

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

**Estudos da Formação, Estabilidade e  
Ordenamento da Fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> Produzida pela  
Técnica de Implantação Iônica †**

Rogério Luís Maltez

*Tese realizada sob a orientação do professor Dr. Moni Behar e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.*

*Porto Alegre, Dezembro de 1996.*

---

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

## *Agradecimentos,*

*Agradeço ao professor Dr. Moni Behar pela orientação fornecida durante a realização da presente tese, como também pela formação profissional como pesquisador que venho obtendo desde quando era seu bolsista de iniciação científica.*

*Aos professores Dr. Livio Amaral, em especial pelas explicações, colaboração e participação nos experimentos Mössbauer, e Dr. Paulo Fichtner pelos cursos e explicações sobre a técnica de microscopia eletrônica. Também gostaria de deixar documentados os meus agradecimentos ao Dr. X.W. Lin e Dr. A. Vantomme pela cooperação com o presente trabalho.*

*Aos colegas mais próximos da área de implantação iônica, prof. Dr. Pedro Grande, Dr. Jorge Kaschny, prof. Dr. Henry Boudinov, e ao em breve Dr. José H. dos Santos. Também aos colegas Márcia, Márcio e Júlio. Todos mostraram um grande espírito de camaradagem e cooperativismo. Também gostaria de agradecer ao prof. Dr. Joel de Souza por ter oferecido o Laboratório de Microeletrônica para efetuar a limpeza de minhas amostras, bem como ao prof. Dr. Henry Boudinov e ao colega Carlos Sima pelo grande auxílio prestado neste procedimento.*

*Aos funcionários do implantador de íons, engenheiro Agostinho Bulla e técnicos, Clodomiro Castello, Luís Henrique Vieira e Paulo Borba, pelo apoio técnico e pela seriedade com que desempenharam e desempenham as suas funções.*

*Também quero agradecer aos colegas de sala e de curso pelo agradável convívio e apoio.*

*De fato durante um período de aproximadamente quatro anos de realização da presente tese, uma lista de agradecimentos pode tornar-se tão extensa quanto se queira. Entretanto, não poderia deixar de mencionar minha mãe, Silvia Elisabeth Maltez, minha irmã, Maria Inês Maltez, e meu irmão Rodrigo Otávio Maltez que, por compartilharmos uma mesma residência, participaram intensamente das dificuldades e problemas que sempre surgem em qualquer trabalho. Meus familiares sempre me deram apoio, ânimo e coragem nos momentos de dificuldade pelos quais passei.*

*De uma maneira geral, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização do presente trabalho.*

## Resumo

No presente trabalho implantamos íons de Fe em amostras de Si que são subsequentemente recristalizadas pela técnica Cristalização Epitaxial Induzida por Feixe de Íons (IBIEC). Quatro técnicas de análise (RBS, Canalização, Mössbauer e TEM) foram utilizadas a fim de estudar os seguintes aspectos:

- a) fases formadas pela técnica IBIEC em função da concentração de Fe implantado;
- b) estabilidade térmica dos precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>;
- c) caracterização da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> pela técnica Mössbauer e a existência ou não de um carácter magnético para esta fase.

Nossos experimentos mostraram os seguintes resultados. Em baixa concentração de Fe ( $C < 11 \text{at.}\%$ ) somente a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é formada. No entanto, quando uma concentração crítica é atingida (11at.%), então a fase  $\alpha$  também é verificada. Finalmente, uma coexistência de três fases (fases  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) é observada se a concentração de Fe é maior que 21at.%. Este é um fenômeno singular uma vez que a fase  $\gamma$  é metaestável e a fase  $\alpha$  é estável somente em temperaturas mais elevadas que  $\sim 950^\circ\text{C}$  (o processo IBIEC é realizado em  $320^\circ\text{C}$ ).

Os experimentos de estabilidade térmica mostraram que a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é estável entre  $600^\circ\text{C}$  e  $730^\circ\text{C}$ , sendo a temperatura exata uma função da concentração de Fe implantado. Concluiu-se que a estabilidade da fase  $\gamma$  é sustentada pelo pequeno tamanho dos precipitados de FeSi<sub>2</sub> ( $< 10 \text{nm}$ ). Além disso, a transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  é devida ao aumento de tamanho dos precipitados baseado no mecanismo de crescimento de Ostwald.

Os experimentos Mössbauer mostraram que a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> não é magnética. Esta característica foi deduzida de medidas realizadas em 4 K, que não mostram qualquer evidência de desdobramento magnético no espectro Mössbauer. Medidas em temperatura ambiente indicam que a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é desordenada. No entanto, após recozimentos adicionais, observou-se pela primeira vez um singleto no espectro, além do dubleto original. Mostrou-se que o singleto caracteriza a fase  $\gamma$  ordenada (condizente com a sua estrutura cúbica) enquanto que o dubleto corresponde àquela com defeitos (a interface FeSi<sub>2</sub>/Si provavelmente também deve ser considerada como "defeito").

Nós gostaríamos de enfatizar que medidas prévias, onde o processo de recristalização era unicamente térmico (SPE e RTA), falharam na obtenção da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Nós então tentamos justificar porque a técnica IBIEC é tão especial para produzir, de uma maneira seletiva, a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Por último, propõe-se um modelo microscópico para a precipitação  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> por IBIEC.

## Abstract

In the present work we implanted Fe ions into Si samples that are subsequently recrystallized by Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization (IBIEC) technique. Four analysis techniques (RBS, Channeling, Mössbauer and TEM) were used in order to study the following aspects:

- a) phases obtained by IBIEC as a function of Fe implanted concentration;
- b) thermal stability of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates;
- c) characterization by Mössbauer technique of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase and the existence or not of a magnetic character.

Our experiments showed the following results. At low Fe concentration ( $C < 11\text{at.}\%$ ) only the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is formed. However, when a critical concentration is reached (11at.%), then the  $\alpha$  phase also is verified. Finally, a coexistence of three phases ( $\gamma$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  phases) is observed if the Fe concentration is above than 21at.%. This is a unique phenomenon since the  $\gamma$  phase is the metastable one and the  $\alpha$  phase is stable only at temperatures higher than 950°C (the IBIEC technique is performed at 320°C).

The thermal annealing experiments showed that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is stable between 600°C and 730°C, being the specific temperature a function of the implanted Fe concentration. We have concluded that the  $\gamma$  phase stability is supported by the small size of the FeSi<sub>2</sub> precipitates (<10 nm). In addition, the  $\gamma \rightarrow \beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation is due to a size increase of the precipitates based on an Ostwald ripening mechanism.

The Mössbauer experiments showed that the  $\gamma$  phase is no magnetic. This feature was deduced from measurements performed at 4 K, which did not show any evidence of a magnetic splitting in the Mössbauer spectrum. Room temperature measurements indicate that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> is disordered. However, after further annealing, we observe for the first time one singlet in the spectrum, besides the original doublet. We have shown that the singlet characterizes the ordered  $\gamma$  phase (in agreement with its cubic structure) while the doublet characterizes the phase with defects (the interface FeSi<sub>2</sub>/Si probably also must be included like "defect").

We would like to stress that previous experiments, where the recrystallization process was performed only thermally (SPE and RTA), failed in producing the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase. Then we have tried to give a reason why the IBIEC technique is so unique in producing, in a selective way, the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase. Finally, we have proposed a microscopical model for the IBIEC  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitation.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Conceitos básicos sobre a interação de íons energéticos com a matéria</b>	<b>8</b>
2.1	Parâmetros básicos de implantação . . . . .	8
2.2	Poder de freamento . . . . .	9
2.2.1	a) Poder de freamento nuclear; $(\frac{dE}{dx}  _n)$ . . . . .	11
2.2.2	b) Poder de freamento eletrônico . . . . .	16
2.3	Regra de Bragg . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Técnicas de análise</b>	<b>22</b>
3.1	Princípio da Técnica de RBS . . . . .	22
3.1.1	Fator cinemático . . . . .	23
3.1.2	Espectros de RBS/C . . . . .	23
3.1.3	Fator de perda de energia . . . . .	25
3.1.4	Aproximação de superfície para [ S ] . . . . .	27
3.1.5	Altura de um sinal de RBS devido a espalhamentos na superfície	28
3.2	Princípio da Técnica de Canalização . . . . .	29
3.2.1	“Minimun yield” ( $\chi_{min}$ ) e semiângulo crítico ( $\Psi_{\frac{1}{2}}$ ) . . . . .	30
3.2.2	Alinhamento do feixe com uma dada direção cristalina . . . . .	32
3.2.3	Localização de impurezas na rede . . . . .	33
3.3	Princípio da Espectrometria Mössbauer . . . . .	34
3.3.1	Influência das vizinhanças ao núcleo de $^{57}\text{Fe}$ sobre os parâmetros hiperfínicos . . . . .	37
3.3.2	Espectroscopia Mössbauer por Elétrons de Conversão (CEMS)	40
3.3.3	Montagem experimental de um experimento CEMS . . . . .	41
3.4	Princípio da Técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	42
3.4.1	Formação de contrastes e de imagem de uma rede cristalina no modo de alta resolução do microscópio (HREM) . . . . .	46
3.4.2	Difração de uma área selecionada (SAD) . . . . .	46

<b>4</b>	<b>Cristalização epitaxial induzida por feixe de íons – IBIEC</b>	<b>48</b>
4.1	Introdução . . . . .	48
4.1.1	Velocidade da interface cristal–amorfo . . . . .	50
4.1.2	Influência dos parâmetros do feixe no processo IBIEC . . . . .	51
4.1.3	Influência do estado da amostra no processo IBIEC . . . . .	53
4.1.4	Modelo estrutural para a recristalização puramente térmica . . . . .	60
4.1.5	Modelo de Jackson para o IBIEC . . . . .	62
4.1.6	Modelo estrutural para o IBIEC . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Sistema Fe–Si e procedimento experimental</b>	<b>68</b>
5.1	Sistema Fe–Si . . . . .	68
5.1.1	Estrutura do Si . . . . .	69
5.2	Estruturas cristalinas das diversas fases do disiliceto de ferro . . . . .	70
5.3	Situações em que se obtém as fases metaestáveis FeSi <sub>2</sub> . . . . .	78
5.4	Procedimento experimental . . . . .	83
5.4.1	Implantação de Fe em Si(001) . . . . .	83
5.4.2	Recristalização por IBIEC . . . . .	84
5.4.3	Tratamentos Térmicos . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Análise dos dados e resultados</b>	<b>86</b>
6.1	Formação seqüencial de fases do disiliceto de ferro – determinação das concentrações críticas de Fe . . . . .	86
6.2	Estudo da estabilidade térmica da fase $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> e cálculo da energia de ativação para o processo de crescimento dos precipitados de FeSi <sub>2</sub> . . . . .	93
6.2.1	Determinação da energia de ativação para o engrossamento (“coarsening”) dos precipitados de FeSi <sub>2</sub> . . . . .	97
6.2.2	Método alternativo ao de Meechan-Brinkman . . . . .	101
6.3	Estudo Mössbauer da fase $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> : caráter não magnético, ordenamento e mudança de fase . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Discussões e conclusões</b>	<b>112</b>
7.1	Casamento das estruturas FeSi <sub>2</sub> com a matriz Si . . . . .	112
7.2	Estabilização da fase $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> . . . . .	113
7.3	Formação Seqüencial de Fases . . . . .	115
7.4	Crescimento térmico dos precipitados e temperatura crítica . . . . .	116
7.5	Resultados dos experimentos Mössbauer: caráter não magnético e ordenamento da fase $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> . . . . .	117
7.6	Processo IBIEC $\times$ processo térmico . . . . .	121
7.7	Um modelo para a precipitação induzida por IBIEC . . . . .	123
7.8	Conclusões . . . . .	128

<b>A Procedimento proposto por ZBL para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico</b>	<b>130</b>
A.1 Íons pesados ( $Z > 2$ ) . . . . .	131
A.2 Íons leves ( $Z \leq 2$ ) . . . . .	132
<b>B Método de Meechan-Brinkman</b>	<b>133</b>
<b>C Demonstração da validade da permuta <math>\Delta\tau \rightarrow \tau</math> na equação de Meechan-Brinkman para a isoterma <math>700^\circ\text{C}</math></b>	<b>136</b>
<b>D Publicações</b>	<b>139</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Atualmente o estudo do crescimento epitaxial de disilicetos sobre Si é um dos maiores desafios dos pesquisadores no campo da microeletrônica [1]. Se a heteroepitaxia sobre Si fosse bem desenvolvida as aplicações seriam imensas e abrangeriam desde comunicações óticas e circuitos integrados rápidos, até detectores no infra-vermelho e células solares [1]. Entre os disilicetos mais estudados e já com grandes possibilidades de se obter camadas epitaxiais de boa qualidade, crescidas ou enterradas em um substrato de Si [2, 3, 4], temos o  $\text{CoSi}_2$  e o  $\text{NiSi}_2$ . Estes silicetos, no entanto, apresentam-se apenas em uma fase e são metálicos. Por sua vez, o  $\text{FeSi}_2$  pode apresentar-se na forma de quatro fases sendo a sua fase estável de baixa temperatura ( $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ ) semicondutora e possuidora de uma faixa de banda proibida (ou “gap” de banda) de 0,87 eV de largura [5]. Esse valor de 0,87 eV o coloca em uma situação privilegiada, entre outros disilicetos semicondutores, na tentativa de combinar-se os benefícios da tecnologia digital baseada no Si, com a de novos dispositivos ótico-eletrônicos já mencionados. Uma vez que existe interesse tecnológico em ao menos uma das fases do composto  $\text{FeSi}_2$ , é imprescindível termos uma caracterização tão completa quanto possível sobre todas as outras fases em que este composto pode ser encontrado.

Mas o interesse sobre o disiliceto  $\text{FeSi}_2$  também é plenamente justificável do ponto de vista de física básica dos materiais, uma vez que este é o único disiliceto capaz de apresentar tantas fases diferentes e de propriedades distintas. As fases  $\beta$  e  $\alpha$ - $\text{FeSi}_2$  são as fases cristalinas de equilíbrio de baixa temperatura ( $T < \sim 950^\circ\text{C}$ ) e alta temperatura ( $T > \sim 950^\circ\text{C}$ ), respectivamente. Enquanto que a fase  $\beta$  é semicondutora e de estrutura ortorrômbica bastante complexa, a fase  $\alpha$  é metálica e tetragonal. Por sua vez as outras duas fases são metaestáveis e por isso foram apenas recentemente descobertas. A fase metaestável  $\gamma$ - $\text{FeSi}_2$  também é condutora e possui a mesma estrutura fluorita do  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$ . A última fase metaestável é a pseudomórfica  $\text{FeSi}_{1+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Esta fase apresenta simetria de uma estrutura CsCl devido a uma ocupação aleatória dos sítios de Fe compatíveis com esta estrutura. Por tratarem-se de fases recentemente identificadas, e de difícil obtenção, existe muito trabalho a ser feito para uma boa caracterização de ambas as fases. De fato, o presente trabalho

visa obter informações mais detalhadas sobre a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> em particular.

Como nós veremos no capítulo 5, estas fases metaestáveis são obtidas apenas na forma de filmes muito finos (<30nm) cuja espessura máxima é altamente dependente da técnica de deposição adotada. A fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> em particular, pode ser obtida ainda por intermédio de duas técnicas especiais de cristalização, a saber, cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) [6] e por epitaxia de fase líquida (LPE) [7] (realizada com um laser pulsante de alta potência e frequência). Essas técnicas adotam processos que fogem ao equilíbrio termodinâmico e por isso são capazes de produzir a fase metaestável  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. A técnica IBIEC possui uma particularidade a mais. Ela é a única capaz de produzir precipitados do dissiliceto  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, enquanto que as demais formam uma camada contínua deste dissiliceto sobre um substrato de Si. A formação de precipitados é mais adequada ao estudo da estabilidade térmica e do ordenamento da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Filmes finos de  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> transformam-se em  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> em muito baixas temperaturas de recozimento (200°C–500°C<sup>1</sup>, o valor exato depende da espessura da camada e da técnica). Já na forma de precipitados, a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> pode ser observada mesmo após temperaturas de recozimentos tão altas quanto 900°C.

Muitas questões sobre a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> foram deixadas em aberto em trabalhos prévios, tais como:

- a) A falta de sistematização no que diz respeito as fases de dissiliceto de Fe que podem ser formadas por IBIEC. Um estudo sistemático da fase formada em função da concentração de Fe na matriz Si não existe;
- c) Determinação da faixa de temperatura em que esta fase mantém-se estável e como a concentração de Fe influencia nesta estabilidade;
- b) Existem dúvidas se a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é magnética ou não. Estas dúvidas acabaram por ocasionar duas interpretações distintas para o espectro Mössbauer característico desta fase.

Desta maneira, a presente tese concentrou-se no estudo dos seguintes aspectos relacionados com o processo IBIEC e com a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>:

- a) Formação e estudo das distintas fases de FeSi<sub>2</sub> obtidas pela técnica IBIEC como uma função da concentração de Fe;
- b) Estabilidade térmica da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>;
- c) Caracterização pela técnica Mössbauer da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e a existência ou não de um carácter magnético.

---

<sup>1</sup>Uma exceção é a recristalização por LPE [7] mencionado acima. Esse processo produz filmes estáveis até 600°C–700°C devido a uma alta concentração de defeitos estendidos presentes na amostra.

Para a realização destes estudos utilizou-se amostras de Si implantadas com Fe e subseqüentemente recristalizadas pela técnica IBIEC. Quatro técnicas de análise de amostras (RBS, Canalização, Mössbauer e TEM) foram empregadas. O presente trabalho também procura esclarecer os motivos pelos quais a técnica IBIEC forma precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, quando comparada com outras técnicas mais usuais de recristalização.

Objetivando a apresentação e a compreensão do trabalho, sobretudo para aqueles que não estão familiarizados com a área de implantação iônica, no capítulo 2 serão apresentados alguns conceitos básicos da interação de íons com a matéria, e no capítulo 3 conceitos básicos sobre a técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Canalização.

O capítulo 3 contém ainda os fundamentos da espectrometria Mössbauer e da Microscopia Eletrônica de Transmissão, em uma tentativa de tornar a leitura da presente tese o mais auto-suficiente e clara possível. O Capítulo 3 portanto, visa fornecer os fundamentos teóricos e algumas das potencialidades de cada uma das técnicas por nós empregadas.

Para uma melhor compreensão do trabalho, até mesmo dentro do ponto de vista microscópico, é indispensável fornecer informações gerais sobre a técnica de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC). Como esta é uma técnica pouco convencional e constitui um passo fundamental na preparação de nossas amostras, o capítulo 4 foi dedicado exclusivamente para uma revisão deste tópico. Com isto apresenta-se as principais características do processo IBIEC, sobre amostras de Si, e também os modelos mais aceitos para o cálculo da velocidade de recristalização e suas dependências.

O capítulo 5 revisa os principais pontos, em relação ao presente estudo, do sistema Fe-Si. As estruturas cristalinas das diferentes fases do disiliceto de ferro são apresentadas. Este capítulo também sintetiza os principais estudos sobre as fases metaestáveis realizados até o presente momento. Ele apresenta as diferentes maneiras de obtê-las e informações sobre a sua metaestabilidade. Esse capítulo também contém o procedimento experimental básico adotado por nós para a realização dos diferentes estudos.

Finalmente os capítulos 6 e 7 são os que apresentam os estudos, resultados, discussões e conclusões do presente trabalho. Preferiu-se organizar as informações de modo que o capítulo 6 apresentasse a maneira com a qual os estudos mencionados acima foram realizados e os correspondentes resultados, de um ponto de vista até bastante isolado. O capítulo 7 é o epílogo da presente tese e, como tal, baseia-se nos resultados apresentados no capítulo 6 e nas informações presentes nos outros capítulos. Esse capítulo abandona a abordagem de individualizar os estudos, e trabalha com base na análise de tópicos propostos. Procura-se assim, buscar sistemáticas em nossos resultados, e também confrontá-los entre si, a fim de esclarecer os diferentes tópicos. Não somente a coerência interna do trabalho é verificada, mas também são realizadas comparações com outros trabalhos na área. Por último esse capítulo

apresenta as principais conclusões obtidas com o presente trabalho.

Também estão inclusas as publicações relacionadas com a presente tese na forma de um apêndice final.

## Capítulo 2

### Conceitos básicos sobre a interação de íons energéticos com a matéria

O objetivo desse capítulo é descrever os mecanismos físicos fundamentais da interação de íons energéticos com a matéria. Este capítulo é importante tanto do ponto de vista de física básica, i.e alcances de íons implantados, produção de danos no alvo etc., como também do ponto de vista de aplicações a técnicas de análises usuais, tais como, Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Detecção por Recuo Elástico (ERDA), Reações Nucleares (RNA) etc..

#### 2.1 Parâmetros básicos de implantação

Quando um íon energético incide sobre um alvo ele provavelmente penetrará nele. Isto porque eventos colisionais com ângulos de espalhamento grandes são processos de segunda ordem. Durante a penetração da partícula no alvo a sua energia cinética diminui às custas de interações com o átomo como um todo ou com os elétrons que compõem o alvo. Na verdade diversos tipos de eventos colisionais podem ocorrer, alguns com menor e outros com maior probabilidade. Desta maneira, mesmo que a energia inicial seja a mesma para todos os íons, devido à natureza estatística do processo de transferência de energia, encontraremos uma distribuição final de átomos implantados em função da profundidade no alvo, e não um valor único bem definido onde certamente encontraríamos o projétil, tal como ilustrado na figura 2.1.

Devido a esta natureza probabilística, caracteriza-se o perfil de implantação por quatro parâmetros fundamentais: alcance projetado ( $R_P$ ), desvio padrão ou dispersão ( $\Delta R_P$ ), Skewness ( $\gamma$ ) e Kurtosis ( $\beta$ ). Sendo  $N$  o número de íons implantados em um alvo, define-se estes quatro momentos de uma distribuição da seguinte forma:

$$R_P = \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^n X_i / N \quad (\text{Alcance Projetado}) \quad (2.1)$$

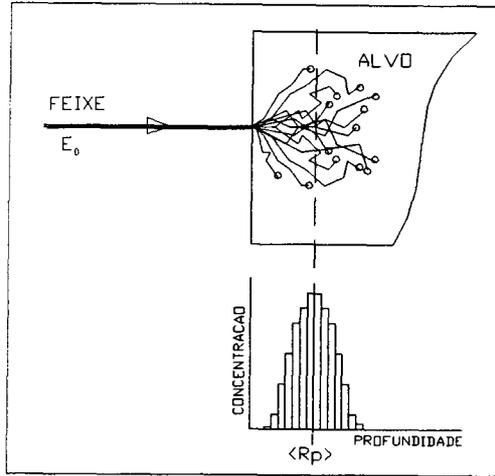


Figura 2.1: Ilustração do processo de implantação iônica

$$\Delta R_P = \sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^2 / N} \quad (\text{Desvio Padrão}) \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^3 / (N(\Delta R_P)^3)}{\quad} \quad (\text{Skewness}) \quad (2.3)$$

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - R_P)^4 / (N(\Delta R_P)^4)}{\quad} \quad (\text{Kurtosis}). \quad (2.4)$$

onde  $X_i$  denota a profundidade em que se encontra o  $i$ -ésimo átomo, a partir da superfície do alvo.

Estes parâmetros dependem tanto da massa como da energia do projétil. Em muitos casos, os perfis de concentração de íons mono-energéticos implantados são aproximadamente gaussianos. Quando isso ocorre, os parâmetros básicos do perfil de implantação se restringem ao alcance  $R_P$  e ao desvio  $\Delta R_P$  (os demais valores seriam  $\gamma = 0$  e  $\beta = 3$ ).

## 2.2 Poder de freamento

A determinação de  $R_P$  e  $\Delta R_P$  exige o conhecimento do poder de freamento [8, 9] para uma dada combinação projétil-alvo. Durante a penetração do íon no alvo, a sua energia cinética diminui em quantidades que dependem da densidade e da composição do alvo, bem como de qual é a partícula (massa e carga) e de sua velocidade. Para definir a perda de energia, considera-se um alvo de composição conhecida e de espessura  $\Delta x$ . Seja a diferença de energia antes e depois da passagem

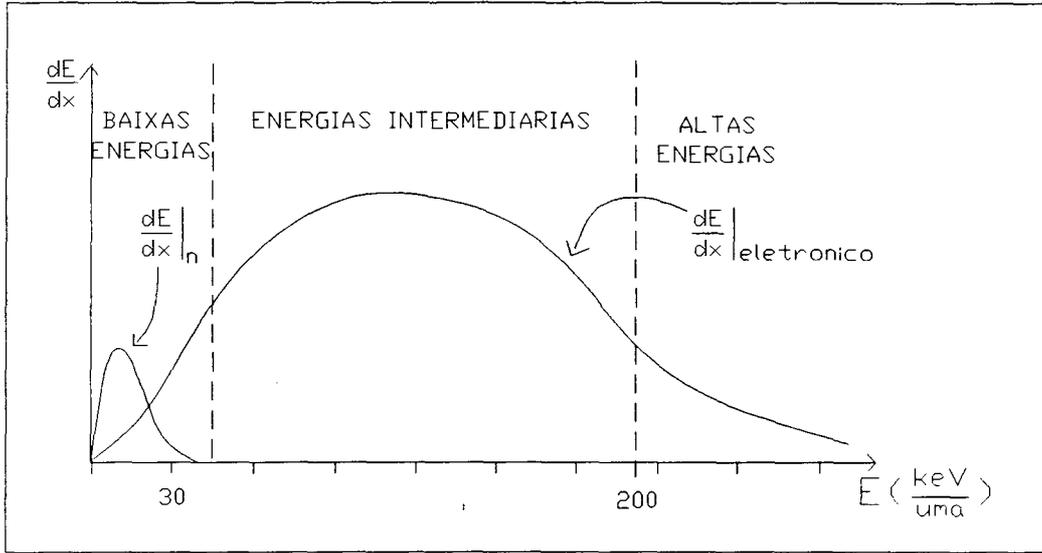


Figura 2.2: *Desenho esquemático das curvas poder de freamento eletrônico e nuclear*

de um feixe de partículas mono-energéticas por este alvo  $\Delta E$ . A perda de energia por unidade de comprimento, ou poder de freamento, na energia  $E$  do feixe incidente é então definida como,

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (2.5)$$

para aquele particular projétil, meio e energia. É usual classificar em dois tipos os mecanismos que contribuem para o freamento de íons em sólidos:

- a) através de choques elásticos com o átomo alvo como um todo. Esse mecanismo é chamado de *poder de freamento nuclear* ( $\frac{dE}{dx}|_n$ )
- b) através de processos inelásticos (ionização, excitação eletrônica e etc.), que é chamado de *poder de freamento eletrônico* ( $\frac{dE}{dx}|_e$ )

A contribuição de cada componente ao  $dE/dx$  total está representada esquematicamente na figura 2.2, como uma função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica.

Para o cálculo dos poderes de freamento descritos em a) e b) acima, basicamente seguiremos o procedimento descrito por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [8]. Os dois processos de transferência de energia ao sólido são considerados não correlacionados (um tratamento mais preciso envolvendo um cálculo correlacionado foi proposto por Grande et al. [10]), portanto, o freamento total é a soma do freamento resultante de cada uma destas componentes, ou seja  $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}|_n + \frac{dE}{dx}|_e$ . Esse é o tratamento usado em cálculos analíticos, tal como o programa PRAL [8], ou em programas tipo Monte Carlo, como o programa TRIM [8].

### 2.2.1 a) Poder de freamento nuclear; $(\frac{dE}{dx})_n$

Este tipo de transferência de energia, baseado em colisões elásticas, é a que governa a direção do íon espalhado e do átomo alvo que recua. Aplicando-se as leis de conservação de energia e momentum é possível estabelecer uma relação simples entre o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa (CM) e a energia transferida ao átomo alvo:

$$T = \frac{4E_o M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \text{sen}^2(\theta_{CM}/2) \quad [8] \quad (2.6)$$

onde considera-se que o átomo alvo está inicialmente em repouso, que  $M_1$  é a massa do íon que incide com uma energia  $E_o$  e que  $M_2$  é a massa do átomo alvo. Usando o conceito de seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento chega-se à seguinte expressão para o poder de freamento,

$$\left. \frac{dE}{dx}(E) \right|_n = \nu_T \left( \int_{\text{possíveis eventos}} d\sigma T \right)_{E_o=E} \quad (2.7)$$

onde  $d\sigma$  é a seção de choque diferencial do evento,  $T$  é a energia transferida ao átomo alvo durante o evento e  $\nu_T$  é a densidade volumétrica de átomos no alvo. Os eventos em questão dizem respeito a uma situação específica do projétil após o espalhamento. No caso em análise, os eventos em consideração são aqueles onde o íon colide com um parâmetro de impacto entre  $b$  e  $b + db$  (definido como a distância transversal de incidência entre o íon e o centro espalhador), vindo a ser espalhado em uma posição angular entre  $\theta_{CM} + d\theta_{CM}$  em relação à direção de incidência (supondo simetria azimutal, ou seja,  $\varphi$  qualquer). Usando-se o conceito de parâmetro de impacto obtém-se a seguinte relação para a seção de choque diferencial de tais eventos,

$$d\sigma = b d\varphi db \quad (2.8)$$

Introduzindo-se (2.8) em (2.7) e considerando-se a simetria azimutal do problema, chegamos à expressão:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = 2\pi \nu_T \int b T(b) db \quad (2.9)$$

É mais usual usar o conceito de *seção de choque de freamento*  $\varepsilon^1$  por ser um parâmetro independente da densidade volumétrica de átomos no alvo. Ele está relacionado com o poder de freamento pela seguinte equação:

$$\frac{dE}{dx} = \nu_T \varepsilon(E). \quad (2.10)$$

---

<sup>1</sup>É muito comum na literatura encontrar a letra S para notar seção de choque de freamento. Aqui, no entanto, optou-se por denotá-la pela letra grega  $\varepsilon$  (mesma convenção adotada pela referência [11]).

Em termos da seção de choque de freamento, a equação (2.9) passa a ser escrita como:

$$\varepsilon_n(E) = 2\pi \int bT(b)db \quad (2.11)$$

No entanto na equação (2.6) temos  $T = 4E_oM_1M_2/(M_1 + M_2) \times \sin^2(\theta_{CM}/2)$ . Precisamos relacionar o ângulo de espalhamento  $\theta_{CM}$  com o parâmetro de impacto para obter-se  $T = T(b)$ . Tal relacionamento é obtido pela expressão [8],

$$\theta_{CM} = \theta_{rel} = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{[1 - \frac{V(r)}{E_C} - \frac{b^2}{r^2}]}} \quad (2.12)$$

onde  $V(r)$  é o potencial de espalhamento e  $E_C$  é a energia cinética inicial no movimento relativo, que coincide com a energia cinética inicial no referencial CM ( $E_C = M_C V_o^2$ ;  $M_C = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ ). A expressão (2.12) é denominada de integral de espalhamento e é válida para potenciais de espalhamento centrais.

Portanto a integral de espalhamento (2.12) nos mostra que, para obtermos  $\theta_{CM} = \theta_{CM}(b)$  (e por conseqüência  $T = T(b)$  para uso na expressão (2.11)) é fundamental o conhecimento do potencial de espalhamento  $V(r)$ .

