentes processos de implantação. Os resultados estão divididos em subseções, separadas em função do processo de implantação (“por partes” ou “direto”) e da fluência empregada.

4.2.1 – Implantação pelo método “por partes”

Esse método consiste em fracionar a fluência implantada com o objetivo principal de estimar uma fluência mínima para que uma camada de SiC seja sintetizada. As etapas consistiram em implantações de C até uma fluência mais baixa ($\sim 5 \times 10^{16}$ C/cm²), seguidas por recozimentos a temperatura de 1250°C por 30 minutos em ambiente constituído por uma mistura de 99% Ar com 1% de O₂. A etapa de recozimento sempre foi efetuada com a camada superficial de SiO₂ presente. O principal intuito de se intercalar com um recozimento a 1250°C foi o de promover uma melhor recuperação da cristalinidade da amostra, antes do passo subsequente de implantação. Além disso, podemos acompanhar como o carbono se redistribuía no interior da camada mediante esses recozimentos. Para tanto, foram realizadas medidas de RBS após cada etapa, cujas simulações, através do programa RUMP, avaliaram a composição química da camada após cada passo. O método “por partes” permitiu a observação do comportamento da camada a ser sintetizada entre as etapas de implantação, a fim de podermos avaliar o papel do substrato no decorrer da síntese assim como no resultado final.

Em todos os espectros RBS/C que seguem, os círculos cheios correspondem ao espectro aleatório, os círculos abertos ao espectro canalizado ao longo da direção [111], e a linha contínua ao espectro teórico obtido via programa RUMP. Observou-se que, para um correto ajuste teórico-experimental da camada SOV que está sendo convertida

em SiC, era necessário supor que ela era constituída de uma estrutura de duas camadas com estequiometrias diferentes uma da outra. Um resumo dos resultados obtidos através das medidas de RBS para todo o processo de síntese, utilizando o método “por partes”, é apresentado na Tabela 1. Ela demonstra a evolução da quantidade de C contida nas duas sub-camadas que formam a camada SOV da estrutura SIMOX, simulado através do programa RUMP, após cada passo de implantação ($\Delta\Phi$). O erro superestimado do programa RUMP na avaliação da composição (x) das camadas sintetizadas é de ~ 4%. Essa estimativa leva em conta a imprecisão do parâmetro de carga Q (ver Seção 2.2.1) e uma certa imprecisão visual ($\Delta x = \pm 0,01$) na comparação que estabelece o acordo entre os espectros simulado e experimental.

Passo de implantação $\Delta\Phi$ (cm^{-2})	Fluência Total Φ (cm^{-2})	Como-implantado $x(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$ Camada 2 Camada 1		Pós-recozido $x(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$ Camada 2 Camada 1	
		0.5×10^{17}	0.5×10^{17}	0.10	0.15
0.5×10^{17}	1×10^{17}	0.21	0.15	0.25	0.15
0.3×10^{17}	1.3×10^{17}	0.28	0.16	0.30	0.16
0.5×10^{17}	1.8×10^{17}	0.33	0.30	0.43	0.30
0.5×10^{17}	2.3×10^{17}	0.57	0.45	0.59	0.47

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos através da simulação dos espectros de RBS pelo programa RUMP, mostrando as composições das camadas formadas a cada passo de implantação do método por partes.

As Figuras 4.3 (a) e (b) apresentam os espectros de RBS (ver Seção 2.2) correspondentes ao primeiro passo de implantação com a fluência de $5 \times 10^{16} \text{ C/cm}^2$, nos estados como-implantado [Figura 4.3 (a)], e após recozido à $1250^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ [Figura 4.3 (b)]. No estado como implantado, tem-se a camada 1 (mais próxima a superfície) com a composição $\text{Si}_{0,85}\text{C}_{0,15}$. Já a camada 2, mais interna, apresenta uma quantidade de C, neste passo inicial, menor que a primeira: $\text{Si}_{0,9}\text{C}_{0,10}$. Após o processo de recozimento,

ambas as camadas apresentam um aumento na quantidade de C (camada 1: $\text{Si}_{0,83}\text{C}_{0,17}$ – camada 2: $\text{Si}_{0,87}\text{C}_{0,13}$). Esse aumento provavelmente ocorre devido a dois mecanismos que atuam simultaneamente durante o recozimento: i) formação/*coarsening* dos precipitados de SiC e, ii) estreitamento da camada devido à oxidação. O mecanismo ii) será melhor esclarecido posteriormente

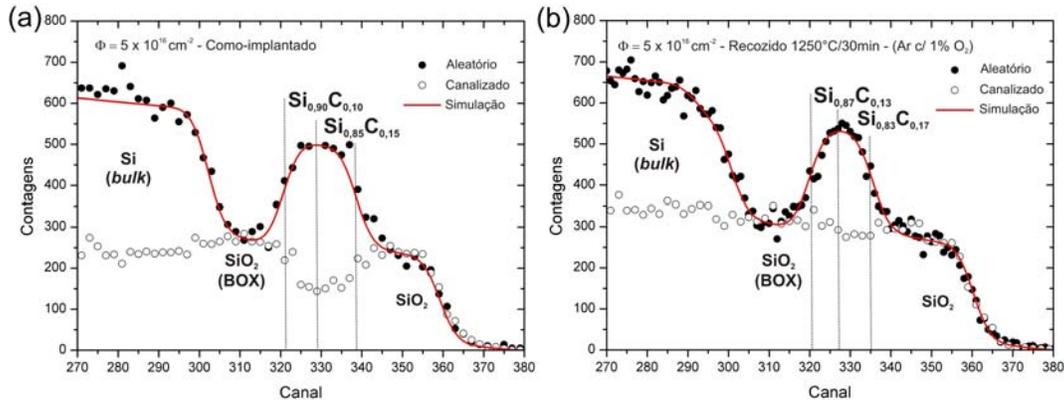


Figura 4.3 – Espectros de RBS/C da primeira etapa de implantação, em (a) é apresentado o estado como-implantado e em (b) o estado pós-recozido. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado através do programa RUMP.

Quanto ao cálculo do χ_{\min} (razão entre a altura do perfil canalizado para a do perfil aleatório), observa-se a seu aumento com o processo de recozimento. Temos $\chi_{\min} = 30\%$, para o estado como-implantado, e $\chi_{\min} = 48\%$, após o recozimento. Observe que a estrutura do SiC é muito mais compacta, portanto a fração de íons do feixe que estaria canalizada em uma estrutura de SiC é menor do que aquela que seria observada para o caso do Si, em condições idênticas de alinhamento, i.e, espera-se um χ_{\min} maior em SiC. Portanto, este resultado é coerente com o mecanismo i) citado anteriormente ou, até mesmo, com a formação de ligações C-C. Como será discutido posteriormente, a análise por TEM demonstra que esse resultado decorre da formação de precipitados de SiC nas regiões onde C está em baixa concentração.

Os espectros de RBS/C correspondente ao passo subsequente, até uma fluência de $5 \times 10^{16} \text{ C/cm}^2$, e fluência total acumulada de $1 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, são apresentados nas Figuras 4.4 (a) e (b). A camada 1 continua apresentando a composição $\text{Si}_{0,85}\text{C}_{0,15}$ no estado como-implantado. Essa composição se mantém após o recozimento, enquanto que a camada 2 aumenta a quantidade de C, passando de uma composição de $\text{Si}_{0,79}\text{C}_{0,21}$ para $\text{Si}_{0,75}\text{C}_{0,25}$. A partir dessa etapa, foi sistematicamente observado que a camada 2 passa ser a camada mais rica em C.

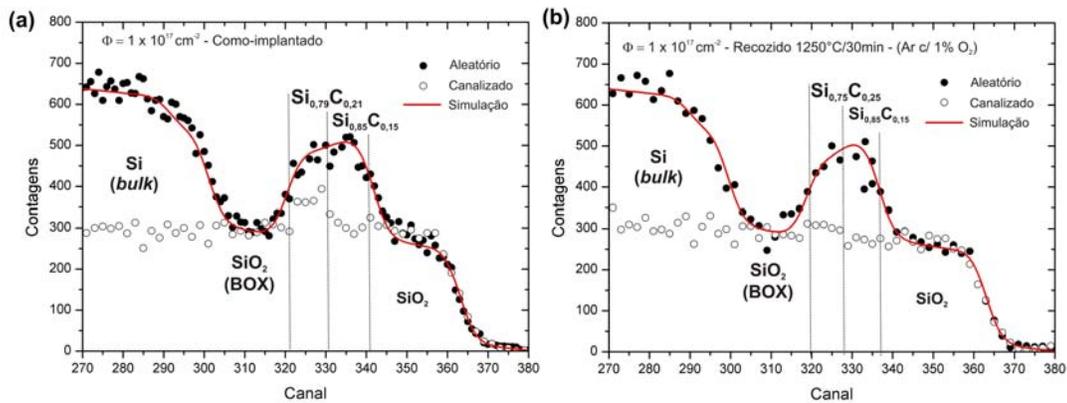


Figura 4.4 - Espectros de RBS/C da segunda etapa de implantação com fluência total acumulada de $1 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, em (a) é apresentado o estado como-implantado desta etapa e em (b) o estado pós-recozido.

Comparando-se os espectros canalizados, observa-se que, após o recozimento, há uma diminuição na altura ($\chi_{\min} = 72\%$ para $\chi_{\min} = 63\%$) exatamente para a região correspondente à camada 2, onde foi verificado um aumento na quantidade de C (ou precipitados de SiC). Este foi um resultado característico desta etapa e parece indicar uma melhoria na qualidade cristalina com o recozimento.

A Figura 4.5 apresenta os espectros RBS/C após a terceira etapa de implantação, ou fluência total de $1,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. No estado como-implantado desta etapa, tem-se a composição de $\text{Si}_{0,84}\text{C}_{0,16}$, para a camada 1, e de $\text{Si}_{0,72}\text{C}_{0,28}$, para camada 2 (note a concentração de carbono mais elevada na camada 2). Ao passar pelo processo de recozimento, novamente apenas a camada mais interna (camada 2) aumenta a

composição de C, assim como ocorreu na etapa anterior. A composição pós-recozimento passa a ser de $\text{Si}_{0,70}\text{C}_{0,30}$ para a segunda camada.

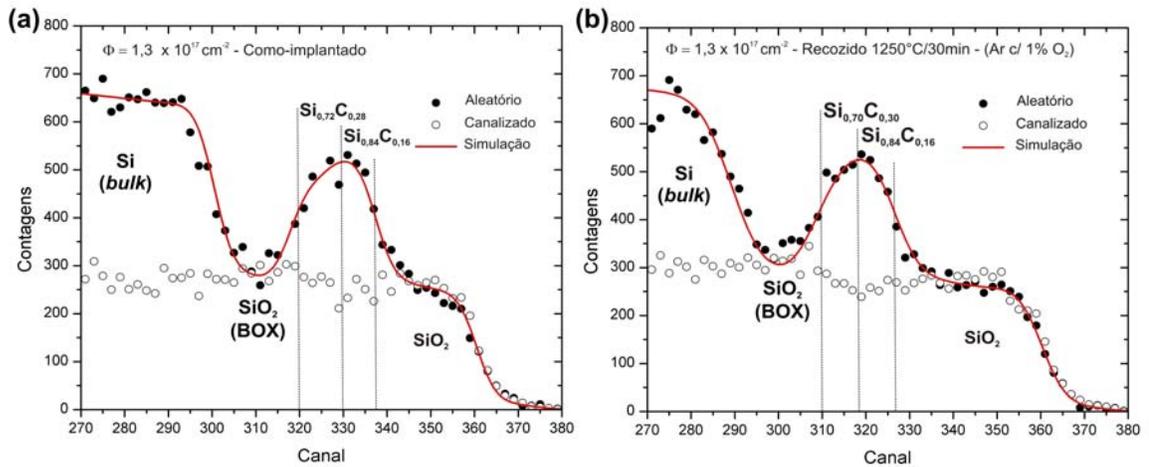


Figura 4.5 - Espectros de RBS/C correspondentes à terceira etapa de implantação com fluência total acumulada de $1,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, em (a) é apresentado o estado como-implantado desta etapa e em (b) o estado após o recozimento.

Observando os espectros canalizados em ambas as situações, como-implantado e pós-recozido, não existe grande variação no valor do χ_{\min} (aproximadamente 60%).

É interessante observar que, nas Figuras 4.3 – 4.5, a camada superficial de SiO_2 está sistematicamente mais alargada no estado pós-recozido em comparação ao respectivo como-implantado. Também é possível observar que a camada de SiO_2 vai aumentando a sua espessura ao decorrer dos passos de implantação.

A fim de facilitar a comparação dos espectros ao avançarmos nos passos de implantação, a Figura 4.6 (a) - (c) apresenta os espectros de RBS/C (e simulação) para as fluências totais de $1 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (etapa 2), $1,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (etapa 3) e $1,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (etapa 4), após os recozimentos terem sido realizados a $1250^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ em ambiente de Ar com 1% de O_2 . Esta figura demonstra claramente um forte alargamento da camada superficial de SiO_2 , resultante de uma intensa oxidação da camada cristalina SOV que está sendo convertida em SiC. A oxidação ocorre tanto no Si quanto nas regiões de SiC, nesta última, porém, a taxa de oxidação é substancialmente mais lenta

[66] e ocorre via liberação de CO_2 . Porém, no presente caso, temos C em abundância dentro da própria capa de SiO_2 , e podemos supor que um mecanismo alternativo e competitivo esteja ocorrendo: a migração de C da camada 1 para a camada 2 (mais interna).

A quantidade de carbono necessária para a conversão total do SOV (65 nm) em SiC é cerca de $3,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Será visto posteriormente que, na presente síntese, é obtido apenas 40 nm de SiC. Neste caso, a densidade de carbono integrada ao longo da camada convertida de SiC é cerca de $1,9 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Isto é coerente com o passo final de implantação (a ser mostrado) onde se atingiu a fluência total de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (note que apenas uma fração do carbono implantado está efetivamente na camada SOV). Isso nos leva a conclusão que cerca da metade da camada SOV original é consumida por oxidação, afetando fortemente a redistribuição de carbono.

Também pode ser observado na Figura 4.6 (c) que, na etapa 4 (fluência total de $1,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$), ocorre uma alteração mais pronunciada na estrutura formada. A formação de duas camadas é mantida. Porém, uma comparação entre as alturas do espectro canalizado e do aleatório mostra um aumento na decanalização em comparação com as etapas anteriores do processo. No entanto, nesta etapa a camada 1 também demonstra um elevado aumento na composição de C, até então estável nas etapas anteriores.

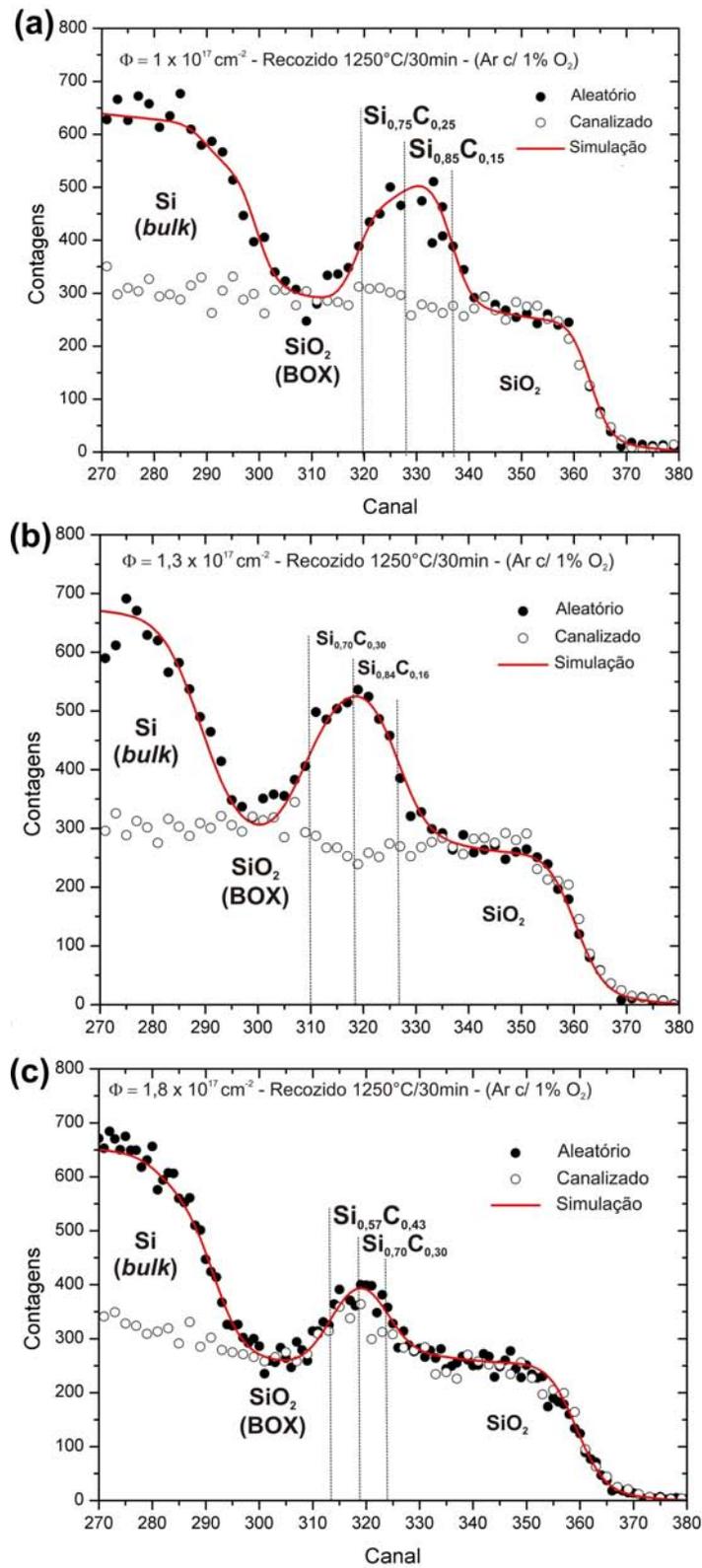


Figura 4.6 – Espectros RBS/C para as fluências totais de (a) $1 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (etapa 2), (b) $1,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (etapa 3) e (c) $1,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (etapa 4), após o recozimento.

Essa desordem é mais aparente na camada interna, onde o χ_{\min} aproxima-se de 100%, enquanto que na camada superficial o χ_{\min} é cerca de 80%. Este resultado é provavelmente devido a um aumento significativo na estequiometria da camada mais interna passando da composição $\text{Si}_{0,67}\text{C}_{0,33}$ (como-implantado) para $\text{Si}_{0,57}\text{C}_{0,43}$ (pós-recozimento), enquanto que no passo anterior era $\text{Si}_{0,70}\text{C}_{0,30}$ (pós-recozimento).

Observa-se que a camada 1 mantém a mesma composição ($\text{Si}_{0,70}\text{C}_{0,30}$) após o recozimento, mostrando a tendência do C implantado ir à direção da camada mais próxima a estequiometria, conforme se espera em um processo de *coarsening*. Além disso, TEM demonstra que a camada de SiC sintetizado tem elevada densidade de danos estruturais que, em adição à alta compactação da estrutura do SiC, resulta em um $\chi_{\min}=100\%$ para a camada de SiC.

Na etapa seguinte, a mesma fluência do passo anterior ($5 \times 10^{16} \text{ C/cm}^2$) foi implantada, acumulando o total de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. As Figuras 4.7 (a) e (b) apresentam os espectros de RBS/C, para esta etapa de implantação, nos estados como-implantado e pós-recozido. Por já ter até mesmo ultrapassado a estequiometria na camada 2, esta foi a última etapa, e os espectros apresentados são de amostras submetidas a um ataque químico em uma solução de $\text{H}_2\text{O(DI)} + \text{HF(40\%)} (2:1)$ para a remoção do SiO_2 superficial, expondo as camadas de SiC à superfície. Isto permitiu uma melhor avaliação final pela técnica de canalização, uma vez que o feixe não é parcialmente decanalizado pela camada amorfa superficial de SiO_2 (se a mesma estivesse presente). Podemos notar que a altura do espectro canalizado e do aleatório são praticamente idênticos ($\chi_{\min} \sim 100\%$). A seguir, nos resultados de TEM, entenderemos que isto se deve a desordem na rede do SiC (além desta ser uma estrutura compacta).

Ao final desta etapa, ainda temos a formação de duas camadas com diferentes composições, com a camada mais interna ultrapassando a estequiometria já no estado

como-implantado ($\text{Si}_{0,43}\text{C}_{0,57}$). Após o recozimento, ambas as camadas aumentam a quantidade de C incorporado. A camada 1 passa da composição $\text{Si}_{0,55}\text{C}_{0,45}$ para $\text{Si}_{0,53}\text{C}_{0,47}$, e a camada 2 passa a ter a composição de $\text{Si}_{0,41}\text{C}_{0,59}$. Um fato interessante, que não estava ocorrendo, é o leve acréscimo na quantidade de C ($\Delta x=0,02$) na primeira camada após o recozimento, que pode ser devido ao fato da camada 2 já ter superado a estequiometria correta.

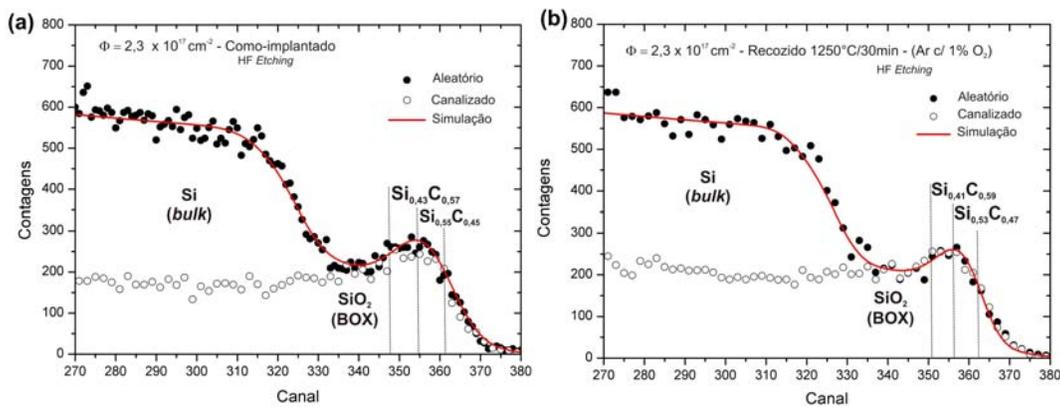


Figura 4.7 – Espectros de RBS/C da quinta e última implantação do processo por partes, (a) estado como-implantado, (b) pós-recozimento. O SiO₂ superficial foi removido antes da medida por uma solução de HF.

Ao finalizar o presente estudo composicional, podemos especular sobre algumas hipóteses de redistribuição de C. Para tanto é melhor nos referirmos diretamente aos valores apresentados na Tabela 1. Uma análise da composição de C na camada 1, nos mostra que praticamente não há alteração na quantidade de C com as implantações até as três primeiras etapas de implantação. Nas duas últimas etapas houve um aumento substancial da C na camada 1 devido a implantação. Os resultados também indicam que os recozimentos não alteram a composição de C na camada 1. A fim de entendermos melhor o processo de redistribuição de C, vamos dividi-lo em dois estágios: a)

redistribuição de C durante o processo de implantação e, b) redistribuição de C durante os recozimentos à temperatura elevada.

A Figura 4.8 (a) esquematiza a redistribuição de C presumida a partir dos resultados durante a implantação. Durante o processo de implantação, C não é incorporado na camada 1 até a etapa 3 ($\Phi = 1,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$) e portanto todos os íons de C que chegam fluem para a camada 2. Nas duas últimas etapas de implantação, há um aumento expressivo na quantidade de C na camada 1. Provavelmente o carbono implantado agora permaneceu na primeira camada, sem fluir para a camada 2. Já o aumento na concentração de C na camada 2 (mais interna) provém da própria implantação nessa região além do fluxo de C advindo da camada 1, já comentado anteriormente. Esse aumento é bem menor nas duas últimas etapas e, possivelmente, se deve apenas ao carbono implantado diretamente nessa região.