A dificuldade neste processo é que cada sistema alvo-projétil tem o seu próprio potencial  $V(r)$ . Os núcleos, tanto o do projétil como o dos átomos do alvo, possuem uma densidade eletrônica externa que blindas as cargas nucleares positivas, de maneira que o potencial Coulombiano puro  $V_C = Z_1 Z_2 e^2 / r$  não é mais válido. Definiu-se então uma função blindagem  $\Phi(r)$  tal que, a uma certa distância relativa  $r$  entre os núcleos, ela nos forneça a razão entre o potencial  $V(r)$  e o potencial Coulombiano, ou seja:

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}} \Rightarrow V(r) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \times \Phi(r) \quad (2.13)$$

Através desta definição, o problema passa a ser agora o de determinar a função blindagem  $\Phi(r)$ . Desde o início do estudo da interação íon-matéria admitiu-se ser possível encontrar uma função blindagem *universal*, isto é, trabalhava-se em termos de um raio efetivo  $x$  onde tal função blindagem,  $\Phi = \Phi(x)$ , seria universalmente definida para todas as combinações projétil-alvo. As características de um particular sistema projétil-alvo encontrariam-se implícitas exclusivamente na definição do raio reduzido  $x = r/a$ . Dito de uma outra maneira, cada combinação projétil-alvo apresentaria o seu próprio "comprimento de blindagem"  $a = a(Z_1, Z_2)$ . Algumas das funções blindagem que foram sugeridas são:

$$\Phi = \exp(-x) \quad (\text{Bohr}) [12]$$

$$\Phi = 0,35\exp(-0,3x) + 0,55\exp(-1,2x) + 0,1\exp(-6x) \quad (\text{Moliere}) [13]$$

$$\Phi = 0,7466\exp(-1,038x) + 2,433\exp(-0,3876x) + 0,01018\exp(-0,206x) \quad (\text{Lenz - Jensen}) [14, 15]$$

$$\Phi = \left[ 1 + \frac{x^3 \frac{\lambda}{3}}{144} \right]^{-\frac{3}{\lambda}} \quad \text{onde } \lambda = 0.8034 \quad (\text{Thomas - Fermi}) [16]$$

Sendo que os comprimentos de blindagem mais utilizados até 1985 eram:

$$a = \frac{a_o}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})} \text{ (Bohr)}, \quad a = \frac{0,8853a_o}{(Z_1^{\frac{1}{2}} + Z_2^{\frac{1}{2}})^{\frac{2}{3}}} \text{ (Firsov)}, \quad a = \frac{0,8853a_o}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}}} \text{ (Lindhard)}$$

onde  $a_o$  é o raio de Bohr.

Atualmente a função blindagem mais usada é a proposta por ZBL. A função blindagem ZBL foi obtida através do seguinte procedimento:

- i) das  $8 \times 10^3$  possíveis combinações projétil-alvo foram selecionadas aleatoriamente na tabela periódica o equivalente a 522 combinações (6% do total),
- ii) usou-se um modelo teórico para o cálculo das funções blindagem (figura 2.3) baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas dos átomos. Estas distribuições eletrônicas são orbitais atômicos de Hartree-Fock para o átomo isolado,
- iii) posteriormente verificou-se que o comprimento de blindagem, mais adequado seria,

$$a_U = \frac{0,8853a_o}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \quad (2.14)$$

(que resulta na figura 2.4), com a seguinte função blindagem (linha cheia na figura 2.5):

$$\Phi_u = 0,1818\exp(-3,2x) + 0,5099\exp(-0,9423x) + 0,2802\exp(-0,4028x) + 0,2817\exp(-0,2016x) \quad (2.15)$$

A figura 2.3 mostra as funções blindagem teóricas obtidas dispostas ao longo de curvas contínuas. O problema é encontrar um sistema de coordenadas no qual todas essas linhas colapsem em um único grupo de curvas tão pouco dispersas a ponto de poderem ser representadas por uma única curva analítica. A eficiência da mudança de coordenadas proposta ( $x = r/a_U$  onde  $a_U$  é dado por (2.14)) pode ser visualizada na figura 2.4. Já a figura 2.5 apresenta a função blindagem única assim obtida.

De maneira a testar o grau de exatidão desta função blindagem, ela e mais alguns dos potenciais teóricos mencionados anteriormente, foram comparados [17] com 106 potenciais determinados experimentalmente, e o resultado encontra-se na tabela 2.1.

A função blindagem (2.15) pode ser usada para calcular a seção de choque de freamento (2.11). Um conjunto de pontos discretos foram obtidos avaliando-se numericamente a expressão (2.11). Estes pontos discretos foram então ajustados por uma expressão analítica. A expressão sugerida por ZBL [8], que fornece a seção de choque de freamento universal, é:

$$\varepsilon_n(E_o) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 S'_n}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \text{ eV}/(\text{átomo}/\text{cm}^2) \quad (2.16)$$

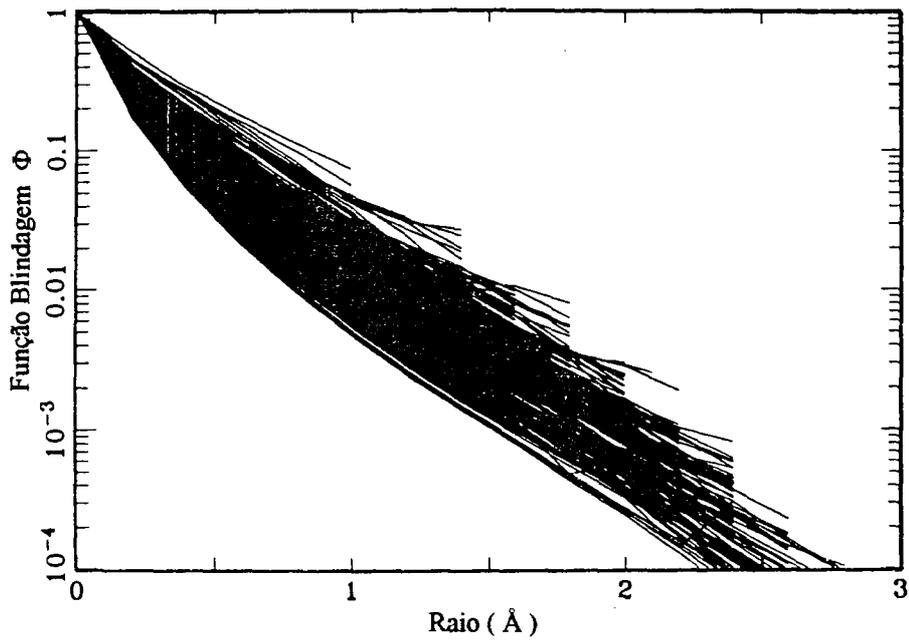


Figura 2.3: Curvas das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo (figura extraída da referência [8]).

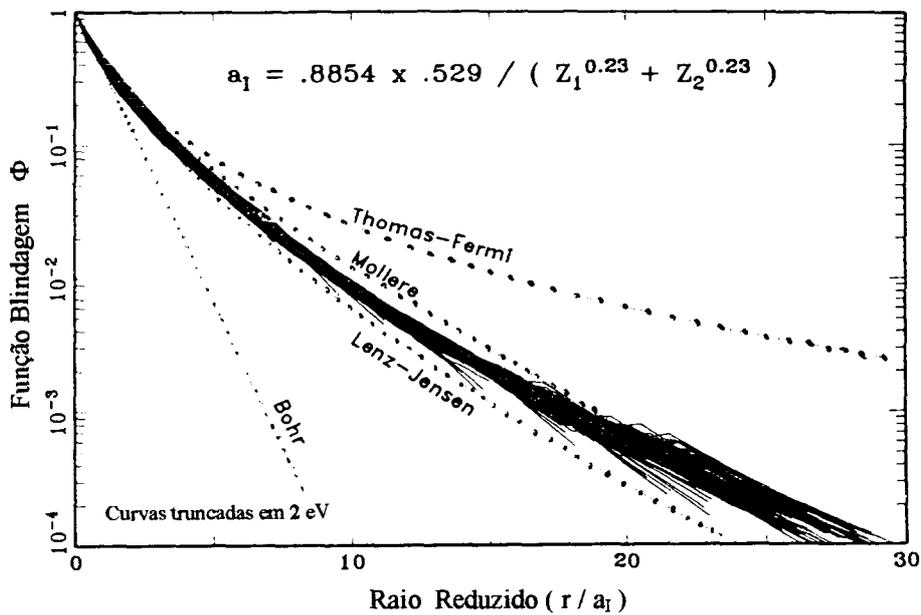


Figura 2.4: Curvas das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo após ter sido efetuada a mudança de coordenadas  $x=r/a_U$ , onde  $a_U$  é dado pela expressão (3.14) (figura extraída da referência [8]).

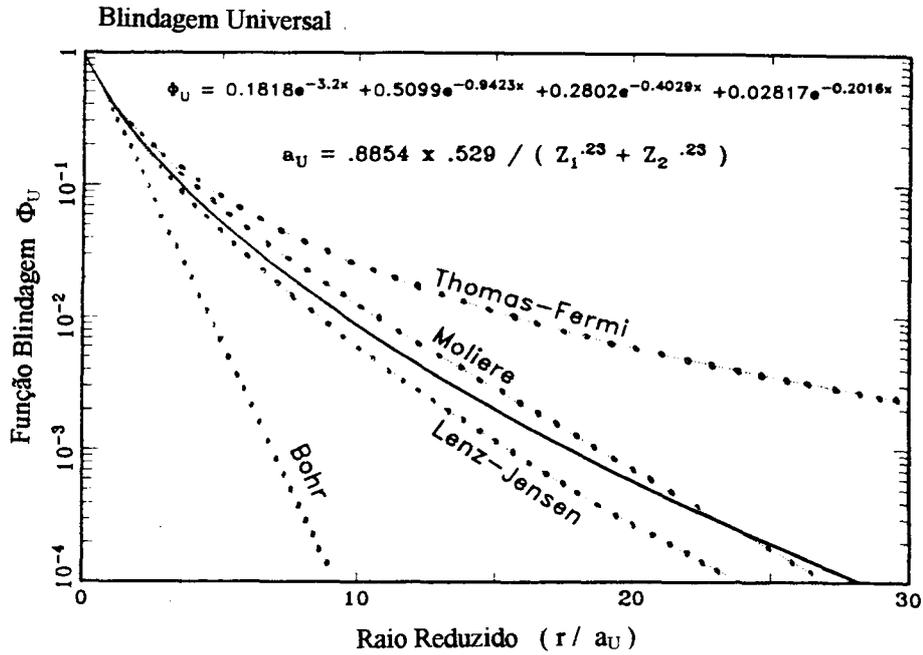


Figura 2.5: A curva sólida é a função blindagem universal obtida por ajuste de uma série de exponenciais (relação (3.15)) à família de curvas da figura 2.5. As linhas tracejadas correspondem às funções blindagens sugeridas historicamente (figura extraída da referência [8]).

Potencial V(r)	Comp. de Blindagem	Desvio padrão teórico/experimental
Moliere	Firsov	237%
Lenz-Jensen	Firsov	142%
Universal	Universal	5%

Tabela 2.1: Comparação dos potenciais de Moliere, Lenz-Jensen e universal (ZBL) com potenciais determinados experimentalmente.

onde  $S'_n$  é a seção de choque de freamento reduzida, dada por:

$$\begin{aligned} S'_n &= \frac{\ln(1+1,1383\mathcal{E})}{2[\mathcal{E}+0,1321\mathcal{E}^{0,21226}+0,19593\mathcal{E}^{0,5}]} & p/ \mathcal{E} \leq 30 \\ S'_n &= \frac{\ln\mathcal{E}}{2\mathcal{E}} & p/ \mathcal{E} > 30 \end{aligned}$$

onde  $\mathcal{E}$  é uma energia reduzida <sup>2</sup>, definida por:

$$\mathcal{E} = \frac{32,53M_2E_o}{Z_1Z_2(M_1+M_2)(Z_1^{0,23}+Z_2^{0,23})}$$

### 2.2.2 b) Poder de freamento eletrônico

O poder de freamento eletrônico pode ser descrito de modos distintos dependendo da faixa de energia em que se encontra o projétil. Conforme é apresentado na figura 2.2, é conveniente dividir a escala de energia em três regiões: energias altas, intermediárias e baixas. Na região de altas energias o mecanismo principal de perda de energia é a interação do íon totalmente ionizado com os elétrons do alvo, enquanto que na região de baixas energias ambos, projétil e alvo, estão praticamente neutros, e o processo de freamento possui um caráter “friccional”. A região de energia intermediária é um problema de natureza complicada porque é onde os dois mecanismos participam competitivamente, tendo em vista que trata-se da interação de um íon parcialmente ionizado com o alvo.

– **Região de altas energias** Nessa situação admite-se que o projétil está totalmente ionizado. Considera-se então uma colisão entre uma partícula rápida de carga  $Z_1$  e um átomo de número atômico  $Z_2$ . A primeira solução quântica completa foi apresentada por Bethe em 1930. Esta teoria é até agora a mais adequada para o uso em colisões em alta energia não relativísticas. Nessa situação, um evento passa a ser considerado como uma transição eletrônica de um autoestado de energia  $|n_o\rangle$  para um autoestado de energia  $|n\rangle$ , onde o conseqüente espalhamento do projétil ocorre dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  ao redor de uma dada posição angular. Dentro desse ponto de vista, Bethe [18, 19, 20] mostrou que,

$$\varepsilon_e = \left( \frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left( \frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (2.17)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron,  $v_1$  é a velocidade do projétil e  $\langle I \rangle$  é chamado de energia média de ionização que caracteriza o alvo.

A expressão (2.17) é adequada na faixa de energias elevadas ( $> 200$  keV/u.m.a) não relativísticas, quando assume-se um valor experimental para  $\langle I \rangle$ . Isto porque

---

<sup>2</sup>A notação mais usual é  $\varepsilon$ . No entanto,  $\varepsilon$  está reservado aqui para notar seção de choque de freamento.

os cálculos da energia média de ionização  $\langle I \rangle$ , a partir dos primeiros princípios, são difíceis e os modelos propostos [21, 22] levam a valores que diferem bastante dos valores experimentais. No entanto, um procedimento de escalonamento pode ser adotado como uma alternativa para o cálculo do poder de freamento eletrônico. Observe que a relação de Bethe pode ser escrita como:

$$\varepsilon_e = \left( \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) B \quad (2.18)$$

onde  $B = Z_T \ln(2m_e v_1^2 / \langle I \rangle)$  é uma função apenas da velocidade do projétil e de propriedades do material alvo. Vamos obter agora, através de (2.18), a razão entre os poderes de freamento de dois projéteis distintos  $Z'_1$  e  $Z_1$ :

$$\frac{\varepsilon_e(Z'_1)}{\varepsilon_e(Z_1)} = \frac{(4\pi(Z'_1)^2 e^4 / m_e (v'_1)^2) B(Z'_1, v'_1)}{(4\pi(Z_1)^2 e^4 / m_e (v_1)^2) B(Z_1, v_1)}$$

que, para *um mesmo meio* ( $Z'_2 = Z_2$ ) e *na mesma velocidade de projéteis* ( $v'_1 = v_1$ ) chega-se à seguinte relação de escalonamento:

$$\varepsilon_e(Z'_1) = \left( \frac{Z'_1}{Z_1} \right)^2 \varepsilon_e(Z_1) \quad (2.19)$$

Essa equação é de muita utilidade, uma vez que ela permite a determinação do freamento de outros projéteis *no mesmo alvo* com base em um valor experimental já existente, observando que ela é válida somente quando os projéteis possuem a *mesma velocidade* no meio.

– **Região de energias intermediárias** Até agora o projétil foi considerado um átomo de carga  $Z_1$  totalmente ionizado. Este é o caso para projéteis com velocidades muito maiores que a velocidade orbital dos elétrons do alvo. Quando o projétil começa a tornar-se mais lento, a probabilidade de captura de um elétron começa a aumentar. Desta maneira, quando um íon está se movendo com uma velocidade comparável com a velocidade orbital dos elétrons, seu estado de carga flutuará nas suas sucessivas colisões com os átomos alvo. Devido ao grande número de colisões, uma situação de equilíbrio é esperada de tal modo que a relação (2.19) continue a ser válida, mas agora em termos de uma carga efetiva  $Z^{ef}$ . De fato, a análise de dados experimentais nessa faixa de energia nos mostra que existe uma forte correlação entre o freamento de íons distintos a uma mesma velocidade e em um mesmo alvo, conforme pode ser visto na figura 2.6. O problema reside agora em encontrar uma expressão apropriada para o cálculo dessas cargas efetivas  $Z^{ef}$ .

O íon mais apropriado para o escalonamento seria o próton. Suponha que, a partir de resultados experimentais, temos conhecimento do valor da seção de choque de freamento para o próton em um determinado meio e a uma certa velocidade.

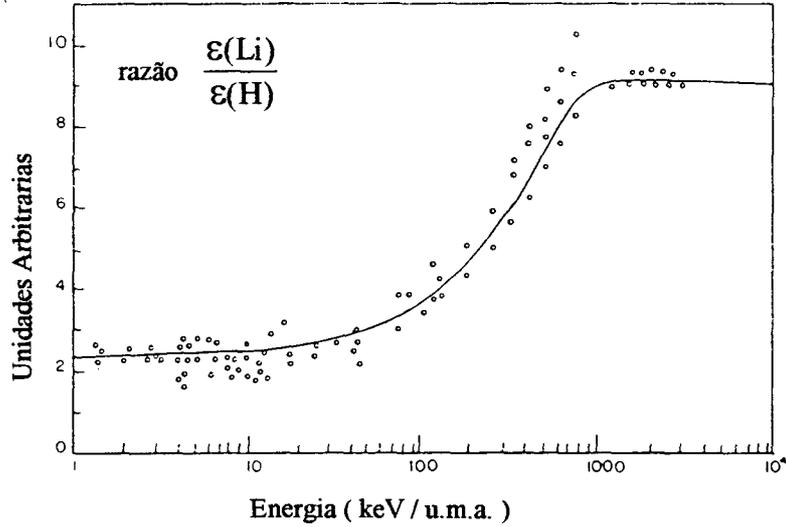


Figura 2.6: Razão  $\varepsilon_{Li}/\varepsilon_H$  em função da energia. A razão é à perda de energia dos íons de lítio em relação à perda de energia dos prótons no mesmo material e quando eles se movem com a mesma velocidade (Figura extraída da referência [23]).

Desta maneira podemos obter o valor da seção de choque de freamento nessa mesma velocidade e meio para qualquer projétil através de,

$$\varepsilon_e(HI) = \left( \frac{Z_{HI}^{ef}}{Z_H^{ef}} \right)^2 \varepsilon_e(H) \quad (2.20)$$

onde  $HI$  e  $H$  denotam o íon pesado e o próton respectivamente. A hipótese adotada por ZBL é manter  $Z_H^{ef}=1$ , apesar de ser um ponto polêmico na literatura a determinação de uma velocidade mínima, abaixo da qual o elétron começa a apresentar alguma ligação com o hidrogênio. Vamos definir a fração de carga efetiva  $\gamma$  por:

$$Z_{HI}^{ef} = \gamma Z_{HI} \quad (2.21)$$

Acrescentando-se estas definições a (2.20), obtém-se a seguinte relação de escalonamento,

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \quad (2.22)$$

Para o cálculo de  $\gamma$ , ZBL construíram um modelo baseado nas idéias de Kreussler, Varelas e Brandt [24] e Brandt e Kitagawa (BK) [25]. Segundo BK, a fração de carga efetiva  $\gamma$  é uma função de parâmetros tais como:  $\Lambda$ , que é um comprimento de blindagem característico da distribuição de densidade eletrônica por eles usada; e  $q$ , que é a fração de ionização, definida por  $q = \frac{Z_{projétil} - N}{Z_{projétil}}$ , onde  $N$  é o número de elétrons que permanecem no projétil. A função  $\gamma = \gamma(\Lambda, q)$  fornecida pela teoria BK é apresentada no apêndice A.

A função  $q$  foi obtida por ZBL por intermédio de ajustes aos dados de poder de freamento disponíveis. Para tanto eles fizeram uso da equação  $\gamma^2 = \varepsilon_{HI}/(Z_{HI}^2 \varepsilon_H)$  e de 10000 dados experimentais que forneciam valores de  $\varepsilon_{HI}$ . A função empírica que eles obtiveram através desse ajuste consiste na expansão:

$$q = 1 - \exp[0,803y_r^{0,3} - 1,3167y_r^{0,6} - 0,38157y_r - 0,008983y_r^2] \quad (2.23)$$

onde  $y_r$  é a velocidade efetiva do íon (ver sua definição no apêndice A).

– **Região de energias baixas** Agora nós estamos trabalhando com velocidades de íons incidentes menores que a velocidade de Fermi  $V_F$  dos elétrons do alvo através do qual eles penetram. Desde que geralmente a velocidade de Fermi dos sólidos situam-se entre 0,7 a 1,3  $V_o$  ( $V_o$  é a velocidade de Bohr), isto significa que a velocidade dos íons é menor que 30 keV/u.m.a.. Nesta situação nós estaremos admitindo que a maioria dos elétrons do alvo movem-se muito mais rapidamente que os íons, portanto suas colisões com os íons não implicam em perda de energia direta.

Dentro desse ponto de vista, Firsov [26] propôs um modelo dentro do qual ambos, o átomo-projétil e o átomo-alvo, são considerados como átomos de Thomas-Fermi, cujos *elétrons* trocam momentum produzindo uma força resistiva sobre o projétil. Devido à indistinguibilidade dos elétrons, nós podemos considerar a troca de momentum como a troca de elétrons de um átomo para outro, ou seja, as nuvens eletrônicas dos dois átomos se superpõem, de tal modo que um elétron que originalmente pertencia a um átomo, repentinamente passa a pertencer ao outro átomo. Essa mudança repentina de átomo carrega junto um momentum  $m_e \vec{u}$ , sendo  $\vec{u}$  a velocidade relativa entre os átomos.

A força resistiva é então calculada pelo fluxo eletrônico de um sistema para outro. Para isto, Firsov considerou um plano hipotético perpendicular à linha que une os dois núcleos e em uma posição ditada pelo potencial de Thomas-Fermi. Mesmo nessa rápida exposição do que consiste o modelo de Firsov (que também não é o único), fica bem claro que o processo de freamento é bem diferente do que aqueles nas regiões de energias altas e intermediárias. Antes ele era resultado de uma transferência de energia diretamente por colisão do projétil com o elétron, agora o freamento não se dá por colisões de fato, mas sim por uma espécie de processo friccional. Como resultado o modelo de Firsov fornece uma *dependência linear* da seção de choque de freamento com a velocidade. Tal dependência também é verificada por outros modelos tais como o de Lindhard e Scharff [27]. Estes modelos são aproximadamente confirmados pelos dados experimentais.

Resumindo, o cálculo do poder de freamento é realizado independentemente com base em dois processos físicos distintos, denominados de poder de freamento *nuclear* ( $\frac{dE}{dx} |_n$ ) e *eletrônico* ( $\frac{dE}{dx} |_e$ ). O valor final é obtido pela soma destas contribuições, ou seja,  $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} |_e + \frac{dE}{dx} |_n$ . O cálculo de  $\frac{dE}{dx} |_n$  é feito por intermédio da seção de choque de freamento universal (equação (2.16)). O cálculo de  $\frac{dE}{dx} |_e$  por sua vez, baseia-se no uso da relação de escalonamento (“scaling”) (2.22), tanto para energias elevadas como

intermediárias, e no uso da *dependência linear* entre o poder de freamento eletrônico e a velocidade do íon, para velocidades (na verdade  $v^2/2$ ) inferiores a aproximadamente 30 keV/u.m.a.. O apêndice A apresenta uma síntese do procedimento proposto por ZBL para o cálculo do poder de freamento eletrônico, apresentando de uma maneira sistemática as principais equações e critérios adotados.

Estes cálculos podem ser incluídos tanto em métodos de Monte Carlo como em programas analíticos. Como exemplos, temos os programas TRIM e PRAL [8] respectivamente. O programa TRIM faz uso de métodos de Monte Carlo que simulam o processo de interação de íons com a matéria passo a passo. Desta maneira, além dos quatro momentos da distribuição de íons implantados, ele nos fornece perfis de danos ocasionados no material (vacâncias e ionização). O programa PRAL, por sua vez, através de métodos analíticos, calcula apenas alcances e desvios da distribuição iônica.

### 2.3 Regra de Bragg

Nós podemos ainda nos questionar como é possível obter curvas de ajuste dos dados experimentais de seção de choque de freamento do hidrogênio para todos os alvos compostos que poderiam ser concebidos com os elementos da tabela periódica. Esse problema foi contornado usando o *princípio da aditividade das seções de choque de freamento* [11]. Este princípio foi primeiramente postulado por Bragg e Kleeman (1905) [28], e é agora conhecido como regra de Bragg. A idéia contida nesse princípio é que a transferência de energia aos elétrons e ao átomo alvo como um todo, em cada encontro, seria a mesma desconsiderando-se se o meio onde ocorre esta transferência é simples ou composto por mais de um elemento. Esta hipótese é bastante razoável, uma vez que a interação é considerada acontecer com um átomo de cada vez (colisões binárias), como mencionado anteriormente. De acordo com esse princípio, a perda de energia em um meio composto de várias espécies atômicas seria a soma das perdas devido a cada elemento constituinte, ponderada proporcionalmente à sua abundância no composto. A regra de Bragg enuncia então que a seção de choque de freamento de uma molécula  $A_m B_n$  (ou uma mistura onde  $m$  e  $n$  são as proporções de cada elemento) é dada por:

$$\varepsilon^{A_m B_n}(HI) = m\varepsilon^A(HI) + n\varepsilon^B(HI) \quad (2.24)$$

sendo o poder de freamento obtido por:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|^{A_m B_n} = \nu_{A_m B_n} \varepsilon^{A_m B_n}(HI)$$

onde  $\nu_{A_m B_n}$  é a densidade volumétrica das unidades  $A_m B_n$  do composto. Desta maneira, a seção de choque de freamento em qualquer composto pode ser obtida se conhecermos a seção de choque de freamento eletrônico do hidrogênio para cada

elemento da tabela periódica (com o uso conjunto da relação de escalonamento), e utilizando-se a seção de choque de freamento universal para o cálculo da componente nuclear de cada elemento no composto.

## Capítulo 3

### Técnicas de análise

As técnicas de análise empregadas na presente tese foram quatro:

- Retroespalhamento de Rutherford (RBS)
- Canalização
- Espectroscopia Mössbauer
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Esse capítulo procura sintetizar os principais pontos e conceitos de cada uma destas técnicas, dando ênfase àqueles que estiverem mais relacionados com o presente trabalho. No entanto, referências para uma leitura mais abrangente serão dadas em cada uma das seções que seguem.

#### 3.1 Princípio da Técnica de RBS

##### Introdução

Esta é uma técnica [11] de análise de materiais que se baseia em efeitos de segunda ordem, o retroespalhamento dos projéteis pelo alvo. Ao se incidir um feixe de íons sobre um determinado alvo, o efeito dominante é a implantação destes íons no alvo, devido a processos colisionais com baixos ângulos serem predominantes. No entanto, eventos que resultem em ângulos de espalhamento grandes (maiores que  $90^\circ$ ) também ocorrem. Essa técnica faz uso destes eventos de espalhamento para a caracterização do alvo. Conhecidos a energia e o íon do feixe incidente, através da medida da energia do feixe retroespalhado, podemos determinar os elementos que constituem o alvo e as suas correspondentes concentrações. Se soubermos de antemão que existe um determinado elemento dentro da amostra, podemos determinar a profundidade em que ele se encontra e como ele se distribui no interior da mesma.

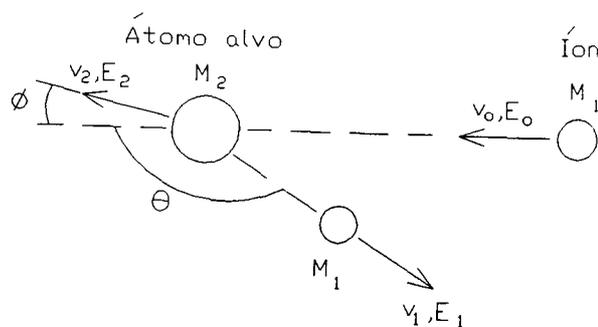


Figura 3.1: Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa  $M_1$ , velocidade  $\vec{v}_0$  e energia  $E_0$  e uma massa  $M_2$  que esta inicialmente em repouso.

### 3.1.1 Fator cinemático

O fator cinemático  $K$  é definido por:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}, \quad (3.1)$$

onde  $E_1$  é a energia do projétil após o seu espalhamento por um átomo alvo e  $E_0$  é a energia que ele possuía antes do espalhamento.

A figura 3.1 apresenta a notação e a geometria de espalhamento do problema em questão. Para esse problema colisional simples, as leis de conservação de energia e momentum nos levam à seguinte expressão para  $K$ :

$$K = \left[ \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (3.2)$$

Observe que  $K$  é uma função apenas das massas e do ângulo de espalhamento  $\theta$  e que possui valores entre 0 e 1. Sendo conhecidos o ângulo de espalhamento  $\theta$  e a massa do projétil  $M_1$ , então a uma dada razão (3.1), obtida experimentalmente, está associada a massa do átomo alvo  $M_2$ , obtida pela relação (3.2). É importante mencionar ainda que é necessário  $M_2 > M_1$  para ocorrer retroespalhamento do projétil, portanto *RBS é uma técnica que exige projéteis de massas mais leves que as do átomo alvo.*

### 3.1.2 Espectros de RBS/C

Em um sistema experimental típico usado em análises de retroespalhamento, partículas carregadas são geradas por uma fonte de íons e posteriormente selecionadas pela sua massa. Os íons com a massa selecionada são acelerados por intermédio de um

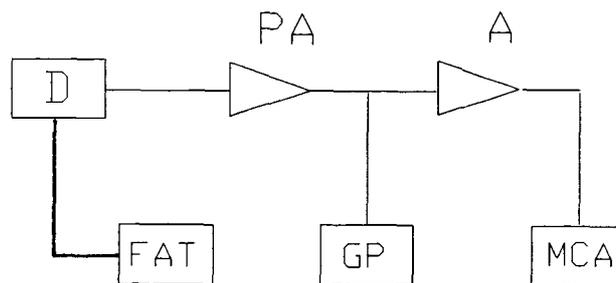


Figura 3.2: Diagrama esquemático de um sistema de detecção de RBS/C onde  $D$  é um detector de Si que detecta as partículas  $\alpha$  retroespalhadas, FAT é a fonte de alta tensão, PA o pré-amplificador, GP um gerador de pulsos para verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A o amplificador, e MCA é o analisador de multicanal que aloca contagens nos seus respectivos canais, seguindo uma relação linear com a energia da  $\alpha$  coletada.

acelerador até atingirem a energia adequada para o experimento. Lentes eletrostáticas ainda colimam e focalizam o feixe antes de sua entrada na câmara de espalhamento. É na câmara de espalhamento que o feixe incide sobre a amostra sendo parcialmente retroespalhado. Aqueles íons retroespalhados em uma determinada posição angular são coletados e analisados por um sistema de detecção que esta esquematizado na figura 3.2. Nessa figura,  $D$  é um detector de estado sólido de Si que detecta os íons retroespalhados (geralmente partículas  $\alpha$  no caso RBS/C), AT é a fonte de alta tensão, PA é o pré amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A o amplificador, e MCA é o analisador de multicanal que discrimina os projéteis retroespalhados quanto a sua energia.