A Figura 4.8 (b) esquematiza a redistribuição de C durante os recozimentos. No decorrer do processo, os recozimentos não trouxeram nenhum acréscimo na concentração de C na camada 1 (somente na última etapa foi verificado um leve aumento ($\Delta x = 0,02$)). No entanto, na região mais interna (camada 2), os recozimentos sempre ocasionaram um considerável aumento na composição de C ($\overline{\Delta x} \approx 0,04$). A hipótese mais provável é que esse C que se incorpora seja proveniente da região da camada 1 que oxidou bem como, em menor proporção, de C que flui da região de interface com o SiO_2 do BOX.

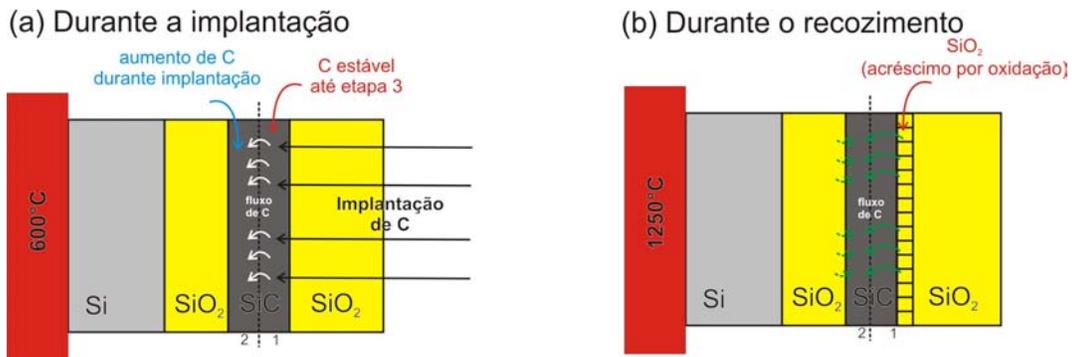


Figura 4.8 – Diagramas esquematizando a redistribuição de C durante o processo de implantação (a) e durante os recozimentos à elevada temperatura (b).

4.2.2 – Implantação direta com fluência $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$

Após efetuarmos as implantações pelo método “por partes”, a fluência total de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ foi definida como aquela mínima a ser implantada diretamente sem sofrer os processos de recozimentos intermediários. No caso de implantação direta, achou-se conveniente analisar dois tipos diferentes de recozimento: sem a capa superficial de SiO₂ e com a capa superficial de SiO₂. A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos na medida de RBS/C para a amostra implantada com a dose de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ no estado como-implantado [Figura 4.9 (a)], após recozimento com o SiO₂ superficial [Figura 4.9 (b)] e recozimento sem o SiO₂ superficial [Figura 4.9 (c)] (removido com uma solução de H₂O(DI): HF). A simulação dos espectros aleatórios mostra que, da mesma forma que no caso por partes, existe a formação de duas camadas com composições diferentes. No caso como-implantado temos a primeira camada com a composição **Si_{0,65}C_{0,35}** e a segunda camada com a composição **Si_{0,55}C_{0,45}**, já próxima a estequiometria.

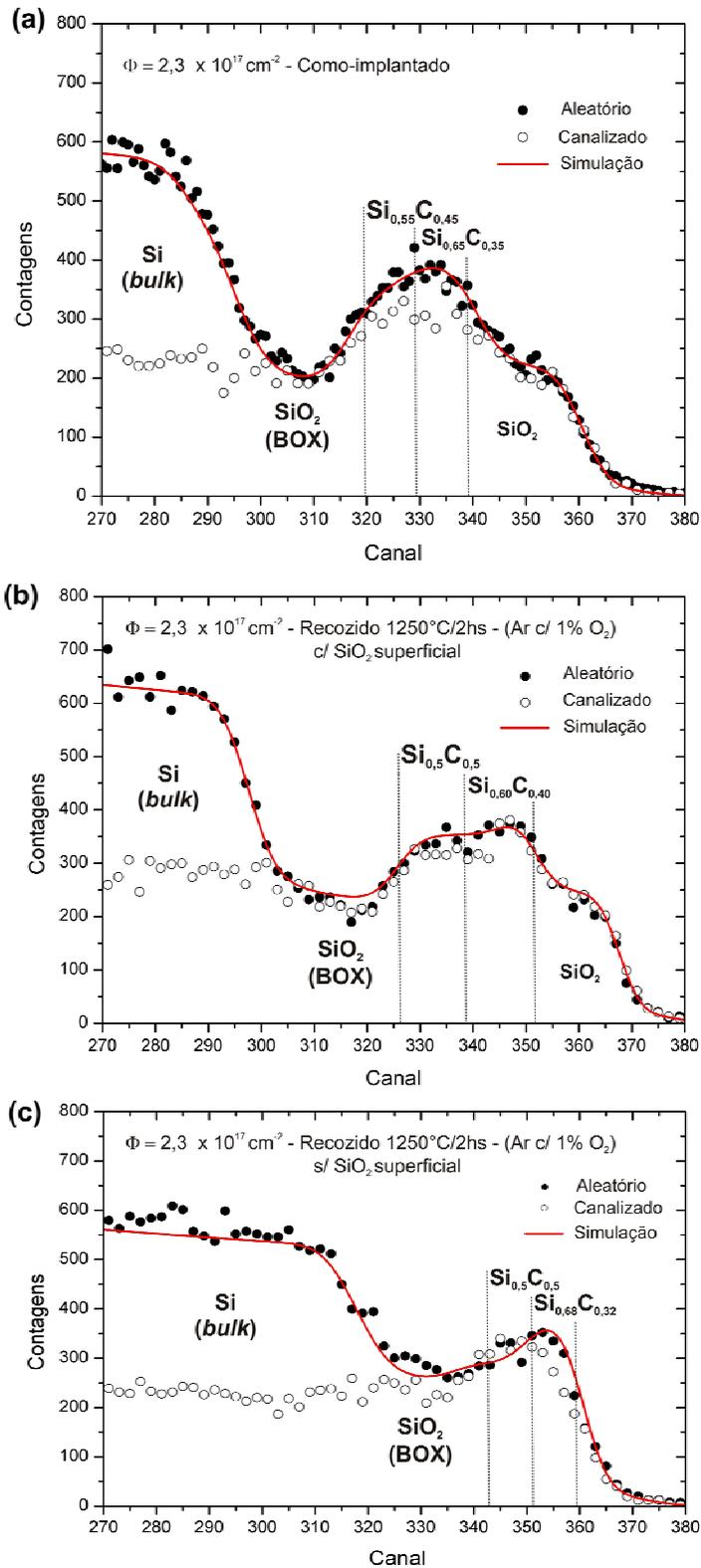


Figura 4.9 – Espectros de RBS/C e simulação RUMP para o processo de implantação direta na fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. (a) apresenta o estado como implantado, (b) após o recozimento com SiO₂ na superfície e (c) após o recozimento sem SiO₂ na superfície.

Após o recozimento em ambiente de Ar c/ 1% de O₂ por 2 hs, a camada mais interna (camada 2) torna-se estequiométrica para ambas as situações de recozimento [Figuras 4.9 (b) e (c)]. No caso do tratamento térmico com a capa de SiO₂ superficial [Figura 4.9 (b)], a concentração final das camadas é de **Si_{0,60}C_{0,40}** para a camada 1 e de **Si_{0,5}C_{0,5}** para a camada 2. No caso do recozimento sem SiO₂, as concentrações finais das camadas ficaram em **Si_{0,68}C_{0,32}**, para a primeira, e **Si_{0,50}C_{0,50}**, para a segunda. Esta situação de recozimento é equivalente ao procedimento por partes, onde o SiO₂ foi removido ao concluir todas as etapas de implantação.

Observa-se uma diferença na concentração da camada mais próxima à superfície, onde ocorreu uma redução $\Delta x = 0,08$ no caso do recozimento sem a capa de SiO₂. Acredita-se em pelo menos duas possíveis justificativas para essa diferença, que inclusive, poderiam estar acontecendo de forma simultânea. Por simulação no programa SRIM, estima-se que em torno de 30 % de carbono é implantado na região do SiO₂ superficial. Uma pequena parcela deste carbono poderia estar se redistribuindo para a camada 1 durante o recozimento, através de um mecanismo *Ostwald Ripening*. Também é razoável supor que a capa de SiO₂ superficial sirva como uma espécie de barreira para a volatilização de C, que pode ser eliminado pela formação de CO₂ durante o recozimento.

Além disso, ao se expor a camada que queremos sintetizar diretamente ao ambiente de recozimento, ela acaba sofrendo uma maior oxidação devido ao 1% de O₂ misturado ao Ar, o que ocasiona também uma redução na sua espessura, além da queda na concentração de C. Em nosso trabalho anterior [31] empregamos esses dois processos e concluímos que o recozimento sem o SiO₂ resulta em uma superfície morfologicamente mais plana, o que também é importante para o futuro crescimento de outros materiais utilizando SiC como substrato.

Mediante uma comparação entre o espectro aleatório e o canalizado, nota-se que não existe uma grande diferença entre suas alturas na área que compreende a região da camada estequiométrica. Uma pequena canalização ($\chi_{\min} = 90\%$) é vista na região da camada 1 ainda devido ao seu estado sub-estequiométrico.

4.2.3 - Implantação direta com fluência $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$

A fim de compararmos o resultado anterior com uma situação clara de excesso de C, efetuamos a implantação de C em SIMOX com uma fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Essa fluência é bem superior a fluência mínima de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, e também é a mesma empregada em nosso trabalho inicial [31], cujo foco era implantação em Si(111) e SiO₂/Si(111). Isso também nos permitirá investigar o comportamento da camada sintetizada devido à diferença de substrato. Os resultados de RBS/C são apresentados na Figura 4.10, nela estão presentes os espectros referentes ao estado como-implantado [Figura 4.10 (a)], após recozimento com a capa de SiO₂ superficial [Figura 4.10 (b)] e sem a capa de SiO₂ superficial [Figura 4.10 (c)].

A diferença mais marcante em relação à fluência mínima (seção anterior), é que as simulações dos espectros aleatórios pelo programa RUMP não evidenciaram a formação de uma dupla camada com diferentes composições no SOV, ao contrário do que havíamos obtido para as situações anteriores. No estado como-implantado temos uma camada com a composição de **Si_{0,55}C_{0,45}**, coerente com o fato de que nem todo o C implantado fica na camada de Si superficial SOV.

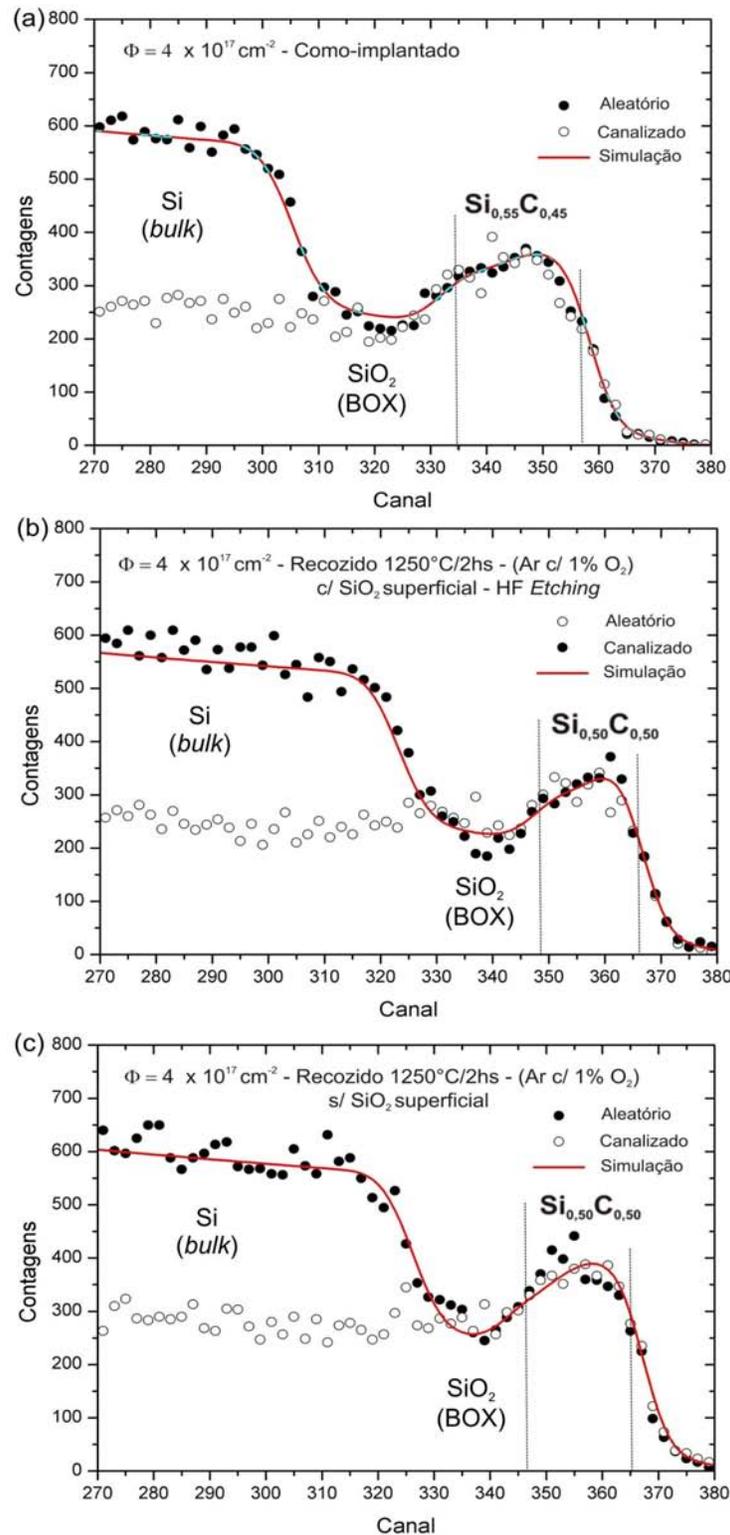


Figura 4.10 – Espectros RBS/C para implantação direta na fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, em (a) estado como-implantado, (b) pós-recozimento com SiO_2 superficial (removido em solução de HF após recozimento) e em (c) pós-recozimento sem SiO_2 superficial.

Por intermédio de cálculos do programa SRIM, estima-se que em torno de 45% de C é implantado no SOV, enquanto que o restante se distribui no SiO₂ da superfície e do BOX. No entanto após os recozimentos, em ambas as situações (com ou sem SiO₂), atinge-se a estequiometria (Si_{0,50}C_{0,50}), obtendo-se uma camada contínua de SiC. A síntese de uma camada estequiométrica, a partir do recozimento de uma camada cujo balanço na quantidade de C é deficitário, é um forte indício de que uma parcela do C (presente nas camadas de SiO₂ superficial e do BOX) migra para a camada SiC cristalina.

A maneira mais precisa de se determinar a espessura da camada de SiC é através de medidas de HRTEM, a serem discutidas na Seção 4.3. A partir destas medidas (ver Figura 4.25 (c), Seção 4.3) determinou-se que a espessura final da amostra recozida sem SiO₂ é de 47 nm. Este valor é próximo ao estimado pelas simulações através do programa RUMP (51 nm), usando-se a densidade do SiC (3,21 g/cm³).

Por simulação SRIM, estima-se que em torno de 45% da fluência de 4×10^{17} C/cm² é a parcela que corresponde à quantidade de C implantado no SOV, ou seja, $\sim 1,8 \times 10^{17}$ C/cm². Um cálculo simples, a partir da densidade atômica do SiC, evidencia que, para a conversão de uma camada de 45 nm (recozimento sem SiO₂), é necessária uma quantidade de carbono integrada na camada de $2,2 \times 10^{17}$ C/cm². Este valor é em torno de 18% maior que o valor efetivamente implantado no SOV ($1,8 \times 10^{17}$ C/cm²), que é coerente com o valor levemente sub-estequiométrico do estado como-implantado (Si_{0,55}C_{0,45}). Isso tudo nos indica que não existiria carbono intersticial em excesso na camada SOV, até mesmo porque a avaliação composicional por RBS não distingue a posição cristalina.

4.3 – Estudo estrutural dos substratos SIMOX(111): Medidas TEM

A Figura 4.11 apresenta imagens de TEM no modo de campo claro [Figura 4.11 (a)] e campo escuro [Figura 4.11 (b)] que correspondem ao estado como-implantado do processo de implantação direto até a fluência $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Essas imagens foram obtidas em vista transversal (seta no canto superior esquerdo indica a superfície) utilizando uma condição de dois feixes formado com o feixe difratado pelos planos (022) da estrutura do SiC, i.e, BF022 e DF022 (ver Seção 2.4.1). Nesta condição, as imagens DF022 localizam as regiões com formação de SiC como regiões brancas na imagem. É visto que a camada superficial tem espessura de aproximadamente 55 nm. A imagem DF022 demonstra o contraste de dupla camada, observado nas análises por RBS. A camada mais interna (mais próxima da estequiometria – $\text{Si}_{0,55}\text{C}_{0,45}$) aparece com um contraste mais claro e se estende da interface com o SiO_2 (BOX) em direção à superfície, até aproximadamente a metade da camada do SOV implantada (~28 nm).

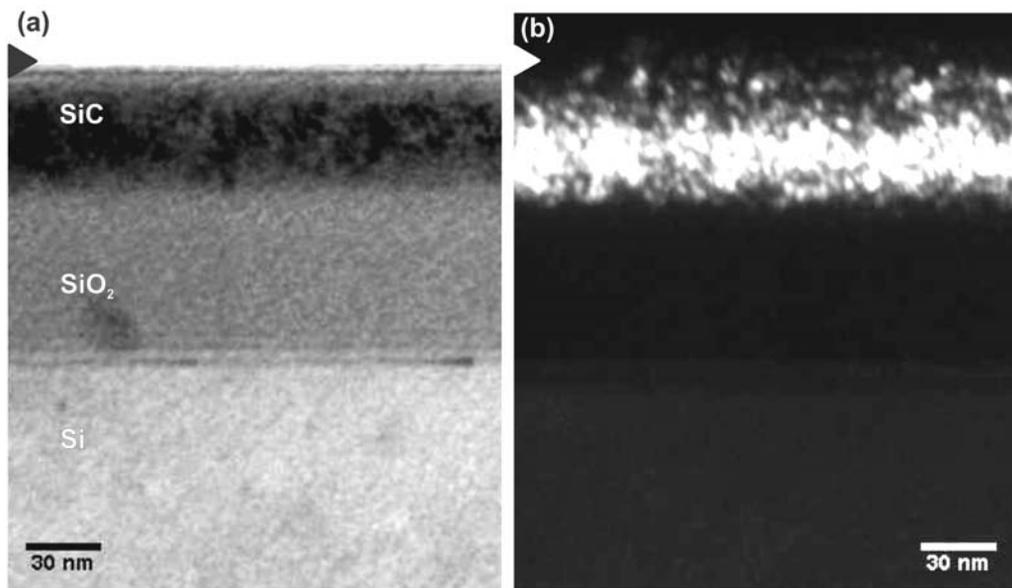


Figura 4.11 – Imagens de TEM na condição de campo claro (a) e campo escuro (b) obtidas na condição de dois feixes, com o feixe [022] do SiC, para a amostra como-implantada com a fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$

Pelo padrão de difração apresentado na Figura 4.12, observamos a síntese de regiões de estrutura cúbica de SiC já na situação como-implantada. Esse padrão de difração foi obtido pela técnica SAD (ver Seção 2.4.3) onde a abertura selecionou a região de difração como proveniente somente da camada superficial. A figura de difração apresenta *spots* referentes à estrutura do SiC e do Si, estando alguns deles indexados (os demais são índices simétricos). A difração para a estrutura do SiC é uma réplica da difração para a estrutura do Si, porém os seus *spots* estão mais afastados do *spot* central ($a_{3C-SiC} = 4,34 \text{ \AA}$ e $a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$). É importante notar que a amostra não é policristalina, no sentido de possuir grãos de SiC aleatoriamente orientados, pois isto resultaria anéis como padrão de difração do SiC. O presente caso é característico de grãos de SiC epitaxiais aos eixos da estrutura precursora de Si, portanto a fase cúbica.

Observe que mesmo sem o processo de recozimento, os *spots* de SiC são mais intensos que os de Si, indicando que as regiões de SiC já predominam na camada. A presença de *spots* referentes à estrutura do Si indica, porém, que neste caso não houve uma conversão completa da camada superficial em SiC. Este resultado está de acordo com o estudo por RBS discutido na Seção 4.2.2, onde se viu que as camadas 1 e 2 eram sub-estequiométricas antes do recozimento (1- $\text{Si}_{0,65}\text{C}_{0,35}$ e 2- $\text{Si}_{0,55}\text{C}_{0,45}$). Após o recozimento viu-se que a camada 2 atinge a estequiometria à custa de uma redução da concentração da camada 1 ($\text{Si}_{0,68}\text{C}_{0,32}$ – recozimento sem capa de SiO_2), indicando um mecanismo do tipo *Ostwald-Ripening*.

magnificada da camada 2. Talvez o ponto mais importante aqui é que estas imagens demonstram que a camada 2 é mais ordenada, onde as regiões cristalinas já se encontram bem coalescidas e constituem uma camada cristalina de fato, apesar da alta densidade de defeitos. Já a região 1, apresenta pequenos grãos isolados de SiC imersos em uma matriz desordenada que mais lembra um amorfo. Essa observação estrutural justifica um mecanismo de *Ostwald Ripening* que privilegia uma migração de C da camada 1 para a camada 2, como descrito anteriormente no final da Seção 4.2.1.

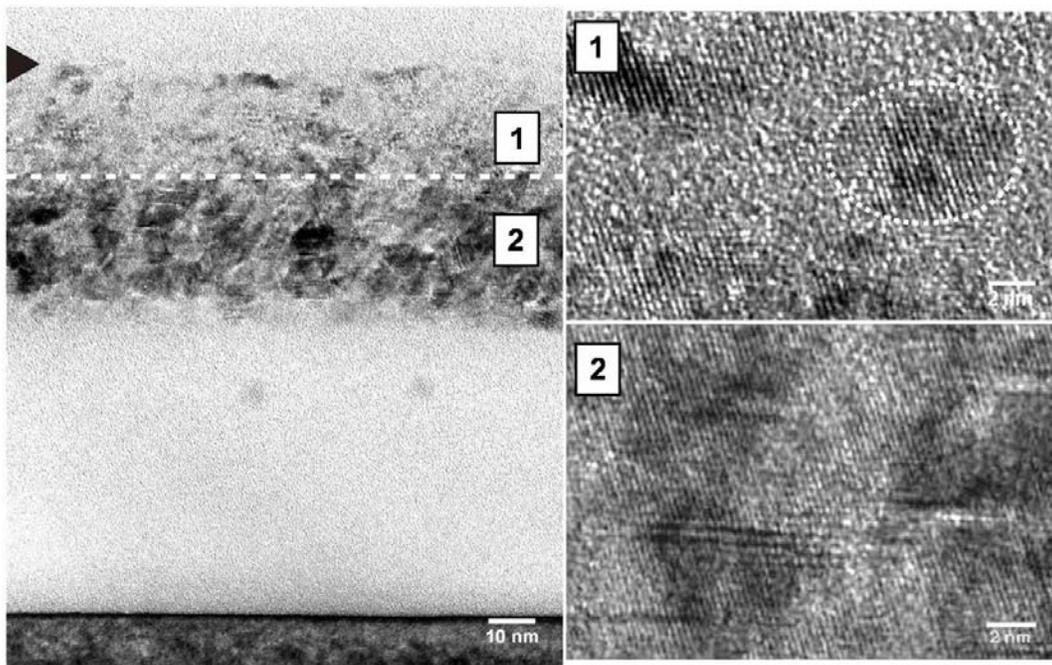


Figura 4.13 - Imagem de alta resolução correspondente ao estado como-implantado da amostra implantada com a fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Ao lado apresentamos figuras magnificadas das camadas 1 e 2.

No entanto, uma questão ainda carece de um melhor esclarecimento: Por que a região 1 apresenta grãos pequenos de SiC se é nela que se localiza o pico do perfil de implantação de C? Talvez a resposta dessa pergunta esteja no fato de que é também em torno do pico, onde se tem a maior danificação pelo processo de implantação iônica. Supostamente, a temperatura de implantação de 600°C deveria ser suficiente para recuperar esta desordem e manter uma boa cristalinidade da camada 1. Isto foi

realmente observado no nosso trabalho inicial [31] para a amostra de Si como-implantada. Porém, aqui não temos a região de Si correspondente ao pico de distribuição de C totalmente imerso numa matriz de Si, mas sim ao lado de uma interface com o SiO₂ superficial, que é um amorfo. A Figura 4.14 apresenta um perfil de danos devido à implantação calculada pelo programa SRIM. Neste ponto apresentamos a seguinte hipótese: a presença da interface com um amorfo superficial estaria prejudicando a recuperação da cristalinidade da região implantada mais danificada (camada 1), como se a estrutura que está se formando perdesse a memória da epitaxia a ser seguida nestas regiões de elevada danificação.

Com esta hipótese mostramos que a síntese de SiC pode apresentar resultados bem diferentes se efetuada em uma camada de Si entre regiões de SiO₂ (amorfos) ou enterrada, dentro do Si *bulk*.

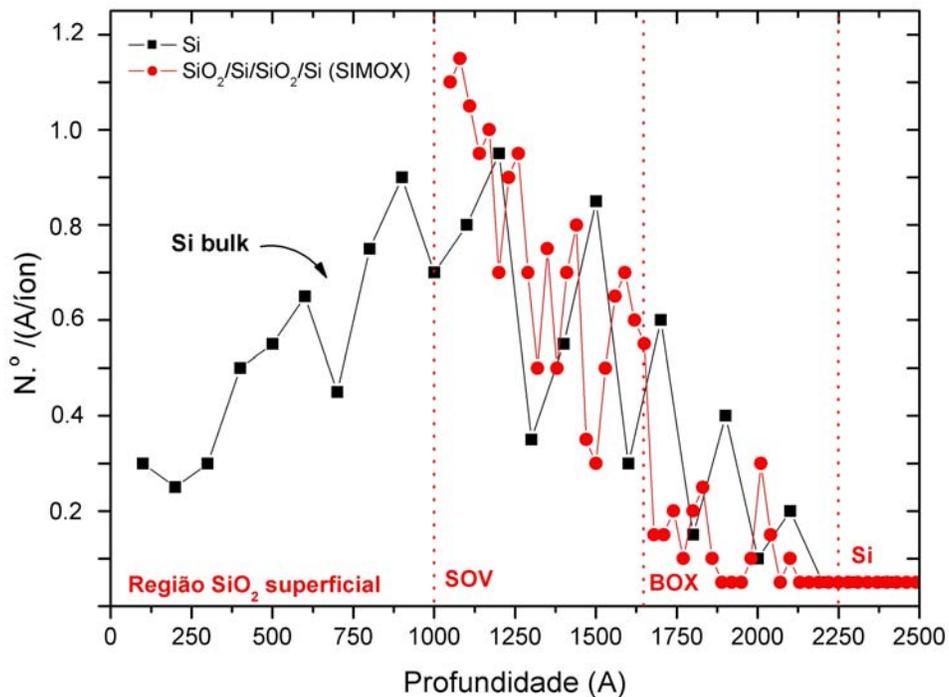


Figura 4.14 – Perfil de danos gerados por implantação, calculado pelo programa SRIM, para as estruturas de Si e SIMOX (com SiO₂ superficial).

As Figuras 4.15 (a) e (b) também são imagens de TEM BF022 e DF022, respectivamente, em vista transversal próximo ao eixo de zona $[0\bar{1}1]$. Elas são imagens da amostra correspondente à etapa final do processo de implantação por partes (fluência total de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$). A camada sintetizada tem a espessura final de aproximadamente 35 nm, lembrando que a espessura inicial do SOV era de 65 nm. É interessante notar que no caso de uma conversão total da camada SOV em SiC, teríamos 67 nm de espessura final. Isto evidencia a forte oxidação sofrida pela camada SOV durante os recozimentos a 1250°C , mesmo com apenas 1% de O_2 na mistura com o gás Ar. Na condição DF022 para o SiC, as regiões brancas localizam as regiões de SiC na imagem. A Figura 4.15 (b) demonstra de uma forma nítida a formação de uma camada de SiC, porém podemos ver que ela não é totalmente contínua. Pequenos grãos são também observados na região do Si *bulk*, isso se deve ao fato de alguma quantidade de C alcançar essa região no momento da implantação. Com isso, há a formação de pequenos precipitados de SiC.

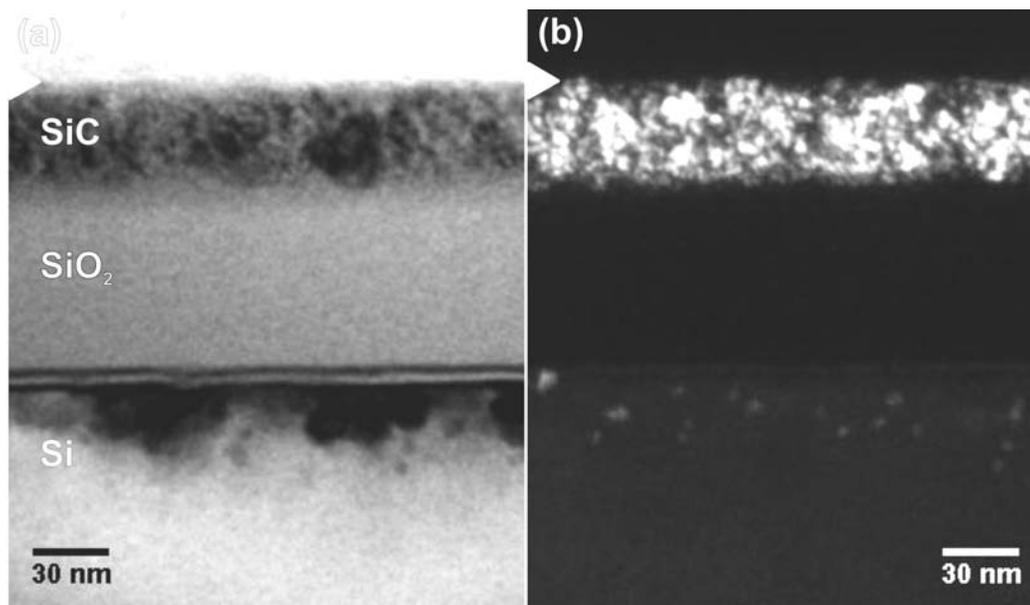


Figura 4.15 – (a) Imagem de campo claro e (b) campo escuro (utilizando o feixe difratado 022 do SiC) correspondente à etapa final do processo de implantação por partes (fluência total de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$). A região branca na imagem (b) demonstra a existência da estrutura de SiC.

O padrão de difração correspondente à camada sintetizada é apresentado na Figura 4.16 (a), onde podemos ver a presença dos *spots* referentes à estrutura do SiC (mais externos) assim como a da estrutura do Si (mais internos), ambos com simetria cúbica. É importante lembrar que a abertura do SAD é posicionada de tal forma que o feixe de elétrons do microscópio, que forma a figura de difração, é proveniente apenas da camada SiC. O aparecimento de *spots* característicos da estrutura do Si está coerente com os resultados obtidos por RBS, e se deve a existência de uma camada mais próxima à superfície (chamada de camada 1) ainda sub-estequiométrica. Observa-se ainda a presença de *spots* que não são referentes a nenhuma das duas estruturas. Eles são chamados “*spots extras*” e estão relacionados com alguma mudança estrutural.

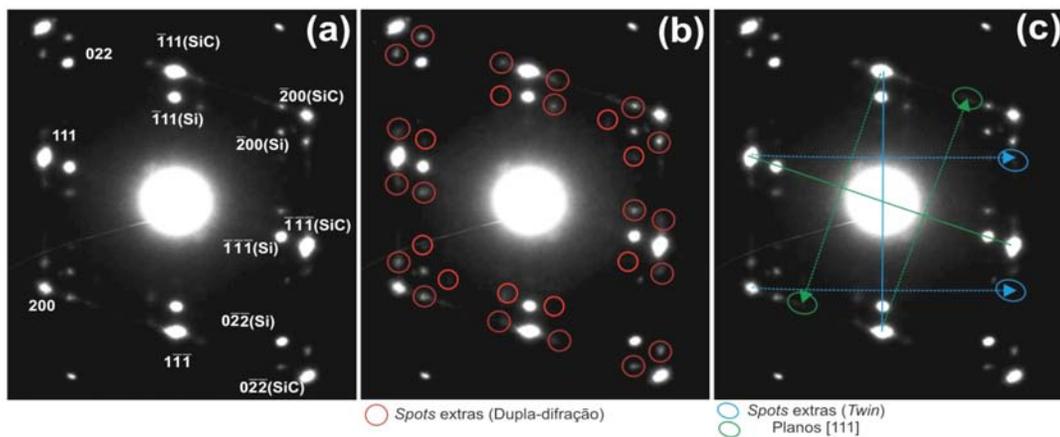


Figura 4.16 – (a) Padrão de difração correspondente à amostra final do processo por partes obtido através do eixo de zona $[0\bar{1}1]$, (b) *spots* extras originários de dupla difração (c) *spots* extras provenientes de regiões *twinned*.

As Figuras 4.16 (b) e (c) são cópias da Figura 4.16 (a), onde estão marcados os *spots* extras de mesma origem. Ao analisarmos a origem¹⁰ desses *spots* extras, vimos que eles estão basicamente ligados a dois fenômenos: dupla difração [Figura 4.16 (b)],

¹⁰ Para o estudo da origem dos *spots* extras apresentados nesse trabalho utilizamos os programas CaRIne 3D[®] e DIFFRACTION[®], que possibilitam a criação de estruturas cristalinas e a geração de seus respectivos *spots* de difração para um dado eixo de zona.

indicada pelos círculos em vermelho, e regiões *twinned*, principalmente em torno das direções [111] [Figura 4.16 (c)].

A dupla difração [49], esquematizada na Figura 4.17 (a), ocorre quando o feixe de elétrons difratado por uma das estruturas, em nosso caso Si ou SiC, difrata novamente tanto no mesmo cristal quanto no outro gerando *spots* adicionais. No presente caso, eles se devem a um feixe incidente difratado por uma estrutura que redifrata pela outra estrutura. Portanto, como no final da síntese temos uma camada quase estequiométrica, eles correspondem predominantemente à existência de precipitados de Si imersos numa camada de SiC (como ilustrado no esquema da direita na Figura 4.17 (a)).

A estrutura *twinned* [49] é simplesmente uma região do cristal que está orientada de maneira diferente em relação à outra de acordo com alguma regra de simetria. A regra de simetria mais comum, mas não a única, descreve o *twinn* como uma imagem espelhada da estrutura cristalina da matriz ao redor de certo plano cristalográfico, chamado de plano *twinn* [Figura 4.17 (b)]. Analogamente, pode-se pensar como um giro de 180° da estrutura da matriz em torno de uma direção $[hkl]$ do plano espelho. Também podemos pensar em termos da seqüência de empilhamento de uma estrutura fcc, (esquema à direita na Figura 4.17 (b)) acima e abaixo do plano *twinn* temos a seqüência: ABCABC|BACBACBA. Isto gera *spots* extras, pois essa região está disposta ao feixe de elétrons em uma orientação diferente. A existência de *spots* devido a uma possível fase hexagonal também foi estudado, porém nenhum dos *spots* extras mais visíveis corresponderam à essa possibilidade.

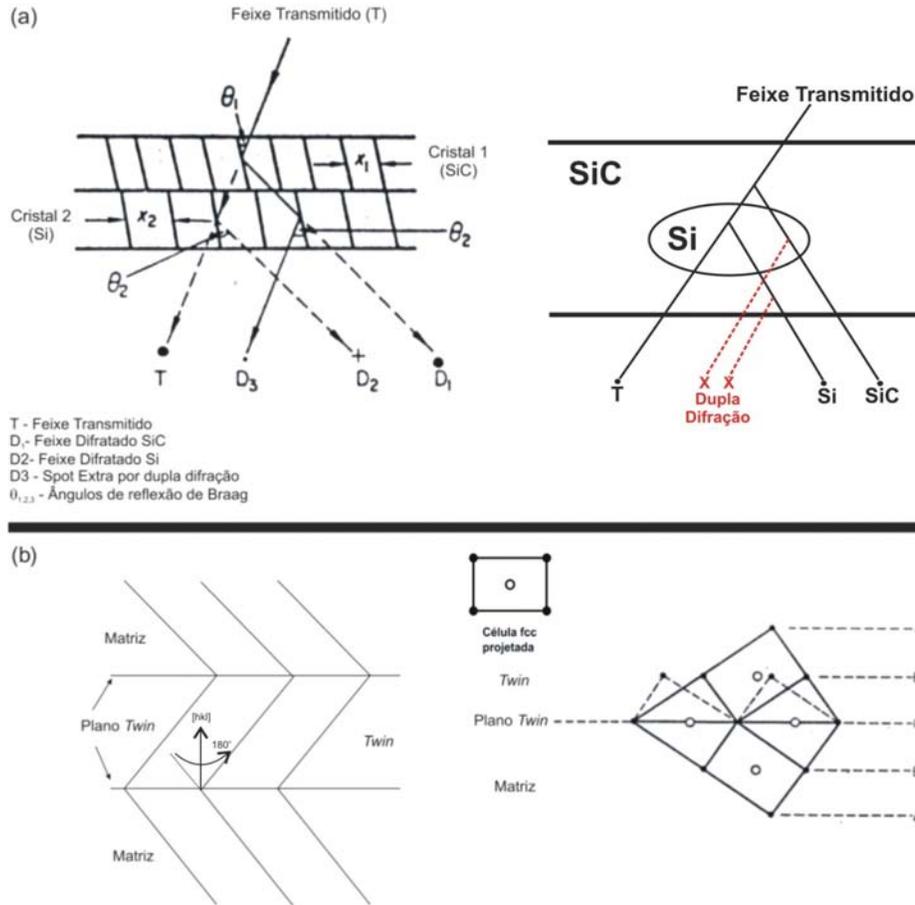


Figura 4.17 – Possíveis origens de *spots* extras nos padrões de difração da estrutura sintetizada. (a) dupla difração devido a presença de Si imerso em SiC ou vice-versa, (b) ocorrência de regiões *twinned*, que são estruturas rotadas 180° em relação à sua matriz.

A Figura 4.18 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), em vista transversal, obtida com o feixe de elétrons alinhado na direção $[0\bar{1}1]$ do cristal de SiC (eixo de zona $[0\bar{1}1]$). A superfície da amostra está marcada por uma seta no canto superior esquerdo. Esta é uma imagem da amostra que corresponde à etapa final do processo partes (fluência total de $2,3 \times 10^{17}$ C/cm²). Podemos notar que existe um caráter granular na camada sintetizada por este processo, com algumas regiões aparentemente amorfizadas entre esses grãos.

Ao lado mostramos uma figura magnificada da área indicada pela seta A, nela observamos a presença de algumas regiões com padrão de Moiré [49]. Este padrão, que se caracteriza pelo aparecimento de franjas na imagem, ocorre quando se tem a inclusão, em uma matriz, de uma região cristalina de parâmetro de rede diferente. No presente caso, é uma imagem característica que indica a sobreposição das estruturas de Si e SiC, i.e., precipitados de Si na camada SiC.

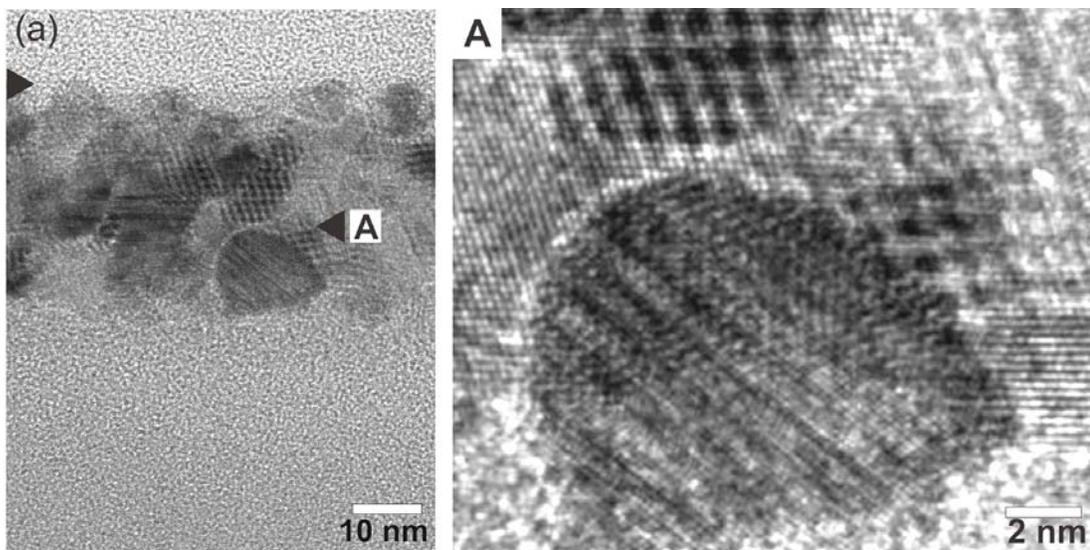


Figura 4.18 – Imagens de TEM de alta resolução obtidas na direção $[0\bar{1}1]$ para a amostra final do processo por partes com a fluência total de $2,3 \times 10^{17}$ C/cm². Uma figura magnificada da região indicada pela seta A é apresentada ao lado.

É possível comprovar que este padrão se deve a sobreposição das estruturas de Si e SiC medindo-se os espaçamentos entre as franjas do padrão de Moiré observado, como ilustrado na Figura 4.19. Esta figura corresponde ao contraste de Moiré observado anteriormente na Figura 4.18, onde o espaçamento medido na imagem corresponde a uma distância entre as franjas (D) de 1,54 nm. A distância entre as franjas (D) está

relacionada à diferença entre os parâmetros de rede das estruturas sobrepostas. A equação que determina o espaçamento entre franjas no padrão de Moiré é dada por [49]:

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2}, \quad (4.1)$$

onde d_1 e d_2 são, respectivamente, a distância interplanar das estruturas 1 e 2, e D o espaçamento entre as franjas. Essa fórmula é um caso especial em que temos as duas estruturas em paralelo (ou epitaxiais). O valor de D calculado pela fórmula foi de 1,53 nm, onde usou-se as distâncias interplanares para as estruturas do SiC e Si cúbicos na direção [111]. Este dado está em perfeito acordo com a medida efetuada na imagem ($D = 1,54$ nm).

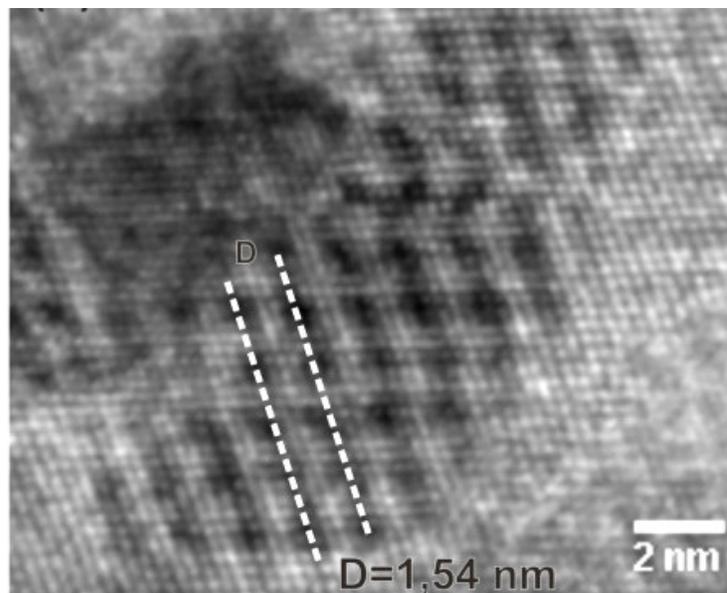


Figura 4.19 – Medida do espaçamento entre as franjas do padrão de Moiré. O valor encontrado é em média de 1,54 nm.

Na Figura 4.18 também pode ser observada uma tendência para a formação de uma estrutura hexagonal no grão grande mostrado na figura magnificada. Isto é

corroborado pela Transformada de Fourier (TF)¹¹ da imagem correspondente a esse grão. A TF de uma imagem de alta resolução é como se fosse o cálculo do padrão de difração associado a ela (ver Seção 2.4). A TF desta região é apresentada na Figura 4.20, onde se identificou *spots* referentes a uma estrutura hexagonal. Isto nos parece evidenciar uma certa “perda de memória” da estrutura precursora ao utilizarmos substrato tipo SIMOX, uma vez que grãos em fase hexagonal não ocorreram em substratos de Si(111) [31]. No entanto, é importante salientar que a ocorrência deste tipo de grãos é muito rara e não foi algo representativo da estrutura da camada. Tanto é assim, que o padrão de difração não mostra *spots* associados a uma fase hexagonal.

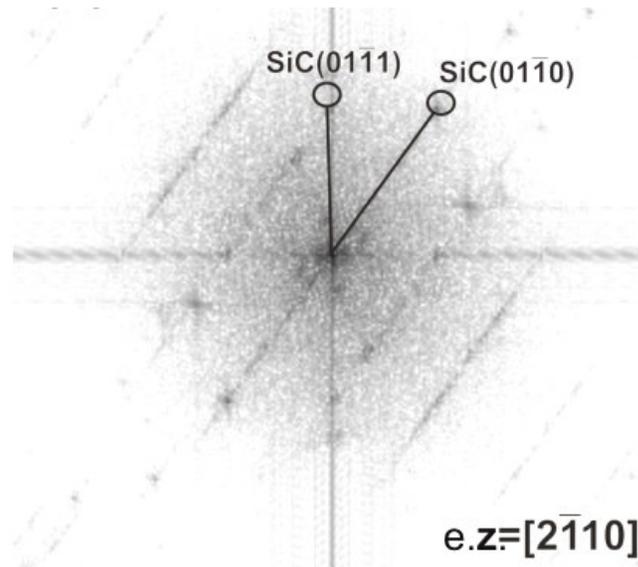


Figura 4.20 – TF da região correspondente ao grão apresentado na Figura 4.18 mostrando a formação de uma estrutura com caráter hexagonal. O eixo de zona identificado foi o $[2\bar{1}10]$.

A Figura 4.21 (a) e (b) são imagens BF022 e DF022, em vista transversal, de uma amostra recozida a 1250°C/2hs, sem a capa de SiO₂ presente no recozimento, e após uma implantação direta de C até a fluência mínima definida de $2,3 \times 10^{17}$ C/cm² (ver Seção 4.2.2 para estudo composicional). Em relação à respectiva amostra como-implantada [Figura 4.11], verifica-se uma importante redução na espessura da camada

¹¹ A transformada de Fourier da imagem foi feita com o auxílio do programa IMAGE J®, utilizado na manipulação de imagens de microscopia eletrônica.

devido ao recozimento (que envolve O_2). A imagem BF022 fornece uma espessura total em torno de 40 nm. Novamente a estrutura de duas camadas aparece bem pronunciada na imagem DF022 [Figura 4.21 (b)]. A camada mais interna é bem mais clara, coerente com a formação de SiC estequiométrico, como visto nas medidas de RBS. Ela possui a espessura em torno de 20 nm e apresenta regiões mais escuras no interior da camada, que corresponde à regiões de SiC ainda muito desordenadas e que não difratam. Ainda podemos notar a formação de alguns grãos de SiC na região do Si *bulk*.