A figura 3.3 é um exemplo de espectros de contagem versus a respectiva energia para um RBS típico, fig. (a), e para uma canalização típica, fig. (b). A técnica de Canalização está intimamente relacionada com a técnica de RBS. Canalização é um RBS cuja direção de incidência coincide com a de um canal cristalino ou então é paralela a um plano cristalino da amostra. O resultado deste alinhamento é uma queda muito expressiva nas contagens dos projéteis retroespalhados. Portanto, o sistema de detecção de ambas é o mesmo não havendo necessidade de retornar a este ponto mais tarde.

Imagine que as partículas são retroespalhadas de uma amostra elementar monoisotópica. Nesse caso o espectro obtido apresentará um pulso na energia  $KE_0$  correspondente aos projéteis que são espalhados devido aos átomos na superfície, como nos mostra a figura 3.3. Como vimos no capítulo anterior, a maioria dos projéteis penetram na amostra, portanto também são detectados íons que foram espalhados em diferentes profundidades  $x$  a contar da superfície. Por esse motivo, os espectros

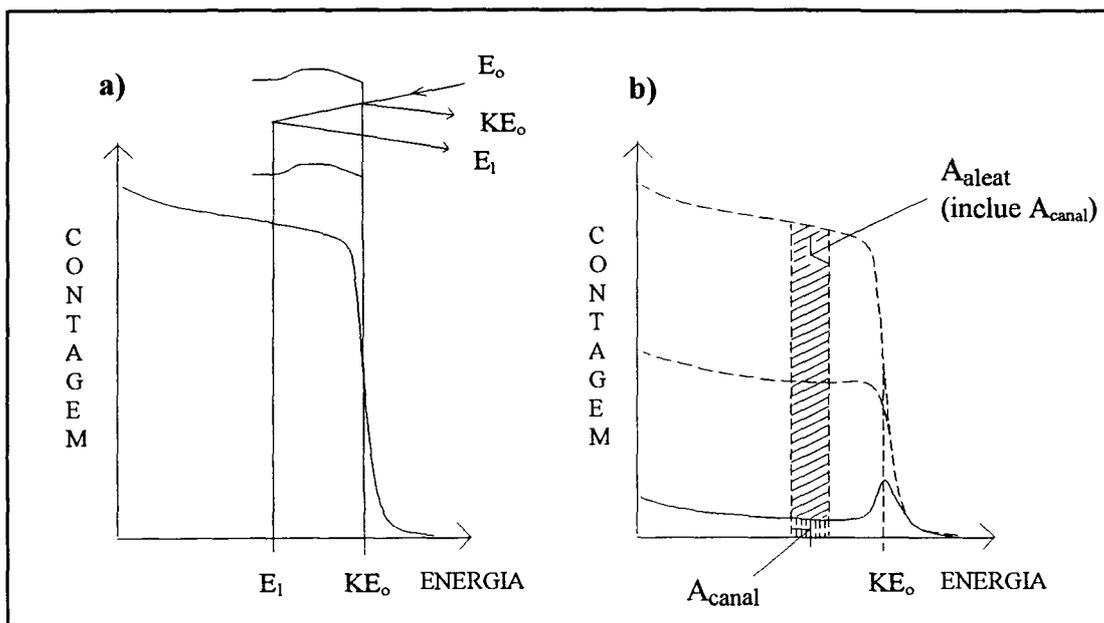


Figura 3.3: Exemplo de um espectro de RBS típico (fig. a) e de uma canalização típica (fig. b) correspondentes a análise de uma substância monoisotópica.

da figura 3.3 correspondem a uma curva contínua que teria início na energia  $KE_0$  (inicia um pouco depois de  $KE_0$  devido à resolução do detector) onde  $K$  é o fator cinemático correspondente à massa do átomo alvo. Isto acontece porque há partículas que chegam ao detector com energias  $E_1$  menores que  $KE_0$  por terem sido espalhadas em uma profundidade  $x$ . É óbvio que a contagem observada em um espectro será proporcional ao número de átomos presentes naquela profundidade. Portanto, ao se analisar um espectro de RBS/C, pode-se obter informações sobre a distribuição de átomos na amostra, ou seja, podemos extrair curvas de concentração versus profundidade. Também observa-se na figura 3.3 a), um aumento de contagens na região de energias mais baixas, isso é devido à seção de choque de espalhamento<sup>1</sup> ser uma função do inverso da energia ao quadrado, e um pico em  $KE_0$  na figura 3.3 b), que é uma característica de espectros canalizados (pico de superfície) cuja explicação ficará mais clara na seção seguinte.

### 3.1.3 Fator de perda de energia

O fator de perda de energia é o que torna possível relacionar a energia  $E_1$  da partícula detectada com a profundidade  $x$  na qual o evento de espalhamento ocorreu.

<sup>1</sup>A análise de RBS se situa numa faixa de energias relativamente altas onde o efeito da blindagem ao potencial Coulombiano puro já não é importante. A expressão de Rutherford [11, 29],  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2]^{\frac{1}{2}} + \cos\theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2]^{\frac{1}{2}}}$ , é uma muito boa aproximação.

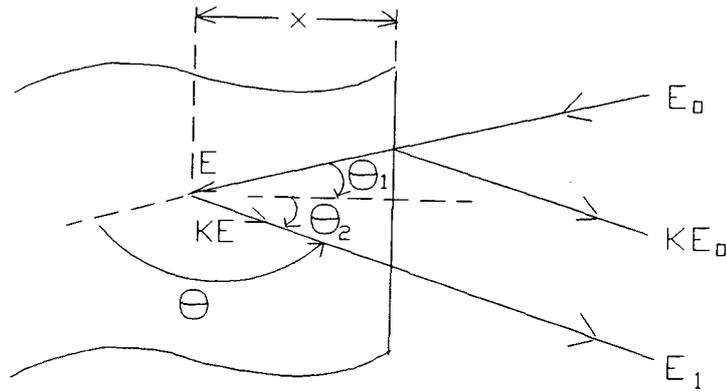


Figura 3.4: *Parâmetros usados na descrição de eventos de espalhamento em um alvo constituído de um elemento monoisotópico. O feixe incidente, a normal ao detector, e a normal da amostra são coplanares.*

A figura 3.4 apresenta a notação e os ângulos adotados na abordagem do problema a uma amostra monoisotópica.

A energia da partícula incidente é  $E_0$ , a energia imediatamente antes do espalhamento em uma profundidade  $x$  é  $E$ , e a energia do íon emergindo da superfície é  $E_1$  (como detectada). Temos ainda os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  entre a trajetória de entrada e a normal à amostra, e entre a trajetória de saída e a normal à amostra, respectivamente. Pode-se demonstrar que a conversão do eixo em energia, obtido nas medidas de RBS, para uma escala em profundidade pode ser feita através da relação<sup>2</sup>

$$\Delta E = [S]x \quad (3.3)$$

onde

$$[S] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{saída}} \quad [11] \quad (3.4)$$

é o *fator de perda de energia* e sendo  $\Delta E$  definido por,

$$\Delta E = KE_0 - E_1. \quad (3.5)$$

A função  $\frac{dE}{dx}$  é a função poder de freamento, como definida e apresentada no capítulo anterior. Portanto o seu cálculo segue o procedimento descrito anteriormente. Em nossas medidas os projéteis sempre foram átomos de He duplamente ionizados (partículas  $\alpha$ ), portanto essa função nos diz com que taxa média um feixe de partículas  $\alpha$  cede energia para um meio absorvedor por unidade de comprimento da trajetória do projétil. Quanto a determinação de  $\Delta E$ , ele é obtido diretamente da análise

<sup>2</sup>Admite-se um único valor constante de  $\frac{dE}{dx}$  para o caminho de entrada e um outro para o caminho de saída.

do espectro, onde a energia  $KE_o$  é a borda do espectro de RBS (ver figura 3.3), enquanto que  $E_1$  é uma energia no patamar de RBS com a qual queremos relacionar uma profundidade  $x$ .

### 3.1.4 Aproximação de superfície para [ S ]

O problema que surge agora é determinar o valor da função  $\frac{dE}{dx}$  no intervalo de energia correspondente à penetração do projétil na amostra ( $E_o \rightarrow E$ , ver fig. 3.4). Esse valor denominamos de  $\frac{dE}{dx} |_{entrada}$ . Um problema similar surge para o trecho de saída, onde a energia da partícula após a colisão é reduzida de KE para  $E_1$ . O valor de  $\frac{dE}{dx}$  para esse intervalo é denominado de  $\frac{dE}{dx} |_{saida}$ .

Para regiões próximas à superfície, os valores de  $x$  são pequenos e, portanto, esperam-se mudanças na energia também pequenas. Desta maneira, na aproximação de energia de superfície, os valores mais apropriados são considerados os de  $\frac{dE}{dx}$  avaliado em  $E_o$ , para o caminho de entrada, e  $\frac{dE}{dx}$  avaliado em  $KE_o$ , para o caminho de saída. A equação (3.4) em aproximação de energia de superfície passa a ser escrita como,

$$[S] = \frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_o} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_o} \quad [11] \quad (3.6)$$

Consideremos agora uma amostra constituída de uma mistura homogênea de vários elementos. Nós chamaremos tal amostra de amostra composta, *não interessando se ela é apenas uma mistura ou um composto químico*. Por simplicidade nós vamos supor apenas dois átomos constituintes, A e B. Vamos denotar as unidades repetitivas do composto por  $A_m B_n$  onde  $m/n$  é a razão entre as concentrações dos elementos A e B no material. Para um composto propriamente dito,  $m$  e  $n$  são inteiros. Já para o caso de uma solução sólida, por exemplo, eles não necessitam ser inteiros (nesse caso geralmente  $m + n = 1$ ). Nós vamos denotar a densidade volumétrica das unidades  $A_m B_n$  no composto por  $\nu_{A_m B_n}$ . A seção de choque de freamento nesse alvo composto será denotada por  $\frac{dE}{dx} |_{A_m B_n}$  e o seu cálculo baseia-se na regra de Bragg que foi descrita no capítulo anterior.

Como o projétil pode ser espalhado tanto por átomos A como por átomos B, existem duas relações do tipo (3.3), (3.4) e (3.5). Desta maneira, se os projéteis são espalhados por átomos A, a diferença entre as energias de partículas espalhadas por átomos A da superfície e por átomos A em uma profundidade  $x$  é dada por,

$$\Delta E_A = K_A E_o - E_1^A. \quad (3.7)$$

Se, no entanto, os projéteis são espalhados por átomos B então, essa mesma diferença de energia definida para os átomos B é dada por,

$$\Delta E_B = K_B E_o - E_1^B \quad (3.8)$$

onde  $K_A$  e  $K_B$  denotam os fatores cinemáticos correspondentes às massas dos átomos A e B respectivamente.

As extensões da equação (3.3) para o presente caso são:

$$\Delta E_A = [S]_A^{AB} x \quad (3.9)$$

$$\Delta E_B = [S]_B^{AB} x \quad (3.10)$$

onde percebe-se que elas diferem na definição do fator [ S ]. Os correspondentes fatores [ S ] são então (compare com (3.6)),

$$[S]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}^{A_m B_n} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K_A E_0}^{A_m B_n} \quad (3.11)$$

$$[S]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}^{A_m B_n} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K_B E_0}^{A_m B_n} \quad (3.12)$$

Essas equações podem ser prontamente generalizadas para alvos compostos de mais de dois elementos. É necessário simplesmente adotar o K correspondente à massa do átomo espalhador que é responsável pelo sinal em estudo no espectro de RBS.

### 3.1.5 Altura de um sinal de RBS devido a espalhamentos na superfície

Chamando de  $H_o$  a altura do degrau do sinal de RBS, ou seja, a altura do sinal proveniente do espalhamento na região superficial da amostra, mostra-se que [11]:

$$H_o = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_o)\Omega Q \mathcal{L}}{[\varepsilon]} \frac{1}{\cos\theta_1} \quad (3.13)$$

Esta equação diz que a altura do espectro de energia na superfície é diretamente proporcional a:

- a)  $Q$ , número total de íons incidentes que bombardeiam a amostra;
- b)  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_o)$ , seção de choque diferencial de espalhamento (fórmula de Rutherford) entre o projétil e o átomo alvo que é calculado na energia de incidência  $E_o$ ;
- c)  $\Omega$ , ângulo sólido compreendido pela abertura do detector;
- d)  $\mathcal{L}$ , largura em energia de um canal do multicanal usado na montagem do sistema de detecção;
- e)  $([\varepsilon_o]\cos\theta_1)^{-1}$ , inverso do fator  $\varepsilon^3$  na aproximação de energia de superfície multiplicado pelo cosseno do ângulo de incidência do feixe com a normal da amostra.

---

<sup>3</sup> $\varepsilon$  é a seção de choque de freamento conforme definida no capítulo anterior. A definição de  $[\varepsilon_o]$  é análoga a (3.6) apenas trocando-se  $\frac{dE}{dx} \rightarrow \varepsilon$ .

Como feito antes, vamos analisar o caso de uma amostra composta por dois elementos constituintes, A e B. Definindo  $H_{A,o}$  a altura do sinal de RBS proveniente do espalhamento com os átomos A do alvo presentes na região superficial da amostra e, similarmente,  $H_{B,o}$  a altura do sinal de RBS proveniente do espalhamento com os átomos B também da região superficial, mostra-se que [11]:

$$H_{A,o} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A}(E_o)\Omega Q\mathcal{L}}{[\varepsilon_o]_A^{AB}} \frac{1}{\cos\theta_1} \quad (3.14)$$

$$H_{B,o} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_B}(E_o)\Omega Q\mathcal{L}}{[\varepsilon_o]_B^{AB}} \frac{1}{\cos\theta_1}, \quad (3.15)$$

onde  $\frac{d\sigma}{d\Omega_i}(E_o)$  é a seção de choque diferencial entre o projétil e os átomos  $i$ .

A razão entre as alturas é, então:

$$\frac{H_{A,o}}{H_{B,o}} = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega_A} m [\varepsilon_o]_B^{AB}}{\frac{d\sigma}{d\Omega_B} n [\varepsilon_o]_A^{AB}} \quad (3.16)$$

Desta relação podemos obter a razão dos elementos A e B no material sem a necessidade do conhecimento do número total de projéteis  $Q$  que bombardearam a amostra. Seu uso mais comum, ao menos no presente trabalho, é na determinação acurada da concentração de átomos implantados na amostra.

## 3.2 Princípio da Técnica de Canalização

### Introdução

O fenômeno de canalização 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. As principais aplicações da canalização são em medidas:

- 1) de determinação se a estrutura é ordenada ou desordenada,
- 2) do grau e da distribuição em profundidade da desordem em uma dada rede cristalina,
- 3) da localização dos átomos de impurezas nos sítios da rede,
- 4) da composição e espessura de camadas superficiais amorfas.

Cabe mencionar ainda que, no que diz respeito à distribuição em profundidade mencionada em 2), a análise pode tornar-se bastante complicada uma vez que as teorias para o cálculo dos poderes de freamento, apresentadas no capítulo anterior, devem ser reformuladas para essa nova realidade, i.e. o íon passa a interagir com o

potencial resultante de uma linha (ou linhas) de átomos do alvo (a aproximação de colisões binárias, em que baseia-se o capítulo anterior, não é mais válida).

Quando a canalização acontece, pode ocorrer um decréscimo de até 100 vezes na contagem das partículas retroespalhadas quando comparada com aquela que seria obtida ao ter-se uma coleção aleatória de átomos – corresponde a fig. 3.3 b). Um cristal pode apresentar-se ao feixe de íons em três configurações distintas:

- a) a amostra está orientada de maneira tal que os átomos encontram-se distribuídos aleatoriamente como se fosse um amorfo. A fig. 3.5 a) é um exemplo dessa situação onde a medida experimental correspondente seria semelhante a linha tracejada presente na fig 3.3 b).
- b) a amostra está orientada de maneira tal que os seus átomos encontram-se distribuídos ao longo de planos, como nos mostra a fig. 3.5 b). A medida experimental nesse caso seria algo intermediário entre a curva tracejada e a linha sólida na fig 3.3 b).
- c) a amostra está orientada de maneira tal que os seus átomos encontram-se distribuídos ao longo de mais de um plano, onde tais planos são perpendiculares entre si. A queda nas contagens nesse caso é ainda mais acentuada que a de b), tendo em vista que agora os átomos aparecem na forma de linhas de átomos (confira a fig. 3.5 c)). Essa é a situação esboçada pela curva contínua na fig. 3.3 b).

Observa-se a presença de um pico agudo no início de um perfil de canalização. Este pico é originado pelo espalhamento do feixe pelas primeiras monocamadas atômicas da superfície da amostra e recebe a denominação de *pico de superfície*. De fato se as medidas fossem efetuadas em um cristal perfeito e em  $T = 0K$  (átomos praticamente estáticos), os espectros exibiriam apenas um pico nas energias correspondentes ao espalhamento pelos átomos da superfície, ou seja, apenas os átomos superficiais seriam “vistos” pelo feixe, estando os mais internos na “sombra” destes. Note também, que quando estamos na situação *a*) as expressões usuais para o RBS continuam válidas.

### 3.2.1 “Minimum yield” ( $\chi_{min}$ ) e semiângulo crítico ( $\Psi_{\frac{1}{2}}$ )

Define-se “minimum yield” ( $\chi_{min}$ ), como a razão entre a contagem do espectro canalizado e do espectro aleatório. Tem-se então o valor,

$$\chi_{min} = \frac{\text{área espectro canalizado}}{\text{área espectro aleatório}} = \frac{A_{canal}}{A_{aleat}}, \quad (3.17)$$

onde as áreas em questão são tomadas em uma estreita janela de energia logo abaixo do pico de superfície, como nos exemplifica a fig. 3.3 b).

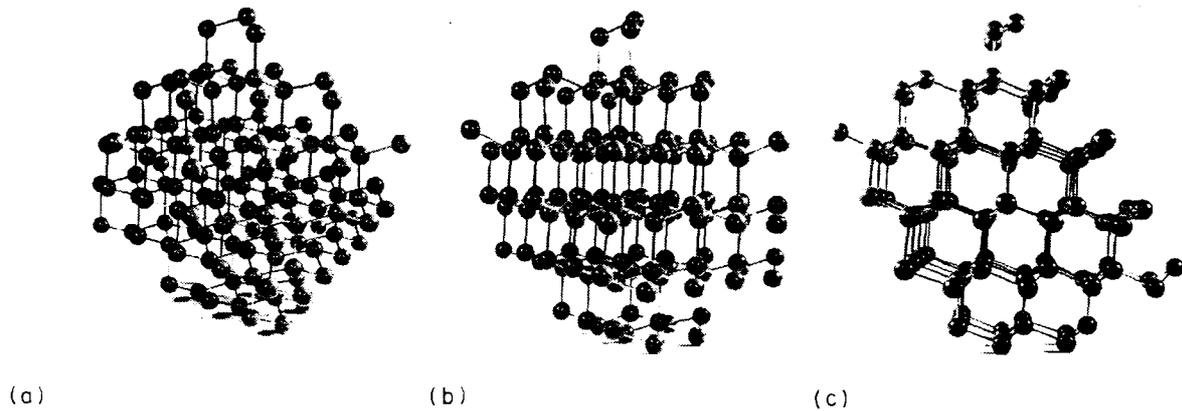


Figura 3.5: *Exemplificação de como um feixe de átomos pode “enxergar” uma rede cristalina. Nesse exemplo os átomos se encontram em uma estrutura tipo diamante mostrando três configurações possíveis, dependendo de como é orientado o cristal: a) uma visualização aleatória; b) uma canalização planar; c) uma canalização axial.*

O valor de  $\chi_{min}$  situa-se entre 2% e 5% para as direções axiais definidas por baixos índices e no caso de cristais muito bem ordenados (depende também do tipo de cristal). Portanto  $\chi_{min}$  é um parâmetro que mede a “qualidade cristalina” de um monocristal. Seu valor também é mais alto naqueles casos onde existe uma camada superficial amorfa sobre o monocristal.

Considere uma situação em que se obteve o melhor alinhamento axial possível. Suponha a execução de uma pequena varredura na inclinação da amostra em torno desse valor ótimo. Vamos definir este ângulo de inclinação como ângulo  $\theta$ . Assuma ainda que para cada ângulo  $\theta$  desta varredura colete-se um espectro de partículas retroespalhadas. Mede-se, em seguida, a área  $A_{canal}(\theta)$  deste espectro em uma estreita janela de energia logo abaixo do pico de superfície (observe que  $A_{canal}(\theta = 0)$  corresponderia ao  $A_{canal}$  do cálculo do  $\chi_{min}$ ). Este processo nos permite construir uma curva de  $A_{canal}(\theta) \times \theta$ . Uma curva desse tipo pode ser vista na fig. 3.6 e é a partir dela que define-se o semiângulo crítico  $\Psi_{\frac{1}{2}}$  de uma direção de canalização:  $\Psi_{\frac{1}{2}}$  é a metade da largura angular medida na meia altura entre o valor mínimo e o valor aleatório.

Esta figura corresponde a uma varredura angular executada em torno do eixo  $\langle 001 \rangle$  do Si e em temperatura ambiente. Como podemos perceber, o fenômeno de canalização acontece em uma estreita faixa angular. Em nosso caso, por exemplo,  $\Psi_{\frac{1}{2}} \approx 0,7^\circ$ . Desta maneira, medidas de canalização exigem uma instrumentação a

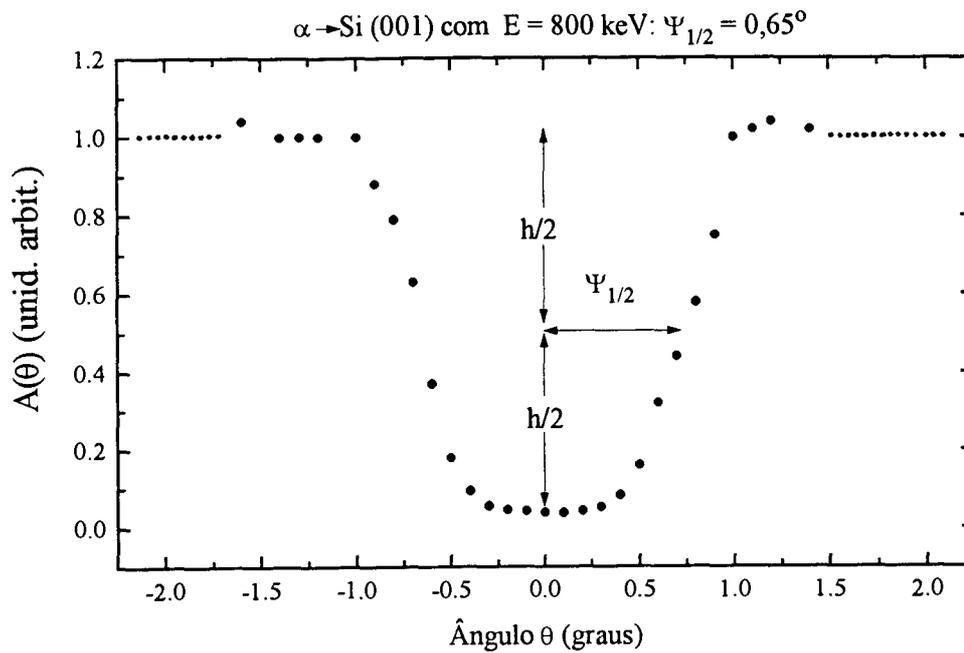


Figura 3.6: Varredura angular que permite a determinação do semiângulo crítico  $\Psi_{1/2}$

mais que aquelas citadas na subseção 3.1.2: a amostra deve estar montada em um *goniômetro* que permita rotações em torno de três eixos ortogonais com uma precisão mínima de décimos de grau.

O valor de  $\Psi_{1/2}$  está intimamente relacionado com o ângulo crítico a partir do qual o projétil não é mais guiado por uma série de colisões correlacionadas, mas, em vez disso, “enxerga” os átomos da rede como centros espalhadores individuais.  $\Psi_{1/2}$  é estimado pelo modelo contínuo de Lindhard [30, 31] ou então, mais acuradamente, pelo procedimento de Barret [32], sendo,

$$\Psi_{1/2} \sim \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{Ed}}, \quad (3.18)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do projétil e dos átomos que compõem o alvo respectivamente,  $E$  é a energia do projétil e  $d$  é a separação entre os átomos ao longo da direção de canalização. Quanto à constante de proporcionalidade, ela apresenta uma dependência bastante expressiva com a amplitude da vibração térmica dos átomos alvo: quanto mais elevada for a temperatura menor será  $\Psi_{1/2}$ ; e também uma dependência com os números atômicos só que menos expressiva que aquela explícita na presente relação.

### 3.2.2 Alinhamento do feixe com uma dada direção cristalina

O fenômeno de canalização fornece por si só um método simples para orientar os eixos cristalinos, ou os planos, com relação à direção do feixe. Se estamos na situação

a) citada anteriormente, então o espectro de retroespalhamento é aproximadamente independente da inclinação ou rotação que fazemos na amostra, além disso, não se observa pico de superfície. Se a situação b) é a que ocorre, percebe-se uma queda nas contagens entre 50% e 80% (dependendo da família de planos e do cristal em questão) em relação a situação a), além disso, a altura do espectro é muito sensível tanto à inclinações como à rotações que se efetue na amostra. Por último, se estamos na situação c), a queda nas contagens está entre 95% e 98% em relação à situação a) (depende do cristal), e o espectro é invariante frente a rotações em torno do eixo definido pelo feixe (vamos denominar o ângulo que define esta rotação em um referencial escolhido por nós de  $\phi$ ).

A situação obtida em b) é chamada de canalização planar enquanto que aquela descrita por c) é denominada de canalização axial. Canais planares não são usados extensivamente no cálculo de perfis de desordem ou na localização de impurezas. A canalização planar se restringe mais a aplicações em procedimentos de alinhamento para determinar as direções axiais dos cristais [11]. Além disso, observando que uma canalização axial apresenta uma invariância de rotação em  $\phi$ , tais procedimentos também permitem determinar qual é a posição angular  $\phi$  que faz coincidir os eixos cristalinos primitivos (definido pelos vetores unitários  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ) com os eixos de nosso referencial (definidos pelos vetores unitários  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  e  $\vec{z}$ ) em torno dos quais efetuamos nossas rotações. Uma vez feito isso, pode-se encontrar alguma outra direção cristalina em particular se tivermos conhecimento da estrutura cristalina em questão.

Na prática o processo de alinhamento é mais simples, pois, em geral, temos conhecimento de como foi cortado o monocristal. Por exemplo, no presente trabalho utilizou-se amostras de Si(001); logo, a direção cristalina  $\langle 001 \rangle$  é perpendicular a sua superfície (ou quase perpendicular, dependendo da qualidade do corte).

### 3.2.3 Localização de impurezas na rede

A análise de impurezas localizadas em posições substitucionais é relativamente simples. Nesse caso, os perfis de varreduras angulares, obtidos a partir dos sinais da impureza e da matriz, estão casados. No entanto, pode-se distinguir entre impurezas perfeitamente substitucionais e aquelas que se encontram ligeiramente deslocadas, pela medida de  $\Psi_{\frac{1}{2}}$  obtida do sinal de retroespalhamento da impureza. A fig. 3.7 apresenta os resultados de cálculos [33], onde o perfil angular foi obtido para 1 MeV de partículas  $\alpha$  em função do deslocamento de impurezas, para uma canalização ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  do Si. A figura deixa claro que a técnica é sensível a deslocamentos de impurezas tão pequenos quanto 0,1 Å.

No entanto, apesar de poder-se chegar com relativa facilidade à conclusão se impurezas ocupam ou não sítios substitucionais bem definidos (ou levemente deslocados), a determinação da localização de átomos que não estão em sítios substitucionais é bastante complexa.

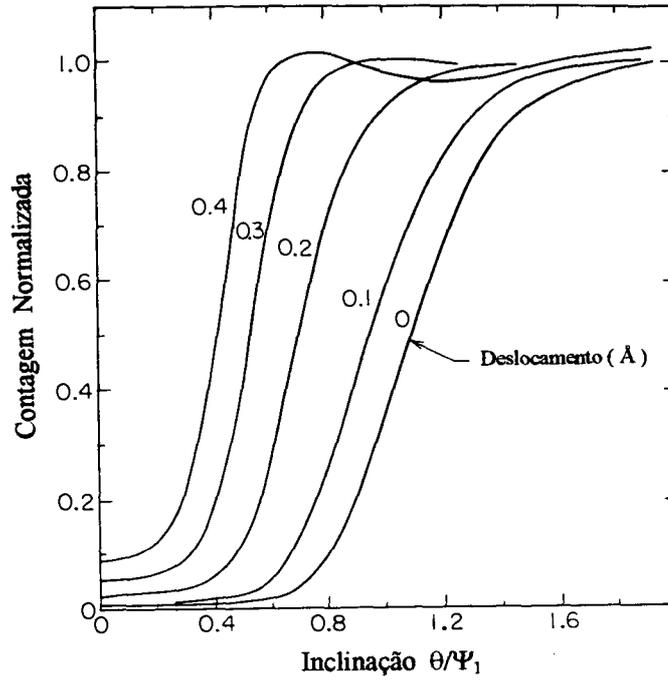


Figura 3.7: Perfil angular calculado para o sinal de impurezas em Si supondo que elas estão um pouco deslocadas em relação a posição perfeitamente substitucional. O cálculo presuppõe uma canalização ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  do Si a 296K e para 1 MeV de partículas  $\alpha$  incidentes. Os ângulos são normalizados ao ângulo característico  $\Psi_1$  ( $\Psi_1 \simeq 0,8\Psi_{\frac{1}{2}}$  para esse caso). Extraído da ref. [33].

### 3.3 Princípio da Espectrometria Mössbauer

#### Introdução

Consideremos um núcleo atômico isolado de massa  $M$  movendo-se com uma velocidade  $V$  e que se encontra em um estado excitado de energia  $E + E_o$ , onde  $E_o$  é a energia do estado fundamental do núcleo. Vamos admitir ainda que esse núcleo decai para o seu estado fundamental emitindo um raio  $\gamma$  de energia  $E_\gamma$ . Para que haja conservação de momentum linear o núcleo irá recuar com uma velocidade  $\vec{v}$  na mesma direção mas em sentido oposto ao da emissão do fóton de energia  $E_\gamma$ . Uma vez que o núcleo recua com uma velocidade  $\vec{v}$ , a energia real do fóton emitido será,

$$E + E_o + \frac{MV^2}{2} = E_\gamma + E_o + \frac{M(\vec{V} + \vec{v})^2}{2} \quad (3.19)$$

$$E_\gamma = E - \frac{Mv^2}{2} - M(\vec{v} \cdot \vec{V})$$

$$E_\gamma = E - E_R - E_D, \quad (3.20)$$

onde a relação (3.19) segue da lei de conservação de energia aplicada ao sistema. A equação (3.20) admite as seguintes definições:  $E_R = \frac{Mv^2}{2}$  e  $E_D = M(\vec{v} \cdot \vec{V})$ , denominadas de energia de recuo e energia Doppler, respectivamente.