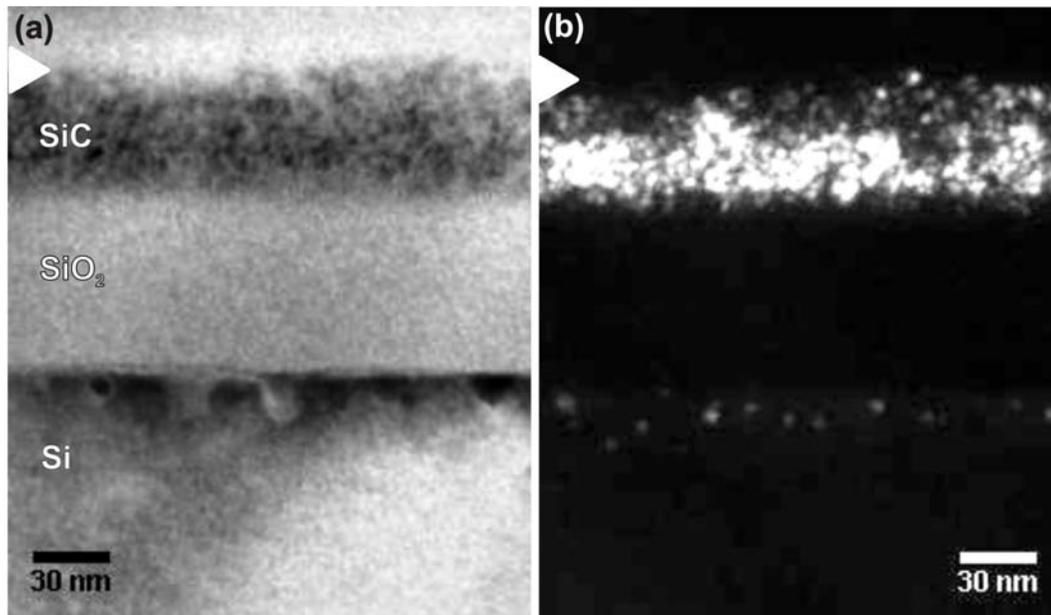


Figura 4.21 – Imagens de campo claro (a) e campo escuro (b) referentes à amostra implantada diretamente com a fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ e recozida sem SiO_2 na superfície.

O padrão de difração desta amostra é apresentado na Figura 4.22 (a) - (c). Como antes, as Figuras 4.22 (b) e (c) são cópias da Figura 4.22 (a), mostradas a fim de agrupar os *spots* de mesma origem. Os *spots* mais intensos novamente são referentes às estruturas de Si e SiC cúbicas e em epitaxia, demonstrando que a amostra não é policristalina. O fato de ainda termos *spots* de Si se deve à camada 1 sub-estequiométrica. Além disso, observamos a presença de *spots* extras que são somente

devido à dupla difração [Figura 4.22 (b)] e defeitos do tipo *twin* [Figura 4.22 (c)] não demonstrando presença de fase hexagonal.

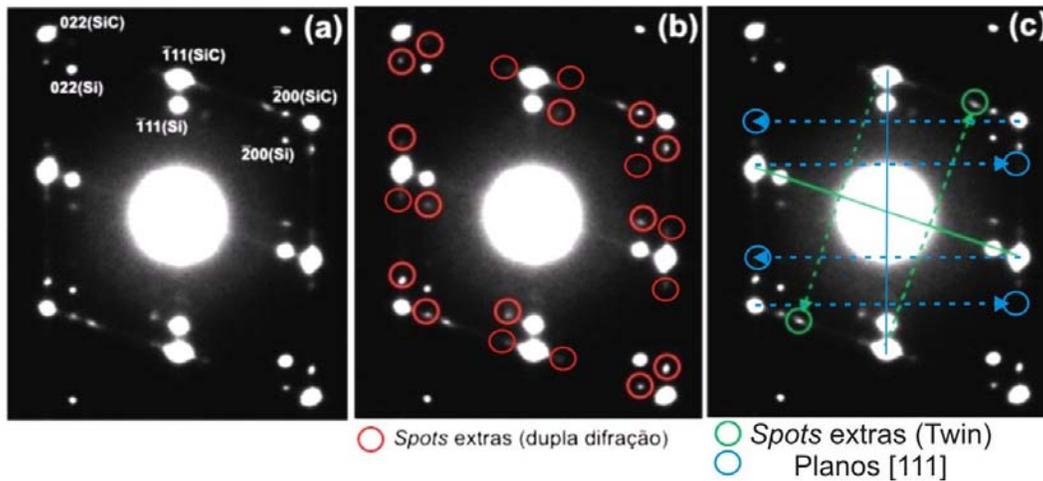


Figura 4.22 – Padrão de difração para a amostra implantada diretamente com a fluência de $2,3 \times 10^{17}$ C/cm² e recozida sem SiO₂ na superfície. Em (a) observamos a presença dos *spots* referentes às estruturas do Si e do SiC além de *spots* extras cujas origens são apresentadas em (b) e (c).

A Figura 4.23 são imagens BF022 e DF022, respectivamente, em vista transversal de uma amostra recozida a 1250°C/2hs sem a capa de SiO₂ e após uma implantação direta de C até a fluência de 4×10^{17} C/cm², quase o dobro da fluência mínima (ver Seção 4.2.3 para estudo composicional). Os contrastes observados nas imagens se assemelham as anteriores, Figuras 4.11 (a) e (b) e Figuras 4.21 (a) e (b). A camada sintetizada é agora mais espessa, em torno de 45 nm, e não apresenta mais o contraste de dupla camada na imagem DF022 [Figura 4.23 (b)]. Essa falta do contraste de dupla camada, após o recozimento, corrobora os resultados obtidos por RBS que mostraram a síntese de uma única camada estequiométrica.

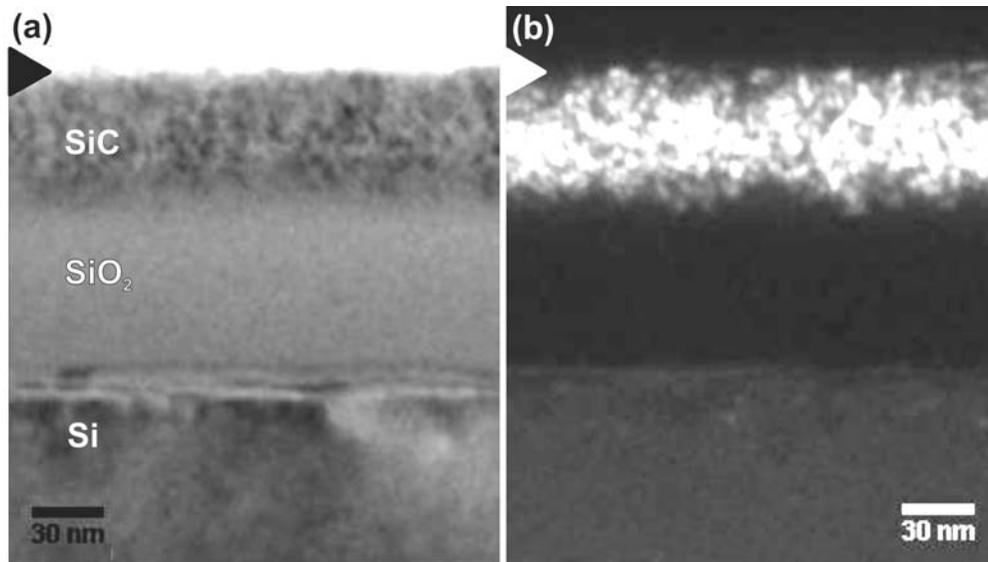


Figura 4.23 – Imagens BF022 (a) e DF022 (b) para a amostra implantada com a fluência de 4×10^{17} C/cm² após o recozimento sem SiO₂.

Outro resultado que demonstra uma grande coerência com a análise composicional feita por RBS é a figura de difração desta camada. O padrão de difração para esta amostra é apresentado na Figura 4.24. Ela apresenta uma diferença marcante em relação aos padrões mostrados até agora: não existe a presença de spots referentes à estrutura do Si. Com este resultado podemos afirmar que não existem regiões de Si cristalino na amostra, coerente com a conversão total da camada SOV em SiC. Outra análise que demonstra a coerência entre os resultados, é que, agora os spots extras são originários apenas de defeitos do tipo *twin* em torno das direções [111], conforme ilustrado na Figura 4.24 (b). Este é um resultado esperado uma vez que dupla difração ocorre quando existem inclusões cristalinas (no caso Si) dentro de outra estrutura diferente (no caso SiC), portanto confirma a inexistência de precipitados de Si dentro da camada.

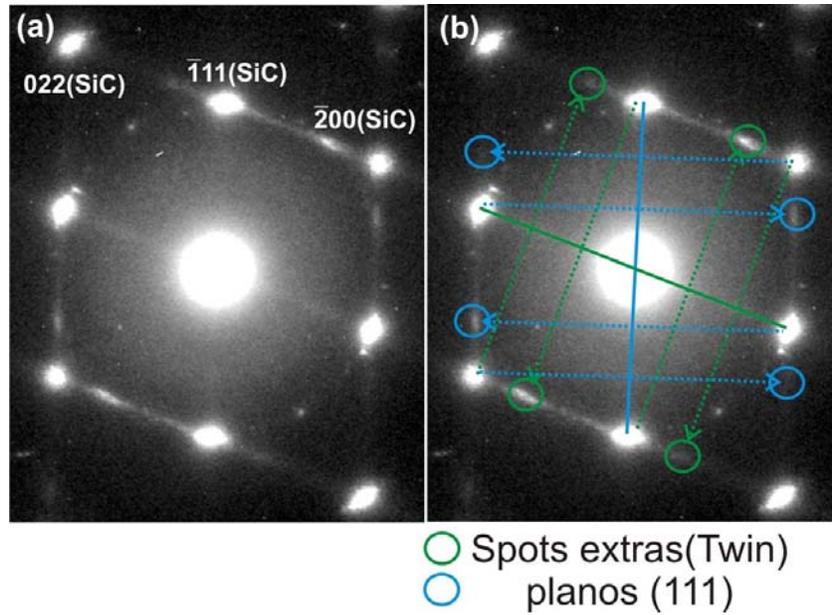


Figura 4.24 – (a) Padrão de difração obtido para as amostra implantadas diretamente até a fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ e após o recozimento sem SiO_2 . (b) Demonstra a presença de *spots* extras referentes à presença de regiões *twinned*.

As Figuras 4.25 (a) - (c) são imagens de HRTEM em vista transversal ao longo do eixo de zona $[0\bar{1}1]$. A fim de efetuarmos uma comparação entre a qualidade estrutural devido aos diferentes processos de síntese, a Figura 4.25 (a) corresponde à amostra implantada por partes até $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (idem a Figura 4.18), a Figura 4.25 (b) corresponde à amostra implantada diretamente com C até a fluência mínima de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, e a Figura 4.25 (c) corresponde à amostra implantada diretamente até a fluência $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$.

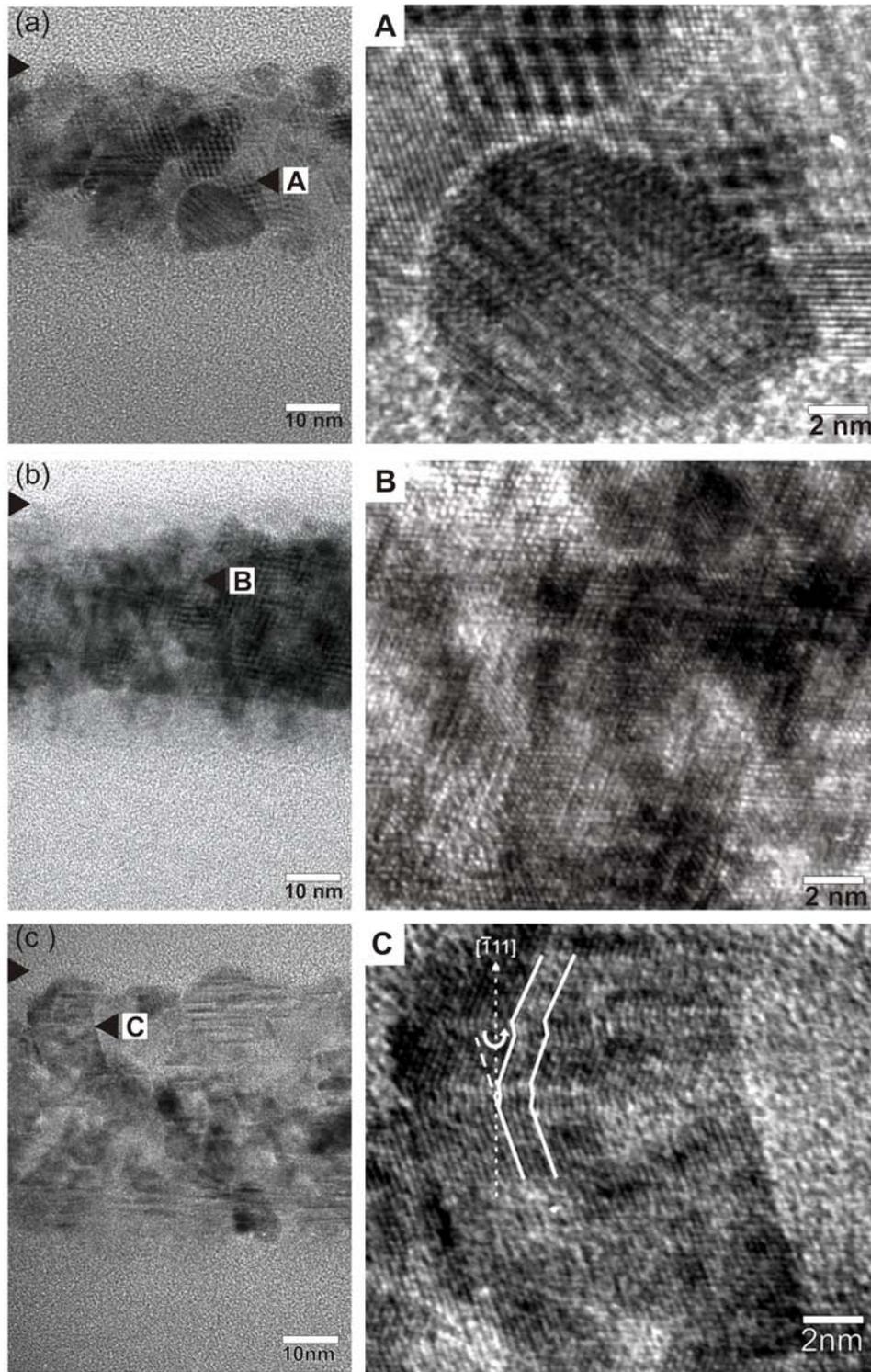


Figura 4.25 - Imagens HRTEM obtidas ao longo do eixo de zona $[0\bar{1}1]$. (a) apresenta a amostra final do processo por partes ($\Phi = 2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$), (b) corresponde a amostra diretamente implantada até $\Phi = 2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ e (c) a amostra implantada até $\Phi = 4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Ambas (b) e (c) recozidas sem SiO_2 superficial. Ao lado direito são mostradas figuras magnificadas das regiões apontadas pelas setas.

As figuras de HRTEM são o método mais preciso de se determinar as espessuras. Das Figuras 4.25 (a) - (c) extrai-se, respectivamente, as espessuras de 35 nm, 42 nm e 47 nm, conforme citado anteriormente. As análises de RBS forneceram espessuras totais 30 nm (camada 1 + camada 2), 40 nm (camada 1 + camada 2) e 45 nm para estas camadas, representando um acordo satisfatório.

Na Figura 4.25 (a) podemos identificar uma camada com um aspecto mais granular. É importante salientar que esses grãos possuem a mesma orientação da estrutura percussora de Si, já que não são observados anéis no respectivo padrão de difração apresentado anteriormente [Figura 4.16]. A natureza granular observada é devida principalmente à ocorrência de regiões de alta desordem cristalina entre os grãos mais ordenados, i.e., não corresponde a uma desorientação entre os próprios grãos. Ao lado direito temos a região magnificada da área apontada com a seta A, ela mostra o padrão de Moiré devido a sobreposição das estruturas de SiC e Si, discutido anteriormente. Conforme visto antes, ocasionalmente, grãos com fase hexagonal podem ser encontrados. A Figura 4.25 (b) demonstra que uma implantação direta na fluência mínima, definida pelo processo “por partes”, resulta em uma camada com um caráter menos granular (mais contínua). O padrão de Moiré também é localmente observado ao longo da extensão da camada sintetizada neste caso, confirmando a presença de Si residual, como demonstrado pelo respectivo padrão de difração apresentado [Figura 4.22] e, também, pela análise composicional por RBS (ver Seção 4.2.2), que indica uma camada superficial sub-estequiométrica. Ao seu lado apresentamos uma região magnificada correspondente à apontada pela seta B, esta imagem confirma a obtenção de uma camada com uma melhor qualidade cristalina. Esses diferentes resultados indicam que implantação “por partes”, com recozimentos intermediários a 1250°C entre os passos de implantação, não melhora a qualidade cristalina no caso da síntese a partir

de substratos SIMOX. Ao contrário, parece ocorrer uma “perda de memória” da estrutura original de Si, pois até grãos com fase hexagonal foram observados.

A Figura 4.25 (c), correspondente à amostra implantada diretamente até a fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, apresenta uma imagem de HRTEM que demonstra também a síntese de uma estrutura com caráter granular rodeada por áreas aparentemente amorfas. Ao seu lado direito é disposta uma imagem magnificada da região apontada com a seta C, que demonstra a existência de regiões cristalinas com alta densidade de defeitos do tipo *twin* através dos planos (111) que se estendem por toda a camada. Isto é coerente com o surgimento de *spots* extras no seu respectivo padrão de difração [Figura 4.24].

4.4 – Implantações em substratos SiO₂/Si(111): Resultados RBS/C e TEM

No sentido de comparar com os resultados apresentados até agora (sobre síntese em substratos SIMOX), usou-se um processo de implantação adicional “por partes”, agora sobre um substrato Si(111) com uma capa superficial de SiO₂ de ~ 100 nm. Esse tipo de substrato foi escolhido por já termos resultados da síntese de SiC sobre ele em um trabalho anterior [31], onde foi empregada uma fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, que foi vista ser bem superior à fluência mínima para a estequiometria ser atingida no caso das camadas SIMOX. A questão que segue agora é se a fluência pode ser menor também para este sistema, e se sim, qual seria o reflexo em termos de qualidade cristalina relativo a uma diminuição da fluência de implantação. Além disso, agora não existe mais uma camada enterrada de SiO₂, portanto, a camada a ser sintetizada estará submetida ao *stress* gerado pela diferença entre os parâmetros de rede do Si e do SiC.

O procedimento de limpeza é o mesmo descrito para as amostras SIMOX (ver Seção 4.1). Antes da implantação, lâminas limpas de Si(111) passaram por um processo de oxidação seca nos fornos de alta temperatura do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, que consistiu em um recozimento a uma temperatura de 1100°C por 1h sob um fluxo de O₂ super-seco de 55 l/h . O tempo de oxidação foi controlado para se obter uma camada superficial de SiO₂ de aproximadamente 100 nm de espessura.

Uma vez oxidadas, uma lâmina foi limpa (Solução 2 – limpeza RCA, ver Seção 4.1) e implantada com C a uma energia de 40 keV sendo mantida a 600°C durante o processo. Como efetuamos apenas a síntese pelo processo “por partes”, a fluência total foi determinada pelas medidas de RBS, de onde se obteve a concentração da camada implantada após cada passo com o auxílio de medidas RBS/C e simulações feitas pelo programa RUMP. Entre cada etapa de implantação foi realizado o mesmo tratamento térmico efetuado para as amostras SIMOX: recozimento a 1250°C por 30 minutos em um ambiente que consiste de uma mistura de Ar (99%) com O₂ (1%)

A seguir são apresentados os resultados para o procedimento de síntese por partes. Eles complementam os resultados anteriores na nossa avaliação de qual componente é mais importante na determinação da qualidade cristalina: *stress* ou excesso de carbono.

As Figuras 4.26 (a) - (d) apresentam os resultados de RBS/C após cada etapa de implantação do processo por partes. São mostrados os resultados após o tratamento térmico. No primeiro passo [Figura 4.26 (a)], foi implantada uma fluência de $0,8 \times 10^{17}$ C/cm² que gerou duas camadas com as composições de Si_{0,75}C_{0,25}, para a mais próxima à superfície, e de Si_{0,70}C_{0,30}, para a mais interna.

A segunda etapa de implantação [Figura 4.26 (b)] consistiu de implantação com fluência de 1×10^{17} C/cm² totalizando $1,8 \times 10^{17}$ C/cm². As camadas têm agora as composições de **Si_{0,57}C_{0,43}**, para a mais próxima à superfície, e de **Si_{0,61}C_{0,39}**, para a posterior. O terceiro passo de implantação, também foi com a fluência de 1×10^{17} C/cm², resultando em uma fluência total acumulada de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², que é suficiente para sintetizar uma camada estequiométrica de SiC. O tratamento térmico final foi feito de duas maneiras distintas: uma amostra recozida sem a capa de SiO₂ superficial e outra recozida com a capa de SiO₂. Neste último caso, o SiO₂ foi removido após o recozimento. A Figura 4.26 (c) mostra o resultado do recozimento feito sem a capa de SiO₂, enquanto que a Figura 4.26 (d) é o resultado da amostra recozida com a capa de SiO₂.

Em relação à composição, a amostra recozida sem SiO₂ superficial apresenta a camada mais próxima a superfície mais rica em C (**Si_{0,47}C_{0,53}**) do que a amostra recozida com SiO₂, cuja a camada superficial é estequiométrica (**Si_{0,50}C_{0,50}**). A camada de interface com o Si *bulk* possui a mesma composição para as duas amostras (**Si_{0,55}C_{0,45}**). No caso deste substrato, o fato da camada superficial ser mais rica em carbono a partir da segunda etapa, em oposto ao observado no caso SIMOX, não é contraditório. Agora o C implantado tem toda a extensão do substrato para se redistribuir durante a implantação a 600°C, pois não está limitado a uma estreita camada devido à presença de uma camada enterrada de SiO₂ (BOX).

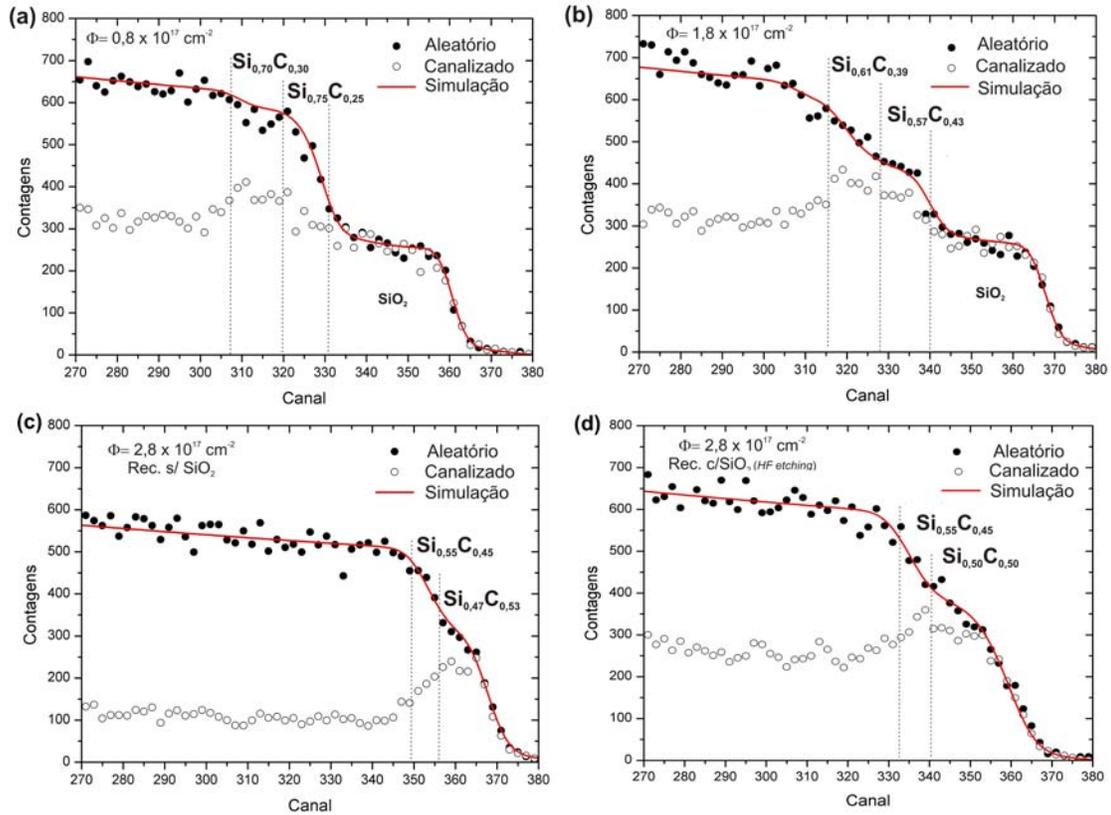


Figura 4.26 – Resultados de RBS/C e simulação RUMP para as etapas após o tratamento térmico da implantação de C da síntese “por partes” no substrato SiO₂/Si(111). Em (a) implantação com fluência de $0,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, em (b) etapa com implantação de $1 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ com fluência total implantada de $1,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Nas figuras (c) e (d) é apresentada a etapa final de implantação (fluência total de $2,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$). Em (c) o recozimento final foi feito sem SiO₂ superficial e em (d) o recozimento final foi feito mantendo o SiO₂ superficial (removido após o recozimento)

Ao observarmos os resultados de canalização para a etapa final vemos que o χ_{\min} é de aproximadamente 75%, o que significa uma melhoria na qualidade cristalina em comparação com os resultados obtidos no trabalho anterior [31]. Anteriormente foi efetuada implantação direta de C na fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ e o mesmo tratamento térmico nos substratos com e sem SiO₂ na superfície, e não se verificou nenhuma canalização na camada de SiC.