Supondo-se, por simplicidade, que a emissão do fóton ocorreu na mesma direção do movimento do núcleo, o princípio de conservação do momentum linear nos leva a seguinte expressão [34],

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (3.21)$$

que nos permite obter a energia de recuo em função da massa do núcleo e da energia do fóton emitido.

Admitindo-se que a velocidade  $\vec{V}$  é uma função do movimento térmico do núcleo, a energia Doppler  $E_D$  apresenta-se na forma de uma distribuição gaussiana de valores centrada em zero e cuja dispersão é dependente da temperatura e será notada por  $\overline{E_D}$ .

Pode ocorrer ainda o processo inverso, a excitação de um núcleo atômico por intermédio da absorção de um fóton  $\gamma$ , para tanto, a energia do fóton  $\gamma$  deve ser [34]:

$$E_\gamma = E + E_R - E_D. \quad (3.22)$$

A energia de recuo do núcleo  $E_R$  é bastante elevada no caso dos raios  $\gamma$ , podendo ser comparável ou maior que a largura média da gaussiana que representa a dispersão térmica na energia do fóton emitido, i.e  $E_R \approx > \overline{E_D}$ . Este processo está ilustrado na figura 3.8 abaixo. Essa figura esquematiza a distribuição de probabilidade de emissão e de absorção por um núcleo de um fóton de energia  $E_\gamma$ , conforme previsto pelas equações (3.20) e (3.22) e pelas demais relações e considerações acima. A figura 3.8 deixa claro que a probabilidade de um raio  $\gamma$  emitido ser reabsorvido por um outro núcleo é muito baixa (corresponderia à área de intersecção destas duas curvas). Na prática o efeito de recuo impede que este fenômeno de ressonância ocorra.

Observe, no entanto, que estivemos considerando os núcleos emissores/absorvedores livres. Suponha agora que eles façam parte de redes cristalinas. Em uma rede cristalina a energia para a produção de fônons é quantizada, portanto a energia de recuo só será cedida a um *único núcleo* se houver a possibilidade de produção de um ou mais fônons de rede. Aqueles casos onde a energia de recuo de um único núcleo não é o suficiente para gerar algum fonon de rede, corresponderá a uma transferência de momentum linear para a rede como um todo. Nestes casos teríamos  $E_R \cong 0$ , uma vez que a massa  $M$  no denominador (3.21), seria multiplicada pelo número de átomos que constituem a rede. Este último processo é referido como emissão e absorção sem recuo. Como agora  $v \cong 0$  a dispersão em energia de origem térmica (ver equação que define  $E_D$  acima onde nesta equação a massa  $M$  continuaria a ser a massa do núcleo) passa a ser muito menor que a própria incerteza na energia do nível nuclear imposta pelo princípio de Heisenberg.

O efeito Mössbauer é dito ser então a emissão ou a absorção ressonante de raios  $\gamma$  em um *uma matriz sólida* sem que ocorra para isso a degradação da energia do fóton por recuo ou por agitação térmica dos núcleos. Como resultado obtém-se uma dispersão em energia ditada pelo princípio da incerteza quântico [34, 35].

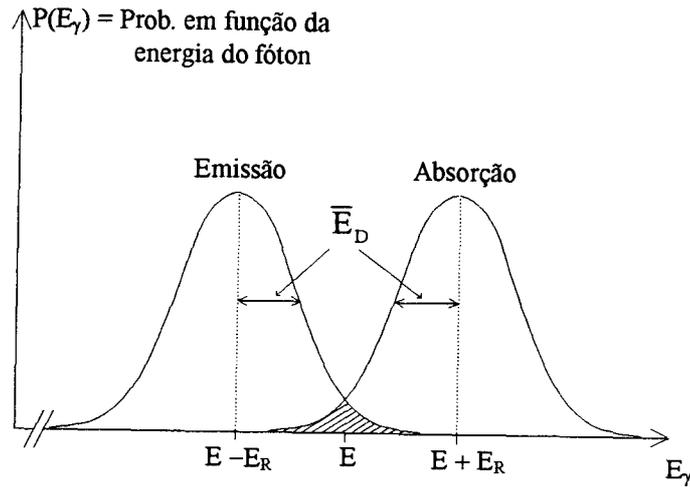


Figura 3.8: Esboço das distribuições de probabilidade de emissão e absorção de um fóton  $\gamma$  por um núcleo em função da energia  $E_\gamma$  do fóton emitido/absorvido.

Desta maneira o que importa para a espectroscopia Mössbauer é a fração de transições sem recuo  $f$ . O valor de  $f$  é dado pela equação [36],

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right), \quad (3.23)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a média quadrática da amplitude vibracional do núcleo na direção do raio  $\gamma$ . Portanto, esta fração será tanto maior quanto mais baixa for a temperatura, e também terá valores razoáveis somente dentro de uma faixa limitada de energia de raios- $\gamma$  (entre 10 e 150 keV<sup>4</sup>).

Para esta fração  $f$  de emissões sem recuo, as leis de conservação de energia e de momentum, que resultam nas equações (3.20) e (3.21), respectivamente, e nas correspondentes definições  $E_R = \frac{Mv^2}{2}$  e  $E_D = M(\vec{v} \cdot \vec{V})$ , devem ser vistas agora do ponto de vista de conservação de energia e de momentum linear do sistema cristalino como um todo, i.e. são necessárias as seguintes redefinições:  $M$  = massa do cristal e  $V$  = velocidade de translação do cristal. A velocidade de recuo  $v$  do cristal pode ser eliminada do termo  $E_D$  com o auxílio da definição de  $E_R$  e da equação (3.21), válida somente para emissões na direção de movimento do cristal (i.e.  $\vec{v} \parallel \vec{V}$ ). A seguinte expressão é então válida para o termo de energia Doppler,

$$E_D = \pm \frac{E_\gamma}{c} V, \quad (3.24)$$

<sup>4</sup>Essa condição limita sensivelmente o número de isótopos radioativos viáveis, uma vez que transições  $\gamma$  em núcleos leves são muito energéticas

onde a ambigüidade no sinal vem do fato dos vetores,  $\vec{v}$  e  $\vec{V}$  poderem estar com o mesmo sentido ou com sentidos opostos.

Na prática o que ocorre é a emissão de um raio  $\gamma$  por um núcleo em uma rede cristalina (fonte) com a possibilidade deste fóton  $\gamma$  ser reabsorvido por um outro núcleo em uma outra rede cristalina (absorvedor). Portanto, se a fonte e o absorvedor estão em movimento relativo com uma velocidade  $\pm V$ , o valor efetivo de  $E_\gamma$ , “visto” pelo absorvedor, difere da verdadeira energia  $E$  do estado nuclear excitado por uma pequena quantidade de energia Doppler dada por (3.24) acima, uma vez que  $E_R \cong 0$  nas equações (3.20) e (3.22). Por convenção, a velocidade positiva é tomada como a velocidade de aproximação entre a fonte e o absorvedor. Esta pequena varredura na energia da  $\gamma$  emitida possibilita-nos determinar as linhas de ressonância características de uma dada amostra absorvedora, cuja origem está na particular interação dos núcleos atômicos com as suas vizinhanças.

A ressonância Mössbauer mais popular é aquela obtida pela desexcitação de um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  através da emissão de um raio- $\gamma$  de 14,41 keV de energia. A fração de emissões sem recuo  $f$  para este isótopo em temperatura ambiente está em torno de  $\sim 0,9$ . Essa emissão é observada em 85% dos decaimentos, onde o tempo de vida do estado excitado correspondente é de  $\simeq 100\text{ns}$ . Esse tempo de vida resulta em uma largura de linha  $\Gamma$ , ditada pelo princípio de incerteza de Heisenberg, tal que,  $\Gamma \simeq 0,20\text{mm/s}^5$  no espectro Mössbauer. Apesar de sua abundância natural ser de somente 2,2%, a seção de choque para a absorção da  $\gamma$  pelo núcleo é bastante elevada ( $\sigma = 2,57 \times 10^{-18}\text{cm}^2$ ), o que resulta em uma satisfatória ressonância em temperatura ambiente.

### 3.3.1 Influência das vizinhanças ao núcleo de $^{57}\text{Fe}$ sobre os parâmetros hiperfinos

Como viu-se, as ressonâncias são viáveis quando ambos, o núcleo emissor e o absorvedor encontram-se em um sólido. Apesar das energias dos estados nucleares serem fracamente influenciadas pelo ambiente externo ao núcleo, devido à alta precisão na energia dos raios- $\gamma$  emitidos/absorvidos (esta precisão está limitada somente pelo princípio da incerteza), estas pequenas influências são percebidas na técnica de medida Mössbauer. Como veremos, é exatamente essa alteração nas linhas de ressonância em função do ambiente externo ao núcleo absorvedor, que torna a técnica Mössbauer tão útil na caracterização do ambiente químico-físico de uma amostra. As três principais interações do ambiente externo com o núcleo absorvedor são: o *deslocamento isomérico*, o *desdobramento quadrupolar*, e a *interação magnética hiperfina* [35].

---

<sup>5</sup>Observe que adotou-se uma equivalência entre velocidade e energia justificável pela equação (3.24).

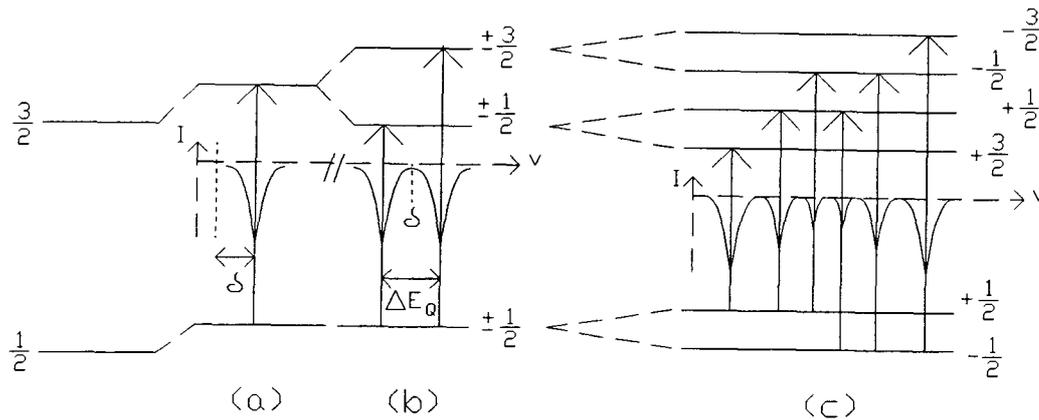


Figura 3.9: Esquema exemplificando como são modificados os níveis de energia do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  em função do tipo de interação hiperfina: (a) – influência do deslocamento isomérico; (b) – efeito combinado de um deslocamento isomérico com um desdobramento quadrupolar; (c) – efeito combinado de um deslocamento isomérico com uma interação magnética hiperfina.

#### — deslocamento isomérico $\delta$

Esse deslocamento tem sua origem física no fato do núcleo ter um tamanho, de maneira que a função de onda do elétron  $1s$  apresenta um valor finito dentro do raio nuclear. Existe assim, um termo de correção à interação entre as cargas nucleares, envolvendo tanto o tamanho do raio nuclear  $R$ , como também a densidade eletrônica do orbital  $1s$  na origem,  $|\Psi_S(0)|^2$ . Portanto são duas as maneiras de modificar a energia dos níveis atômicos nucleares: i) alteração do raio nuclear de uma quantidade  $\Delta R$ , que de fato acontece quando o núcleo passa de seu estado excitado para o fundamental; ou ii) por modificações da densidade eletrônica no núcleo. A equação abaixo descreve matematicamente essas influências [35],

$$\delta = \left( \frac{Ze^2R^2\Delta R}{5\epsilon_0R} \right) \times (|\Psi_S(0)_{\text{absorvedor}}|^2 - |\Psi_S(0)_{\text{fonte}}|^2) \quad (3.25)$$

Observe que a equação (3.25) pode ser vista como o produto de um termo nuclear (mudança do raio nuclear) por um termo dependente do meio externo (a densidade eletrônica em  $r=0$ ). Como para uma transição particular o termo nuclear é constante,  $\delta$  pode ser interpretado como um dos parâmetros de identificação da estrutura de uma rede cristalina, por exemplo.

Seu efeito em um espectro Mössbauer é um deslocamento do espectro como um todo em relação as energias (velocidades) que seriam obtidas no caso de um núcleo  $^{57}\text{Fe}$  isolado<sup>6</sup>. Essa interação portanto, não extingüe as degenerescências dos níveis atômicos, apenas os deslocam, como nos exemplifica a fig. 3.9 a).

### — Desdobramento Quadrupolar

Como nos mostra a fig. 3.9 b), a interação quadrupolar extingüe parte da degenerescência do nível nuclear  $3/2$  do átomo de  $^{57}\text{Fe}$ , dividindo-o em dois níveis que ainda mantém uma degenerescência dupla, a saber:  $\pm\frac{3}{2}$  e  $\pm\frac{1}{2}$ .

Este desdobramento tem sua origem física no fato do nível nuclear excitado,  $I=\frac{3}{2}$ , apresentar um momento quadrupolar  $Q$ . O momento quadrupolar  $Q$  é uma medida de quanto a distribuição de carga nuclear se desvia de uma distribuição esférica de carga. A interação deste momento quadrupolar nuclear  $Q$  com o ambiente eletrônico, está representada pelo hamiltoniano,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{6}e\vec{Q} \cdot \nabla\vec{E}, \quad (3.26)$$

onde  $\nabla\vec{E}$  representa o gradiente do campo elétrico no núcleo e  $e$  é a carga elementar.  $\nabla\vec{E}$  é um tensor cujas componentes podem ser escritas como,

$$\frac{\partial E_j}{\partial x_i} = -V_{ij}, \quad (i,j) \text{ e } (x_i, x_j) = x, y, z. \quad (3.27)$$

No entanto, sempre é possível adotar um referencial apropriado, onde este tensor se encontre diagonalizado. Nesse sistema de coordenadas, e para o caso particular  $I=\frac{3}{2}$ , a solução quântica do hamiltoniano (3.26) resulta nos seguintes acréscimos de valores aos níveis de energia [35],

$$E_Q = \begin{cases} -\frac{eQV_{zz}}{4}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}} & I_z = \pm\frac{1}{2} \\ +\frac{eQV_{zz}}{4}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}} & I_z = \pm\frac{3}{2} \end{cases}, \quad (3.28)$$

onde  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  é um parâmetro de assimetria.

Observe que as soluções (3.28) são o produto de uma constante nuclear  $eQ$  pelo fator  $V_{zz}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}$  que depende do ambiente externo ao núcleo. Este último termo pode ter sua origem tanto na nuvem eletrônica do próprio átomo, como também nas cargas externas, ou seja, aquelas provenientes dos outros íons da rede cristalina. A contribuição da rede a esse fator externo é geralmente minoritária frente à contribuição das cargas eletrônicas do próprio átomo. No entanto, quando as camadas eletrônicas estão completamente preenchidas, ou semi-preenchidas, a sua contribuição é nula.

<sup>6</sup>Na prática, o posicionamento do espectro é medido sempre em relação a uma medida padrão prévia com a qual calibramos o nosso eixo de velocidades.

Esse é o caso quando o átomo Mössbauer é um íon  $\text{Fe}^{3+}$ , pois ele fica com a configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^5$ , onde a camada 3d está semi-preenchida. Portanto, se em um dado material isto ocorre, a existência ou não de um desdobramento quadrupolar fica condicionada a uma possível polarização desta nuvem eletrônica de  $^{57}\text{Fe}$ , pelos átomos vizinhos da rede cristalina. Outra situação onde a influência da rede é importante é no caso da amostra ser condutora. Nessa situação os elétrons mais externos se encontram muito pouco localizados ao átomo. Nestas circunstâncias conclue-se que arranjos cristalinos simétricos, como o de uma rede cúbica por exemplo, não apresentariam desdobramento quadrupolar.

### — Interação Magnética Hiperfina

Essa interação ocorre quando o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  encontra-se sob influência de uma campo magnético  $\vec{H}$ , de origem externa ou até mesmo intrínseco do próprio sistema em estudo. Ela é responsável pela extinção de toda a degenerescência dos níveis nucleares  $I=\frac{3}{2}$  e  $I=\frac{1}{2}$  como nos exemplifica a figura fig. 3.9 c). O termo do hamiltoniano que descreve esse tipo de interação é,

$$\mathcal{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}, \quad (3.29)$$

onde  $\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$  (o magneton nuclear) e  $g$  são ambas constantes.

A solução deste hamiltoniano leva aos seguintes níveis de energia nuclear,

$$E_m = -g\mu_N H m_z, \quad (3.30)$$

onde  $m_z$  é a projeção do spin nuclear ao longo da direção do campo  $\vec{H}$ , e assume os valores  $(-I, -I+1, \dots, I)$  dividindo assim cada nível nuclear  $I$  em  $(2I+1)$  subníveis. Para o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ , e considerando-se as regras de seleção  $\Delta m_z = 0, \pm 1$ , essa interação dá origem a seis possíveis transições resultando em seis picos de ressonância em um espectro Mössbauer.

### 3.3.2 Espectroscopia Mössbauer por Elétrons de Conversão (CEMS)

A espectroscopia Mössbauer normalmente baseia-se na medida da intensidade da radiação  $\gamma$  transmitida ao longo de um absorvedor que contenha um isótopo adequado no seu estado fundamental – no nosso caso é o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ . Como vimos anteriormente, por intermédio de um movimento relativo entre a fonte e o absorvedor, é possível efetuar-se uma pequena varredura na energia da  $\gamma$  emitida pela fonte (material que também contém núcleos de  $^{57}\text{Fe}$ , mas agora em seu estado excitado). Quando a ressonância ocorre, observa-se então uma *queda* na intensidade da radiação  $\gamma$  transmitida pelo absorvedor.

No entanto, o processo de conversão interna também permite determinar as energias de ressonância. Existe uma probabilidade de que parte das emissões de raios- $\gamma$

por um núcleo arranquem o elétron do orbital 1s do próprio átomo, com subsequente emissão de elétrons Auger e raios-X em vez de um fóton  $\gamma$ . A eficiência deste processo é chamada de coeficiente de conversão interna [37]. Devido ao coeficiente de conversão interna do  $^{57}\text{Fe}$  ser de  $\simeq 90\%$ , é possível usar a contagem dos elétrons emitidos da superfície da amostra como uma medida de ressonância. Essa é a situação oposta à anterior: quando ocorre a ressonância, nós percebemos um *aumento* na intensidade dos elétrons emitidos da superfície, em relação a um sinal de fundo. Esse tipo de espectrometria é chamada de Espectrometria Mössbauer por Elétrons de Conversão (CEMS), e foi a mais empregada no presente trabalho. Uma vez que a energia máxima de um elétron de conversão é de  $\simeq 7,3$  keV (a energia de ligação do elétron 1s do átomo de  $^{57}\text{Fe}$  é 7,1 keV), e como a atenuação dos elétrons por um sólido é muito maior que a dos raios- $\gamma$ , ela monitora eventos que ocorrem até uma profundidade máxima de  $\sim 1500$  Å.

### 3.3.3 Montagem experimental de um experimento CEMS

A instrumentação necessária está esquematizada na figura 3.10. Nesta figura AT é uma fonte de alta tensão, PA é o pré-amplificador, A o amplificador e MCA é o analisador de multicanal. Como nós estamos interessados apenas em contar os elétrons emitidos pelos átomos de  $^{57}\text{Fe}$  da região superficial, o detector é um contador proporcional operando com um fluxo gasoso de He/Metanol na região onde se encontra a amostra. Neste esquema ainda temos um transdutor T, que movimenta a amostra conforme o sinal eletrônico que lhe é enviado, o servo-amplificador SA, que controla o movimento da amostra através do dispositivo T, e o gerador de onda triangular GT. Cada pulso da onda triangular gerada por GT é um sinal de tensão que cresce linearmente cujo resultado final é uma aceleração também constante na amostra. A velocidade da amostra é ciclicamente modificada de  $-V_{\text{max}}$  a  $+V_{\text{max}}$ , onde  $V_{\text{max}}$  é a velocidade máxima e é ajustável de experimento para experimento. Observe, que o sinal da onda triangular é enviado simultaneamente para o analisador de multicanal (MCA). Desta maneira, cada canal fica aberto um certo tempo em um dado pulso, a fim de acumular contagens para um dado valor de velocidade da amostra. O espectro Mössbauer final é o resultado da soma das contagens de um número muito grande destes pulsos, onde o tempo de abertura dos canais, nestes diferentes pulsos, estão sincronizados. Note que no caso das medidas Mössbauer o princípio de operação do MCA é um pouco diferente do que no RBS/C. A emissão de elétrons da amostra será uma função da velocidade da fonte de radiação  $\gamma$  em relação à amostra. Nesse caso a medida apresentada por um canal  $i$  são contagens proporcionais a emissão de elétrons no intervalo de tempo em que a fonte estava com uma velocidade relativa entre  $V_i$  e  $V_i - \mathcal{L}$  onde  $\mathcal{L}$  agora é a largura em velocidade de um canal.

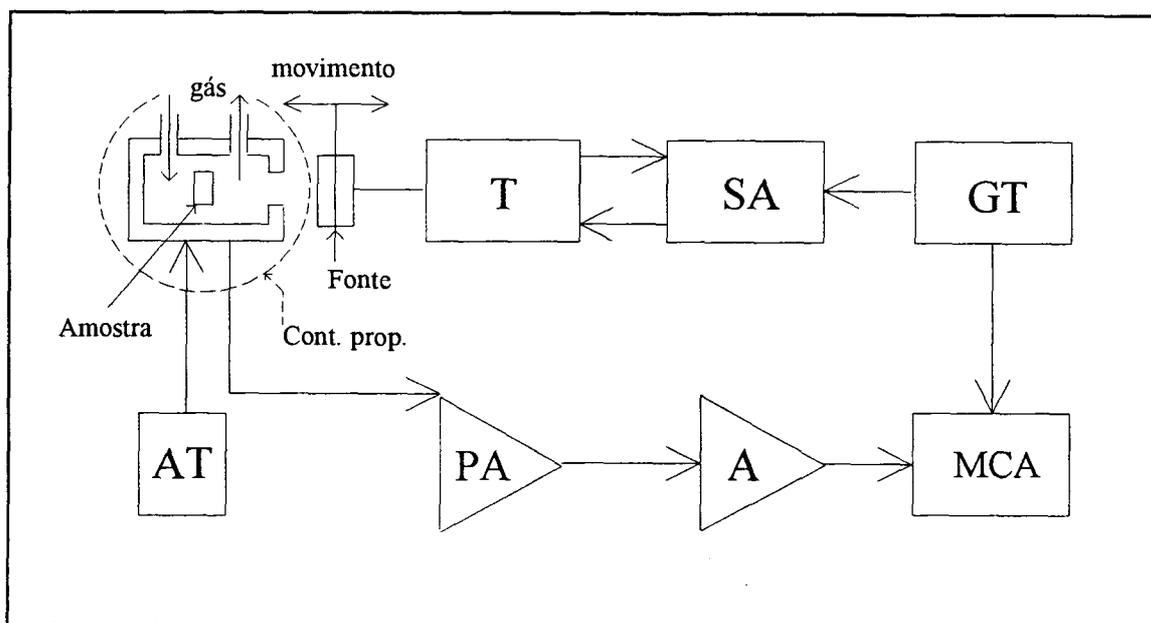


Figura 3.10: Diagrama esquemático de um espectrômetro Mössbauer onde *T* é o transdutor ao qual está acoplada a fonte, *SA* é o servo-amplificador e *GT* é o gerador de onda triangular. O sistema de detecção consiste em um contador proporcional, uma fonte de alta tensão *AT*, um pré-amplificador *PA*, um amplificador e um analisador de multicanal *MCA*.

### 3.4 Princípio da Técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

#### Introdução

Em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) uma amostra fina é iluminada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme, a fim de se obter imagens da estrutura microscópica, ou da própria estrutura cristalina, a partir do feixe transmitido [38]. Quanto à formação de imagem de uma rede cristalina, resultados ótimos são obtidos com um TEM operando numa faixa de energia entre 200 – 300 keV.

Conforme está esquematizado na fig. 3.11, elétrons são emitidos de um canhão eletrônico por emissão termoiônica ou por emissão de campo. Um duplo estágio de sistema de lentes<sup>7</sup> permite variar a abertura de iluminação e a área da amostra a ser iluminada. A imagem é formada por um sistema de lentes de três ou quatro estágios (neste esquema são três: lente objetiva, lente intermediária e lente projetora), que

<sup>7</sup>Em geral as lentes eletrônicas são campos magnéticos produzidos na região central de um eletroímã toróide. É possível mostrar que, nesse caso, a trajetória seguida por um elétron obedece uma equação equivalente à equação óptica das lentes. O comprimento focal dessas lentes magnéticas depende tanto da energia do elétron como também do campo magnético (corrente da bobina).

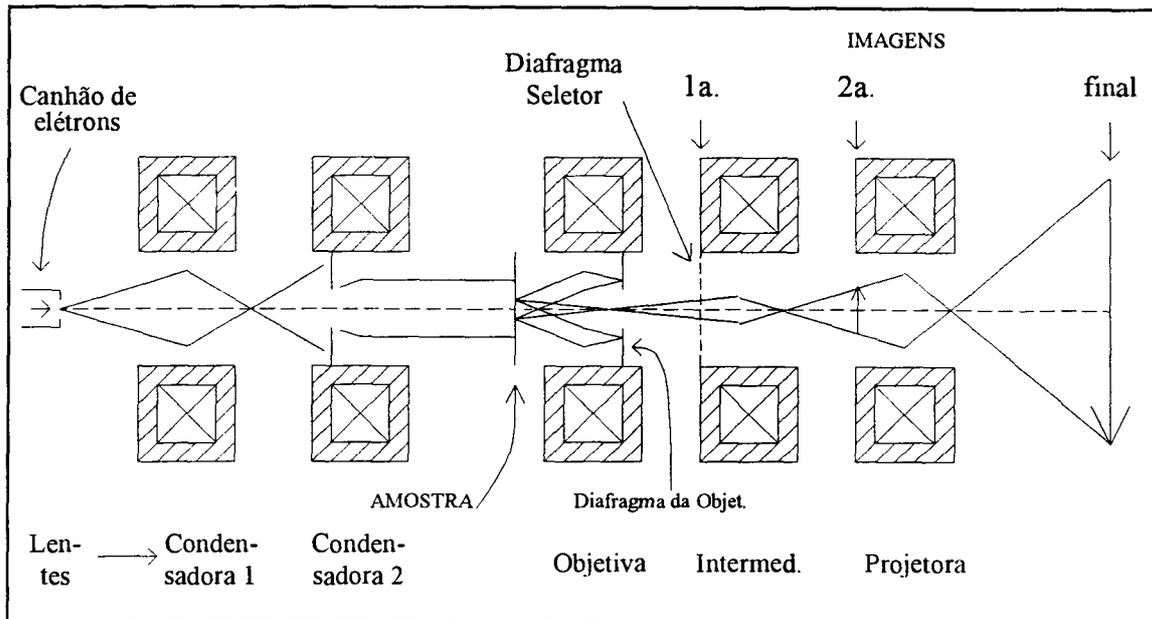


Figura 3.11: Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

reproduz e magnifica a distribuição de intensidades do feixe eletrônico após a sua transmissão pela amostra sobre uma tela fluorescente. Esta imagem pode ainda ser gravada por exposição direta de uma emulsão fotográfica a esse feixe, ou digitalizada por CCD ou câmaras de TV.

Os elétrons interagem fortemente com os átomos da amostra por espalhamento elástico e inelástico. Portanto a amostra deve ser muito fina, tipicamente da ordem de  $5\text{nm}$ - $0,5\mu\text{m}$  para  $100\text{keV}$  de elétrons, dependendo de sua densidade, composição e também da resolução desejada. Por isso, técnicas especiais de preparação de amostras são indispensáveis.

TEM pode fornecer uma alta resolução de imagem porque o espalhamento elástico é um processo de interação altamente localizado à região ocupada pelo potencial Coulombiano blindado do núcleo atômico (uma ordem de grandeza típica é o comprimento de blindagem  $a_U$  que viu-se no capítulo anterior).

Para compreendermos melhor o processo de formação de padrões de difração/imagem de uma amostra, vamos considerar o feixe de elétrons como uma onda plana incidente na direção  $\vec{z}$  cuja amplitude é dada por,  $\Psi_{\text{inc.}} = \Psi_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r})$ . A solução assintótica, 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 [38],

$$\Psi_{\text{trans.}}(\vec{r}) = \Psi_0 \left\{ \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) + f(\theta) \times \frac{\exp(ikr)}{r} \right\}, \quad (3.31)$$

onde,

$$f(\theta) = |f(\theta)| \exp[i(\frac{\pi}{2} + \eta(\theta))], \quad (3.32)$$

e  $\vec{k}_0 = k\vec{z}$  e  $\vec{k}$  são 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  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron.

No entanto, uma diferença de fase  $\Delta\phi_g$  a mais que aquela presente na eq. (3.32) deve ser introduzida para as ondas que são espalhadas em um ângulo  $\theta$  (segundo termo de (3.31)). Esta defasagem deve-se a diferença de caminho geométrico  $\Delta S_g$  entre as frentes de onda que foram espalhadas em um mesmo ângulo  $\theta$ , mas de diferentes pontos da amostra. A figura 3.12 b) esquematiza essa situação para dois centros espalhadores O e P que distam de uma distância  $r_g$  entre si. Da análise desta figura é possível se chegar as seguintes conclusões:

$$\Delta\phi_g = -\vec{q} \cdot \vec{r}_g \quad (3.33)$$

onde,

$$q = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2k \sin(\frac{\theta}{2}) \simeq 2\pi \frac{\theta}{\lambda}, \quad (3.34)$$

onde no último passo usou-se a hipótese de ângulos pequenos.