A Tabela 2 apresenta o resumo das etapas de implantação e as respectivas concentrações das camadas obtidas, mostrando a evolução da quantidade de C na região

implantada. É importante frisar que a estequiometria foi atingida com uma fluência bem menor do que a empregada no trabalho anterior, i.e., $2,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ frente a $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (trabalho anterior).

Passo de implantação $\Delta\Phi$ (cm^{-2})	Fluência Total Φ (cm^{-2})	Pós-recozido $x(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$ Camada 2 Camada 1	
		$0,8 \times 10^{17}$	$0,8 \times 10^{17}$
1×10^{17}	$1,8 \times 10^{17}$	0,39	0,43
1×10^{17}	$2,8 \times 10^{17}$	0,45 <small>Rec. s/ SiO_2</small>	0,53
		0,45 <small>Rec. c/ SiO_2</small>	0,50

Tabela 2 - Resumo das etapas de implantação pelo método “por partes” em substratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ apresentando os passos de implantação e as respectivas concentrações das camadas sintetizadas.

A Figura 4.27 apresenta imagens BF022 [Figura 4.27 (a)] e DF022 [Figura 4.27 (b)] para a amostra final do processo de síntese “por partes” após o tratamento sem SiO_2 . Podemos verificar a síntese da camada de SiC com uma espessura de aproximadamente 50 nm, já levando em conta a camada de interface. Pela imagem de campo escuro, onde a região branca indica a presença da estrutura de SiC, observamos uma camada mais contínua próxima a superfície que se estende até 30 nm em direção ao *bulk*. A região de interface apresenta um caráter mais granular.

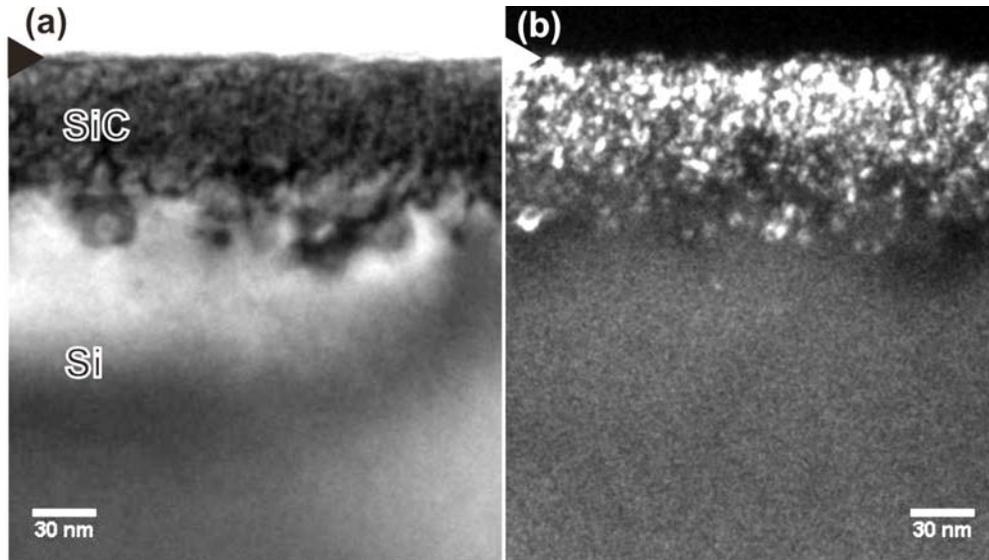


Figura 4.27 – Imagens BF022 (a) e DF022 (b) referentes à amostra final do processo de implantação por partes após o recozimento sem o SiO₂ superficial.

O padrão de difração para a mesma amostra é apresentado na Figura 4.28 (a) e demonstra a síntese de SiC de estrutura cúbica e perfeitamente alinhado com o Si *bulk*. Neste caso, os *spots* referentes à estrutura do Si surgem porque a abertura do SAD (de ~ 200 nm de diâmetro) não evita que o feixe de elétrons incida sobre o Si *bulk*. Verificamos também a presença de muitos *spots* extras que foram identificados como sendo provenientes do fenômeno de dupla difração [Figura 4.28 (b)]. A ausência de *spots* intensos de defeitos do tipo *twin* também indica uma melhoria na qualidade cristalina.

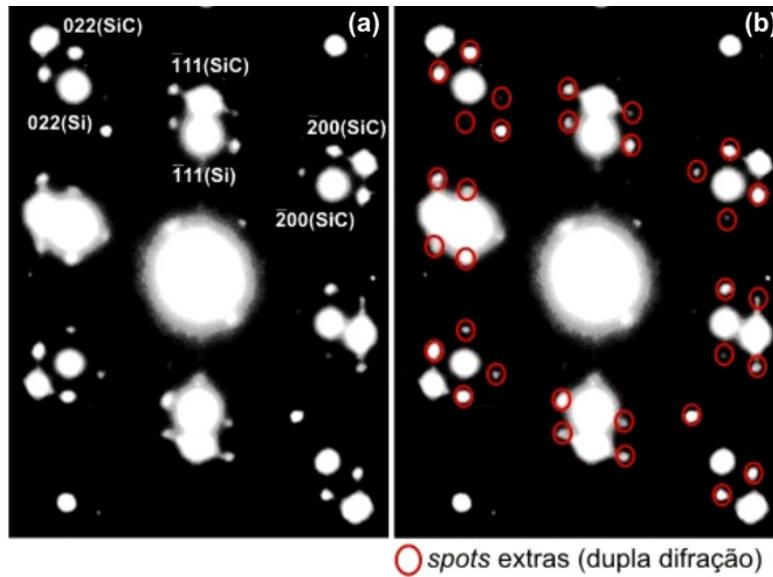


Figura 4.28 – (a) Padrão de difração obtido para a amostra final do processo de implantação “por partes” após o recozimento sem o SiO₂ superficial, demonstrando a síntese de SiC cúbico e epitaxial ao substrato Si. Em (b) apresentamos o estudo feito para a identificação dos *spots* extras, mostrando sua origem na dupla difração.

Imagens de microscopia de alta resolução (HRTEM) são apresentadas na Figura 4.29, onde encontramos maiores detalhes da estrutura obtida. A camada apresenta uma estrutura formada por regiões de SiC com algumas inclusões, aparente amorfas, de SiC. Essa imagem lembra muito o caráter granular observado na amostra SIMOX com implantação “por partes” [ver Figura 4.25 (a)]. Por analogia, pode se esperar que, talvez, uma implantação direta nesta mesma fluência oferecesse uma camada mais globalmente ordenada.

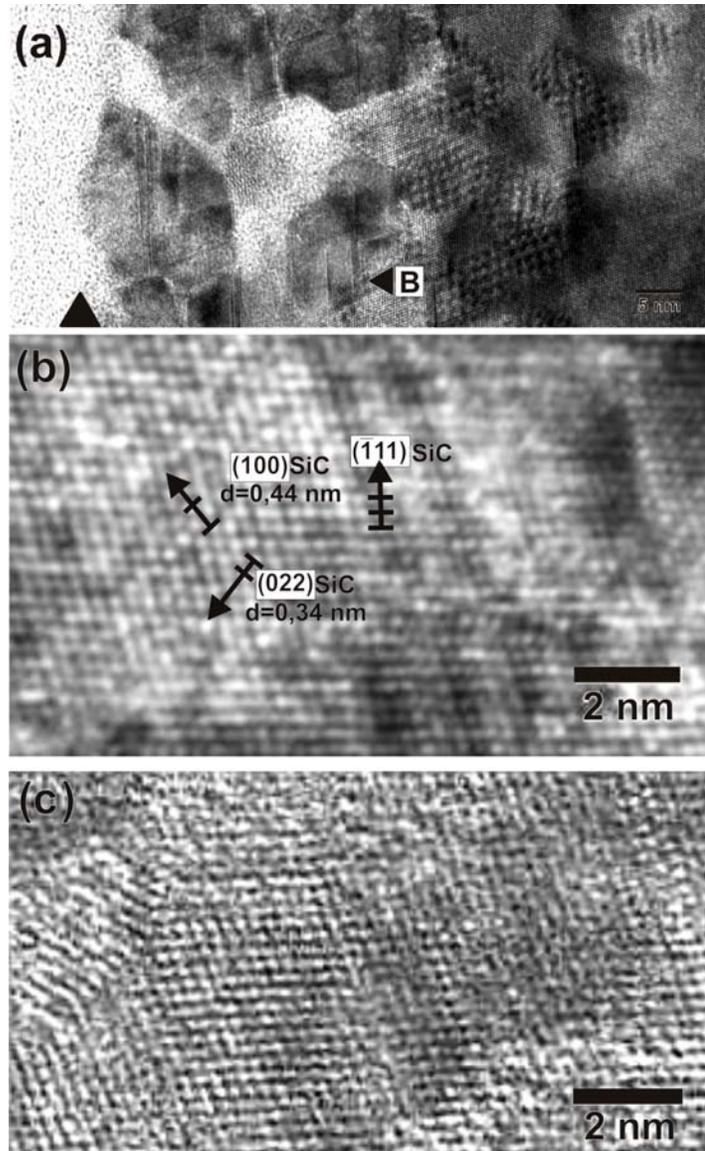


Figura 4.29 – (a) Imagem de alta resolução obtida para a amostra final do processo de implantação “por partes” após o recozimento sem o SiO₂ superficial, (b) apresenta uma magnificação da região apontada pela seta B, onde podemos extrair informação sobre a distância interplanar da rede do SiC sintetizado. Em (c) uma região de mesma magnificação referente ao trabalho anterior [31], onde foi implantado diretamente a fluência de 4×10^{17} C/cm² em um substrato idêntico ao empregado no atual trabalho.

Na região de interface com o *bulk*, o padrão de Moiré surge devido à superposição com a rede cristalina do Si [Figura 4.29 (a)]. Abaixo, apresentamos a região indicada pela seta B com uma ampliação em escala, nela podemos observar a estrutura do SiC com boa qualidade cristalina. A rede do SiC pode ser identificada

através da medida do espaçamento entre os planos atômicos: na direção [022] temos a distância de 0,345 nm e para a direção [100] a distância de 0,440 nm, enquanto que os valores da literatura são de 0,352 nm e 0,434 nm, respectivamente [49]. A estrutura obtida no trabalho anterior [Figura 4.29 (c)] apesar de mais coalescida, no sentido de não possuir um caráter granular, não apresenta o contraste de planos cristalinos ao nível do observado na Figura 4.29 (b).

A melhoria do ordenamento cristalino ocorreu dentro dos grãos de SiC e explica a canalização de 75% observada, apesar da camada ser menos contínua que a obtida por implantação direta em fluência mais alta [31]. Esse resultado corrobora a observação feita nos resultados SIMOX de que C em excesso é mais prejudicial à qualidade cristalina final que o *stress* gerado pelo desajuste entre as redes cristalinas do Si e do SiC .

5 - CONCLUSÕES

Esta dissertação foi sobre a síntese de SiC por implantação iônica de C em Si. O processo de implantação foi efetuado com amostras mantidas a uma temperatura de 600°C durante a implantação e, após, submetidas a tratamentos térmicos a 1250°C em um ambiente de Ar (com 1% de O₂). A síntese foi efetuada em dois tipos de substratos: SIMOX(111), que consiste de uma camada de Si(111) separada do *bulk* por uma camada enterrada de SiO₂, e sobre Si(111). Ambos os substratos foram cobertos com uma camada de aproximadamente 100 nm de SiO₂. Após o término da síntese, a remoção desta capa superficial de SiO₂, por ataque químico, aflorava a camada de SiC à superfície. O principal enfoque deste trabalho foi implantação em SIMOX, objetivando se obter uma camada sintetizada de SiC separada do substrato Si e, então, analisar as conseqüências sobre a qualidade estrutural do SiC. A fim de também se estudar a importância da fluência de implantação, i.e., do excesso de carbono, na qualidade cristalina final da estrutura sintetizada, também foram implantadas amostras pelo método que denominamos “por partes” (implantação em etapas seqüenciais de baixa fluência de C intermediadas por 30 min. de tratamento térmico à 1250°C). Este processo permitiu definir uma fluência de carbono mínima para a conversão de SiC. Medidas de RBS/C mostraram que uma fluência de $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ é suficiente para obtermos uma camada de SiC estequiométrica, para o caso da estrutura SIMOX(111), e de $2,8 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, para o caso da estrutura SiO₂/Si(111). Em SIMOX foi observado, tanto por medidas de RBS como por TEM, a formação de uma estrutura de 2 camadas de espessuras semelhantes que dividiam a camada SOV sob conversão, exceto na amostra implantada diretamente até uma fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, bastante superior a mínima. Esta fluência mais alta promoveu uma conversão total da camada SOV em SiC.

No caso da implantação em SIMOX com até $2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, tanto por partes ou diretamente, a camada mais superficial foi subestequiométrica.

A síntese por partes também nos possibilitou compreender o comportamento da redistribuição do carbono durante a implantação, e durante o processo de recozimento. Vimos que a concentração de carbono na camada 1 (superficial) se manteve estável durante as etapas iniciais de implantação e recozimento, em uma composição em torno de $\text{Si}_{0,85}\text{C}_{0,15}$, enquanto que, a camada mais interna (camada 2), teve acréscimos em seu valor. Acredita-se que um mecanismo *Ostwald Ripening* foi o responsável pelo o *coarsening* da camada 2 durante a implantação e recozimento, em detrimento da camada 1. Entendemos que, durante o recozimento, o carbono que enriqueceu a camada 2 originou-se principalmente da oxidação da camada 1. Somente quando a composição da camada mais interna (camada 2) atingiu em torno de $\text{Si}_{0,67}\text{C}_{0,33}$, houve uma mudança de comportamento onde o carbono que fora implantado na camada 1, lá permaneceu. Por TEM notou-se que a camada 2 (mais interna) tem uma qualidade cristalina superior, principalmente no estado como implantado, e que a região 1 é altamente danificada. A região 1 apresentou pequenos grãos de SiC imersos em uma região muito desordenada (quase um amorfo), fundamentando um mecanismo de redistribuição de carbono (do tipo *Ostwald Ripening*) para a camada 2, onde os grãos eram maiores e coalescidos.

Utilizando a técnica SAD, obteve-se sempre padrões de difração que demonstraram a obtenção de estruturas de SiC de simetria cúbica e alinhadas às direções originais do substrato Si. No caso da síntese em SIMOX, foi observada a presença de *spots* referentes ao fenômeno de dupla difração, fato coerente com a presença de Si residual na camada 1 (próxima à superfície), e *spots* extras originados pela existência de estruturas *twinned* em torno das direções {111}, vistos mais

fortemente na síntese com a fluência mais alta de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. Já na síntese sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ os *spots* extras foram, em sua totalidade, gerados por dupla difração.

Os resultados TEM demonstram, de uma maneira geral, que as camadas de SiC sintetizadas apresentam uma alta densidade de defeitos estendidos (*twins* e falhas de empilhamento) bem como inclusões de fases muito desordenadas (ou amorfas) entre regiões cristalinas. Isto explica porque não se obteve o fenômeno de canalização nas camadas estequiométricas (ou para aquelas mais ricas em carbono). No entanto, HRTEM demonstrou claramente que a implantação direta, em SIMOX e na fluência mínima ($2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$), resultou em uma melhor qualidade cristalina do que aquela obtida pelo método por partes. Isto nos indica que, no caso de um substrato SIMOX onde a camada em conversão está separada do substrato monocristalino, um processo de síntese por implantações seqüenciais intercaladas por recozimentos a elevadas temperaturas facilita uma “perda de memória” da estrutura original a ser seguida.

Por outro lado, ao se comparar, implantação direta na fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ com aquela efetuada diretamente na fluência mínima ($2,3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$), constatou-se por HRTEM que a qualidade estrutural da amostra minimamente implantada é superior e não apresenta tantas regiões amorfas e defeitos *twins*. Isto nos indica que o carbono em excesso está prejudicando a qualidade estrutural, possivelmente por formar ligações C-C em um maior número já nos estado como implantado. Sendo estas ligações altamente estáveis, elas não conseguem ser rompidas pelo recozimento, o que dificulta um reordenamento de átomos e ligações. Especula-se que as regiões com ligações C-C em excesso também dão origem às regiões amorfas.

Além disso, ao se comparar a qualidade estrutural da amostra SIMOX implantada diretamente na fluência de $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, com a sintetizada em $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ *bulk* (trabalho inicial [31]) nesta mesma fluência, não se verificou

qualquer melhoria. A fim de complementarmos nossa avaliação, verificamos a possibilidade de uma fluência menor em SiO₂/Si(111) *bulk* também produzir uma camada estequiométrica. De fato, efetuando-se a síntese pelo método partes encontrou-se que uma fluência bem menor ($2,8 \times 10^{17}$ C/cm²) já produz a síntese em SiO₂/Si(111) *bulk*. HRTEM mostraram que a estrutura sintetizada sobre SiO₂/Si(111) *bulk* com uma fluência menor é de melhor qualidade cristalina, apesar de demonstrar um caráter granular bastante intenso, e que atribuímos à natureza do processo “por partes”. Apesar da natureza granular, e, até mesmo, com regiões amorfas entre os grãos, esta amostra SiO₂/Si(111) *bulk* minimamente implantada foi a única que demonstrou um certo grau de canalização ($\chi_{\min} = 75\%$) na camada SiC. Estes resultados indicam que a síntese do trabalho anterior [31] foi realizada com carbono em excesso e que isto afetou a qualidade cristalina final.

Alguns pontos ainda devem e podem ser trabalhados para a obtenção de uma camada de SiC de melhor qualidade através de implantação iônica, porém algumas perguntas foram respondidas neste trabalho. Todos estes resultados nos levam a concluir que, entre os fatores, *stress* (gerado pelo desajuste entre as estruturas Si e SiC) e existência de carbono em excesso, é o carbono em excesso que é o fator mais prejudicial na determinação da qualidade cristalina final do SiC sintetizado por IBS. Vimos também que existem diferenças entre os mecanismos que ocorrem na síntese de uma camada de SiC enterrada em Si *bulk* e aquela sintetizada fazendo interface com SiO₂. No último caso, em que se inclui a síntese por SIMOX aqui realizada, a região de maior danificação devido à implantação de carbono foi a que mais se apresentou desordenada (quase um amorfo) no estado como implantado. Isto pode ser um indício que talvez a temperatura de implantação precise ser acima de 600°C para melhorar a qualidade cristalina da síntese em SIMOX. Estudos tais como: implantação direta no sistema

SiO₂/Si(111) na fluência mínima, síntese a partir de SIMOX em temperaturas de implantação mais elevadas, e melhoria da superfície, para o futuro crescimento de estruturas como GaN, ainda são questões a serem tratadas futuramente.

REFERÊNCIAS

- [1] MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large Band-Gap SiC, III-V Nitride, and II-VI ZnSe: Based Semiconductor Device Technologies. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 76, n. 3, p. 1363-1398, Aug. 1994.
- [2] SKORUPA, W.; YANKOV, Y. Carbon-Mediated Effects in Silicon and in Silicon-Related Materials. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v. 44, n. 2, p. 101-143, May 1996.
- [3] MATSUSHITA, Y.; NAKATA, T.; UETANI, T.; YAMAGUCHI, T.; NIINA, T. Fabrication of SiC Blue LEDs Using Off-Oriented Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 29, n. 2, p. L343-L345, Feb.1990. pt. 2.
- [4] IKEDA, M.; HAYAKAWA, T.; YAMAGIWA, S.; MATSUNAMI, H.; TANAKA, T. Fabrication of 6H-SiC Light-Emitting-Diodes by a Rotation Dipping Technique: electroluminescence mechanisms. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 50, n. 12, p. 8215-8225, Dec.1979.
- [5] EDMOND, J. A.; KONG, H. S.; CARTER, C. H. Blue LEDs, UV Photodiodes and High-Temperature Rectifiers in 6H-SiC. *Physica B*, Amsterdam, v. 185, n. 1/4, p. 453-460, Apr.1993.
- [6] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley, 1996.
- [7] KRAMERS, M.R.; SHCHEKIN, O.B.; MUELLER-MACH, R.; MUELLER, G.O.; ZHOU, L.; HARBERS, G.; CRAFTORD, G. Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *Journal of Display Technology*, Piscataway, v. 3, n. 2, p. 160-175, June 2007
- [8] NAKAMURA, S.; SENOH, M.; NAGAHAMA, S.; IWASA, N.; YAMADA, T.; MATSUSHITA, T.; KIYOKU, H.; SUGIMOTO, Y.; KOZAKI, T.; UMEMOTO, H.; SANO, M.; CHOCHO, K. Continuous-Wave Operation of InGaN/GaN/AlGaIn-Based

Laser Diodes Grown on GaN Substrates. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 72, n. 16, p. 2014-2016, Apr. 1998.

- [9] USUI, A.; SUNAKAWA, H.; SAKAI, A.; YAMAGUCHI, A.A. Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 36, n. 7B, p. L899-L902, July 1997. pt. 2.
- [10] NAKAMURA, S.; SENOH, M.; NAGAHAMA, S.; IWASA, N.; MATSUSHITA, T.; MUKAI, T. Blue InGaN-Based Laser Diodes with an Emission Wavelength of 450 nm. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 76, n. 1, p. 22-24, Jan. 2000.
- [11] STARKE, U. Atomic Structure of Hexagonal SiC Surfaces. *Physica Status Solidi B*, Berlin, v. 202, n. 1, p. 475-499, July 1997.
- [12] YAMAMOTO, A.; TSUJINO, M.; OHKUBO, M.; HASHIMOTO, A. Nitridation Effects of Substrate Surface on the Metalorganic Chemical Vapor Deposition Growth of InN on Si and α -Al₂O₃ Substrates. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 137, n. 3/4, p. 415-420, Apr. 1994.
- [13] ISHIKAWA, H.; ZHAO, G.Y.; NAKADA, N.; EGAWA, T.; JIMBO, T.; UMENO, M. GaN on Si Substrate with AlGa_N/AlN Intermediate Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 38, n. 5A, p. L492-L494, May 1999. pt. 2.
- [14] TAIROV, Y. M.; TSVETKOV, V. F. Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon-Carbide Single Crystals. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 43, n. 2, p. 209-212, Mar.1978.
- [15] MANASEVIT, H. M.; SIMPSON, W. I. Use of Metal Organics in Preparation of Semiconductor Materials. I Epitaxial Gallium-V Compounds. *Journal of Electrochemical Society*, Pennington, v. 116, n. 12, p. 1725-1732, Dec.1969
- [16] KERN, R.S.; JARREND AHL, K.; TANAKA, S.; DAVIS, R.F. Homoepitaxial SiC Growth by Molecular Beam Epitaxy. *Physica Status Solidi B*, Berlin, v. 202, n. 1, p. 379-404, July 1997.
- [17] ITO, Y.; YAMAGUCHI, T.; YAMAMOTO, A.; SASASE, M.; NISHIO, S.; YASUDA, K.; USHIGAMI, Y. Ion Beam Synthesis of 3C-SiC Layers in Si and its

Application in Buffer Layer for GaN Epitaxial Growth. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 238, n. 1/4, p. 159-164, Nov. 2004.