O plano focal da lente objetiva (ver fig. 3.12 a)) é o local onde se cruzam as ondas espalhadas em um mesmo ângulo  $\theta$ , 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 (3.33) e (3.34). Dentro do ponto de vista da equação (3.34),  $\vec{q}$  pode ser uma coordenada adequada para este plano de difração. Desta maneira, a amplitude  $F(\vec{q})$  da onda em um dado ponto  $\vec{q}$  no plano de difração (ou plano focal) pode ser obtida pela soma das amplitudes da onda espalhada (segundo termo de (3.31)) por cada um dos centros espalhadores no plano espécime (onde se encontra a amostra). No caso particular da amostra ser uma rede cristalina, 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 os  $a_i$  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 [38],

$$F(\vec{g}) = \Psi_0 \sum_{\vec{r}_g} f(\theta) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}_g), \quad (3.35)$$

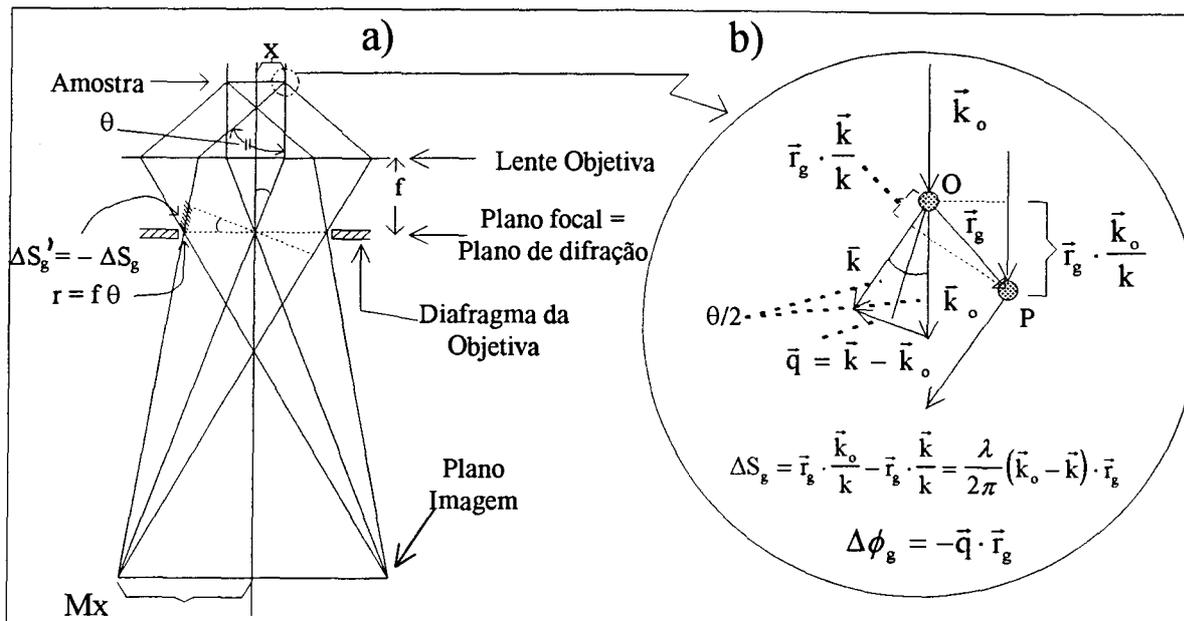


Figura 3.12: Diagrama de raios para a formação de imagem de uma lente objetiva. Em a) temos um esquema global visando facilitar o significado dos parâmetros e termos empregados no texto, bem como a origem das diferenças de caminho geométrico  $\Delta S_g$  e  $\Delta S'_g$ . A figura b) esquematiza a origem de  $\Delta S_g$  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.

e é a transformada de Fourier da rede real. A soma (3.35) sobre uma determinada estrutura cristalina é que define quais os pontos (h,k e l) que estarão presentes no plano de difração (ou plano focal).

Após cruzarem o plano focal, os “raios” voltam a recombinar-se no plano imagem (ver fig. 3.12 a)). Uma análise mais criteriosa da figura 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  $\theta$ , mas agora de diferentes pontos  $\vec{q}$  ( $=\vec{g}$  no caso cristalino) do plano focal da lente objetiva. O mesmo tipo de raciocínio anterior nos fará concluir que a amplitude da onda espalhada no plano imagem será a transformada de Fourier da transformada, ou seja, é a própria amplitude de onda dada pelo segundo termo de (3.31). 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 fig. 3.12 a)). Esse plano corresponde a formação da primeira imagem na figura 3.11. Entretanto, esta transformada inversa vai convoluir efeitos tais como a aberração esférica da lente magnética, iluminação por uma abertura finita<sup>8</sup>, 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 imagem bem resolvidos,

<sup>8</sup>A onda emanada pela fonte só seria totalmente coerente se esta fosse puntual.

teremos uma certa dispersão na sua localização. Cada ponto imagem estará um tanto “borrado” devido a estes efeitos.

### 3.4.1 Formação de contrastes e de imagem de uma rede cristalina no modo de alta resolução do microscópio (HREM)

O contraste de fase é um dos fenômenos que torna possível obter a imagem da estrutura microscópica de uma amostra (micrografia). Como percebe-se nas equações (3.31) e (3.32), a onda espalhada (segundo termo de (3.31)) apresenta um acréscimo de  $\frac{\pi}{2}$  em sua fase<sup>9</sup>. No entanto, devido a amplitude da onda espalhada ser muito pequena frente a da onda incidente (primeiro termo de (3.31)), 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  $\frac{\pi}{2}$  extra para ocasionar uma interferência destrutiva da onda espalhada com a não espalhada. Este recurso torna possível percebermos uma queda na intensidade do feixe que foi transmitido por aquelas regiões da amostra onde ocorreram espalhamentos<sup>10</sup> contrastando com as demais regiões onde o feixe é transmitido sem espalhamento. Essa fase é introduzida forçosamente ajustando-se o foco da lente objetiva (na verdade é desfocalizando) de maneira tal que ela surja como uma consequência de sua aberração esférica. O problema decorrente deste tipo de procedimento é que a aberração esférica depende do ângulo de espalhamento  $\theta$ . 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 uma outra condição de focalização.

A imagem da estrutura cristalina ao longo de uma direção é um caso especial de formação de imagem por contraste de fase. Para ocorrer a imagem de um plano atômico no modo de alta resolução, se faz necessária a superposição coerente do feixe primário com o feixe refletido por difração de Bragg no correspondente plano. Agora, deixando-se passar pelo diafragma da objetiva feixes refletidos por mais planos cristalinos, será percebida a “grade” formada pelo cruzamento dos planos da rede cristalina, desde que estejamos no modo de alta resolução do microscópio (HREM). Nos dias atuais, os microscópios de alta resolução operam na faixa entre 200–400keV de energia e tem baixa aberração esférica. Nestas circunstâncias, pode-se obter imagens de estruturas cristalinas com uma resolução entre 0,16–0,2nm.

### 3.4.2 Difração de uma área selecionada (SAD)

Como vimos no início desta seção, os elétrons difratados dentro de no máximo  $\sim 10$  mrad (abertura típica do diafragma da objetiva) irão formar o padrão de di-

---

<sup>9</sup>O contraste adicional  $\eta(\theta)$  pode ser negligenciado para materiais de baixo Z e no regime de baixos ângulos (abertura da objetiva  $< 0,20$  mrad) em que operam os microscópios.

<sup>10</sup>Lembre que os espalhamentos eletrônicos elásticos são bastante localizados.

fração, característico da estrutura cristalina da amostra, no plano focal da objetiva. Desta maneira, a figura de difração só vai aparecer na tela do microscópio se a lente magnética que segue a lente objetiva (lente intermediária da figura 3.11) estiver focalizando o plano focal da objetiva e não o plano de formação da primeira imagem (ver fig. 3.11). Um diafragma seletor de diâmetro  $d$ , situado no plano de formação da primeira imagem, permite selecionar uma área de diâmetro  $\frac{d}{M}$  da amostra (onde  $M \simeq 20-50$ , é a magnificação da lente objetiva). A visualização dessa área pode ser feita a partir de uma imagem obtida pela técnica de contraste de fase mencionada na subseção anterior. Uma vez selecionada a área, a sua figura de difração pode ser projetada na tela aumentando-se o comprimento focal da lente intermediária a fim de focalizar o plano focal. O diâmetro dessa área selecionada da amostra não pode ser diminuído abaixo de  $1 \mu\text{m}$ , devido à aberração esférica da lente objetiva.

As figuras de difração obtidas correspondem à construção das Zonas de Laue<sup>11</sup>. No entanto, é geralmente necessário comparar os resultados de uma dada figura de difração com simulações por computador, onde a orientação cristalina, a espessura, e o deslocamento de fase causado pela aberração esférica da lente objetiva, entre outros efeitos, são considerados.

---

<sup>11</sup>Método que permite determinar quais os pontos (hkl) que devem aparecer no plano de difração, supondo-se uma dada estrutura cristalina.

## Capítulo 4

# Cristalização epitaxial induzida por feixe de íons – IBIEC

As primeiras observações de cristalização<sup>1</sup> epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) foram feitas em semicondutores de Ge [39, 40] e Si [41] e atualmente já há experiências sendo feitas em outros tipos de materiais tais como, GaAs [42] e SiC [43]. No entanto, a maioria dos experimentos nessa área tem sido realizados utilizando-se amostras de Si, uma vez que a transição Si amorfo para Si cristalino é de um grande interesse tecnológico. Nesse capítulo nós revisaremos algumas das principais características do processo IBIEC sobre amostras de Si [44], até mesmo porque, o presente trabalho é um estudo baseado exclusivamente nesse semicondutor.

### 4.1 Introdução

A fase amorfa do Si (a-Si) apresenta uma energia livre de Gibbs  $\sim 0,12 \frac{\text{eV}}{\text{at.}}$  mais elevada que a da fase cristalina do Si (c-Si), portanto há uma tendência natural para a transformação de fase (a-Si)  $\rightarrow$  (c-Si). Em temperatura ambiente, a fase a-Si é metaestável, vindo a se transformar em c-Si somente quando submetida à temperaturas mais elevadas. No caso de uma camada amorfa sobre uma amostra de Si cristalino, a transição ocorre por um movimento planar da interface, na direção da superfície, diminuindo a cada instante a espessura da camada amorfa. A taxa de crescimento térmico, i.e. a velocidade desta interface em função da temperatura, tem um comportamento do tipo Arrhenius com uma energia de ativação de  $(2,68 \pm 0,05)\text{eV}$ . Como um exemplo, citamos que a velocidade da interface é de  $\sim 0,1$  nm/min para uma temperatura de recozimento da amostra de  $470^\circ\text{C}$ .

Outra maneira de recristalizar uma amostra é por intermédio de irradiação por feixe de íons. Nós sabemos que o primeiro efeito da implantação (ou irradiação) de íons é a amorfização da amostra. No caso do silício, por exemplo, quando a energia

---

<sup>1</sup>Na maioria das vezes utilizaremos o termo recristalização em vez de cristalização.

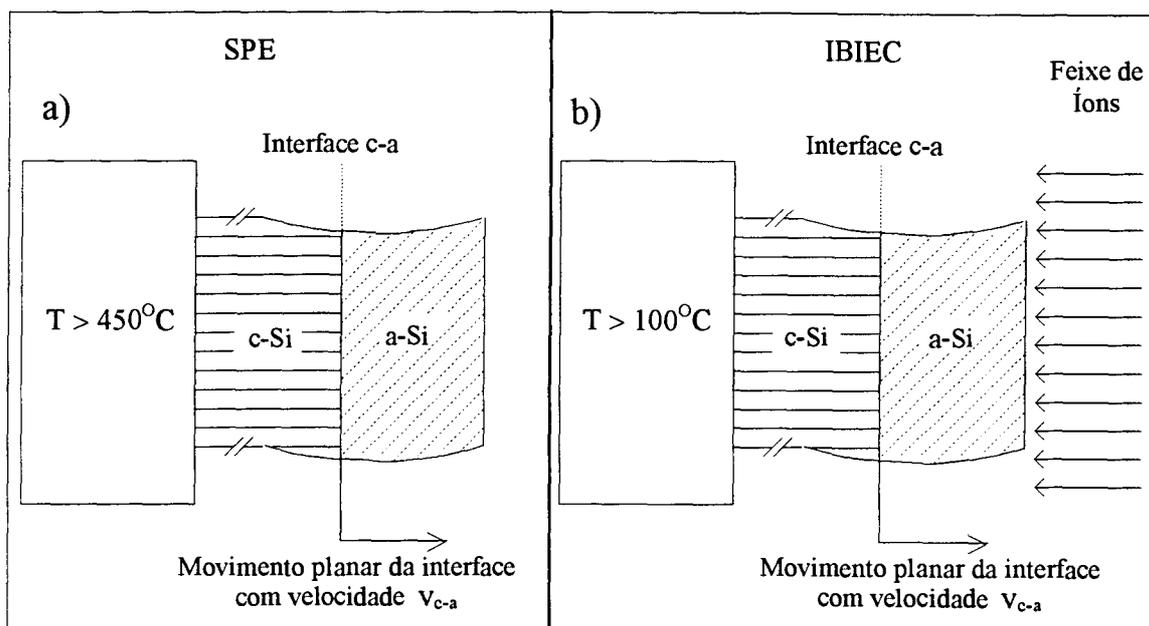


Figura 4.1: Esquemas representando os dois processos de recristalização mencionados no texto. Figura (a) é um processo puramente térmico, enquanto que a figura (b), representa uma recristalização induzida por feixe de íons (IBIEC).

cedida pelo projétil por processos de colisões nucleares é superior ao valor limiar de amorfização,  $\sim 13\text{ev/at.}$ , uma camada amorfa é formada. No entanto, se o Si é irradiado em uma temperatura acima de  $\sim 100^\circ\text{C}$ , observa-se uma competição entre o fenômeno de amorfização e o de recristalização. De fato a elevação da temperatura do Si não é o único responsável por esta tendência de restauração da ordem cristalina, uma vez que a velocidade de recristalização é muito mais elevada que aquela que seria obtida em um processo puramente térmico na mesma temperatura. Um mecanismo mais complexo envolvendo um reordenamento dinâmico estimulado pelo próprio feixe iônico é o responsável por este efeito. Este processo depende tanto da temperatura do substrato como também de parâmetros do feixe, a saber, espécie iônica, energia, fluxo iônico<sup>2</sup> e fluência.

De maneira a controlar de um modo mais eficiente todos esses parâmetros, o processo IBIEC é realizado por aquecimento, até uma temperatura  $T$  previamente estabelecida, de uma camada amorfa pré-existente sobre um substrato monocristalino. Inicia-se então a irradiação de tal sistema por um feixe de íons de baixo fluxo iônico a fim de minimizar o aquecimento excedente. Esse tipo de procedimento se encontra esquematizado na figura 4.1.

<sup>2</sup>É muito comum nessa área encontrarmos o termo “dose rate” em vez de fluxo iônico.

#### 4.1.1 Velocidade da interface cristal-amorfo

Dois técnicas são comumente utilizadas para monitorar o movimento da interface cristal-amorfo (c-a) de uma amostra, a saber, uma técnica ótica, baseada na medida da refletividade transiente, e a técnica de canalização, já apresentada no capítulo 3. A medida de refletividade transiente [45, 44] é possível porque o índice de refração do Si cristalino é  $n_c = 4,09 - 0,08i$  enquanto que o índice de refração do Si amorfo é  $n_a = 4,89 - 0,54i$ , e portanto também existe uma interface (c-a) do ponto de vista ótico. Nesta técnica a luz coerente de um laser de He-Ne incide sobre a amostra em questão, sendo medida a intensidade da luz refletida que na realidade é o resultado da interferência entre a luz refletida pela superfície da amostra e aquela refletida pela interface (c-a). Essa intensidade oscila entre valores máximos e mínimos dependendo se a espessura da camada amorfa superficial permite uma interferência construtiva ou destrutiva das ondas. A técnica possui a grande vantagem de possibilitar uma medida “in situ”, ou seja, monitorar o movimento da interface (c-a) em simultaneidade com o procedimento de irradiação. No entanto, essas oscilações tornam-se continuamente menos expressivas com o aumento da espessura da camada amorfa, uma vez que a absorção por esta camada será maior.

A técnica de canalização por sua vez permite uma visualização bem mais direta do posicionamento da interface (c-a), onde um exemplo é a figura 4.2 a). Esta figura apresenta as medidas após passos de recristalização do Si(001), feitos com irradiações de  $Kr^{++}$  a uma energia de 760 keV e com a amostra a uma temperatura constante de 320°C. No entanto, antes de darmos continuidade a este estudo, é conveniente definir mais precisamente alguns termos. Fluência é a integral do fluxo iônico no tempo, portanto corresponde ao número total de átomos que incidiram na amostra por unidade de área (habitualmente  $cm^2$ ). Para o IBIEC, vamos denominar uma certa fluência de irradiação por  $\phi$  e, conseqüentemente, o fluxo iônico de tal irradiação por  $\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt}$ . Quando o fluxo iônico  $\dot{\phi}$  é mantido constante em um dado procedimento de recristalização, a fluência<sup>3</sup> também pode ser interpretada como uma medida do tempo de realização do processo, como nos mostra a equação abaixo, onde  $X_{ca}$  é a posição da interface (c-a) obtida de curvas de canalização do tipo 4.2 a),

$$\begin{aligned}\frac{dX_{ca}}{dt} &= \frac{dX_{ca}}{d\phi} \frac{d\phi}{dt} \\ \frac{dX_{ca}}{dt} &= \dot{\phi} \frac{dX_{ca}}{d\phi}.\end{aligned}\tag{4.1}$$

Por isso, a quase totalidade dos trabalhos nessa área, definem uma velocidade  $R$  da interface cristal-amorfo (c-a) como a derivada da curva *espessura recristalizada*  $\times$  *fluência*  $\phi$  e, portanto, a unidade de tal “velocidade” passa a ser  $[nm / (\frac{at}{cm^2})]$ .  $R$

---

<sup>3</sup>É possível muitas vezes observar-se o emprego do termo “dose” com o mesmo significado de fluência.

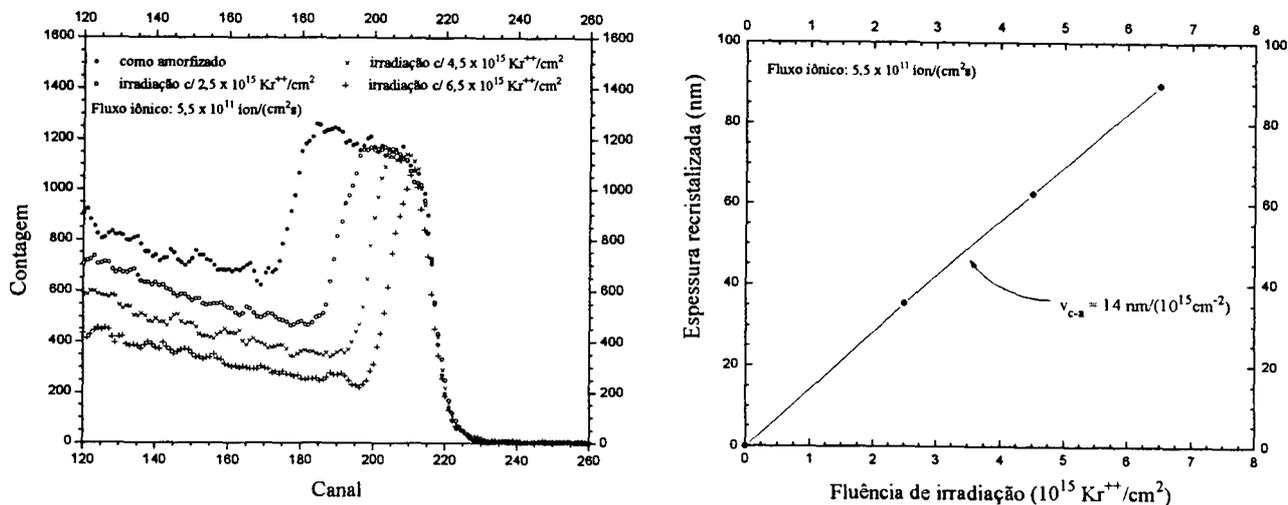


Figura 4.2: Exemplo do emprego da técnica de canalização para a determinação da espessura de uma camada amorfa – figura a). Esse caso corresponde a recristalização de 118 nm de Si amorfo utilizando-se um feixe de  $\text{Kr}^{++}$  de 760 keV de energia. Durante a irradiação com Kr a temperatura da amostra foi mantida em 320°C. A figura b), por sua vez, nos mostra uma curva típica de onde se extrai a velocidade de recristalização conforme explicado no texto.

também é chamado de taxa de recristalização. A figura 4.2 b) é uma destas curvas que nos possibilita extrair a velocidade de recristalização. Deve ficar claro que uma comparação entre a taxa de recristalização térmica ( $\frac{dX_{ca}}{dt}$ ) e a velocidade de recristalização definida para o IBIEC ( $R \equiv \frac{dX_{ca}}{d\phi}$ ) é sempre possível se conhecermos o fluxo iônico do processo IBIEC  $\dot{\phi}$ , como nos mostra a equação (4.1).

A maioria dos trabalhos são feitos em camadas amorfas de 100 nm – 200 nm produzidas por implantações de 100 – 200 keV de Si ou Ge. Cabe lembrar que o IBIEC em nosso caso será utilizado apenas como uma técnica especial de preparação de nossas amostras. O nosso objetivo fundamental é estudar os precipitados de  $\text{FeSi}_2$  produzidos pelo processo IBIEC em uma matriz de Si que fora implantada com Fe (fase formada, comportamento térmico, dependência com a concentração de Fe, e caracterização, são os principais pontos a serem abordados). Desta maneira, a própria implantação de Fe, necessária para a produção destes precipitados, já constitui a nossa técnica de preparação do sistema cristal-amorfo.

#### 4.1.2 Influência dos parâmetros do feixe no processo IBIEC

Os diversos resultados experimentais na área nos indicam que os parâmetros do

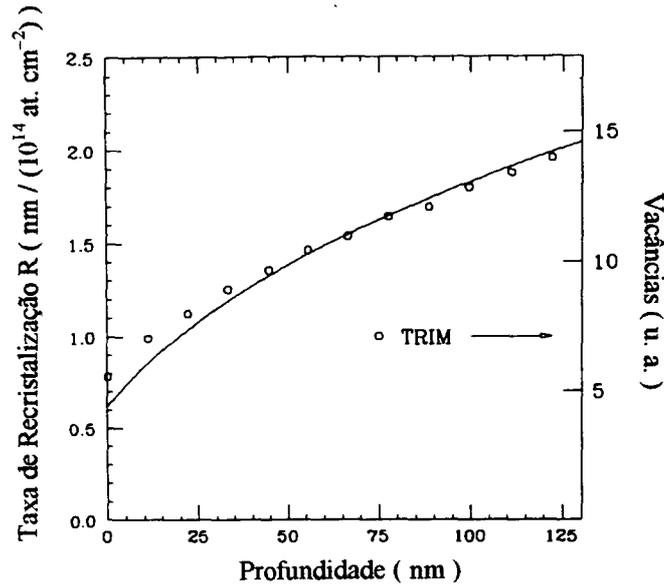


Figura 4.3: A linha contínua refere-se a velocidade de recristalização  $R$  em função da espessura da camada amorfa, obtida durante a recristalização por IBIEC com um feixe de 600 keV de Kr, a uma temperatura de 350°C, e um fluxo iônico de  $\sim 1 \times 10^{12}$  Kr/(cm<sup>2</sup>s) (leia eixo da esquerda). Os círculos abertos correspondem ao cálculo pelo programa TRIM do número de vacâncias geradas por tal irradiação (em unidades arbitrárias e corresponde ao eixo da direita).

feixe que tem influência direta na velocidade de recristalização são dois, a perda de energia nuclear  $\frac{dE}{dx} |_n$  (ver cap. 2), e o fluxo iônico  $\phi$ . No que se refere a perda de energia por colisões elásticas projétil-alvo ( $\frac{dE}{dx} |_n$ ) o seguinte resultado experimental é bastante esclarecedor [44]. Uma camada (Si-a) de  $\sim 160$  nm de espessura foi recristalizada por IBIEC onde a temperatura da amostra era de 350°C e a irradiação feita com um feixe de 600keV de Kr e com um fluxo iônico de  $\sim 1 \times 10^{12}$  Kr/(cm<sup>2</sup>s). Essa camada amorfa foi obtida por implantação em um substrato de Si(100). Através de um gráfico da espessura recristalizada em função da fluência de irradiação, similar ao da figura 4.2 b) (obtido por medidas de refletividade transiente), determinou-se a dependência da velocidade de recristalização  $R$  em função da profundidade (corresponde a linha contínua da figura 4.3).

Na mesma figura temos presente os círculos abertos que correspondem a um cálculo, obtido pelo programa TRIM, que nos fornece o número de vacâncias geradas por esta irradiação em uma dada profundidade (em unidades arbitrárias). Desta figura fica claro uma correlação bastante acentuada entre a velocidade de irradiação e a produção de defeitos pontuais *na interface (c-a)*. De uma maneira mais geral podemos dizer que a velocidade de recristalização é uma função da perda de energia em colisões elásticas ou,  $\frac{dE}{dx} |_n$ . Observe que uma hipótese de difusão de defeitos de

regiões distantes para a interface não é coerente com esta forte correlação observada. Estas conclusões tem sido confirmadas por diversos trabalhos experimentais [44, e suas refs.]. Inclusive Linnros et al. [46] adotando irradiações com diversas espécies atômicas (He, N, Ne, Si, Ar e Kr) a fim de variar a energia depositada por colisões elásticas, obtiveram uma clara evidência experimental de dependência linear entre a velocidade de recristalização<sup>4</sup> e a perda de energia nuclear  $\frac{dE}{dx} |_n$ . Outra característica marcante do processo IBIEC é que excitações eletrônicas praticamente não interferem no processo de recristalização [47, 48]. Este comportamento fica ainda mais evidente quando faz-se uma recristalização induzida por um feixe de *elétrons* [44]. Em tais experimentos, recristalização foi observada somente para aquelas energias de feixe que ultrapassavam uma energia limiar de  $\sim 150$  keV. Acima desta energia o deslocamento de um átomo alvo de seu sítio pode ser ocasionada pela colisão de um elétron, enquanto que abaixo desse limiar nenhuma recristalização foi produzida mesmo em altas fluências de irradiação.

Em resumo, um grande número de resultados experimentais suportam a idéia de que IBIEC é promovido por defeitos gerados por colisões atômicas diretamente na interface (c-a). A perda de energia eletrônica por sua vez, não tem nenhuma influência no processo. Podemos concluir assim, que parâmetros tais como, a massa do íon (espécie atômica) e a energia do feixe também influenciam no processo, mas somente dentro do ponto de vista de que eles interferem no valor da perda de energia nuclear.

Como já mencionamos no início da seção, existe um outro parâmetro que influencia diretamente no processo, o fluxo iônico  $\phi$ . De uma maneira geral, observa-se que quanto menor o fluxo  $\phi$  maior a velocidade efetiva  $R = \frac{dX_{ca}}{d\phi}$  definida pela expressão (4.1) para o IBIEC. Este parâmetro é tão importante a ponto que altos fluxos quase inibem o processo, principalmente para os íons mais pesados [46]. Inclusive Linnros et al. [46] chegam a sugerir que a linearidade verificada por eles entre  $\frac{dE}{dx} |_n$  e a taxa de recristalização R, pode apresentar desvios em fluxos iônicos mais altos, principalmente nos casos de íons mais pesados<sup>5</sup>. A importância desse parâmetro também ficará bem demonstrada na seção seguinte, quando apresentarmos a dependência da velocidade de recristalização R com a temperatura do substrato durante o IBIEC.

### 4.1.3 Influência do estado da amostra no processo IBIEC

Até agora nós somente motivamos o leitor a pensar neste procedimento, que adota uma combinação da energia térmica da amostra com a energia cedida à amostra pelos efeitos balísticos de uma irradiação, como um processo que induz recristalização, daí

---

<sup>4</sup>Na realidade Linnros et al. [46] utilizaram somente a taxa de recristalização inicial obtida para os diferentes íons. Com isto eles pretendiam descartar qualquer influência de contaminação pelo próprio íon ou por danificação ocasionada pela irradiação.

<sup>5</sup>Essa linearidade foi encontrada usando-se um fluxo iônico de  $1 \times 10^{12} \text{cm}^2/\text{s} = 160 \text{nA}/\text{cm}^2$  para as irradiações com os íons mais pesados ( $\text{Kr}^+$  e  $\text{Ar}^+$ )

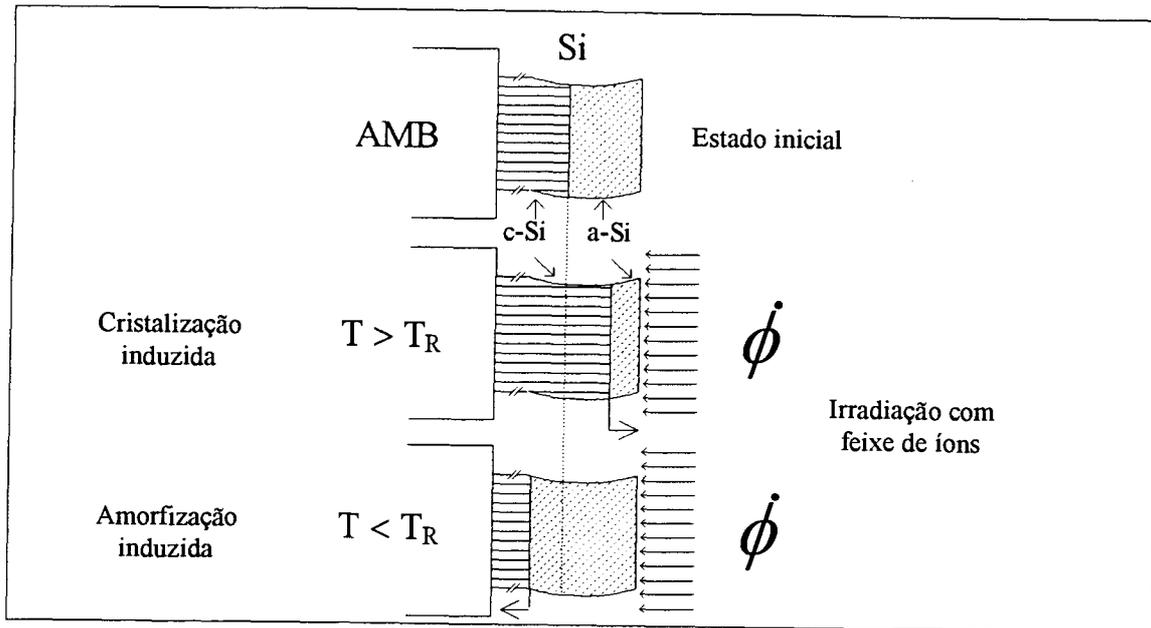


Figura 4.4: Representação esquemática de uma recristalização e de uma amorfização induzidas por feixe de íons. Existe uma temperatura reversa  $T_R$  onde a velocidade da interface é nula e cujo valor é uma função do fluxo iônico  $\phi$ .

o uso da sigla IBIEC (do inglês “Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization”). No entanto, IBIEC é um processo reversível onde o aumento do fluxo iônico  $\phi$  do feixe e/ou o decréscimo da temperatura do alvo podem ocasionar uma amorfização planar camada por camada em vez de uma recristalização epitaxial [44, 49, 50]. Este processo está esquematicamente ilustrado na figura 4.4. Nesta figura  $T$  é a temperatura da amostra. Existe uma temperatura reversa  $T_R$  onde a velocidade da interface é nula e cujo valor é uma função do fluxo iônico  $\phi$ . Em temperaturas  $T < T_R$  a irradiação produz uma amorfização camada por camada enquanto se  $T > T_R$  a recristalização epitaxial começa a ocorrer.

Um exemplo de amorfização planar pode ser vista na figura 4.5 [44]. Esta figura apresenta o resultado de uma irradiação de um sistema, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , composto por uma camada amorfa de  $\sim 90$  nm de Si sobre um substrato de Si (100). Nesta figura estão presentes dois espectros de canalização, um corresponde ao estado inicial antes da irradiação (círculos abertos) e o outro corresponde ao estado após uma irradiação com um feixe de Ar com 1 MeV de energia (círculos fechados). Esta figura deixa claro que uma amorfização induzida por feixe realmente ocorre tornando a camada amorfa  $\sim 50$  nm mais espessa. Um fato notável é que a amorfização ocorre justamente da semente amorfa já existente e não em regiões abaixo da interface (c-a), mesmo sendo a perda de energia por colisões elásticas maior nessas regiões mais profundas. Esta é uma indicação bem clara de que Si amorfo é uma fase bem definida que necessita nuclear antes de crescer.

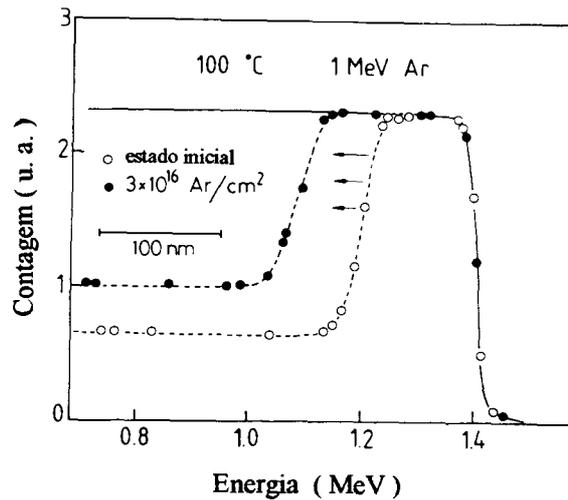


Figura 4.5: Espectros RBS/C (ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ ) antes (círculos abertos) e depois (círculos fechados) de uma irradiação com 1 MeV de Ar até uma fluência de  $3 \times 10^{16} \text{ Ar/cm}^2$  e em uma temperatura de  $100^\circ \text{C}$ . O espectro aleatório é aquele da linha contínua. Note o crescimento planar da fase amorfa. Resultados extraídos da referência [44].

A reversibilidade do processo fica clara quando observam-se gráficos da taxa de deslocamento da interface  $R \times$  inverso da temperatura  $T$ , para um dado fluxo iônico  $\dot{\phi}$  mantido fixo, como aqueles presentes na figura 4.6 [49]. Observe que agora não convém mais falar em termos de taxa de crescimento pois ela pode assumir valores negativos o que caracteriza um processo de amorfização. Tais curvas, obtidas usando-se o fluxo iônico como parâmetro, apresentam-se na forma de retas quase paralelas entre si (observe que não são comportamentos tipo Arrhenius pois ambos os eixos são lineares). Quando estas retas interseccionam o eixo das temperaturas recíprocas, definem a temperatura crítica reversa  $T_R$  que mantém a interface imóvel para aquele determinado fluxo iônico  $\dot{\phi}$ .

Por sua vez, um comportamento do tipo Arrhenius é obtido ao se construir gráficos do logaritmo do fluxo  $\dot{\phi}$  em função do inverso da correspondente temperatura reversa  $1/T_R$ , como podemos verificar na figura 4.7. Essa figura reúne os resultados experimentais de Linnros et al. [49] para diversos feixes de irradiação, incluindo aqueles resultados referentes a irradiação com 1,5 MeV de Xe apresentados na figura 4.6. Observe que diferentes feixes definem diferentes retas, mas a energia de ativação se mantém em torno de 1,2 eV.

Vamos agora comparar estes resultados com os obtidos por recristalização puramente térmica. Nesse caso quem apresenta um comportamento tipo Arrhenius com

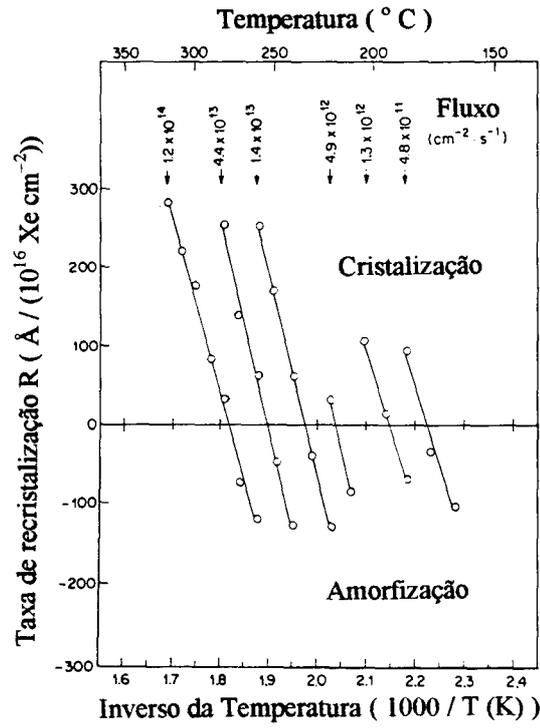


Figura 4.6: Velocidade da interface (c-a)  $R$  versus o recíproco da temperatura  $T$  para irradiações com um feixe de Xe de 1,5 MeV de energia e com o fluxo iônico  $\phi$  como parâmetro. Extraído da referência [49].

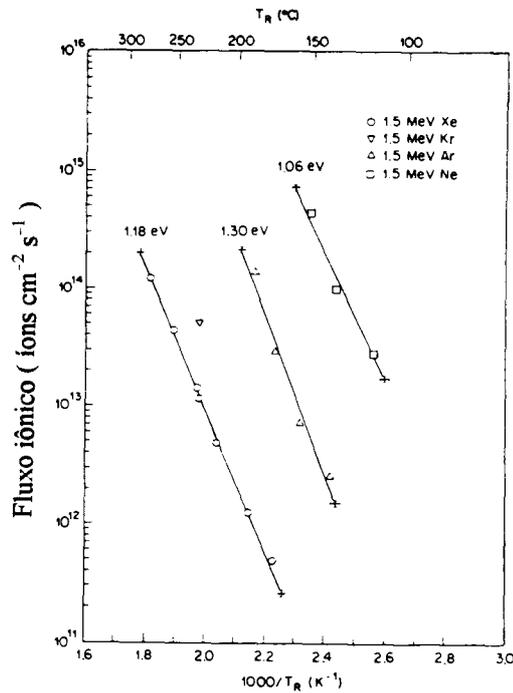


Figura 4.7: Comportamento de Arrhenius observado em curvas do tipo  $\log(\dot{\phi}) \times 1/T_R$ , onde  $1/T_R$  é a correspondente temperatura reversa encontrada para um procedimento de irradiação com um fluxo iônico  $\dot{\phi}$ .

a temperatura é diretamente a taxa de recristalização térmica ( $\frac{dX_{ca}}{dt}$ ). A energia de ativação encontrada é  $(2,68 \pm 0,05)\text{eV}$ , e propõe-se que ela seja a soma de uma energia necessária para a geração de defeitos (que é usualmente quem limita a recristalização térmica) com uma energia necessária para a migração dos defeitos. No caso do IBIEC os defeitos não são gerados termicamente, mas sim por meio de colisões atômicas. Desta maneira, tem sido proposto que a energia de ativação para o IBIEC represente somente uma energia de migração de defeitos. Em analogia ao caso térmico também seria natural esperar um comportamento de Arrhenius da taxa de recristalização  $R$  do IBIEC com a temperatura<sup>6</sup>. E de fato esse foi o procedimento adotado nos primeiros trabalhos [51, 52] onde uma energia de ativação *aparente* de  $\sim 0,3$  eV foi encontrada. O fato é que este valor é muito próximo ao valor da energia de ativação para a migração de vacâncias e, portanto, as vacâncias eram inicialmente consideradas os defeitos promotores da recristalização. No entanto, nós vimos na seção anterior que um grande número de resultados experimentais suportam a idéia de que IBIEC é promovido por defeitos gerados diretamente na interface (c-a) e a hipótese de migração de vacâncias para a interface (c-a) não é coerente com estes resultados. Esse aparente dilema não existe do ponto de vista do modelo de Jackson [53] para o IBIEC (que apresentaremos em uma seção seguinte). Esse modelo, adotando a hipótese de que defeitos são criados e aniquilados aos pares na interface (c-a), obtém que a energia de ativação de  $0,3$  eV é uma energia de ativação aparente que infelizmente coincidiu com a energia de migração das vacâncias por terem sido coletados dados somente em uma faixa restrita de temperatura, mas que não tem nenhum significado físico especial. No entanto, o que realmente dá credibilidade a este modelo em particular, é que ele reproduz o comportamento Arrhenius observado em curvas do tipo  $\ln(\dot{\phi}) \times 1/T_R$  (ver fig. 4.7), e que nos levam à energia de ativação de  $1,2$  eV.

Além da temperatura, outros dois parâmetros da amostra tem sido relevantes para o processo IBIEC, a saber, a orientação cristalina e o tipo de impureza presente na amostra. No que diz respeito à dependência com a orientação cristalina, tem-se observado [44] que a velocidade de recristalização  $R$  é  $\sim 4$  vezes maior para os casos de IBIEC feito sobre a orientação cristalina  $\langle 100 \rangle$  do que quando o substrato está sob a orientação cristalina  $\langle 111 \rangle$ . Entretanto, não se tem notado diferenças na taxa de recristalização entre os substratos orientados ao longo das direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ . O interessante é notar que este tipo de dependência com a orientação cristalina do substrato também ocorre para o caso de recristalização puramente térmica, só que de uma maneira bem mais dramática. Uma comparação entre as recristalizações por IBIEC e puramente térmica, também conhecida por epitaxia de fase sólida (SPE), pode ser vista na tabela 4.1.

Vamos analisar agora a dependência observada com respeito a presença de impurezas na amostra. Quando há impurezas numa amostra de Si duas situações extremas

---

<sup>6</sup>Seriam curvas semelhantes àquelas da figura 4.6 só que agora o eixo y estaria em escala log e só deveríamos considerar os valores positivos de  $R$ .

Orientação	Fatores multiplicativos (ou de conversão)	
	IBIEC	SPE
< 100 >	1	1
< 110 >	1	$\frac{1}{3}$
< 111 >	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{25}$

Tabela 4.1: Fatores multiplicativos que exprimem o comportamento da velocidade de recristalização nos processos IBIEC e puramente térmico (SPE), como uma função da orientação cristalina do substrato. Os fatores estão normalizadas, para cada processo, pelo correspondente valor da velocidade obtida nos substratos de orientação < 100 >.

podem ocorrer [44]:

- i) o IBIEC pode modificar sensivelmente o perfil inicial de impurezas através de uma segregação para a superfície, imposta pelo avanço da frente de recristalização sobre a camada amorfa,
- ii) a concentração de impurezas pode modificar sensivelmente o processo IBIEC.

O caso i) é muito provável para aqueles elementos que possuem um alto coeficiente de difusão na fase (Si-a), já nas temperaturas típicas do processo IBIEC ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), além de possuírem uma bem mais baixa solubilidade na fase cristalina que avança. Essa categoria de impurezas é denominada de *difusores rápidos*, e compreende espécies tais como Cu, Ag e Au.

Já a situação oposta é tida como a categoria dos *difusores lentos*. Os difusores lentos não apresentam o efeito de segregação, uma vez que a velocidade da interface é muito maior que as suas mobilidades no Si. Nesse caso o perfil inicial de concentração dessas impurezas permanece inalterado após o processo. Normalmente esse tipo de categoria é a responsável pela situação ii) acima. Em geral impurezas dopantes, tais como B, P, e As, aceleram o processo, enquanto que impurezas não dopantes, tais como Ar e O retardam. Apesar desse comportamento geral, cada impureza apresenta as suas peculiaridades, como descrito abaixo [44]:

**B e P** : São ótimos aceleradores térmicos do processo mas, no IBIEC, o aumento na taxa de recristalização e a dependência com a concentração são mais fracas. No caso de recristalização térmica o fenômeno de compensação ao se implantar B + P é observado (não há aceleração na recristalização). No entanto, durante o IBIEC foi observada apenas uma compensação parcial.

**As** : Nos recozimentos térmicos não apresenta uma dependência única com a concentração. Além disso, um aumento da taxa é observada em baixas concentrações

seguida por uma retardação do processo em concentrações mais elevadas. Durante o IBIEC, no entanto, foi observada uma dependência com a concentração em três regimes diferentes: em concentrações  $< 4 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$  ( $\sim 0,01 \text{ at.}\%$ ) não há modificações na taxa; entre  $4 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$  e  $2 \times 10^{21} \text{at/cm}^3$  ( $\sim 3,8 \text{ at.}\%$ ) ocorre um aumento suave na taxa com o logaritmo da concentração; para concentrações maiores que  $2 \times 10^{21} \text{at/cm}^3$  há uma queda repentina na taxa de crescimento e finalmente, ao atingir  $\sim 6 \times 10^{21} \text{at/cm}^3$  ( $\sim 11\%$ ) há um rompimento na epitaxialidade.

**Ar :** Nos recozimentos térmicos há uma forte influência dos gases nobres chegando até a impedir a recristalização em concentrações superiores a  $1 \times 10^{20} \text{at/cm}^3$  ( $\sim 0,2 \text{ at}\%$ ). No IBIEC, por sua vez, o Ar não alterou a taxa de crescimento. Provavelmente o feixe, no IBIEC, previne e também dissolve as bolhas de gás nobre já existentes, que poderiam estar competindo com o processo de recristalização no caso puramente térmico.

**O :** A presença de oxigênio é capaz de reduzir a taxa de crescimento por um fator de  $\sim 4$ . No IBIEC uma similar, mas menos severa retardação, é também observada.

**Fe :** Vamos adiantar um pouco os resultados de nosso estudo no que se refere ao IBIEC. Nossas observações experimentais mostram que o Fe é um elemento que se situa na categoria ii) acima. Ele é um difundente lento para o IBIEC, cujo perfil inicial de concentração permanece inalterado para concentrações mais baixas que 5%, no entanto, acima desta concentração, um estreitamento da largura original de  $\sim 10\%$  é observado. Esse estreitamento é conseqüente de um leve deslocamento na direção da superfície da região mais interna do perfil. O Fe é um retardador do processo cuja velocidade não é somente uma função da concentração, mas também depende do tipo de transição de fase dos precipitados de  $\text{FeSi}_2$  que está sendo promovida. Esse ponto será abordado com mais clareza quando apresentarmos a dependência que observamos entre o tipo de fase de  $\text{FeSi}_2$  formada e a concentração de Fe na amostra. O caso puramente térmico, no entanto, apresenta uma forte segregação de Fe para uma estreita camada rente à superfície [54].

Como podemos perceber através desta breve discussão, as influências no IBIEC, tanto da orientação cristalina como também das impurezas presentes na amostra, se assemelham bastante àquelas observadas no caso puramente térmico. Apesar da intensidade dos fenômenos serem bastante diferentes, isto é uma forte indicação de que processos microscópicos similares estão ocorrendo em ambos os casos. Mais precisamente, o mesmo defeito interfacial reponsável pela recristalização térmica também é considerado atuante no IBIEC, *sendo o papel do feixe de íons aquele de aumentar a concentração média destes defeitos.*

#### 4.1.4 Modelo estrutural para a recristalização puramente térmica

Nós agora apresentaremos sucintamente o modelo proposto por Willians e Elliman [55] para descrever o processo de recristalização térmica do Si. Tem-se sugerido [56] que a interface (c-a) atinge um mínimo de energia livre quando ela se apresenta na forma de terraços  $\{111\}$ <sup>7</sup>, ou seja, tomando-se como exemplo o plano (111) em particular, a interface (c-a) é estruturada por planos cristalinos distintos que terminam na região amorfa, sendo que todos eles são planos (111) (terraços). A figura 4.8 a) nos esquematiza esse tipo de estrutura. Essa figura mostra também microterraços perpendiculares (ou “ledges”) de apenas um plano cristalino dispostos ao longo dos planos  $(\bar{1}10)$  ou  $(1\bar{1}0)$ <sup>8</sup>. A recristalização do Si ocorre via movimento destes microterraços ao longo da direção  $[\bar{1}10]$  ou  $[1\bar{1}0]$  respectivamente. Em um desenvolvimento posterior desse modelo de mínima energia interfacial, Spaepen e Turnbull [57] supõem que a interface seria altamente saturada, de maneira que um evento de quebra de ligação seria o responsável pela energia de ativação observada para o processo. Este modelo é capaz de explicar a dependência observada da velocidade de recristalização com a orientação cristalina do substrato vista anteriormente. Note que a velocidade de recristalização depende da concentração dos microterraços  $(\bar{1}10)$  (ou  $(1\bar{1}0)$ ) e que estes, por sua vez, surgem sobre os terraços (111) (ver figura 4.8 a)), portanto quanto mais terraços (111) existirem, mais eficiente será o processo. Observe agora, que quanto mais distante da orientação [111] estiver a nossa interface (c-a), mais estratificada ela estará, propiciando uma maior concentração de microterraços (a velocidade de recristalização nula poderia ser idealmente obtida construindo-se uma interface (c-a) perfeita sobre um único plano (111), para tanto, seria necessário um substrato de Si (111)).

Esse modelo, no entanto, ainda não é capaz de explicar a dependência da velocidade com a dopagem, como vimos na seção anterior. A discussão deste ponto é feita no trabalho de Willians e Elliman [55] que, adotando esse modelo estrutural, são capazes de definir precisamente as posições na interface (c-a) mais favoráveis para ocorrer a quebra de ligações e o futuro rearranjo com o átomo proveniente da fase amorfa. Esse sítio especial (ou defeito) é então o responsável pelo crescimento da fase Si-c. Uma vez definido o defeito responsável pelo processo, eles sugerem que estes defeitos contém níveis de energia eletrônicos bem definidos entre as bandas de valência e de condução do semiconductor (ou seja, dentro do “gap” de banda). Desta maneira, mudanças no nível de Fermi, que são obtidas alterando-se a concentração de dopantes, se manifestarão como mudanças na energia de migração ou de formação

---

<sup>7</sup>Por simplificação, nos exemplos e figuras, sempre tomaremos os planos (111) como modelo de terraços.

<sup>8</sup>São quatro os possíveis microterraços, por exemplo, se estivessemos sobre um terraço  $(\bar{1}11)$  em vez do (111) os microterraços seriam (110) e  $(\bar{1}\bar{1}0)$ .

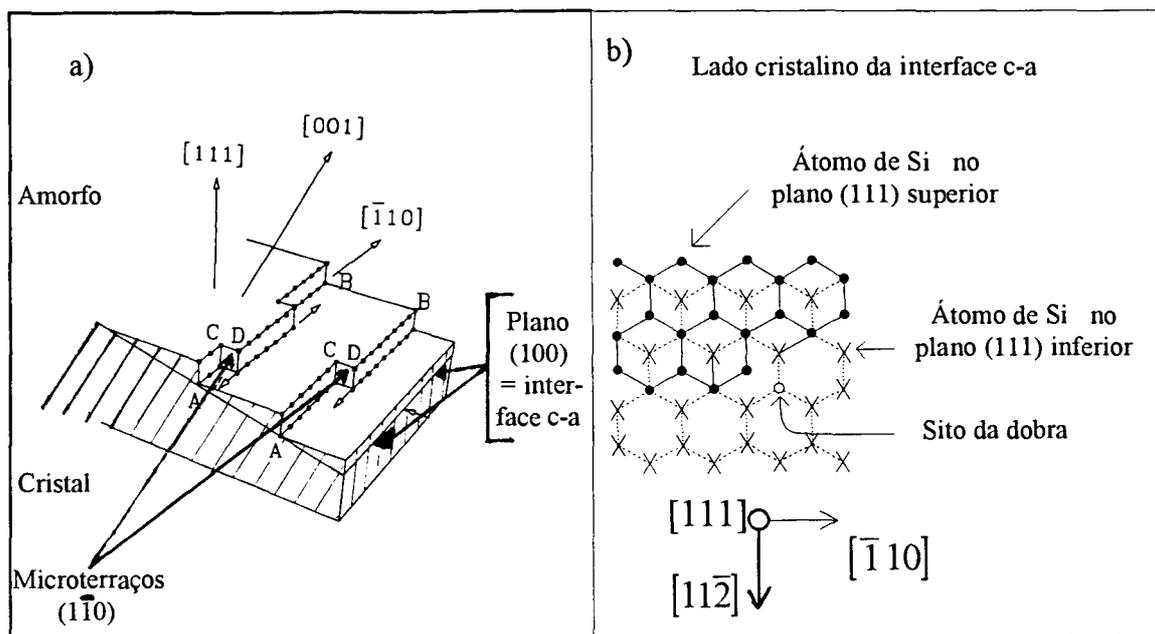


Figura 4.8: A figura a) esquematiza a estrutura de terraços  $\{111\}$  que minimiza a energia interfacial (c-a). Nesta mesma figura estão presentes alguns microterraços perpendiculares aos planos (111) (planos  $\bar{1}10$  ou  $1\bar{1}0$ ). O movimento destes microterraços ao longo das direções  $\bar{1}10$  ou  $1\bar{1}0$  é motivado por um processo de quebra de ligações Si-Si e é o responsável pela recristalização. A figura b) ilustra dois destes terraços (111) (círculos cheios - terraço superior; X - terraço inferior). O sítio mais favorável para ocorrer a recristalização é aquele representado pelo círculo aberto (sítio da dobra).

destes defeitos. Explica-se assim a dependência da velocidade com a dopagem.

Vamos agora definir precisamente este defeito estrutural. A figura 4.8 b) esquematiza dois dos terraços (111). Esta figura é uma vista ao longo da direção [111] onde os átomos do terraço de cima estão representados por círculos cheios e os átomos do plano (111) imediatamente abaixo estão representados por X. Estamos supondo que a parte superior da figura representa a fase amorfa do Si, desta maneira estes planos (111) fazem parte da interface (c-a). Por simplicidade nesta figura está presente apenas um micropatamar ( $\bar{1}10$ ) onde a correspondente direção  $\bar{1}10$  também se encontra indicada. Vamos continuar supondo que cada átomo de Si na interface esteja ligado a outros quatro átomos de Si. Nesta situação o sítio especial para a recristalização é exatamente o sítio marcado com o círculo aberto rente ao micropatamar ( $\bar{1}10$ ) e o denominaremos aqui de *sítio da dobra* (do inglês “kink site”). Observe que o *sítio da dobra*, ao contrário dos outros possíveis sítios na interface do Si sobre o terraço (111), é o único que oferece ao átomo da fase amorfa a possibilidade de no mínimo duas ligações com átomos da fase cristalina. Esta posição é portanto a mais favorável para a ocorrência da recristalização, que ocorre através do movimento do sítio da dobra

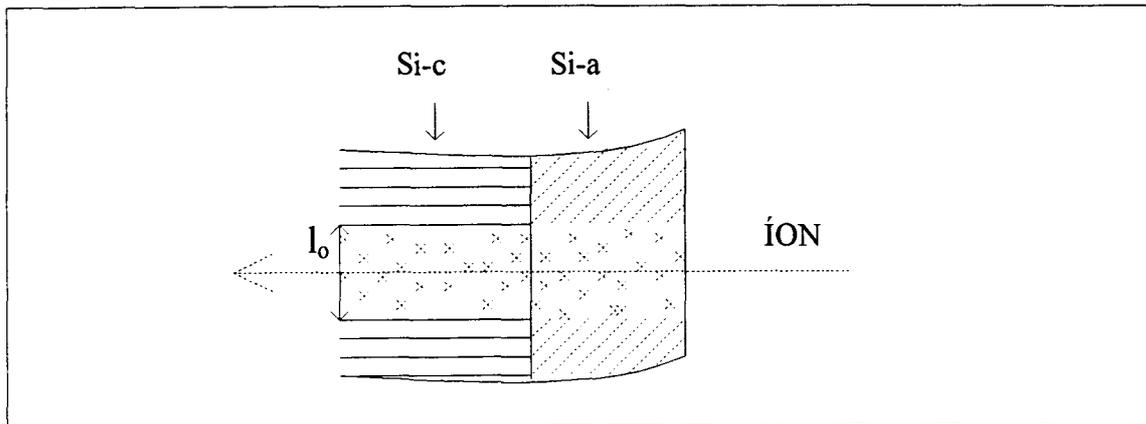


Figura 4.9: Ilustração do rastro de defeitos gerados ao redor do caminho do íon. Jackson assume uma distribuição uniforme de defeitos ao longo da seção transversal de um cilindro de área  $l_0^2$  e com eixo sobre o caminho do íon.

ao longo da direção  $[\bar{1}10]$  (ou  $[1\bar{1}0]$ ) motivado por um processo de quebra de ligação. Portanto a “dobra” é o defeito responsável pela recristalização.

#### 4.1.5 Modelo de Jackson para o IBIEC

Vários modelos assumem a difusão de vacâncias como o principal responsável pelo IBIEC [46, 51, 52]. Estes modelos baseam-se principalmente em duas evidências experimentais:

- i) a determinação de uma energia de ativação de  $\sim 0,3$  eV, que é comparável com a energia para a difusão de vacâncias (0,33 eV)<sup>9</sup>.
- ii) a taxa de recristalização é proporcional à perda de energia por colisões elásticas.

Apesar de todas estas descrições baseadas em vacâncias como sendo o defeito promotor do IBIEC serem capazes de explicar um grande número de resultados experimentais, elas não são capazes de justificar os resultados que predizem que os defeitos responsáveis pelo IBIEC são gerados diretamente na interface (c-a).

Nos apresentaremos agora o modelo elaborado por Jackson [53] que se baseia em uma proposta bastante diferente que até agora vem explicando diversos resultados

<sup>9</sup>Segundo o modelo de Jackson, essa é uma energia de ativação aparente sem qualquer significado físico relevante.

experimentais, entre os quais, aquele apresentado na figura 4.7. Neste modelo cada íon converte um certo volume do cristal na interface (c-a) para o estado amorfo, mas também origina alguns defeitos que se movem ao longo da interface. Esses defeitos promovem a recristalização da fase amorfa, ou seja, permitem o sistema retornar a sua fase termodinâmica mais favorável. A figura 4.9 é uma ilustração deste processo. O modelo admite ainda que os defeitos estão uniformemente distribuídos em uma área  $l_0^2$  transversal ao caminho do íon. Dentro desse ponto de vista, a velocidade líquida do movimento da interface é escrita por,

$$\frac{dX_{ca}}{dt} = \frac{dX_c}{dt} - \frac{dX_a}{dt} \quad (4.2)$$

onde  $\frac{dX_c}{dt}$  e  $\frac{dX_a}{dt}$  são definidas como as velocidades de recristalização e amorfização respectivamente. Admitindo que cada íon amorfiza um volume  $V_a$  de cristal na interface então,

$$\frac{dX_a}{dt} = V_a \dot{\phi}, \quad (4.3)$$

onde  $\dot{\phi}$  é o fluxo iônico da irradiação. Por outro lado definindo a concentração volumar média dos defeitos gerados nas proximidades da interface por  $\langle N \rangle$  e supondo que cada salto atômico de um destes defeitos produza um volume  $\Lambda$  de cristal, a partir de átomos da fase amorfa, a velocidade de recristalização é dada por,

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{a \langle N \rangle \Lambda}{\tau_j}, \quad (4.4)$$

onde  $a$  é a distância interplanar dos átomos no Si ( $a \simeq \frac{a_{Si}}{2} = 0,27\text{nm}$ ) e  $\tau_j$  é o tempo para que ocorra um salto atômico do defeito. Supondo um processo ativado termicamente, esse tempo  $\tau_j$  pode ser reescrito como,

$$\frac{1}{\tau_j} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4.5)$$

onde  $\nu_0$  é um fator pré-exponencial e  $E$  é a energia de ativação para a migração de tais defeitos. Jackson admite agora que os defeitos aniquilam-se aos pares sendo válida a seguinte taxa de decréscimo na concentração de defeitos,

$$\frac{dN}{dt} = -N \frac{N\sigma^2 a}{\tau_j}, \quad (4.6)$$

onde  $\sigma^2$  é uma constante de proporcionalidade definida como a seção de choque para a captura de um defeito por outro. Observe que a fração  $\frac{N\sigma^2 a}{\tau_j}$  nos dá a probabilidade de extinção de um defeito por unidade de tempo.

Essa hipótese é um ponto crucial da teoria, pois é dela que surge a forma funcional logarítmica para a concentração média  $\langle N \rangle$  de defeitos que, como veremos, dá o

embasamento teórico para a construção de curvas experimentais como aquelas vistas na figura 4.7.

Supondo que íons passaram por uma mesma região  $l_o$  com um intervalo de tempo  $\tau_o$  entre passagens consecutivas, a concentração de defeitos  $N^i(t)$  em um instante de tempo  $t$  ( $t \in [(i-1)\tau_o, i\tau_o]$ ) após a passagem do primeiro íon é dada por [53],

$$N^i(t) = \frac{N_o^i}{1 + \gamma(N_o^i/N_o) \frac{(t-(i-1)\tau_o)}{\tau_o}}, \quad (4.7)$$

onde  $N_o$  é a concentração de defeitos geradas pela passagem de um único íon,  $N_o^i$  é a concentração de defeitos acumulada imediatamente após a passagem do  $i$ -ésimo íon, e  $\gamma$  é um parâmetro adimensional que está relacionado aos demais parâmetros por,

$$\gamma = N_o \sigma^2 a \frac{\tau_o}{\tau_j}. \quad (4.8)$$

Uma concentração de estado estacionário para  $N_o^i$ , ou seja,  $N_o^i = N_o^{i+1} = N^i(t = (i+1)\tau_o) + N_o$ , pode ser então calculada pela relação (4.7). Retornando para equação (4.7) com esta concentração de estado estacionário obtida, e integrando a equação resultante em um intervalo de tempo  $\tau_o$  entre a passagem de dois íons consecutivos, obtém-se para a concentração média de defeitos, no estado estacionário, a expressão,

$$\langle N \rangle = \frac{N_o}{\gamma} \ln \left[ 1 + \frac{\gamma}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4}{\gamma}} \right) \right]. \quad (4.9)$$

A velocidade de recristalização pode então ser obtida pelas relações (4.2), (4.3), (4.4) e (4.9) resultando em [53],

$$\frac{dX_{ca}}{dt} = \frac{\Lambda l_o^2 \dot{\phi}}{\sigma^2} \ln \left[ 1 + \frac{\gamma}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4}{\gamma}} \right) \right] - V_\gamma \dot{\phi}. \quad (4.10)$$

As principais características do processo IBIEC podem ser estudadas no caso limite  $\gamma \gg 1$ , i.e.  $\tau_o \gg \frac{\tau_j}{N_o \sigma^2 a}^{10}$ , que corresponde ao regime de baixos fluxos iônicos ( $\tau_o \sim 1s \leftrightarrow \sim 1 \times 10^{12} \frac{\text{ions}}{\text{cm}^2 \cdot s}$ ) onde normalmente os resultados experimentais são obtidos. Nesse caso estamos admitindo que os defeitos gerados por um íon são aniquilados por completo antes da chegada do próximo íon. Nesse limite de  $\gamma \gg 1$  o argumento do logaritmo se reduz simplesmente a  $\gamma$  e a velocidade de recristalização passa a ser,

$$R = \frac{\Lambda l_o^2}{\sigma^2} \left[ \ln \left\{ \frac{\dot{\phi}_o}{\dot{\phi}} \right\} - \frac{E}{kT} \right], \quad (4.11)$$

<sup>10</sup>Observe pela expressão (4.7) que em  $t = \frac{\tau_j}{N_o \sigma^2 a}$  a concentração de defeitos cai à metade de seu valor inicial (considere, por simplicidade, que apenas um íon passou pela área  $l_o$ , i.e.  $N_o^i = N_o$  e  $i=1$ ).

onde  $R \equiv \frac{dX_{ca}}{d\phi} = \frac{1}{\phi} \frac{dX_{ca}}{dt}$  é a velocidade de recristalização conforme usualmente definida para o IBIEC (confira com a relação (4.1)), e também usou-se a definição do parâmetro  $\gamma$  (eq. (4.8)) e o fato do fluxo iônico  $\dot{\phi}$  estar relacionado com  $\tau_o$  ( $\tau_o = \frac{1}{i_o^2 \dot{\phi}}$ ). Observe ainda que introduziu-se na expressão (4.11) um parâmetro que é uma constante para um mesmo íon e mesma energia de irradiação  $\dot{\phi}_o \equiv \frac{N_o \sigma^2 a v_o}{i_o^2} \exp\left(-\frac{V_a \sigma^2}{\Lambda i_o^2}\right)$ .