- [18] YAMAMOTO, A.; YAMAGUCHI, T.; TANIKAWA, T.; SASASE, M.; GOSH, B. K.; HASHIMOTO, A.; ITO, Y. Organometallic Vapor Phase Epitaxial Growth of GaN on a 3c-SiC/Si(111) Template Formed by C⁺ - Ion Implantation into Si(111) Substrate. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 261, n. 1/3, p.266-270, Jan. 2004.
- [19] RISTIC, J.; SANCHEZ-GARCIA, M. A.; CALLEJA, E.; PEREZ-RODRIGUEZ, A.; SERRE, C.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; KOEGLER, V. R.; SKORUPA, W. Growth of GaN Layers on SiC/Si(111) Substrate by Molecular Beam Epitaxy. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 93, n. 1/3, p. 172-176, May 2002.
- [20] LINDNER, J. K. N. Ion Beam Synthesis of Buried SiC Layers in Silicon: basic physical processes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 178, p. 44-54, May 2001.
- [21] WANG, D.; HIROYAMA, Y.; TAMURA, M.; ICHIKAWA, M.; YOSHIDA, S. Growth of Hexagonal GaN on Si(111) Coated with a Thin Flat SiC Buffer Layer. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n.12, p. 1846-1848, Sept. 2000.
- [22] LIU, C.W.; AMOUR, A. St.; STURM, J. C.; LACROIX, Y. R.; THEWALT, M. L. W.; MAGEE, C.W.; EAGLESHAM, D. Growth and Photoluminescence of High Quality SiGeC Random Alloys on Silicon Substrates. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 80, n. 5, p. 3043-3047, Sept.1996.
- [23] STECKL, A.; DEVRAJAN, J.; TRAN, C.; STALL, R. A. SiC Rapid Thermal Carbonization of the (111)Si Semiconductor-on-Insulator Structure and Subsequent Metalorganic Chemical Vapor Deposition of GaN. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 69, n.15, p. 2264-2266, Oct. 1996.
- [24] ZORMAN, C. A.; FLEISCHMANN, A. J.; DEWA, A. S.; MEHREGANY, M.; JACOB, C.; NISHINO, S.; PIROUZ, P. Epitaxial Growth of 3C-SiC on 4 in. diam. (100) Silicon Wafers by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 78, n. 8, p. 5136-5138, Oct.1995.

- [25] INTARASIRI, S.; HALLÉN, A.; LU, J.; JENSEN, J.; YU, L. D.; BERTILSSON, K.; WOLBORSKI, M.; SINGKARAT, S.; POSSNERT, G. Crystalline Quality of 3C-SiC Formed by High-Fluence C⁺- Implanted Si. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 253, n. 11, p. 4836-4842, Mar. 2007.
- [26] MARTIN, P.; DAUDIN, B.; DUPUY, M.; ERMOLIEFF, A.; OLIVIER, M.; PAPON, A. M.; ROLLAND, G. High Temperature Ion-Beam Synthesis of Cubic SiC. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 67, n. 6, p. 2908-2912, Mar. 1990.
- [27] ZHANG, Z. J.; NARUMI, K.; NARAMOTO, H.; YAMAMOTO, S.; MIYASHITA, A. X-Ray Characterization of Beta-SiC Growth and Structural Modification of Si by MeV Ion Implantation. *Journal of Physics: condensed matter*, Bristol, v. 10, n. 50, p. 11713-11718, Dec. 1998.
- [28] NEJIM, A.; HEMMENT, P. L. F.; STOEMENOS, J. SiC Buried Layer Formation by Ion-Beam Synthesis at 950-degrees-C. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 66, n. 20, p. 2646-2648, May 1995.
- [29] LINDNER, J. K. N.; VOLZ, K.; PRECKWINKEL, U.; GÖTZ, B.; FROHNWIESER, A.; RAUSCHENBACH, B.; STRITZKER, B. Formation of Buried Epitaxial Silicon Carbide Layers in Silicon by Ion Beam Synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v. 46, n. 2/3, p. 147-155, Nov./Dec. 1996.
- [30] LINDNER, J. K. N. High-dose Carbon Implantations into Silicon: fundamental studies for new technological tricks. *Applied Physics A*, Berlin, v. 77, n. 1, p. 27-38, June 2003.
- [31] MALTEZ, R. L.; OLIVEIRA, R.M. de; REIS, R.M.S. dos; BOUDINOV, H. Ion Beam Synthesis of Cubic-SiC Layer on Si(111) Substrate. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 100, n. 6, 063504 7p., Sept. 2006.
- [32] DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S.; STEPHEN, J. *Ion Implantation*. Amsterdam: North-Holland, 1973. (Defects in Crystalline Solids, v. 8).
- [33] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

- [34] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Oxford: Pergamon, 1985. v. 1.
- [35] IZUMI, K.; DOKEN, M.; ARIYOSHI, H. CMOS Devices Fabricated on Buried SiO₂ Layers Formed by Oxygen Implantation into Silicon. *Electronics Letters*, Hertford, v. 14, n. 18, p. 593-594, Aug. 1978.
- [36] HEMMENT, P. F. L.; MAYDELLONDRUSZ, E.; STEVENS, K. G.; KILNER, J. A.; BUTCHER, J. Oxygen Distributions in Synthesized SiO₂ Layers Formed by High Dose O⁺ Implantation into Silicon. *Vacuum*, Oxford, v. 34, n. 1/2, p. 203-208, 1984.
- [37] LAM, H.W. SIMOX SOI for Integrated Circuit Fabrication. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, Piscataway, v. 3, n. 4, p. 6-11, July 1987.
- [38] CELLER, G. K.; HEMMENT, P. L. F.; WEST, K.W.; GIBSON, J. M. High-Quality Si-on-SiO₂ Films by Large Dose Oxygen Implantation and Lamp Annealing. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 48, n. 8, p. 532-534, Feb.1986.
- [39] GUERRA, M. A. The Status of SIMOX Technology. *Solid State Technology*, New York, v. 33, n. 11, p. 75-78, Nov.1990.
- [40] WHITE, A. E.; SHORT, K. T.; BATSTONE, J. L.; JACOBSON, D. C.; POATE, J. M.; WEST, K.W. Mechanisms of Buried Oxide Formation by Ion Implantation, *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 50, n. 1, p. 19-21, Jan. 1987.
- [41] COLINGE, J. P. et al. (Eds.). *Physical and Technical Problems of SOI Structures and Devices*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. (NATO ASI Series Partnership Sub-Series 3, v. 4).
- [42] CAMPBELL, S. A. *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. New York: Oxford University Press, 1996.
- [43] DOOLITTLE, L. R. Algorithms for the Rapid Simulation of Rutherford Backscattering Spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 344-351, Jan.1985.
- [44] THOMPSON, M. O. Genplot. Disponível em:
<<http://paros.princeton.edu/genplot.html>>. Acesso em: 15 dez. 2008.

- [45] ANDERSEN, J. U. Axial and Planar Dips in Reaction Yield for Energetic Ions in Crystal Lattice. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Udgivet af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, Copenhagen, v. 36, n. 7, p. 3-6, 1967.
- [46] LINDHARD, J. Influence of Crystal Lattice on Motion of Energetic Charged Particles. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Udgivet af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, Copenhagen, v. 34, p. 1-4, 1965.
- [47] BARRET, J. H. Monte Carlo Channeling Calculation. *Physical Review B*, New York, v.3, p.1527-1547, Mar.1971.
- [48] WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum, 1999.
- [49] EDINGTON, J. W.; PHILIPS, N. V. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1976.
- [50] REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- [51] BEAN, A. R.; NEWMAN, R. C. Solubility of Carbon in Pulled Silicon Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v. 32, n. 6, p. 1211-1219, 1971.
- [52] GÖSELE, U. The Role of Carbon and Point Defects in silicon. In: MIKKELSEN Jr., J. C. et al. (Eds.). *Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Crystalline Silicon*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1986. p. 419-429. (Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 59).
- [53] WERNER, P.; GOSSMANN, H. J.; JACOBSON, D. C.; GOSELE, U. Carbon Diffusion in Silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 73, n. 17, p. 2465-2467, Oct.1998.
- [54] SIMPSON, T.W.; ENDISCH, D.; GOLDBERG, R. D.; LOVE, D.; MITCHEL, I.V.; HAYNES, T. E.; BARIBEAU, J. M. Damage Accumulation in Si Implanted Strained Alloy Layers. In: ROBERTSON, I. M. et al. (Eds.). *Microstructure of Irradiated Materials*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. p. 511-516. (Materials Research Symposium Proceedings, v. 373).

- [55] WILSON, I. H.; MAZZOLDI, P.; ARNOLD, G. *Ion Beam Modification of Insulators*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [56] WESCH, W. Silicon Carbide: synthesis and processing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 116, n. 1/4, p. 305-321, Aug. 1996.
- [57] BACKER, J. A.; TUCKER, T. N.; MOYER, N. E.; BUSCHERT, R. C. Effect of Carbon on Lattice Parameter of Silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 39, n. 9, p. 4365-4368, Aug. 1968.
- [58] TAYLOR, W. J.; TAN, T. Y.; GOSELE, U. Carbon Precipitation in Silicon: why is it so difficult. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 62, n. 25, p. 3336-3338, June 1993.
- [59] TAIROV, Y. M.; TSYETKOV, V. F. NSM Archive – Silicon Carbide. Disponível em: <<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/index.html>>. Acesso em: 10 dez . 2008.
- [60] REISS, S.; HEINIG, K. H. Self-Structuring of Buried SiO₂ Precipitate Layers during IBS: a computer simulation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 112, n. 1/4, p. 223-227, May 1996.
- [61] LINDNER J. K. N.; GÖTZ, B.; FROHNWIESER, A.; STRITZKER, B. MeV Ion Beam Synthesis of Well-Defined Buried 3C-SiC Layers in Silicon. In: POKER, D. B. (Eds.) *Ion-Solid Interactions for Materials Modification and Processing*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1996. P. 877-882. (Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 396).
- [62] FRANGIS, N.; NEJIM, A.; HEMMENT, P. L. F.; STOEMENOS, J.; van LANDUYT, J. Ion Beam Synthesis of beta-SiC at 950 Degrees C and Structural Characterization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 112, n. 1/4, p. 325-329, May 1996.
- [63] LINDNER, J. K. N.; REIBER, W.; STRITZKER, B. Mechanisms of SiC Formation in the Ion Beam Synthesis of 3C- Layers in Silicon. In: PENSL, G. et al. (Eds.). *Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Material*. Zurich: Trans Tech Publications, 1997. p. 215-218. (Material Science Forum, v. 264/268).

- [64] LINDNER, J. K. N.; FROHNWIESER, A.; RAUSCHENBACH, B.; STRITZKER, B. KeV and MeV Ion Beam Synthesis of Buried SiC Layers in Silicon. In: JACOBSON, D. C. et al. (Eds.). *Beam-Solid Interactions for Materials Synthesis and Characterization*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. p. 171-176. (Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 354).
- [65] LINDNER, J. K. N.; STRITZKER, B. Controlling the Density Distribution of SiC Nanocrystals for the Ion Beam Synthesis of Buried SiC Layers in Silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 147, n. 1/4, p. 249-255, Jan.1999.
- [66] NEJIM, A.; HEMMENT, P. L.; STOEMENOS, J. High Temperature Carbon Implantation in SIMOX. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 120, n. 1/4, p. 129-132, Dec.1996.
- [67] COSTELLO, J. A.; TRESSLER, R. E. Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I. in Dry Oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, Easton, v. 69, n. 9, p. 674-681, Sept.1986.

APÊNDICE

Publicações relacionadas com a presente dissertação

Ion beam synthesis of cubic-SiC layer on Si(111) substrate

R. L. Maltez,^{a)} R. M. de Oliveira, R. M. S. dos Reis, and H. Boudinov
Instituto de Física, UFRGS, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

(Received 28 December 2005; accepted 27 June 2006; published online 20 September 2006)

We have investigated SiC layers produced by ion beam synthesis on Si(111) substrates using different procedures. Bare Si(111) and SiO₂/Si(111) structures were implanted with carbon at 40 keV up to a fluence of $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at a temperature of 600 °C. Postimplantation annealing was carried out at 1250 °C for 2 h in pure O₂ or Ar (with 1% of O₂). A SiC layer was synthesized for all the procedures involving annealing under Ar. However, for the samples annealed under pure O₂ flux, only that employing implantation into the bare Si(111) resulted in SiC synthesis. Rutherford backscattering spectrometry shows that, after annealing, the stoichiometric composition is obtained. Transmission electron microscopy measurements demonstrate the synthesis of cubic-SiC layers that are completely epitaxial to the Si(111) substrate. However, there is a high density of nanometric twins, stacking faults, and also narrow amorphous inclusions of laminar shape between the crystalline regions. The procedure based on high temperature implantation through a SiO₂ cap, etching the cap off, 1250 °C postimplantation annealing under Ar ambient (with 1% of O₂), and final etching has shown advantages from the point of view of surface flatness and increased layer thickness, keeping the same layer epitaxy and accurate composition. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2344813]

I. INTRODUCTION

SiC semiconductor is well known by its high thermal and chemical stabilities,¹ which are attractive for high power operation, and also by its large band gap (2.2–2.9 eV), which is appropriate for light emission in the green to blue range.¹ However, the light emitting recombination efficiency² for SiC is only about 0.02% (indirect band gap); it can be partially compensated for by the capability to work at higher current levels.

SiC can be used as a substrate of choice for GaN heteroepitaxial growth. GaN semiconductor also has high thermal and chemical stabilities with the additional advantage of being a direct band gap semiconductor. Blue InGaN-based lasers on GaN substrates, for example, are available on the market,³ where special growing techniques^{3,4} have to be employed to obtain a GaN material with low density of threshold dislocations. These dislocations are formed as a result of a large misfit between GaN and sapphire basal lattice parameters ($a_{\text{GaN}}=0.3189 \text{ nm}$ and $a_{\text{Sap}}=0.4758 \text{ nm}$, respectively). SiC is offering a better lattice matching ($a_{\text{SiC}}=0.3076 \text{ nm}$) to GaN. An important additional advantage in having SiC as substrate is that its thermal conductivity is about four times higher than the GaN one, while the sapphire thermal conductivity is about four times lower.¹ But in practice SiC is not the preferred substrate for GaN growing, probably due to its smaller wafer size and higher cost.

The possibility of obtaining epitaxial SiC on Si can bring some technological benefits, and it is an active research field.^{5–12} Some straightforward advantages are cheaper and larger substrate area, Si–SiC device integration, Si–GaN device integration through a SiC intermediate layer, and thermal dissipation improvement of GaN devices, since Si ther-

mal conductivity is almost the same as the GaN. In this work, we are investigating the possibility of obtaining a SiC layer on Si(111) by using ion implantation technique, which is deeply employed in Si processing steps. Some authors have attempted such synthesis,^{5–8} almost all of them into Si(111), since SiC and GaN can be also found in the hexagonal symmetry.¹ Lindner,⁸ however, implanted C into Si(100) and demonstrated the synthesis of cubic-SiC epitaxial to Si(100) matrix. Ristic *et al.*⁷ used multiple C implantations into Si(111) at very high total doses ($2.6 \times 10^{18} \text{ C/cm}^2$), followed by reactive ion etching on the surface. Ito *et al.*⁵ and Yamamoto *et al.*⁶ employed a procedure similar to Lindner,⁸ but they used Si(111) wafers. Yamamoto *et al.*⁶ performed postimplantation annealing under O₂ atmosphere and a subsequent etching of the oxidized layer. By performing reflection high-energy electron diffraction (RHEED) pattern on the etched surface, they verified the presence of a single crystalline cubic-SiC layer. Finally, they used this layer as substrate for GaN growing, which has demonstrated half of the tensile stress, as compared with GaN layer grown on AlN/Si substrates.¹³ However, they reported a relatively rough surface.

In this work, we have explored different procedures for SiC ion beam synthesis. Carbon was implanted into bare and oxidized Si(111). High temperature postimplantation annealing was performed either in O₂ or in an inert atmosphere with 1% O₂. Characterization of the synthesized structures was done by transmission electron microscopy (TEM) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS)/channeling measurements, in order to understand the consequences of each treatment and to identify the layer of increased structural quality. We have observed important differences on the final structure depending on the performed procedure.

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

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Bare Si($\bar{1}11$) and SiO₂/Si($\bar{1}11$) structures (110 nm thick thermally grown SiO₂) were implanted with 40 keV of carbon up to a fluence of $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at a temperature of 600 °C. We will name these samples bare Si and SiO₂/Si, respectively. All carbon implantations have been done using a 500 kV ion implanter with a current density of about $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

The carbon low dose depth distribution simulated by TRIM (Ref. 14) program is a Gaussian-like profile with an average projected range of about 110 nm and a full width at half maximum (FWHM) of about 78 nm. If this low dose depth profile was valid for high dose ion implantation, we would have almost pure carbon at the depth of the peak concentration. However, as observed in some works,^{6,8} sample temperature and depth extension dynamically redistribute the implanted atoms, and a wider profile with a composition closer to the Si:C ratio of 1:1 may be obtained.

A number of Si samples implanted with SiO₂ cap had their oxide removed by HF etching prior to annealing, giving rise to a third distinct set. All samples were submitted to postimplantation annealing at 1250 °C for 2 h. Two distinct annealing ambients were employed: a reactive one, where samples of each set were annealed under a flux of high purity and dry O₂ gas, and an almost inert one, where samples of each set were annealed under a flux consisting of a mixture of 99% Ar and 1% O₂. In the end, we had an ensemble of six different approaches to be investigated. The annealing had two main purposes: to improve the quality of the synthesized SiC layer, and especially for the bare Si samples, to oxidize the Si surface. Finally, in order to remove the oxide and reveal the buried SiC layer, all the annealed samples were etched in HF:H₂O (1:2) solution.

The structural information was obtained using the JEOL JEM 2010 transmission electron microscope of the Center for Electron Microscopy at UFRGS, operated at 200 kV of acceleration voltage. Cross-sectional specimens were prepared by mechanical polishing and dimpling, followed by ion polishing at shallow angles ($\sim 6^\circ$). We have also performed RBS measurements, under random incidence and also aligned to the $[\bar{1}11]$ sample direction (channeling normal to the surface). These measurements were carried out with a 1.2 MeV He⁺ beam produced by a 3 MV tandem accelerator.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. As-implanted bare Si and SiO₂/Si samples

The synthesis of SiC during the implantation is demonstrated by selected area diffraction (SAD) under TEM measurements. In these measurements, we have selected the implanted region as the one to generate the diffraction pattern (our smallest TEM aperture has a diameter typically twice the thickness of the formed SiC layer; thus, Si matrix spots are always expected). Figure 1 shows a SAD pattern ($[110]$ zone axis) corresponding to the as-implanted SiO₂/Si sample, but there is no substantial difference between this diffraction pattern and that from the bare Si sample. In Fig.

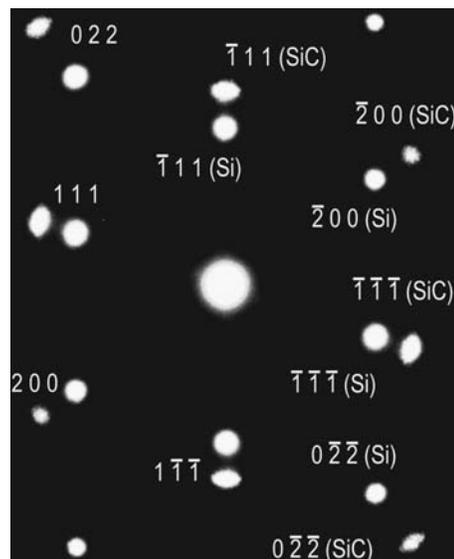


FIG. 1. SAD pattern for the as-implanted SiO₂/Si sample taken from an area including the implanted region. The outer spots for distinct \mathbf{g} vectors demonstrate the synthesis of a cubic-SiC structure epitaxial to the Si(111) substrate (inner spots).

1, we can identify always two spots for the same \mathbf{g} vector, where the outer spots are consistent with the synthesis of a cubic-SiC structure. The measured lattice parameter for the SiC structure was about 0.44 nm, which is in good agreement with the cubic phase of SiC (Refs. 1 and 15) ($a_{\text{SiC}} = 0.435 \text{ nm}$). Other main feature observed in all diffraction patterns is that the synthesized SiC structures are completely epitaxial to the Si matrix, as if we had a continuous layer or SiC grains with the same orientation as the Si substrate.

Figures 2(a)–2(d) are cross-sectional TEM micrographs from the as-implanted samples, where the surface is at their top (indicated by the arrow heads). Figs. 2(a) and 2(b) were taken from the bare Si sample, while Figs. 2(c) and 2(d) are from the SiO₂/Si one. All micrographs were taken close to a two-beam condition for the planes $(\bar{1}11)$ of the SiC structure. The left column images [(a) and (c)] are bright field (BF $\bar{1}11$), while the right column images are their respective dark field (DF $\bar{1}11$) ones. From Fig. 2(a) (bare implanted Si) we can observe the carbon-rich region extending to about 145 nm from the sample surface, which is followed by an end-of-range defect region up to about 270 nm. Under DF $\bar{1}11$ condition for the SiC crystals [Fig. 2(b)], we can observe a denser white band with some dispersed white dots at its extremes. This white region is mainly located in a depth range between about 55 and 145 nm from the sample surface.

Regarding the samples implanted with a SiO₂ cap on their surfaces [Figs. 2(c) and 2(d)], we can promptly observe the amorphous SiO₂ layer extending from the surface to about 70 nm [Fig. 2(c)], which means that about 40 nm of the superficial SiO₂ was sputtered off during the implantation procedure. In addition, the implanted carbon region is fairly the same as that of the bare sample [Figs. 2(a) and 2(b)], i.e., it also extends to the depth of about 140 nm from the sample surface. In particular, the corresponding DF $\bar{1}11$ condition

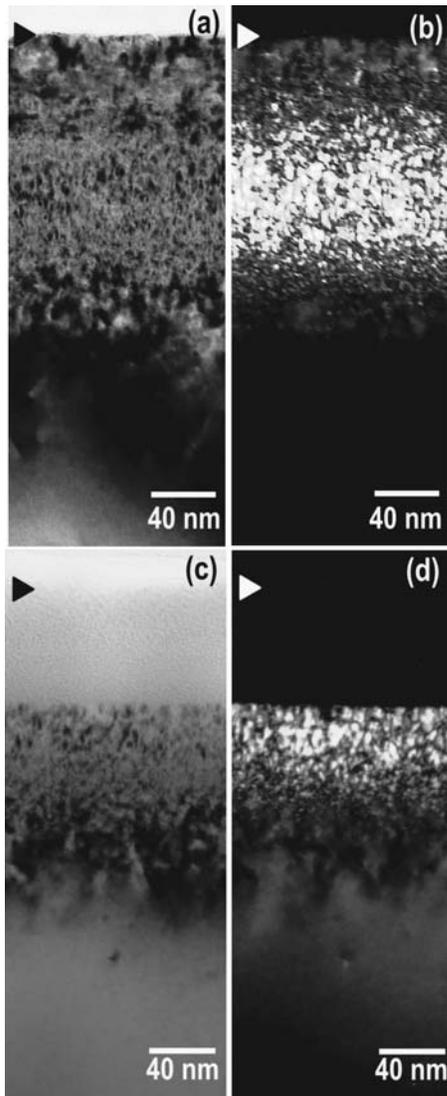


FIG. 2. [(a)–(d)] Cross-sectional TEM micrographs from the as-implanted samples (sample surface is indicated by the arrow heads). (a) and (b) were taken from the bare Si(111) sample, while (c) and (d) from the $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ one. All micrographs were taken close to a two-beam condition for the planes $(\bar{1}11)$ of the SiC structure. The left column images [(a) and (c)] are bright field (BF $\bar{1}11$), while the right column images are their respective dark field (DF $\bar{1}11$) ones.

[Fig. 2(d)] shows that the SiO_2/Si interface is approximately located at the beginning of the white band shown in Fig. 2(b).