Note que a equação (4.11) reproduz o comportamento linear das curvas de fluxo iônico em função da temperatura recíproca obtido experimentalmente, como nos mostra a figura 4.6. Mas talvez o resultado mais interessante do modelo de Jackson é que ele realmente fundamenta o comportamento de Arrhenius observado em curvas do tipo  $\ln(\dot{\phi}) \times 1/T_R$  (ver figura 4.7), onde  $1/T_R$  é a temperatura reversa (aquela onde  $R=0$ ) correspondente ao fluxo iônico  $\dot{\phi}$ . Observe que a condição  $R=0$  em (4.11) é satisfeita quando,

$$\ln \left\{ \frac{\dot{\phi}_o}{\dot{\phi}} \right\} - \frac{E}{kT_R} = 0 \quad \text{ou,} \quad \dot{\phi} = \dot{\phi}_o \exp\left(-\frac{E}{kT_R}\right), \quad (4.12)$$

portanto a energia de ativação para o IBIEC é a inclinação de curvas como aquelas da figura 4.7 ( $E=1,2$  eV) e corresponde simplesmente à energia de ativação para a migração dos defeitos. Cabe salientar ainda que Jackson em seu trabalho [53] também admite a hipótese de que um mesmo defeito seja o responsável pela recristalização por IBIEC e por um processo puramente térmico. Para tanto ele inclui um termo de geração térmica de defeitos em seu modelo. Os parâmetros da equação obtida serviram como parâmetros de ajuste para dados experimentais obtidos próximo a região de transição para uma recristalização puramente térmica. A possibilidade de ajuste sugere assim, que o mesmo defeito seja operante nos dois casos. No entanto, Jackson admite como um provável defeito o “dangling bond”. Este é um defeito estrutural da fase amorfa e que só pode ser eliminado por um outro “dangling bond”.

#### 4.1.6 Modelo estrutural para o IBIEC

Como vimos, o modelo de Jackson apresenta uma detalhada descrição do IBIEC, no entanto, resultados experimentais tais como, dependência do processo IBIEC com a orientação cristalina e com a concentração de dopantes na camada amorfa, ainda não foram explicados. Por esse motivo Priolo et al. [58] propõe uma descrição fenomenológica para o IBIEC baseada na observação de que estes efeitos são similares àqueles observados durante a recristalização puramente térmica. A presença de tais efeitos similares sugere que processos similares devem ser operantes em ambos os casos. Seguindo a descrição fenomenológica dada por Willians e Elliman (ver seção 4.1.4), Priolo et al. [58] assumem que os *defeitos da dobra* (“Kinks”) em micropata-  
mares [110] são também os defeitos promotores do IBIEC. Além disso eles notaram que estes defeitos estruturais são perfeitamente compatíveis com o modelo de Jackson, pois são criados e aniquilados aos pares. Esta característica está claramente ilustrada

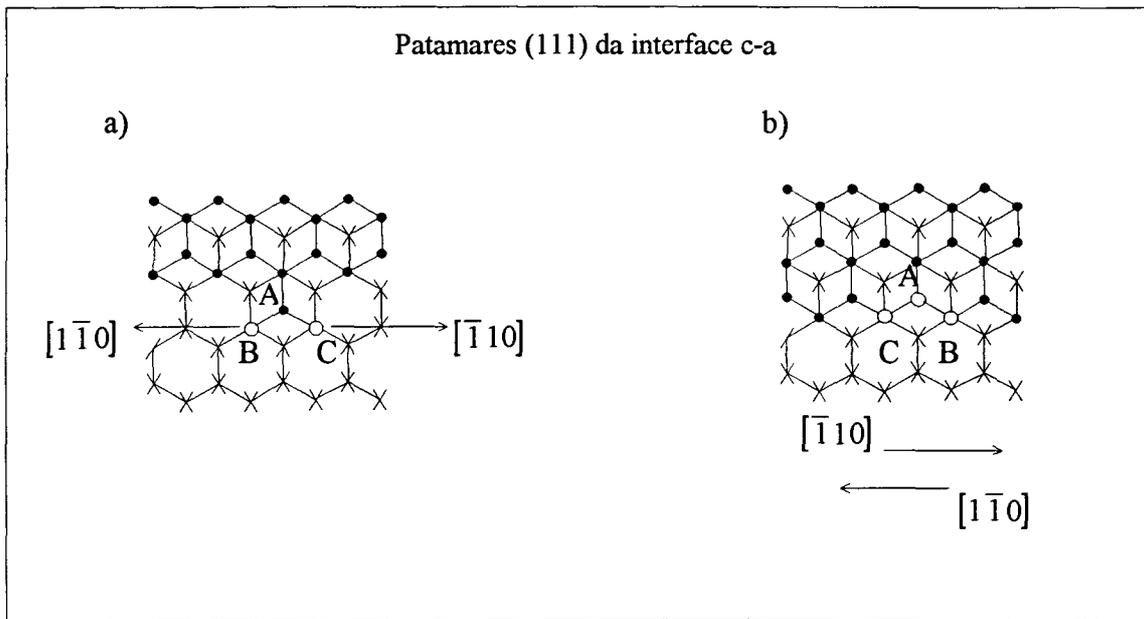


Figura 4.10: Ilustração de como são gerados (figura a)) e aniquilados (figura b)) os defeitos da dobra. Estas figuras mostram dois patamares (111) de átomos de Si, onde os átomos do plano superior estão representados pelos círculos cheios e aqueles pertencentes ao plano inferior são marcados com X. O sítio da dobra está representado pelo círculo aberto.

na figura 4.10 a) e b). Como antes, estas figuras representam dois patamares (111) de átomos de Si, onde os átomos do plano superior estão representados pelos círculos cheios e aqueles pertencentes ao plano inferior são marcados com X.

A figura 4.10 a) exemplifica a criação de sítios da dobra. Suponha que um determinado átomo cristalice na posição A da figura acima. Essa cristalização nucleará dois sítios da dobra rotulados por B e C. Observe que este átomo em A define dois micropatamares, a saber  $(1\bar{1}0)$  e  $(\bar{1}10)$ , e oferece a quaisquer dois átomos de Si, que por ventura venham a ocupar os sítios B e C na figura, no mínimo duas ligações com átomos da estrutura cristalina (uma com o átomo comum A outra com o átomo do plano já formado (distorcida) e talvez uma terceira se o sítio da dobra que está sendo ocupado permitir uma ligação para dentro da página, i.e. com o plano imediatamente inferior). Essas são exatamente as características de dois sítios da dobra, portanto B e C são os ditos sítios da dobra. A recristalização ocorre então pelo movimento de um sítio da dobra ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  e do outro na direção  $[\bar{1}10]$ .

A figura 4.10 b), por sua vez ilustra o processo de aniquilação de um par de sítios da dobra. Suponha que dois sítios B e C, que foram criados de maneira similar ao processo anterior, estão se movimentando em direções opostas. Por isso, haverá um momento em que tais defeitos se encontrarão como nos mostra a figura b) acima. Nessa situação, após a recristalização das posições C e B, os dois sítios da dobra

opostos se transformam em um único sítio A que, quando ocupado, se aniquilará por completo, ou seja, a aniquilação de sítios da dobra sempre ocorre aos pares.

Em sua descrição do IBIEC, Priolo et al. assumem que a geração destes defeitos ocorre termicamente dentro de um regime de “thermal spike” de uma cascata colisional. Esse é um regime imediatamente após a ocorrência de colisões em cascata que dura  $\sim 10^{-13}$ s. Neste regime, uma região de  $\sim 10$ nm ao redor do caminho do íon começa a se termalizar experimentando um processo de quase equilíbrio que termina em  $\sim 10^{-12}$ s após a incidência do íon. Esse regime é caracterizado por temperaturas muito elevadas (supostamente milhares de graus) onde então seria possível gerar uma alta densidade de defeitos da dobra termicamente. Cabe mencionar que a formação deste regime está diretamente relacionada com a deposição de energia nuclear, portanto em acordo com os resultados experimentais. Os autores admitem ainda a possibilidade de geração de defeitos da dobra por intermédio de colisões elásticas atômicas, e que esta deve ser a situação predominante quando o íon da irradiação é leve pois, nesses casos, a cascata colisional não seria densa o suficiente para originar um regime de “thermal spike”. Uma vez os defeitos gerados, é aceito que a sua evolução temporal seja completamente compatível com o modelo de Jackson. A taxa de recristalização pode então ser descrita pelas equações (4.10), (4.11) ou (4.12). Este modelo permite assim explicar todos os resultados experimentais já fundamentados pelo modelo de Jackson e, além disso, explica as dependências do IBIEC com a orientação e impurezas. Priolo et al. [44, 58] chamam a atenção de que, apesar dos defeitos da dobra parecerem bastante adequados para a descrição do IBIEC, outros defeitos também satisfazem as condições impostas pelo modelo de Jackson. Portanto outros defeitos, com características similares ao defeito da dobra, poderiam ser introduzidos neste modelo. Um possível candidato, para uma atuação conjunta com o defeito da dobra, seria o “dangling bond” antes sugerido por Jackson.

## Capítulo 5

### Sistema Fe–Si e procedimento experimental

Neste capítulo vamos apresentar algumas características do sistema Fe–Si, onde daremos mais ênfase ao tipo de estrutura em que encontram-se as diferentes fases do composto  $\text{FeSi}_2$ . Tal preferência se deve ao fato deste trabalho apresentar um estudo da formação de fases por IBIEC deste composto em particular. No entanto, como uma matriz de Si é utilizada, também é conveniente revisarmos um pouco das informações sobre a estrutura deste material. Por último, na segunda parte do capítulo, apresentaremos o procedimento experimental adotado no presente trabalho. Nessa etapa será descrito a preparação das amostras por IBIEC, os tipos de amostras que foram preparadas e os tratamentos térmicos subseqüentes que algumas destas amostras sofreram.

#### 5.1 Sistema Fe–Si

A figura 5.1 apresenta o diagrama de fase do sistema Fe–Si [59]. Como podemos observar no diagrama, o ponto de fusão do Si puro ocorre na temperatura de  $(1412 \pm 2)^\circ\text{C}$ . A figura nos mostra ainda que existem duas fases estáveis do composto  $\text{FeSi}_2$ . Uma fase de alta temperatura, denominada  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (no diagrama de fase procure  $\zeta_\alpha$ ), cuja temperatura de fusão é  $\sim 1220^\circ\text{C}$ , e uma fase de baixa temperatura, denominada  $\beta\text{-FeSi}_2$  (no diagrama de fase procure  $\zeta_\beta$ ). A transição  $\alpha \leftrightarrow \beta$  é  $\sim 950^\circ\text{C}$  (existe uma estreita faixa de temperatura entre  $937^\circ\text{C}$  e  $982^\circ\text{C}$  onde há coexistência destas duas fases). A fase de alta temperatura  $\alpha$  é uma fase metálica não estequiométrica que se situa em  $\sim 71$  at.% de Si. Esse desvio da concentração estequiométrica de  $\sim 67$  at.% de Si é fruto da estrutura apresentar um mínimo  $\sim 13$  % de sítios de Fe vacantes. Já a fase de baixa temperatura  $\beta$  é uma fase semicondutora e estequiométrica. Existem ainda duas fases  $\text{FeSi}_2$  metaestáveis, a saber,  $\gamma\text{-FeSi}_2$  e pseudomórfica. A fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  é condutora e ocorre no intervalo de temperatura onde a fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  deveria ser obtida. No entanto, segundo os nossos estudos, não existe uma temperatura de transição precisa para a transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  sendo a mais alta temperatura de

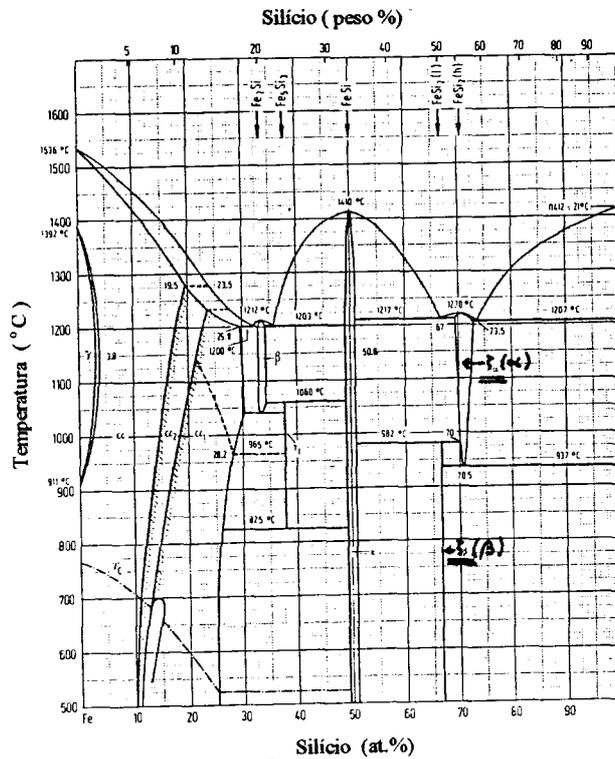


Figura 5.1: Diagrama de fase do sistema Fe-Si

transição obtida em torno de 700°C. Quanto a também recentemente descoberta fase FeSi<sub>2</sub> pseudomórfica, ela tem se mostrado estável até somente ~500°C.

O ferro é uma espécie que em altas temperaturas difunde rapidamente no Si [60]. O mecanismo de difusão dominante é a difusão intersticial. A constante de difusão para o Fe pode ser determinada da relação de Arrhenius,  $D(\text{Fe}_i) = 1.3 \times 10^{-3} \exp(-0,68\text{eV}/kT)\text{cm}^2/\text{s}$  [60]. O Fe diluído no Si ocupa preferencialmente sítios intersticiais sendo a sua solubilidade extremamente baixa. Ela é dada por  $C_{\text{Fe}} = 1.48 \times 10^3 \exp(-2.87\text{eV}/kT)\text{at.}\%$  [60] onde  $k$  é a constante de Boltzmann ( $k = 8,617 \times 10^{-5}\text{eV}/\text{K}$ ). Portanto a concentração de Fe intersticial em uma matriz de Si é de somente  $C_{\text{Fe}} = 7 \times 10^{-10}\text{at.}\%$  para uma temperatura de 900°C. Essas relações nos fornecem a energia de ativação para a migração do Fe em Si,  $E_m = 0,68\text{ eV}$ , e a energia de ativação  $E_f$  para transferir o átomo de Fe de um metal, ou siliceto, para a matriz Si (ou vice-versa) como sendo,  $E_f = 2,87\text{ eV}$ .

### 5.1.1 Estrutura do Si

A estrutura do Si é conhecida por *estrutura do diamante* [61, 62]. Os cristais com esse tipo de estrutura são o carbono (diamante), o próprio silício, o germânio e o estanho cinza. A tabela 5.1 abaixo resume os parâmetros de rede a destes cristais.

Essa estrutura pode ser construída adotando-se uma base de dois átomos idênticos associada a cada ponto de uma rede cúbica de face centrada (fcc), a saber, (0,0,0) e (1/4,1/4,1/4)a. A figura 5.2 apresenta ilustrações da estrutura assim obtida em situações diferentes. A figura 5.2 a) representa o cubo unitário desse tipo de estrutura.

Elemento	<i>Elementos com estrutura diamante</i>	
	Nome	a (nm)
C	Diamante	0,357
Si	<b>Silício</b>	<b>0,543</b>
Ge	Germânio	0,566
$\alpha$ -Sn	Estanho cinza	0,649

Tabela 5.1: *Elementos com estrutura diamante.*

Esta célula unitária contém oito átomos e é relativamente vazia, pois a proporção máxima de volume disponível que pode ser preenchido por esferas é de somente 34% (corresponde a 46% do fator de preenchimento de uma estrutura fcc). A figura 5.2 b) procura dar uma noção de conjunto dessa estrutura cristalina. As figuras 5.2 c) d) e e) são projeções da figura a) sobre os planos (100), (110) e (111) respectivamente.

Observe que cada átomo nesta estrutura se encontra rodeado por 4 vizinhos equidistantes nos vértices de um tetraedro regular. Esse tipo de arranjo cristalino é uma consequência direta da ligação covalente tetraédrica apresentada por estes elementos como nos esquematiza a figura 5.3 (todos eles pertencem ao grupo 4A da tabela periódica).

Observe na figura 5.3 que os planos (111) são constituídos de átomos que contém somente uma ligação ao longo da direção  $\langle 111 \rangle^1$ .

## 5.2 Estruturas cristalinas das diversas fases do disiliceto de ferro

As figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 ilustram as diferentes estruturas cristalinas em que o composto  $\text{FeSi}_2$  pode ser obtido. Em nossas ilustrações, os átomos de ferro estão representados pelos círculos cheios enquanto que os de silício pelos círculos abertos.

A figura 5.4 ilustra a estrutura da fase  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Na figura a) temos o cubo unitário desse tipo de estrutura, a figura b) apresenta uma “supercélula” formada por um conjunto de quatro cubos unitários visando facilitar futuras comparações com a estrutura fluorita da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , e as figuras c) d) e e) são projeções desta supercélula

<sup>1</sup>Nós vimos no capítulo anterior que a interface c-a é estruturada em termos de patamares (111). Csepregi et al. [56] chegam a esta conclusão argumentando que, para ocorrer uma recristalização epitaxial, átomos da fase amorfa na interface devem ser transferidos para posições onde no mínimo duas de suas ligações sejam com átomos já pertencentes a fase cristalina. A figura 5.3 nos mostra que uma cristalização sobre planos (111) só possibilitaria uma ligação com um átomo da fase cristalina para cada átomo da fase amorfa, portanto recristalização epitaxial não deve ocorrer por crescimento ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ .

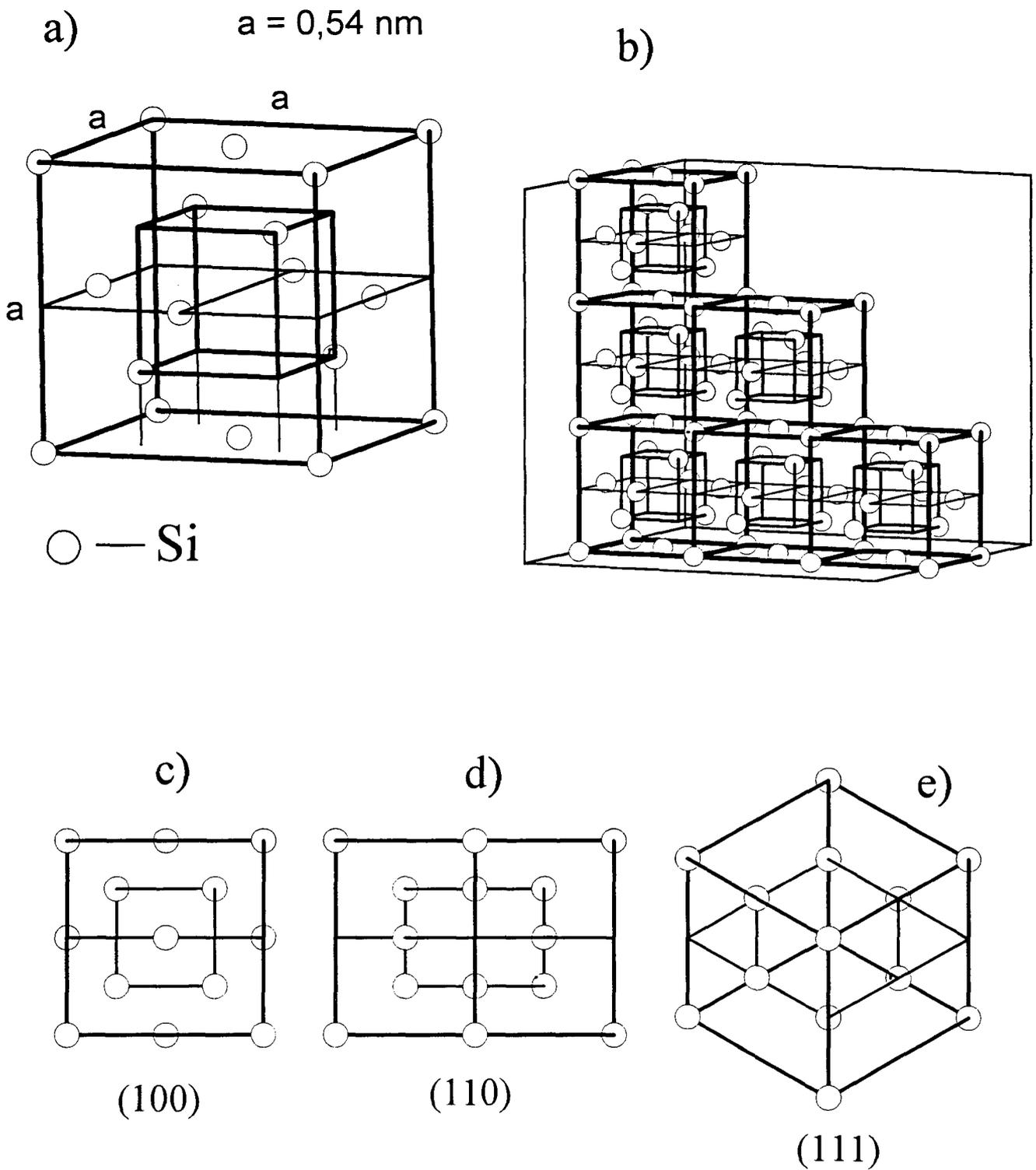


Figura 5.2: Ilustração de uma célula unitária isolada da estrutura diamante (fig. a)), de um cristal hipotético contendo 6 células (fig. b)), e das correspondentes projeções da célula unitária sob os planos (100) (fig. c)), (110) (fig. d)) e (111) (fig. e)).

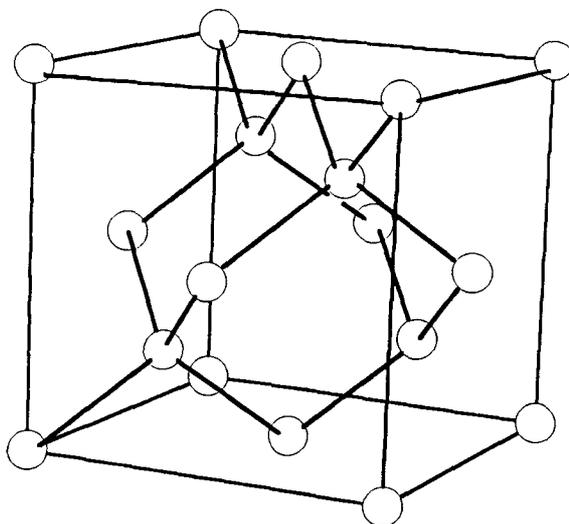


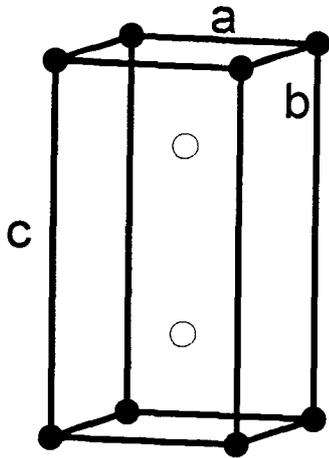
Figura 5.3: *Estrutura cristalina do Si mostrando o arranjo da ligação tetraédrica.*

b) sobre alguns planos escolhidos. A fase  $\alpha$  tem uma rede tetragonal. Sua célula unitária tem dimensões  $a = b = 0,269\text{nm}$  e  $c = 0,513\text{nm}$  e contém um átomo de ferro (correspondem aos círculos cheios nos vértices) e dois átomos de silício (são os dois átomos completamente no interior da célula). Esta fase apresenta um comportamento metálico com uma resistividade em temperatura ambiente de  $250\ \mu\Omega\text{cm}$  (note que o Fe tem  $\rho = 9,8\ \mu\Omega\text{cm}$  e que o Si tem  $\rho = 1 - 2000\ \Omega\text{cm}$ , dependendo da dopagem) [63]. Como já mencionamos, ela apresenta uma grande quantidade de sítios de Fe vacantes, entre 13 e 23% [64], o que viabiliza a sua formação em uma larga faixa de concentrações.

Por sua vez, a outra estrutura estável do  $\text{FeSi}_2$ , não é tão simples. A estrutura cristalina da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  se encontra ilustrada na figura 5.5. Em a) temos o cubo unitário desse tipo de estrutura, e as figuras b), c) e d) são projeções de a) sobre alguns planos escolhidos. Como podemos perceber a fase de baixa temperatura  $\beta\text{-FeSi}_2$  tem uma rede ortorrômbica com 48 átomos na célula unitária (16 átomos de Fe e 32 átomos de Si). A célula unitária possui dimensões  $a = 0,986\ \text{nm}$ ,  $b = 0,779\ \text{nm}$  e  $c = 0,783\ \text{nm}$  [65]. Esta estrutura pode ser interpretada como uma estrutura fluorita distorcida, como nos mostram as linhas tracejadas desenhadas na figura b) (projeção sobre o plano (100)). Como já mencionamos anteriormente esta fase, é semicondutora com um faixa de banda proibida (“gap”) de  $0,87\ \text{eV}$  [5].

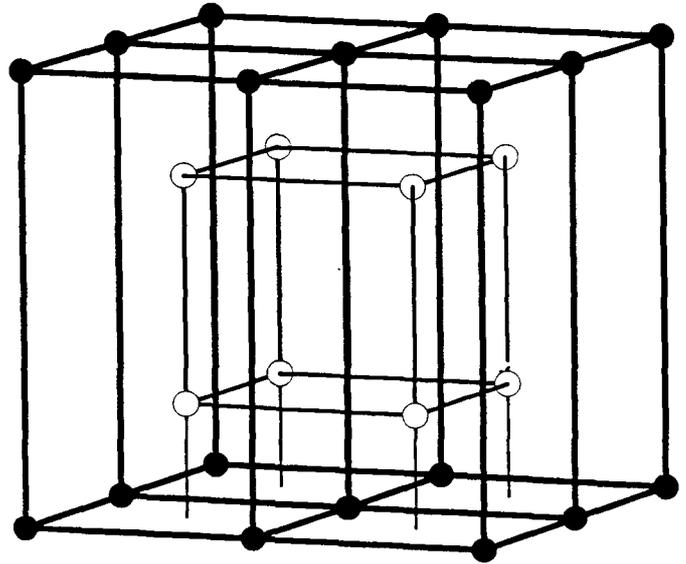
A fase metaestável  $\gamma$  tem a estrutura  $\text{CaF}_2$  (ou fluorita) [61]. Esta estrutura está ilustrada na figura 5.6 a) e pode ser interpretada como uma rede cúbica de face centrada a qual é atribuída uma base de três átomos a cada ponto desta rede, a saber, átomo de Fe em  $(0,0,0)$  e dois átomos de Si em  $\pm(1/4,1/4,1/4)a$ . O parâmetro de

a)  $a = b = 0,269 \text{ nm}$   
 $c = 0,514 \text{ nm}$



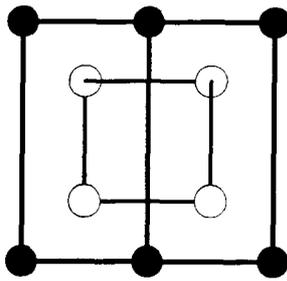
○ — Si  
 ● — Fe

b)



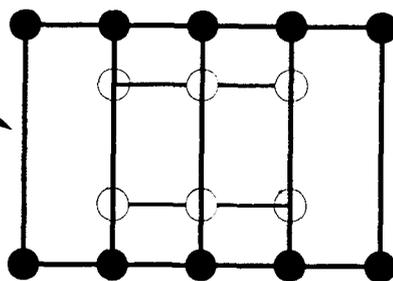
c)

$2a (=2b)$



(100) ou (010)

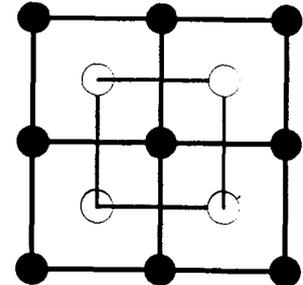
d)



(110)

e)

$2b$

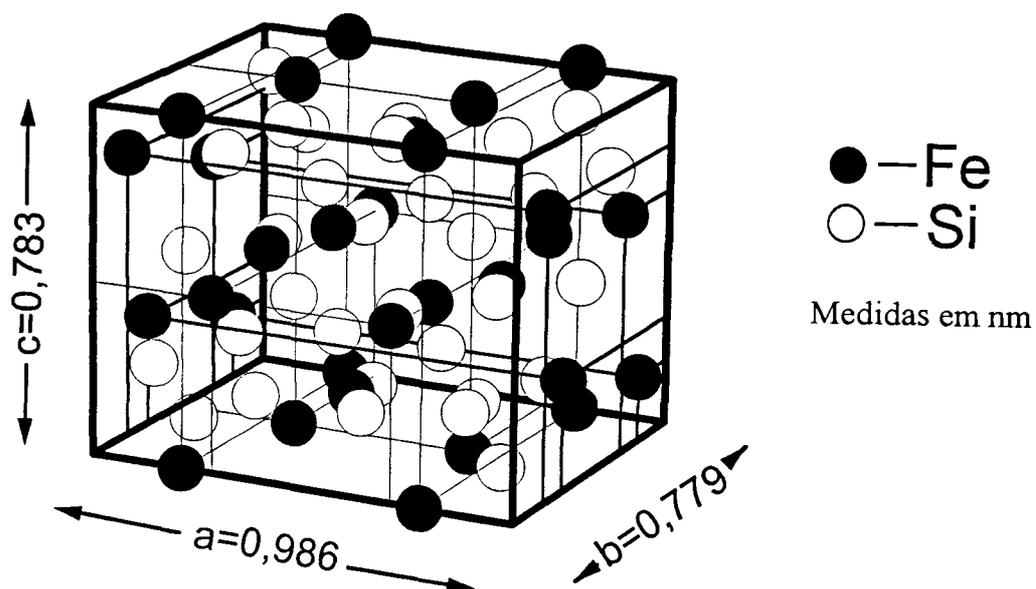


$2a$

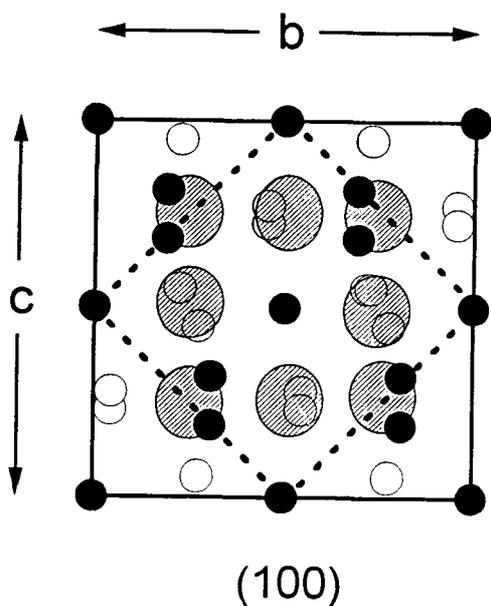
(001)

Figura 5.4: Ilustração de uma célula unitária isolada da estrutura  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (fig. a), de uma supercélula formada por 4 células unitárias (fig. b), e das correspondentes projeções desta “supercélula” sob os planos (100) (ou (010)) (fig. c), (110) (fig. d) e (001) (fig. e).