RBS measurements were also carried out on these samples (not shown). Simulation of RBS spectra reveals synthesized layers with distinct compositions (estimated stoichiometric error is about ± 0.01): $\text{Si}_{0.56}\text{C}_{0.44}$ for the bare Si implanted sample, while the SiO_2/Si sample is at the correct composition $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$. However, both substrates were placed together on the implantation sample holder and the distinct compositions cannot be explained by differences in the implantation procedure. One possible explanation for obtaining a layer less rich in carbon for the bare Si substrate could be an occasional channeling of the C beam (even though the sample holder was intentionally tilted by some degrees). This

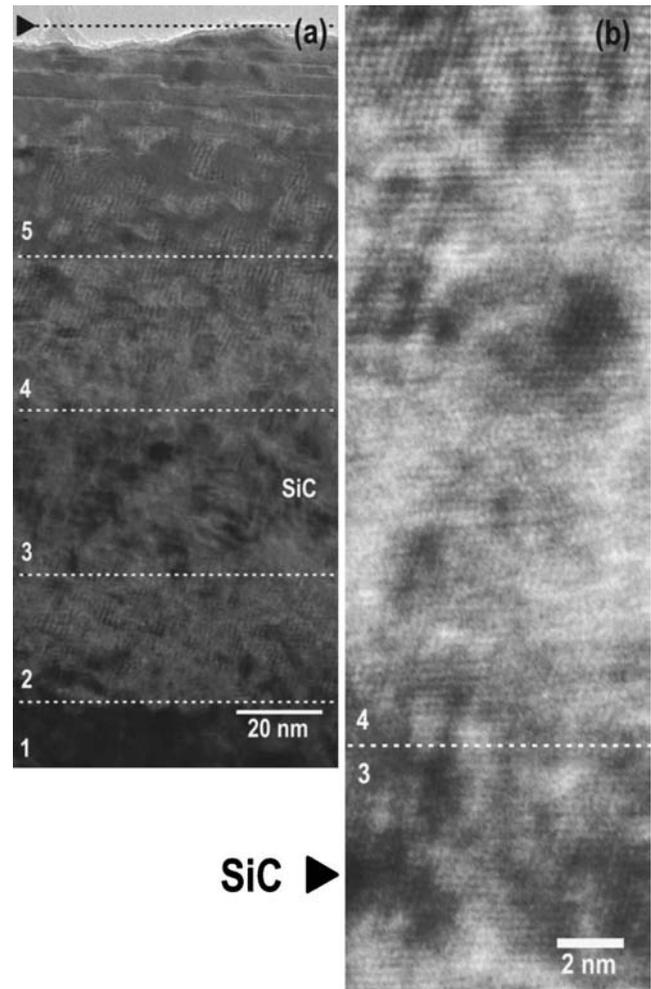


FIG. 3. [(a) and (b)] Cross-sectional HRTEM micrographs for the bare Si(111) as implanted sample taken along $[110]$ zone axis. (a) Low-magnified view of the implanted area. Labels (from inside to outside the sample): 1—Si(111) substrate; 2—SiC/Si(111) inner interface; 3—SiC layer; 4—Si(111)/SiC outer interface; and 5—Si close to surface with isolated SiC precipitates. (b) Magnified HRTEM image showing the boundary between layers 4 [Si(111)/SiC outer interface] and 3 (SiC layer).

effect is less pronounced (or inexistent) for the oxidized sample due to a dechanneling component offered by the superficial amorphous layer.

TEM DF images, as shown in Figs. 2(b) and 2(d), would not suggest synthesis of a continuous single crystalline SiC layer. But, according to Fig. 1, a cubic-SiC layer with the same orientation as the Si substrate has been formed. A better understanding of the formed structure can be obtained from the TEM analysis of Fig. 3(a), which was taken from the bare Si implanted sample. Figure 3(a) is a high resolution TEM (HRTEM) image taken along the $[110]$ zone axis, but shown at low magnification. It is evident that a layered structure is formed, already at the as-implanted state, since there is an alternation of lighter and darker regions as a function of the depth (dashed lines were inserted to aid the eyes). Such layers were labeled with numbers 1–5, where number 1 is the deepest region (silicon matrix), while region 5 is the closest layer to the surface. The presence of Moirè patterns in some layers is clear in Fig. 3(a). In our case, Moirè patterns are a consequence of the overlap between SiC and Si crystal struc-

tures, which have an epitaxial orientation but distinct lattice parameters. They can reveal the presence of either SiC precipitates in Si, or Si precipitates in SiC.

Region 5 corresponds to a region with few implanted carbon atoms. It begins at the sample surface and extends down to about 55 nm. This is a region where some isolated SiC precipitates are found (Moiré patterns) and no amorphous region was detected in HRTEM images. Layers 4–2 form the region between the depths of ~ 55 and ~ 155 nm, which correspond to the carbon-rich region as mentioned before [white region on Fig. 2(b)]. Analysis of HRTEM images is coherent with the following: (i) layer 4 is the Si/SiC interface closer to the surface; (ii) layer 3 is a continuous but highly disordered SiC layer with a thickness of 35 nm (the Moiré patterns that could help to identify Si precipitates are not present), and (iii) layer 2 is the deeper SiC/Si interface.

Figure 3(b) is a HRTEM image showing the boundary between layers 4 (SiC interface) and 3 (SiC layer). The upper side of this figure is close to region 5, and shows lattice contrast combined with Moiré pattern, i.e., crystalline region with coexistence of Si and SiC crystals at the same depth. The bottom part of this figure is the synthesized SiC layer (layer 3). Such region is highly disordered, and the lattice image of the SiC could not be perfectly defined. However, the calculated diffraction pattern (Fourier transform exclusively done over the image area of layer 3) has exactly reproduced the SiC spots of the experimental diffraction pattern, i.e., outer spots as shown in Fig. 1. The presence of disordered and/or amorphous SiC or Si regions in this layer would generate dark regions under DF images, and, in this sense, the white band observed under DF [Figs. 2(b) and 2(d)] could not be a continuous bright region. However, while the existence of amorphous clusters of Si is possible for the bare Si case, it is improbable for the sample with SiO₂/Si, which has a stoichiometric SiC layer.

The central area of Fig. 3(b) (at the Si/SiC interface, region 4) clearly demonstrates the existence of amorphous regions closer to the SiC layer. Similar condition is also observed at layer 2 (the deeper SiC/Si interface, not shown). However, in this case, the amorphous and Moiré patterns seem to be more homogeneously distributed along the interface.

B. Bare Si samples annealed in O₂ and Ar/1%O₂

Figures 4(a)–4(c) are results from bare Si sample after postimplantation annealing at 1250 °C for 2 h under dry O₂ gas flux, after removal of the thermally grown SiO₂ layer of the sample surface. Figure 4(a) shows RBS measurements under random incidence (open circles) and also aligned (full circles) along the $[\bar{1}11]$ sample direction. As we can see, the channeled spectrum shows a poor minimum yield ($\chi_{\min} = 85\%$) for the SiC layer. However, some improvement has been obtained in relation to the as-implanted case (not shown), where no channeling was verified for the synthesized SiC layer ($\chi_{\min} = 100\%$). RBS simulation of the random spectra reveals a synthesized layer with a composition of Si_{0.49}C_{0.51} (the estimated error is about ± 0.01) and a thick-

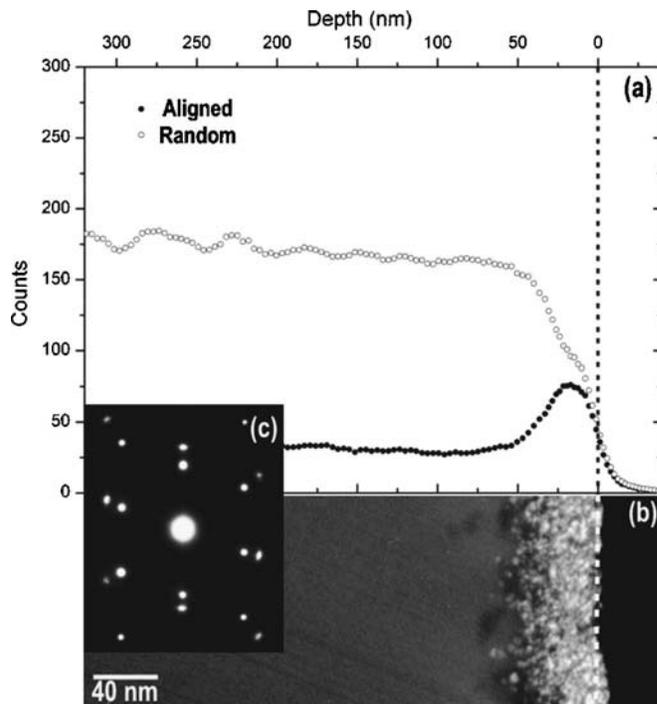


FIG. 4. [(a)–(c)] Results from bare Si sample after annealing at 1250 °C for 2 h in dry O₂. (a) RBS spectra under random incidence (open circles) and aligned (full circles) to the $[\bar{1}11]$ sample direction. (b) Cross-sectional TEM micrograph (DF 200 for the SiC structure) with the surface at the right side (dashed lines). SiC layer is the white region. (c) Inset showing the measured SAD pattern: It demonstrates a cubic-SiC structure epitaxial to the Si matrix.

ness of 30 nm. Then, the annealing under O₂ flux has promoted changes in the SiC layer composition from Si-rich (Si_{0.56}C_{0.44}) to stoichiometric SiC.

Figure 4(b) is a cross-sectional TEM micrograph, where the surface is at the right side and the dashed line indicates the surface position. This is a dark field image close to a two-beam condition for the (200) planes of SiC structure (DF 200), and thus the SiC layer is imaged as the white region. As we can see in Fig. 4(b), the SiC layer has a thickness of about 30 nm, and it is now at the sample surface, which is undulated with maximum amplitude of about 6 nm. A layer thickness of 30 nm is close to the thickness of about 35 nm associated with layer 3 (SiC layer) of Fig. 3(a) (HRTEM of the as-implanted material). It indicates that the annealing temperature for 2 h was high enough to completely oxidize layers 4 and 5 (layer 4—Si/SiC interface closer to the surface, and layer 5—dispersed SiC precipitates embedded in Si). Apparently, some SiC material from region 3 was converted into SiO₂. The inset in Fig. 4(c) corresponds to a SAD pattern of the SiC layer. This pattern is basically the same as shown in Fig. 1 and demonstrates the synthesized SiC layer having a cubic-SiC structure and being completely epitaxial to the Si matrix.

Figures 5(a)–5(c) are results from bare Si samples after postimplantation annealing at 1250 °C for 2 h under Ar with 1% O₂. The samples were etched in HF solution in order to remove the thermally grown thin SiO₂ layer from the surface. Figure 5(a) presents RBS measurements under random incidence (open circles) and also aligned (full circles) along

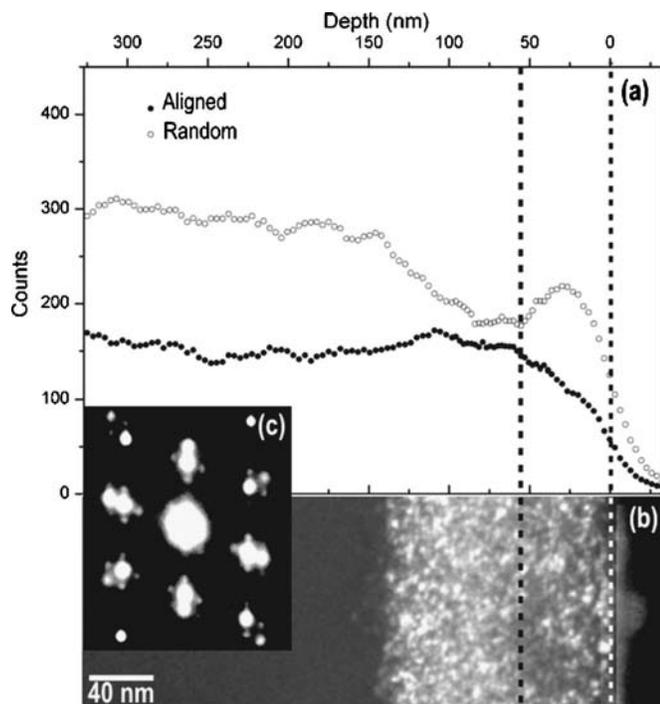


FIG. 5. [(a)–(c)] Results from bare Si sample after annealing at 1250 °C for 2 h in Ar with 1% O₂. (a) RBS spectra under random incidence (open circles) and aligned (full circles) to the $[\bar{1}11]$ sample direction. (b) Cross-sectional TEM micrograph (DF 200 for the SiC structure) with the surface at the right side (first dashed line from the right). SiC layer is still buried in this sample (second dashed line is at about the interface). (c) SAD pattern: Pronounced double diffracted extra spots over the regular SAD pattern.

the $[\bar{1}11]$ sample direction. Figure 5(b) is a cross-sectional TEM micrograph under DF 200 condition for the SiC structure, where the surface is at the right side and the dashed line indicates the surface position. The inset in Fig. 5(c) corresponds to a SAD pattern of the corresponding SiC layer.

Figures 5(a) and 5(b) are both consistent with the formation of a layered structure where the SiC layer is still buried in the sample, while the near surface layer is formed by SiC precipitates imbedded into Si. RBS simulation (not shown) performed at the random spectrum of Fig. 5(a) has evidenced that the buried layer has an almost correct SiC composition (it has changed from Si_{0.56}C_{0.44}, before annealing, to Si_{0.53}C_{0.47}). The composition of the near surface layer is, however, much richer in Si (Si_{0.77}C_{0.23}). For this reason, the channeled spectrum in Fig. 5(a) (full circles) shows a χ_{\min} that gradually increases from about 30% (at surface) to 85% at the SiC depth. This demonstrates the coexistence of Si and SiC crystals at the same depth (in the near surface layer), i.e., there is a more effective ion beam channeling in Si crystals.

The observed SAD pattern [Fig. 5(c)] demonstrates pronounced extra spots in addition to the cubic-SiC and Si diffraction spots [compared to Fig. 1 or 4(c)]. These extra spots are from the double diffraction of the electron beam due to the coexistence of Si and SiC crystals at the same depth in the near surface layer. Additional hypothesis for extra spots were also considered: (i) inclusions of SiC hexagonal phases and (ii) inclusions of twinned precipitates. The first option was disregarded by software calculation of corresponding diffraction patterns. For the second, we have investigated

twin $\{111\}$ planes for both Si and SiC structures. These mirror planes would generate extra spot distribution similar to some of the experimental spots. However, the resulting pattern clearly did not match the experimental pattern. Considering extra spots from double diffraction phenomenon (i.e., a first diffraction in Si followed by re-diffraction in SiC, or vice versa), a perfect match between theoretical and experimental patterns was obtained. This effect is mainly due to the near surface layer, which consists of Si with SiC precipitates.

C. SiO₂/Si samples annealed in O₂

RBS/channelling measurements (not shown) do not demonstrate any synthesis of SiC layer for those samples implanted through SiO₂ cap and submitted to annealing at 1250 °C for 2 h under O₂ flux. The remaining material, after etching in HF solution, is just the substrate silicon with an excellent crystal quality, i.e., $\chi_{\min}=5\%$. This result is observed for samples annealed with or without the SiO₂ cap. It indicates a SiC oxidation rate not negligible for the as-implanted material.

D. SiO₂/Si samples annealed in Ar/1% O₂

A SiC layer is synthesized for samples implanted through the SiO₂ cap and annealed at 1250 °C for 2 h (with or without SiO₂ cap layer during the annealing) under a flux of Ar with 1% O₂.

Figures 6(a)–6(c) are HRTEM images under $[110]$ zone axis of the sample annealed without the SiO₂ cap. Figure 6(a) reveals a SiC thickness of 45 nm (sample surface is marked with an arrow head at the top of the figure). The SiC thickness increases to 55 nm when the sample is annealed with the SiO₂ cap (not shown). Both thicknesses are much larger than the one obtained for bare Si sample under O₂ flux (35 nm). In addition, the present procedure produces smoother surfaces. Simulation of the RBS spectra (not shown) shows that the stoichiometric composition was reached in both cases.

The SiC layer is formed by crystalline regions, or grains, welded by laminar amorphous regions in between [Fig. 6(a)]. Since the layer is at the stoichiometric composition, such amorphous or very disordered regions are also made of SiC material. These observations can explain why continuous layers of SiC show a granular type contrast under usual BF and DF TEM images. The crystalline regions are all epitaxial to the Si(111) substrate, as demonstrated by SAD patterns. HRTEM measurements show that the near surface area (down to 15 nm below the surface) is more disordered for samples annealed with the SiO₂ cap.

A high density of twins and stacking faults can be observed in Fig. 6(a), in the SiC layer. The faults and twin planes are both on $\{111\}$ planes. For example, in Fig. 6(a), the arrow head *B* marks the position of a defect we have interpreted as a very narrow twin inclusion between two $(\bar{1}11)$ twin planes. A magnified view of this area is shown in Fig. 6(b). Since these twins are very narrow, their corresponding extra twin spots, in the SAD pattern, could not be observed.

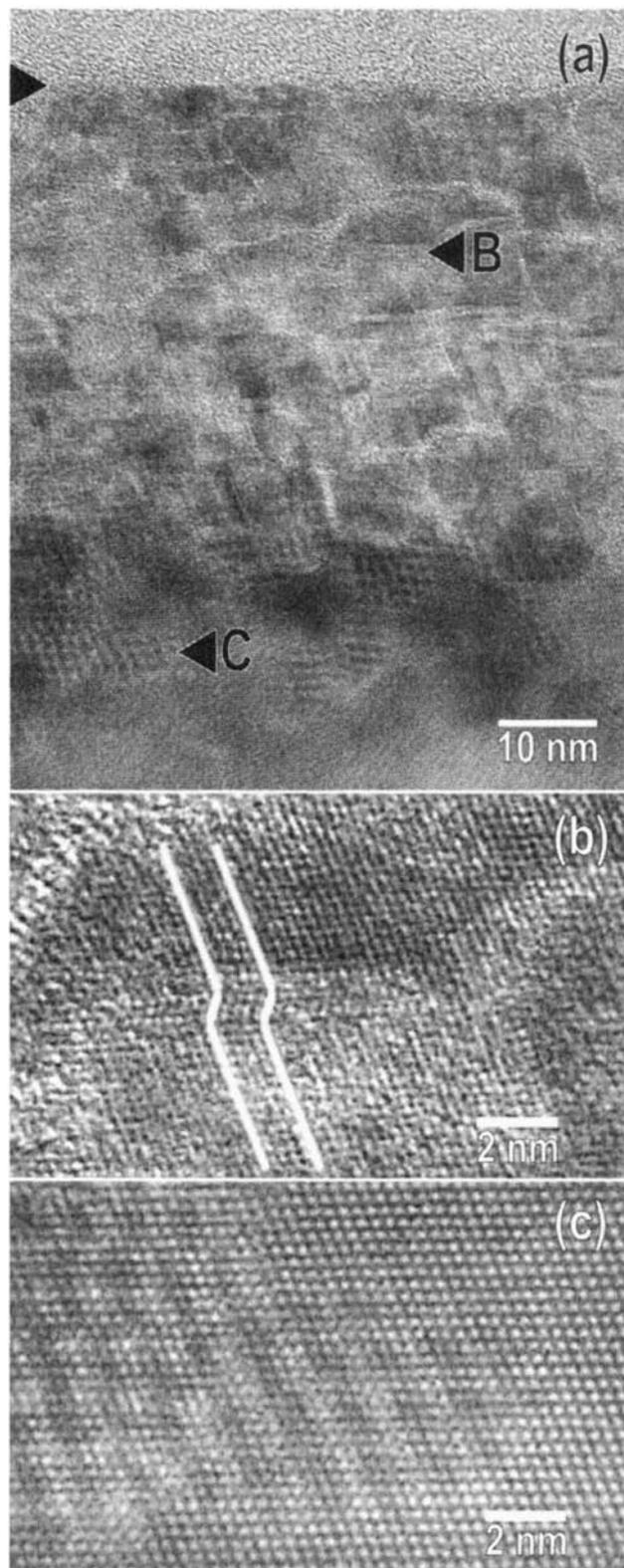


FIG. 6. [(a)–(c)] Cross-sectional HRTEM micrographs for the SiO_2/Si implanted sample, and annealed without the SiO_2 cap, taken along $[110]$ zone axis. (a) Low-magnified view of the synthesized SiC layer: lighter and upper region with the surface position marked by the upper arrow head. A high density of amorphous zones, twins, and stacking faults can be observed. (b) Magnified HRTEM image of the area indicated by the arrow head B showing a nanometer-scale twin inclusion between two $(\bar{1}11)$ twin planes. (c) Magnified HRTEM image of the area indicated by the arrow head C showing the typical Moiré pattern (SiC precipitate inclusion) on the substrate Si(111).

Figure 6(c) is a magnified view of the area pointed with the arrowhead C in Fig. 6(a). As can be seen, this is an area in the Si substrate, just at the end of the SiC/Si interface. It shows the typical Moiré pattern observed in our samples. Also, the crystalline planes are now much better defined than they were at the SiC layer [compared to Fig. 6(b)]. This is another indication of the noticeable difference between the crystal quality of the substrate and the synthesized SiC layer. These observations clarify why we do not observe ion beam channeling for aligned RBS spectra of SiC layers, although SiC layer keeps an epitaxial alignment to Si(111) substrate, as revealed by SAD patterns.

IV. CONCLUSIONS

We have shown SiC layers produced by ion beam synthesis on Si(111) substrates, aiming to expose the SiC layer to the sample surface. A SiC layer was synthesized in all samples annealed under Ar flux (with 1% of O_2). When the annealing was carried out under pure O_2 , the synthesis was obtained only for the bare Si sample. For those samples implanted through a SiO_2 cap, the SiC layer was not obtained after annealing in O_2 ambient.

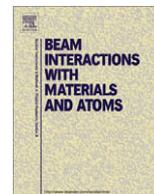
Flat SiC layers on the sample surface were obtained for SiO_2 capped samples after annealing under Ar and further etching. They were also thicker than the one obtained for the bare Si sample. However, postimplantation annealing performed with the SiO_2 cap resulted in more disordered surfaces (down to 15 nm below the surface). RBS measurements demonstrated that, after annealing, a correct Si:C ratio of 1:1 was obtained for almost all the cases. Some channeling ($\chi_{\min}=85\%$) was observed at the SiC layer obtained from bare Si implanted samples, but none from SiO_2/Si ones. It suggests that C implantation into bare Si produces samples with a better crystal quality as compared to the ones implanted with a SiO_2 cap (but the flatness of the surface is much better for the latter). TEM measurements demonstrated that the synthesized layer is cubic-SiC and is epitaxial to the Si(111) substrate. However, it has a high density of extended defects (twins and stacking faults) and also narrow inclusions of amorphous phase (laminarlike) between the crystalline regions. The procedure based on high temperature implantation through a SiO_2 cap, etching the cap off, 1250 °C postimplantation annealing under Ar ambient (with 1% of O_2), and final etching has shown advantages from the point of view of surface flatness and increased thickness. It also demonstrates the same epitaxial alignment and stoichiometric composition as observed for bare Si samples annealed in pure O_2 . Work is in progress to improve the crystalline quality of the synthesized SiC layer, however, at this point, it could be used as a substrate for different material growing processes.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge financial support from FAPERGS and CNPq.

¹H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994).

- ²J. A. Edmond, H. S. Kong, and C. H. Carter, Jr., *Physica B* **185**, 453 (1993).
- ³S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 22 (2000); S. Nakamura *et al.*, *ibid.* **72**, 2014 (1998).
- ⁴A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **36**, L899 (1997).
- ⁵Y. Ito, T. Yamauchi, A. Yamamoto, M. Sasase, S. Nishio, K. Yasuda, and Y. Ishigami, *Appl. Surf. Sci.* **238**, 159 (2004).
- ⁶A. Yamamoto, T. Yamauchi, T. Tanikawa, M. Sasase, B. K. Ghosh, A. Hashimoto, and Y. Ito, *J. Cryst. Growth* **261**, 266 (2004).
- ⁷J. Ristic *et al.*, *Mater. Sci. Eng., B* **93**, 172 (2002).
- ⁸J. K. N. Lindner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **178**, 44 (2001).
- ⁹D. Wang, Y. Hiroshima, M. Tamura, M. Ichikawa, and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1846 (2000); **76**, 1683 (2000).
- ¹⁰C. W. Liu, A. St. Amour, J. C. Sturm, Y. R. J. Lacroix, M. L. W. Thewalt, C. W. Magee, and D. Eaglesham, *J. Appl. Phys.* **80**, 3043 (1996).
- ¹¹A. J. Steckl, J. Devrajan, C. Tran, and R. A. Stall, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2264 (1996).
- ¹²C. A. Zorman, A. J. Fleischman, A. S. Dewa, M. Mehregany, C. Jacob, S. Nishino, and P. Pirouz, *J. Appl. Phys.* **78**, 5136 (1995).
- ¹³D. G. Zhao, S. J. Xu, M. H. Xie, S. Y. Tong, and H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 677 (2003).
- ¹⁴J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, Oxford, 1985), Vol. 1.
- ¹⁵R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed. (Interscience, New York, 1963).



Ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(1 1 1)

R.M.S. dos Reis, R.L. Maltez *, H. Boudinov

Instituto de Física, UFRGS, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 1 March 2009

PACS:

61.72.uf
61.72.Ff
68.37.Lp
68.55.Ln
68.55.Nq

Keywords:

Ion beam synthesis
SiC on Si
C implantation into SIMOX
TEM
RBS/C

ABSTRACT

We report the conversion of a 65 nm Si(1 1 1) overlayer of a SIMOX(1 1 1) into 30–45 nm SiC by 40 keV carbon implantation into it. High temperature implantation (600 °C) through a SiO₂ cap, 1250 °C post-implantation annealing under Ar ambient (with 1% of O₂), and etching are the base for the present synthesis. Sequential C implantations (fluence steps of about $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), followed by 1250 °C annealing, has allowed to estimate the minimum C fluence to reach the stoichiometric composition as $\sim 2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Rutherford Backscattering Spectrometry was employed to measure layer composition evolution. A two-sublayers structure is observed in the synthesized SiC, being the superficial one richer in Si. Transmission electron microscopy has shown that a single-step implantation up to the same minimum fluence results in better structural quality. For a much higher C fluence ($4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), a whole stoichiometric layer is obtained, with reduction of structural quality.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Silicon carbide (SiC) is a semiconductor material which can be used in high-power and high-frequency electronics [1]. In addition, it is also a large band gap (2.2–3.3 eV) semiconductor suitable for manufacturing of blue light emitting diodes [1–3]. However, the light emitting recombination efficiency [4] for SiC is only about 0.02% (indirect band gap); it can be partially compensated by the capability to work at higher current levels.

SiC can be also used as a substrate for GaN heteroepitaxial growth, offering a good lattice matching in the basal plane (2.3%) [5,6]. But, in practice, sapphire is the preferred substrate, in part due to SiC smaller wafer size and higher cost. Blue InGaN-based lasers on sapphire, for example, are available on the market, where special growing techniques [7–9] have to be employed to obtain a GaN material with low density of threading dislocations. These dislocations are formed as a result of the large misfit between GaN and sapphire (~16%). However, an important additional advantage in having SiC as substrate is that its thermal conductivity is about four times higher than the GaN one, while the sapphire thermal conductivity is about four times lower.

On a previous work [10], we have studied some different approaches for the synthesis of SiC by C implantation into Si(1 1 1)

substrate. In this work, we are investigating the possibility of obtaining a SiC layer from a SIMOX(1 1 1) (Separation by IMplantation of Oxygen) [11,12] by using the ion implantation technique. The conversion of the SIMOX Si overlayer into a SiC one would allow us to obtain an electrically separated SiC from the Si substrate, avoiding conductive effects of the Si bulk. Another more fundamental issue is to evaluate the real influence of the large lattice mismatch between Si and SiC on determining the crystalline quality of the synthesized SiC layer. The existence of the buried oxide (BOX) in the SIMOX structure might act as a buffer layer and allow stress relaxation between Si substrate and the synthesized SiC. Our results indicate, however, that excess of C may be the major detrimental factor to determine the final crystalline quality.

Some studies [13–15] have also explored the possibility of obtaining a SiC layer separated from their substrate by using the ion implantation technique in SIMOX(1 0 0), but a good crystalline quality and full conversion still remains a challenge. In this study, we have employed relatively modest C fluences trying to achieve a full conversion and improvements in the crystalline quality of the synthesized layer. Sequential and single-step implantations, followed by high temperature annealing, allow us to understand the role of the C content in the final crystalline quality. The change from a Si(1 1 1) substrate, in our previous work [10], to a SIMOX, in this work, has allowed us getting some insight about the role of the stress on the crystalline quality, when performing ion beam synthesis [10,13–16].

* Corresponding author. Tel.: +55 51 3308 6541.
E-mail address: maltez@if.ufrgs.br (R.L. Maltez).

2. Experimental details

A SIMOX structure with a 65 nm Si(111) overlayer (SOV) and a 65 nm buried silicon dioxide layer (BOX) on a Si(111) bulk was used as starting material. A 100 nm SiO₂ cap was deposited by CVD technique before implantation with 40 keV of C ions, up to fluences of $2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (samples held at 600 °C). For the fluence of $2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, two set of samples were prepared. One set suffered sequential implantations with steps of about $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Annealing at 1250 °C for ½ h was performed between implantation steps, under a flux consisting of a mixture of 99% Ar with 1% O₂. The SiO₂ cap of all implanted samples was removed by HF etching and then submitted to a single final annealing under Ar (with 1% O₂) for 2 h.

The carbon depth distribution simulated by SRIM 2003 [17] program is a Gaussian like profile with a projected range of about 110 nm and a FWHM of about 78 nm. The purpose of SiO₂ cap was to locate the carbon peak close to the SiO₂/SOV interface, aiming a complete conversion of the overlayer.

The structural information was obtained using the JEOL JEM 2010 transmission electron microscope of the Center for Electron Microscopy – UFRGS, operated at 200 kV of acceleration voltage. We have also performed RBS measurements under random and [111] aligned direction. These measurements were carried out with a 1.2 MeV He⁺ beam produced by the 3 MV Tandem accelerator of the Physics Institute – UFRGS.

3. Results and discussions

Table 1 shows the evolution of the carbon content (estimated stoichiometric error is about ± 0.01) in the SOV, after each fluence step ($\Delta\phi$), evaluated by RUMP simulation [18] of the Si signal before (as-implanted) and after the annealing at 1250 °C. The total implanted fluence (ϕ) is also shown. A good agreement with RUMP simulation was obtained by dividing the SOV layer in two-sublayers of equal thickness but with distinct compositions. The deeper sublayer (named as layer 2), near the BOX/SOV interface, is richer in carbon than the one near the surface (layer 1). The differences in composition are presented in Table 1, where we can also see that the annealing always increases the carbon content in the layer 2, when compared to the non-annealed state. This could be due to a carbon redistribution in a narrower layer, if we consider that annealing produces some shrinkage of the overlayer by forming a thin SiO₂ oxide (due to 1% O₂ in the flow). A total fluence of $2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ is enough to overcome the stoichiometric composition by this process. The composition of Si_{0.41}C_{0.59} is reached in the richer carbon sublayer, while the layer with lower carbon content has reached a composition of Si_{0.53}C_{0.47}. At this point a precise explanation for the observed sublayer structure, as well as for the fact that layer 1 has lower carbon content, is still missing. However, this may also have a connection with oxidation under annealing. The amount of carbon required in the SOV (65 nm) for its full conversion into a SiC overlayer is of about $3.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. As will

be shown later, we are obtaining just about 40 nm of SiC as a result of the present synthesis. In this case, the integrated density of carbon in the converted SiC layer is about $1.9 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, which is coherent with the final implantation fluence of $2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ (considering that just a fraction of the carbon is effectively implanted in the SOV layer). This lead us to the conclusion that about half of the original SOV layer has gone by thermal oxidation and that the carbon redistribution will be strongly affected by it. It is even possible that we are losing some carbon by forming CO₂ during annealing, which would be consistent with the lower carbon content systematically observed in layer 1.

Figs. 1 and 2 show RBS/C comparing the random incidence (full circles) spectra to the aligned ones along the [111] channel (open circles). They display the backscattered signal from Si atoms in the layered material (a sketch is shown as insert). RBS simulations (lines) are also inserted. Fig. 1(a) shows an intermediary step with a total carbon fluence of $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, where the two-sublayers structure can be observed in the simulation. Each sublayer has a different composition: sublayer 1 – Si_{0.84}C_{0.16} and sublayer 2 – Si_{0.70}C_{0.30}. This structure is maintained up to the final step of the synthesis (Fig. 1(b)) but with increased carbon content for both: sublayer 1 – Si_{0.53}C_{0.47} and sublayer 2 – Si_{0.41}C_{0.59}.

Fig. 2(a) and (b) shows the results for the set of single-step implantation up to $2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ and up to $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, respectively. The two-sublayers structure is also formed after annealing for the lower fluence (Fig. 2 (a): sublayer 1 – Si_{0.68}C_{0.32} and sublayer 2 – Si_{0.50}C_{0.50}). This minimum fluence is therefore enough to reach a stoichiometric layer in layer 2 (near BOX region). However, for the heavily implanted sample shown in Fig. 2(b), a full SOV conversion into a SiC stoichiometric layer is obtained. As a general channeling result, always that the stoichiometry is reached in a layer, there is no channeling ($\chi_{\min} = 100\%$), due to presence of stacking faults, amorphous and twined inclusions, as will be shown later on the TEM analysis.

Fig. 3(a) and (b) is cross-sectional TEM micrographs from annealed samples where the surface is at their top (indicated by the arrowheads). They are, respectively, bright field (BF) and dark field (DF) images taken from the single-step implanted sample up to $2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. They were taken close to a two-beam condition for the planes (220) of the SiC structure. In this condition, the DF image (Fig. 3 (b)) displays SiC regions as white ones. However, it is important to stress that a continuous and homogeneous defective SiC layer is not expected to exhibit a continuous white contrast. The contrast observed in Fig. 3(b) indicates the formation of two-sublayers, since a brighter region is mainly located near the BOX interface (thickness of about 20 nm) in according to the RBS simulation. Some channeling phenomenon at layer 1 is also observed in the aligned spectrum of Fig. 2(a). Darker region near the surface (20 nm) indicates a Si richer layer.

Fig. 3(c)–(e) is electron diffraction patterns taken exclusively from the overlayer of the following samples: single-step (Fig. 3(c)) and sequentially (Fig. 3(d)) implanted samples up to the fluence of $2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ and the single-step heavily implanted one (Fig. 3(e) – up to the fluence of $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$). All

Table 1
Results from RUMP simulation performed on RBS spectra measured after each fluence step ($\Delta\Phi$) of the sequentially implanted samples. It shows the evolution of the carbon content (x) in the SOV for the as-implanted and annealed cases. A good matching is obtained by defining two-sublayers with distinct compositions in the SOV. Layer 1 is defined from surface to the half thickness of the SOV, while layer 2 is defined from the half thickness to the BOX/SOV interface. The column (ϕ) indicates the total implanted fluence.

Fluence step $\Delta\Phi$ (cm ⁻²)	Total fluence Φ (cm ⁻²)	As-implanted $x(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$		Pos-annealing $x(\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$	
		Layer 1	Layer 2	Layer 1	Layer 2
1×10^{17}	1×10^{17}	0.15	0.21	0.15	0.25
0.3×10^{17}	1.3×10^{17}	0.16	0.28	0.16	0.30
0.5×10^{17}	1.8×10^{17}	0.30	0.33	0.30	0.43
0.5×10^{17}	2.3×10^{17}	0.45	0.57	0.47	0.59

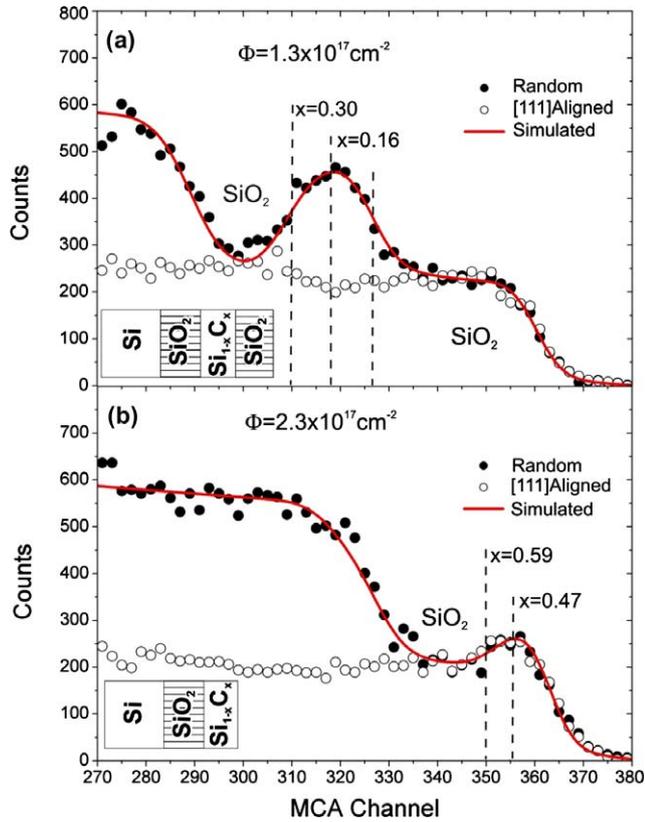


Fig. 1. RBS spectra under random incidence (full circles) and aligned along [111] channel (open circles): (a) an intermediary step with a total fluence of 1.3×10^{17} C/cm² and (b) the final step with a total fluence of 2.3×10^{17} C/cm². RBS simulation for each is shown as a line. Dashed lines delimit the layers region where the carbon content (x) is also indicated.

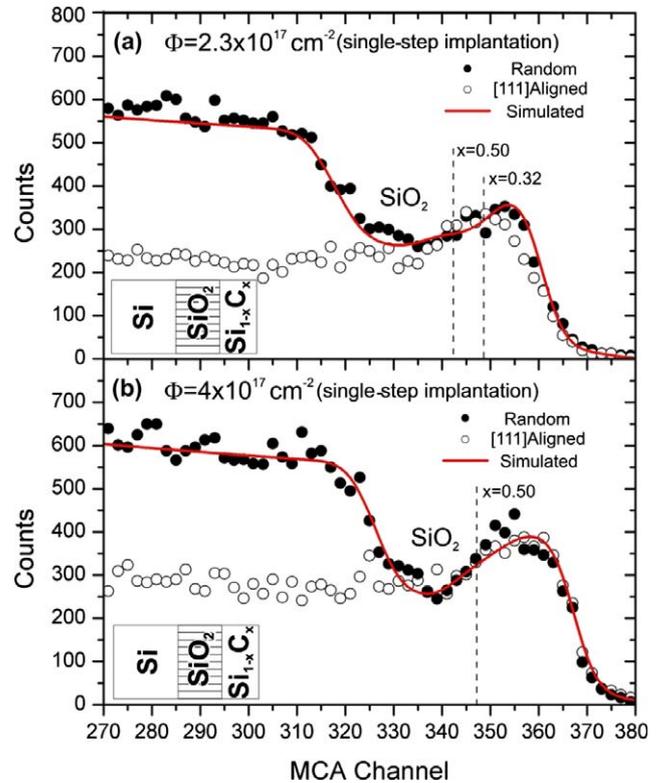


Fig. 2. RBS spectra for single-step implanted samples: (a) carbon fluence of 2.3×10^{17} cm⁻² and (b) carbon fluence of 4×10^{17} cm⁻². RBS simulation for each is shown as a line. Dashed lines delimit layers region where the carbon content (x) is also indicated.

these diffraction patterns demonstrate a synthesized SiC layer containing cubic-SiC regions which are always in epitaxy to the original silicon axes. In the patterns from the samples implanted up to the fluence of 2.3×10^{17} C/cm² for either process, single-step (Fig. 3(c)) or sequential (Fig. 3(d)) implantation, we can identify spots from both SiC and Si structures, which is consistent with the presence of residual Si, mainly in the near surface sublayer. A different condition is observed in the diffraction pattern from the heavily implanted sample (up to 4×10^{17} C/cm²) (Fig. 3(e)), where there is no Si spots, which is consistent with a whole conversion of the overlayer. Nevertheless, we can also see in this case pronounced extra spots from a high density of twinned regions, indicating a higher degree of structural damage.

Fig. 4(a)–(c) is high resolution TEM (HRTEM) images taken along the [110] zone axis. Fig. 4(a) is after annealing of the sequentially implanted sample, where we can identify a layer with a more granular character. It is important to notice that the grains have the same crystalline orientation of the original Si structure, since no ring patterns were observed in the electron diffraction (Fig. 3(c)–(e)). The grain nature observed in the HRTEM is mainly due to the occurrence of highly disordered crystalline regions in between grains of better ordered crystals, i.e. it does not correspond to the usual sense of grains having some misorientation between them. At the right side, we have placed a magnified view of the area pointed with the arrowhead A. It shows the presence of some regions with Moiré patterns due to the overlap of SiC and Si lattices. Occasionally, grains in a hexagonal-like phase could be found as the larger one present in the figure. Fig. 4(b) corresponds to a single-step implantation to the same fluence and after annealing. It demonstrates that single-step implantation results in a less granular

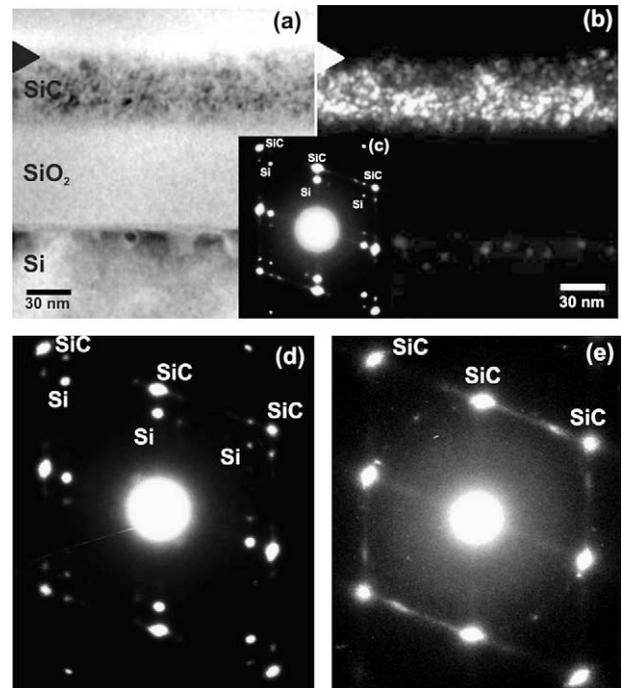


Fig. 3. (a) and (b) Cross-sectional TEM micrographs, from a single-step implanted sample up to 2.3×10^{17} C/cm², under bright field (BF) and dark field (DF) condition (taken close to a two-beam condition for the (220) SiC planes). The corresponding SAD pattern is shown on (c); (d) and (e) SAD patterns from samples sequentially implanted up to 2.3×10^{17} C/cm² and single-step implanted up to 4×10^{17} C/cm², respectively.

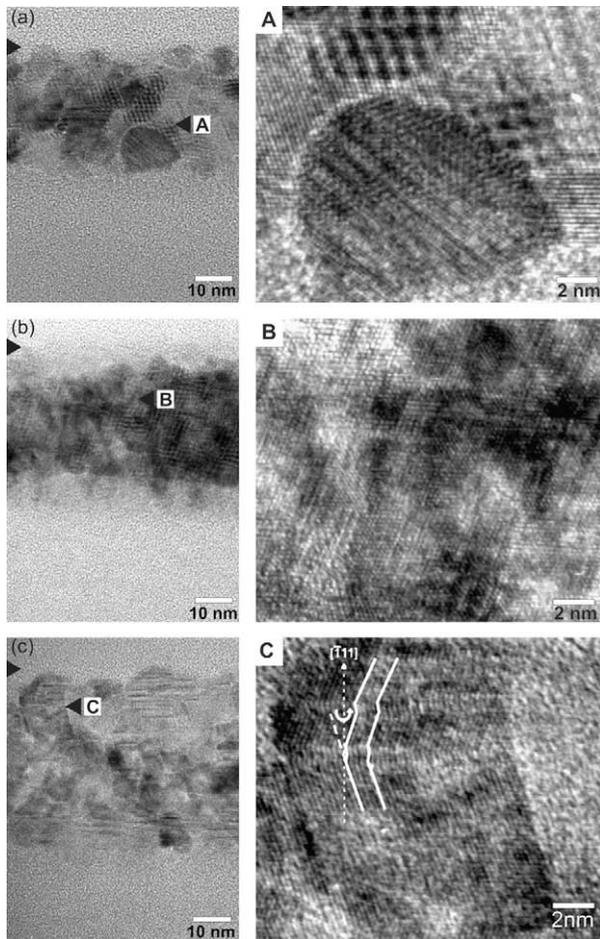


Fig. 4. Cross-sectional HRTEM micrographs taken along $[110]$ zone axis. (a) From the sequentially implanted sample ($2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$) after the final annealing. (b) From the single-step implanted sample up to $2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$. (c) From a heavily single-step implanted sample (up to $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$). At the right side is placed a magnified view of the areas pointed with the arrowheads in each figure.

layer. Moiré patterns can also be seen along the layer confirming the presence of residual Si, as revealed by the diffraction pattern (Fig. 3(c)). At the right side, we have placed a magnified view of the area pointed with the arrowhead B, that confirms the better crystalline nature of this formed layer. These different results indicate that sequential implantations, with high temperature annealing between implantation steps, do not improve the layer quality. On the contrary, they seemed to introduce a lack of memory from the original cubic Si structure, since hexagonal grains were observed.

Fig. 4(c) is a HRTEM taken from the heavily implanted sample (up to $4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$) after annealing. The structure again shows a granular nature with large amorphous areas in between. At the right side, we have placed a magnified view of the area pointed with the arrowhead C. This magnified view reveals crystalline regions which have a high density of twins on $\{111\}$ planes (see

the zig zag of the white lines in the figure). This is coherent with its corresponding diffraction pattern (Fig. 3(e)).

4. Conclusions

SiC layers were produced by ion beam synthesis in SIMOX(111) substrates aiming to separate the synthesized layer from the Si substrate and then analyze the consequences brought to the SiC structural quality. RBS measurements have allowed to define a minimal carbon fluence for the conversion. At this minimal fluence, a two-sublayer structure was observed, being the full conversion only obtained for a heavily implanted sample. TEM measurements demonstrated that the synthesized layer is cubic-SiC and epitaxial to the original Si(111) lattice. Nevertheless, it has a high density of extended defects (twins and stacking faults) as well as inclusions of amorphous phase between the crystalline regions. This explain why we do not observe ion beam channeling neither for stoichiometric SiC layers nor for C richer ones. Compared to our previous work about synthesis of SiC on Si(111) substrate [10], it seems clear that the lack of stress, as in the case of SIMOX (since we do not force a lattice matching between the Si substrate and the synthesized SiC), has not brought any improvement for the SiC layer quality. However, when comparing the structural quality presented by the HRTEM images taken from a minimally C implanted sample ($2.3 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$) with a heavily implanted one ($4 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$), we see a better situation in the former. This all seems to indicate that excess of carbon content is the major detrimental factor to determine the final crystalline quality in SiC ion beam synthesis.

References

- [1] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1363.
- [2] Y. Matsushita, T. Nakata, T. Uetani, T. Yamaguchi, T. Niina, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L343.
- [3] M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa, H. Matsunami, T. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 8215.
- [4] J.A. Edmond, H.S. Kong, C.H. Carter Jr., *Physica B* 185 (1993) 453.
- [5] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 033519.
- [6] A. Yamamoto, T. Yamauchio, T. Tanikawa, M. Sasase, B.K. Ghosh, A. Hashimoto, Y. Ito, *J. Cryst. Growth* 261 (2004) 266.
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 22.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2014.
- [9] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (Part 2) (1997) L899.
- [10] R.L. Maltez, R.M. de Oliveira, R.M.S. dos Reis, H. Boudinov, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 063504.
- [11] K. Izumi, M. Doken, H. Ariyoshi, *Electron. Lett.* 14 (18) (1978) 593.
- [12] M. Watanabe, A. Tooi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 5 (1966) 737.
- [13] B. Götz, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, *Nucl. Instr. and Meth. B* 127–128 (1997) 333.
- [14] A. Nejim, P.L. Hemment, J. Stoemenos, *Nucl. Instr. and Meth. B* 120 (1996) 129.
- [15] R. Koegler, H. Reuter, M. Voelskow, W. Skorupa, A. Romano-rodriguez, A. Perez-Rodriguez, C. Serre, L. Calvio-Barrio, J.R. Morante, in: *Proceedings of 11th International Conference on Ion Implantation Technology*, 1996, p. 709.
- [16] J.K.N. Lindner, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 27.
- [17] J.F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [18] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. B* 9 (1985) 344.