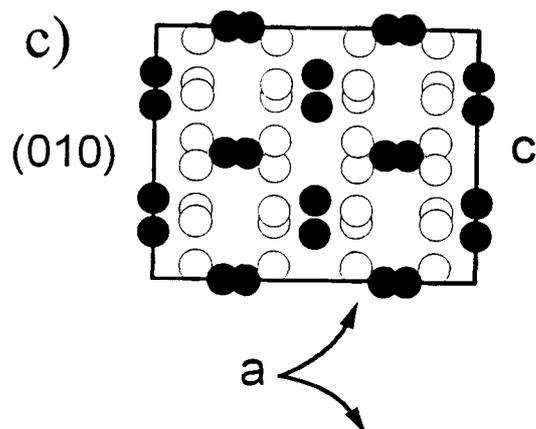
a)



b)



c)



d)

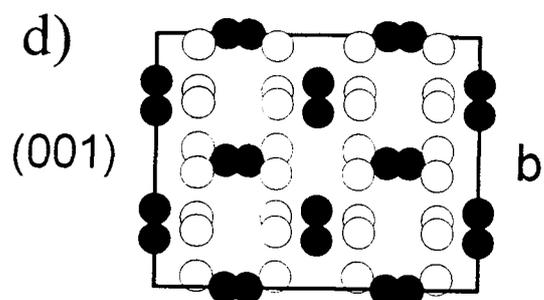


Figura 5.5: Ilustração de uma célula unitária isolada da estrutura  $\beta\text{-FeSi}_2$ , e das correspondentes projeções desta célula unitária sob os planos (100) (fig. b)), (010) (fig. c)) e (001) (fig. d)). A figura b) também nos auxilia a entender a estrutura  $\beta\text{-FeSi}_2$  como uma estrutura fluorita distorcida através das linhas tracejadas nela presente.

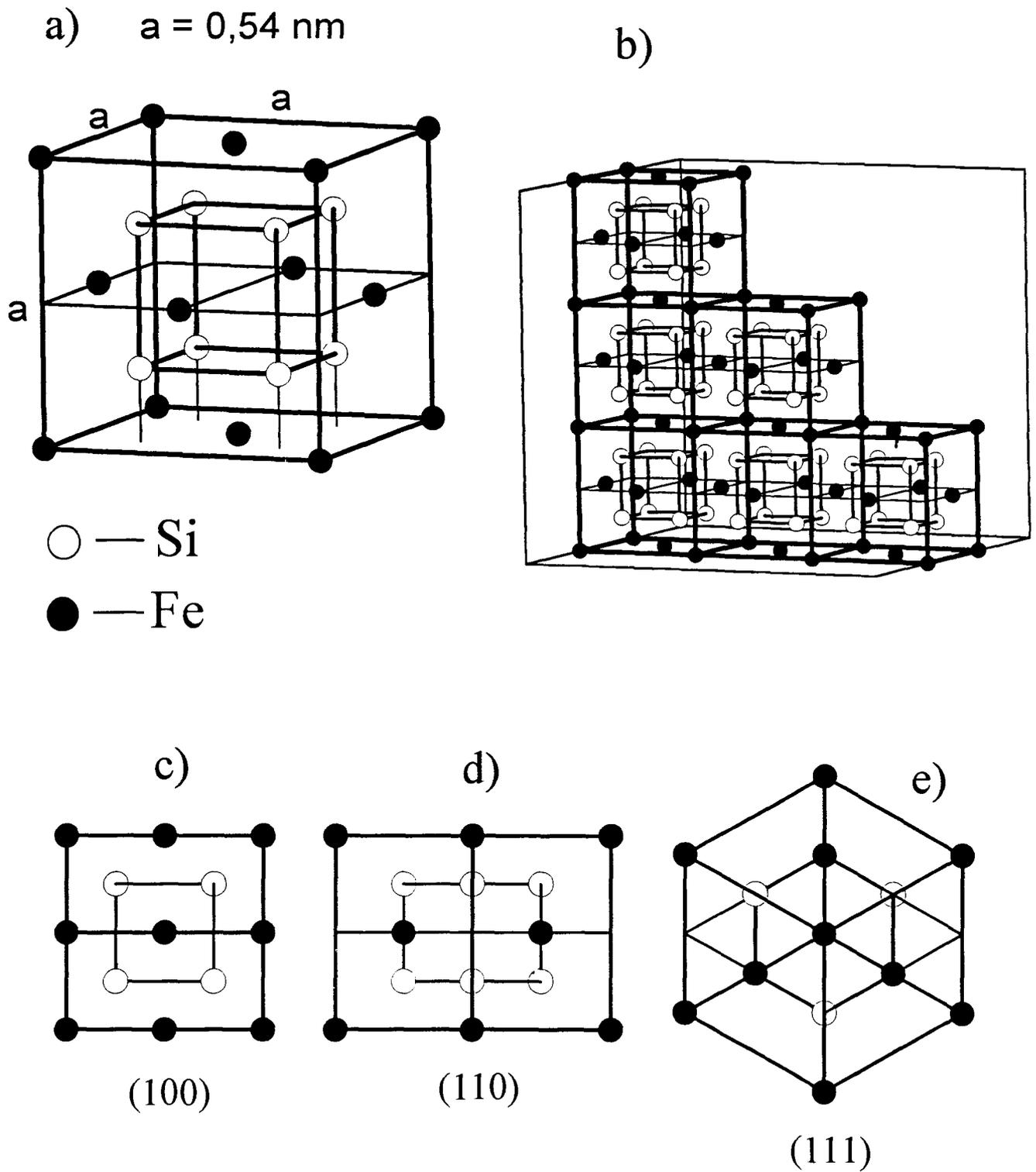


Figura 5.6: Ilustração de uma célula unitária isolada da estrutura  $\gamma\text{-FeSi}_2$  (fig. a)), de um cristal hipotético contendo 6 células (fig. b)), e das correspondentes projeções da célula unitária sob os planos (100) (fig. c)), (110) (fig. d)) e (111) (fig. e)).

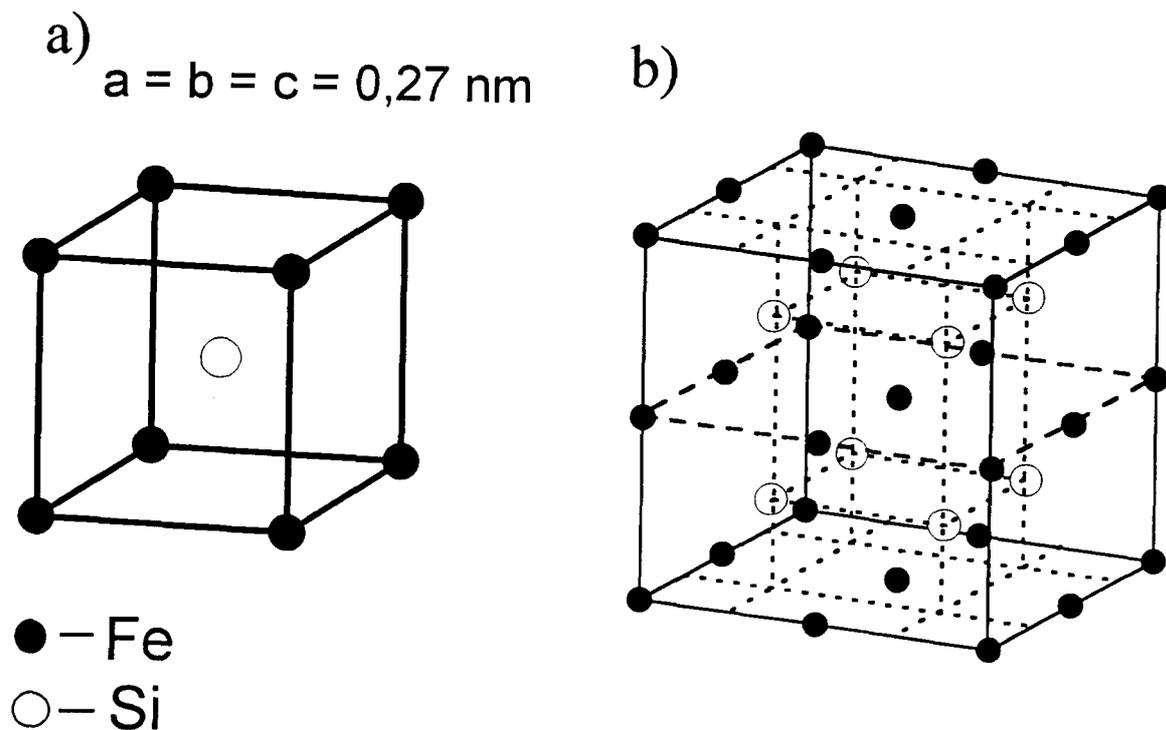


Figura 5.7: Ilustração de uma célula unitária da estrutura pseudomórfica (fig. a)) e de uma supercélula constituída de 8 células unitárias (fig. b)), para fins de comparação com a estrutura da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ .

rede desta estrutura cúbica, se não for igual, é muito próximo ao da estrutura do Si (0,543 nm). A figura 5.6 b) apresenta um cristal  $\gamma\text{-FeSi}_2$  hipotético constituído por 6 cubos unitários, enquanto que as figuras c), d), e e), são projeções do cubo unitário a) sobre os planos (100), (110) e (111) respectivamente. É interessante notar que esta é a única estrutura estável em que se formam outros dois disilicetos de metais de transição, o  $\text{CoSi}_2$  e o  $\text{NiSi}_2$ . A estrutura destes outros dois disilicetos é idêntica a da  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , apenas que agora os átomos de Fe passam a ser átomos de Co e Ni respectivamente. A tabela 5.2 compara os parâmetros de rede destas três estruturas.

Sem dúvida uma pergunta intrigante agora procede. Porque a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  não é a fase estável ou uma das fases estáveis do disiliceto de ferro? Esta pergunta está fundamentada não só pela a fluorita ser a única estrutura estável para os outros dois disilicetos, mas também pela observação de que a fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  pode ser descrita como uma estrutura fluorita distorcida [65]. As direções [100], [010] e [001] da estrutura fluorita, correspondem às direções [100], [011] e [0 $\bar{1}$ 1] da estrutura da  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Esta

<i>Compostos com estrutura fluorita</i>	
Disilicetos	a (nm)
$\gamma\text{-FeSi}_2$	$\simeq 0,543$ (Si)
$\text{CoSi}_2$	0,536
$\text{NiSi}_2$	0,539

Tabela 5.2: *Parâmetros de rede dos disilicetos.*

analogia entre as estruturas se resumem nas seguintes relações entre os parâmetros de rede [65],

$$\begin{aligned} a_{(\beta\text{-FeSi}_2)} &\simeq 2 \times a_{(\gamma\text{-FeSi}_2)} \\ b_{(\beta\text{-FeSi}_2)} &\simeq c_{(\beta\text{-FeSi}_2)} \simeq \sqrt{2} \times a_{(\gamma\text{-FeSi}_2)}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

e estão representadas graficamente pelas linhas tracejadas presentes na projeção da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  ao longo da direção [100] (fig. 5.5 b)).

Até mesmo antes dos primeiros indícios experimentais da existência de uma fase metaestável de  $\text{FeSi}_2$  com estrutura fluorita, Christensen [66] apresentou cálculos teóricos para tal estrutura (naquela época hipotética). Em seu trabalho Christensen mostra que a fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  seria uma fase metálica se sua estrutura cristalina fosse a mesma de seus vizinhos de tabela periódica (cobalto e níquel). Calculando o espectro eletrônico deste suposto cristal “hipotético”, e que atualmente corresponde à fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , Christensen obteve que a posição do nível de Fermi para este cristal coincidiria com a energia onde ocorre um pico intenso na função densidade de estados. Segundo Christensen este tipo de situação sugere que o  $\text{FeSi}_2$  em uma estrutura fluorita seria altamente instável. O autor sugere em seu trabalho que o sistema poderia baixar a sua energia por intermédio de processos que acarretassem na divisão deste pico da função densidade de estados em dois, um abaixo da energia de Fermi e outro acima. Duas possibilidades foram então discutidas: a) um fenômeno de polarização dos spins eletrônicos do material mantendo-se a estrutura fluorita; b) uma distorção na estrutura cristalina da fluorita.

Como sabemos, a natureza preferiu adotar o procedimento b) que culminou no surgimento da fase semicondutora  $\beta\text{-FeSi}_2$ . O autor chama a atenção que se fosse o fenômeno a) que estivesse ocorrendo, um pequeno momento magnético deveria estar presente.

Um outro ponto interessante do trabalho de Christensen [66] é que ele prevê<sup>2</sup> uma largura de banda proibida próximo ao valor medido de  $\sim 0,85\text{eV}$  e também um parâmetro de rede que se desvia em menos de 1% do valor experimental. Já uma comparação teórico-experimental para o parâmetro de rede da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  atualmente

<sup>2</sup>Em seu cálculo das propriedades eletrônicas da  $\beta\text{-FeSi}_2$ , ele utiliza a estrutura determinada na referência [65] (corresponde a figura 5.5) como parâmetro de entrada do procedimento numérico.

pode ser feita adotando-se o valor teórico previsto por Christensen e um valor experimental muito próximo ao parâmetro de rede do Si, conforme demonstram trabalhos experimentais recentes [6, 67, 68]. Fazendo-se isto obtém-se que a previsão é 1,5% inferior.

Existe ainda uma última estrutura do disiliceto de ferro: a fase pseudomórfica  $\text{FeSi}_2$ . Chama-se de Pseudomorfismo, no caso de camadas formadas em epitaxia com um substrato, o fenômeno que torna possível sintetizar novas fases na forma de filmes finos. Estas novas estruturas são sintetizadas de uma maneira tal que casam bem com a rede do substrato, e podem surgir quando o desajuste geométrico, entre a estrutura do substrato e as fases que existem no diagrama de fase, é bastante acentuado (normalmente  $\sim 10\%$ ). Uma fase pseudomórfica do  $\text{FeSi}_2$ , segundo este conceito, foi determinada por H. von Känel et al [69]. De fato, a maneira mais correta de notá-la seria  $\text{FeSi}_{1+x}$  onde  $0 \leq x \leq 1$ , i.e. ocorre tanto em substituição às estruturas estáveis  $\epsilon\text{-FeSi}$  como também  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Esta fase pseudomórfica apresenta-se sob a forma de uma estrutura CsCl com um parâmetro de rede próximo à metade da constante de rede do Si portanto,  $a(\text{pseud.}) \sim 0,27\text{nm}$ . Esta estrutura encontra-se ilustrada na figura 5.7 onde em a) temos o cubo unitário correspondente e em b), uma “supercélula” formada por 8 destes cubos unitários. Uma análise desta figura nos fará concluir que cada átomo se situa no centro de um cubo constituído de espécies opostas (em nosso caso Fe e Si). Como é obvio, se todos os pontos de tal estrutura estão ocupados pelas suas correspondentes espécies atômicas, então a proporção Fe:Si é 1:1 e corresponde ao caso  $x=0$ . No entanto, esta fase pseudomórfica pode ser observada em uma grande faixa de concentrações ( $0 \leq x \leq 1$ ) porque vacâncias podem ser distribuídas de uma maneira aleatória e intensa na subrede de Fe tornando-a uma fase rica em Si. Observe que é o fato de existir aleatoriedade na ocupação dos sítios de Fe por vacâncias, que mantém uma estrutura tão rica em defeitos com a mesma simetria da fase CsCl. Observe ainda, com o auxílio das figuras 5.6 a) e 5.7 b), a grande semelhança entre as estruturas  $\gamma\text{-FeSi}_2$  e a estrutura da fase pseudomórfica (imagine ainda alguns sítios de ferro vacantes para que a proporção correta de Fe para Si seja atinjida). Apesar desta grande semelhança os padrões de difração de cada estrutura apresentam diferenças o que torna possível distinguí-las por TEM [69] e [38, pág. 268]. Os pontos da figura de difração da estrutura CsCl correspondem às reflexões pelos planos de difração (hkl) onde os índices ímpares estão ausentes, enquanto que na estrutura fluorita os pontos de difração correspondentes aos índices ímpares também estão presentes.

### 5.3 Situações em que se obtém as fases metaestáveis $\text{FeSi}_2$

Tanto a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  como também a fase pseudomórfica foram apenas recentemente descobertas. A primeira evidência experimental da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  foi publicada por Onda et al. [67] no início do ano de 1992. No mesmo ano, von Känel et al. [69]

relatam o surgimento de uma fase pseudomórfica  $\text{FeSi}_{1+x}$  que poderia ser encontrada na mesma estequiometria do disiliceto de ferro i.e.  $x=1$ . Desde então muitos trabalhos [6, 7, 70, 71, 72] têm se dedicado à descoberta de diferentes processos para a obtenção destas fases, à sua caracterização por diferentes técnicas bem como ao estudo dos processos pelos quais elas se estabilizam.

O motivo pelo qual estas fases só foram percebidas tão recentemente deve-se ao fato de que elas são sintetizadas ou sob a forma de filmes finos ou então obtidas por intermédio de algum processo essencialmente fora do equilíbrio termodinâmico como, por exemplo, recristalização por IBIEC (Desimoni et al. [6]) ou então pela fusão, com pulsos de laser de alta energia, de uma fina camada de disiliceto de ferro (Grimaldi et al. [7]). Nas páginas seguintes apresentamos uma tabela que sintetiza os processos que resultam na obtenção de no mínimo uma destas fases metaestáveis.

Da análise desta tabela verificamos que existe um acordo comum entre todos estes trabalhos experimentais quanto à estabilização destas fases metaestáveis: ela está baseada no perfeito casamento destas fases cúbicas com o substrato de Si(111). Isto fica melhor compreendido se dividirmos a energia livre do sistema (filme + substrato) como a soma de dois termos: a) uma energia livre interfacial que realmente é minimizada quando as fases metaestáveis são crescidas; b) uma energia livre volumétrica que por sua vez é minimizada quando a fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  é atingida. Como a parte b) é tanto maior quanto mais espesso for o filme, então é natural existir uma espessura crítica para ocorrer a transição (cúbica  $\rightarrow \beta$ ), a partir da qual a energia volumétrica torna-se o termo dominante na estabilização do sistema.

Cabe mencionar ainda que o trabalho de Desimoni et al. [6] é o único que não se baseia em estabilização por formação de filmes finos. No entanto, este trabalho não apresentou um estudo de estabilidade térmica sendo o primeiro destes estudos feito posteriormente por Lin et al. [68]. Neste estudo, Lin et al. [68] mostravam que os precipitados de  $\gamma\text{-FeSi}_2$  se mantinham estabilizados em uma matriz de Si(001) em virtude de seu pequeno tamanho ( $<10\text{nm}$  de raio). A transição para a fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  começa a ocorrer à medida que os precipitados aumentam de tamanho como um resultado de um processo de crescimento dos precipitados. Maiores detalhes sobre este processo serão fornecidos mais adiante, não só do ponto de vista de TEM mas também pela ótica das outras técnicas por nós utilizadas. Por agora, o importante é notar que o princípio físico que faz com que os pequenos precipitados estejam na estrutura  $\gamma\text{-FeSi}_2$  é exatamente o mesmo que no caso dos filmes: a energia interfacial do sistema predomina sobre a energia de volume (observe que quanto menor é o precipitado maior é a razão  $\frac{\text{área interfacial}}{\text{volume do precipitado}}$ ).

Ainda no que diz respeito aos trabalhos citados na tabela acima, também é interessante observar que há uma certa “superposição” na obtenção das fases metaestáveis por MBE, i.e. trabalhos distintos usando basicamente o mesmo procedimento resultam em diferentes fases metaestáveis, veja, por exemplo, Onda et al. [67] e Siringhaus et al. [70] na tabela. Possivelmente a ordem atômica local do Fe é um parâmetro cinético que depende das condições experimentais exatas do MBE [73], vindo a de-

Algumas das maneiras de se obter as fases metaestáveis		
Procedimento	Resultado	Fase e Ref.
Camadas contínuas entre 1,4 e 33nm foram crescidas por uma codeposição de Fe e Si na proporção 1:2 (processo MBE do inglês "Molecular Beam Epitaxy") sobre um substrato de Si(111) em temperatura ambiente ou acima. As amostras assim sintetizadas foram recozidas por 1/2 h em diferentes temperaturas.	A fase $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> foi obtida. Existe uma temperatura de transição para a fase $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> que diminui com o aumento da espessura $d$ da camada sintetizada: 500°C para $d \sim 1,4$ nm até 200°C para $d \sim 30$ nm.	$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> N. Onda et al. [67]
Camadas contínuas entre 0,5 e 8nm foram crescidas por codeposição de Fe e Si na proporção 1:1 (MBE) sobre um substrato de Si(111) em temperatura ambiente ( $T < 100^\circ\text{C}$ ). As amostras assim sintetizadas sofreram recozimentos térmicos.	A fase pseudomórfica FeSi <sub>2</sub> foi verificada durante recozimento dos filmes mais finos (<15nm) entre 550°C e 650°C. Esse recozimento induz uma transformação (FeSi-CsCl) $\rightarrow$ $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> através de um enriquecimento da camada com Si. Antes de ocorrer esta transição a fase pseudomórfica com estequiometria FeSi <sub>2</sub> foi obtida. Para as amostras mais espessas foi observada a formação de "twinned" $\epsilon$ -FeSi.	pseudo H. von Känel et al. [69]
Camadas contínuas entre 0,5 e 30nm foram crescidas por codeposição de Fe e Si na proporção 1:2 (MBE) sobre um substrato de Si(111) em temperatura ambiente ( $T < 100^\circ\text{C}$ ). As amostras assim sintetizadas sofreram recozimentos térmicos.	A fase pseudomórfica FeSi <sub>2</sub> foi obtida. Em $\sim 500^\circ\text{C}$ começa a ocorrer nucleação da fase $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> sendo a temperatura precisa da transição sensível tanto à estequiometria da camada inicial depositada como também à sua espessura. Durante a transição para a fase $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> foi detectada a fase $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> como uma fase intermediária em alguns recozimentos.	pseudo e $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> H. Siringhaus et al. [70]

Algumas das maneiras de se obter as fases metaestáveis		
Procedimento	Resultado	Fase e Ref.
<p>Deposição de Fe sobre um substrato de Si(111) aquecido, a uma taxa de deposição igual para todas as amostras (processo RDE do inglês "Reactive Deposition Epitaxy"). A temperatura do substrato foi mantida constante durante uma dada deposição mas alterada de uma amostra para outra. A estrutura cristalina foi monitorada durante o crescimento.</p>	<p>No período inicial do crescimento foi observada uma fase tensionada com estequiometria <math>\text{FeSi}_2</math>, caráter metálico e com simetria cúbica para os substratos com temperatura entre <math>300^\circ\text{C}</math> e <math>450^\circ\text{C}</math>. Esta fase cúbica se mantém estável até uma espessura equivalente de Fe de <math>\sim 0,5\text{nm}</math>. A partir desta espessura dois tipos de transição foram observadas: cúbica <math>\rightarrow \epsilon\text{-FeSi}</math> (<math>300^\circ\text{C} &lt; T &lt; 350^\circ\text{C}</math>) e cúbica <math>\rightarrow \beta\text{-FeSi}_2</math> (<math>350^\circ\text{C} &lt; T &lt; 450^\circ\text{C}</math>). Em <math>T \sim 550^\circ\text{C}</math> há um pronto estabelecimento da fase <math>\beta\text{-FeSi}_2</math>.</p>	<p>"cúbica"  <math>\text{-FeSi}_2</math>            Le Thanh Vinh et al. [71]</p>
<p>Deposição de Fe sobre Si(111) em temperatura ambiente. Camadas finas (<math>&lt; 10\text{nm}</math>) de disiliceto foram crescidas sobre um substrato de Si(111) por recozimentos subsequentes entre <math>500^\circ\text{C}</math> e <math>600^\circ\text{C}</math> (SPE) durante 5 min.</p>	<p>Para baixas concentrações de Fe depositado sobre Si(111) (espessuras <math>&lt; 1\text{nm}</math>) a fase <math>\gamma\text{-FeSi}_2</math> foi obtida após o recozimento. Em concentrações mais elevadas ocorre a formação da fase <math>\beta\text{-FeSi}_2</math>. A fase <math>\gamma\text{-FeSi}_2</math> obtida desta maneira se mantém estável até <math>\sim 550^\circ\text{C}</math>.</p>	<p><math>\gamma\text{-FeSi}_2</math>            H. Moritz et al. [72]</p>
<p>Implantação de Fe em Si(001) em baixa concentração (4 - 7at.%). Estas amostras foram subsequentemente recristalizadas por IBIEC.</p>	<p>Verificou-se a formação de pequenos precipitados <math>\gamma\text{-FeSi}_2</math> (<math>\sim 5\text{nm}</math> de diâmetro) em sua grande maioria do tipo A, i.e. esféricos e perfeitamente alinhados com a matriz de Si(001), mas também existem os tipo B, i.e. estão rotados de <math>180^\circ</math> em torno da direção [111].</p>	<p><math>\gamma\text{-FeSi}_2</math>            J. Desimoni et al. [6]</p>

Algumas das maneiras de se obter as fases metaestáveis		
Procedimento	Resultado	Fase e Ref.
Camadas de 85nm de $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> policristalino foram crescidas sobre um substrato de Si(111). Irradiação com pulsos de laser de 25ns e com uma densidade de energia entre 0,6 e 1,3 J/cm <sup>2</sup> foram executadas sobre uma área circular de 3mm de diâmetro destas amostras. A energia de cada pulso do laser é capaz de fundir o material de maneira que, no final do pulso, solidificação ocorre via um movimento planar da interface sólido/líquido para junto da superfície (processo LPE do inglês "Liquid Phase Epitaxy").	Camadas de ~90nm de $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> epitaxial com Si foram sintetizadas. Estes filmes apresentam uma grande concentração de defeitos principalmente dislocações. A temperatura para a transição $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> $\rightarrow$ $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> se situa entre 600°C e 700°C. O autor sugere que a presença de dislocações tornou possível aumentar a estabilidade térmica e a espessura destes filmes de $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> quando comparado com as outras técnicas.	$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> M.G. Grimaldi et al. [7]

Tabela 5.3: *Resumo dos procedimentos até agora conhecidos para a formação das fases metaestáveis.*

terminar se a fase cúbica será a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> ou a mais desordenada pseudomórfica FeSi<sub>2</sub> (como vimos na seção anterior estas duas fases são muito semelhantes). Já o termo fase cúbica foi usada por L. Thanh Vinh et al. [71] para expressar uma certa indeterminação na fase por eles obtida.

Para concluir esta seção, convém citarmos mais dois trabalhos que estão de acordo com o nosso estudo de formação de fases por IBIEC, em função da concentração de ferro implantado, que iremos apresentar nos capítulos que seguem. Nós verificamos uma hierarquia a ser seguida quanto ao tipo de fase a ser formada. Além disso, um de nossos resultados surpreendentes é a obtenção da fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> em baixas temperaturas (320°C) onde a fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> é a que seria estável. Na realidade Lin et al. [74] já haviam notificado essa possibilidade em um estudo anterior ao nosso sem, no entanto, estabelecerem os limites precisos para que este processo ocorresse<sup>3</sup>. Um outro trabalho [73] também notifica a sintetização da fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> em baixas temperaturas (entre 500°C e 550°C). J. Chevrier et al. [73] prepararam as suas

<sup>3</sup>A partir deste momento é que começou um trabalho de cooperação entre Dr. Lin e o nosso grupo de pesquisa.

amostras por RDE, ou seja, difere completamente do processo IBIEC que inclusive é feito sobre amostras de Si(001). O procedimento utilizado por eles é essencialmente o mesmo do trabalho realizado por Le Thanh Vinh et al. [71], somente preenchendo a lacuna de temperatura deixada por este último – entre 500°C e 550°C (de fato ambos os trabalhos foram realizados pelo mesmo grupo de pesquisa). J. Chevrier et al. [73] obtém no estágio inicial da deposição a presença da fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> sendo seguida de uma transição para a fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, após uma espessura equivalente a 10 monocamadas de Fe ter sido ultrapassada. Um outro resultado interessante apresentado por eles foi obtido após recozimento em temperatura mais alta que 600°C de uma fina camada de  $\sim 1$ nm de disiliceto de Fe em uma fase cúbica metaestável (poderia ser tanto a fase  $\gamma$  como a pseudomórfica). Para esta amostra em particular eles obtiveram a seguinte seqüência de transição: cúbica – FeSi<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$  – FeSi<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$  – FeSi<sub>2</sub>.

## 5.4 Procedimento experimental

Os seguintes dois passos foram efetuados quaisquer que fossem os estudos a serem realizados nas amostras:

- implantação de Fe em Si(001) à temperatura ambiente;
- recristalização pelo processo IBIEC.

Dependendo do tipo de estudo a ser realizado sobre estas amostras algumas delas sofreram recozimentos térmicos subseqüentes.

### 5.4.1 Implantação de Fe em Si(001)

Efetuuou-se implantações de Fe em amostras de Si(001) (tipo p –  $\rho = 1 - 100\Omega\text{cm}$ ) com 3mm de espessura e previamente limpas. O processo de limpeza consistiu em uma imersão por um período de 10 min. em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção 4:1, em uma temperatura de  $\sim 120^\circ\text{C}$ , e subseqüente enxágüe em água deionizada corrente por um período de  $\sim 5$  min.. Essa limpeza visava principalmente a retirada de componentes orgânicos depositados na superfície da amostra. A camada de óxido nativo sobre as amostras de fato não ocasiona problemas tendo em vista as elevadas energias de implantação.

A maioria das amostras foram implantadas com Fe natural (abundância natural dos isótopos: <sup>54</sup>Fe = 6%, <sup>56</sup>Fe = 92% e <sup>57</sup>Fe = 2%). Para os experimentos nos quais se utilizou espectrometria Mössbauer implantou-se <sup>57</sup>Fe. Estas implantações com <sup>57</sup>Fe foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Católica de Leuven. As implantações também foram diferenciadas pelas energias de implantação (definem a profundidade média da penetração do Fe no Si – ver cap. 2) como também pela

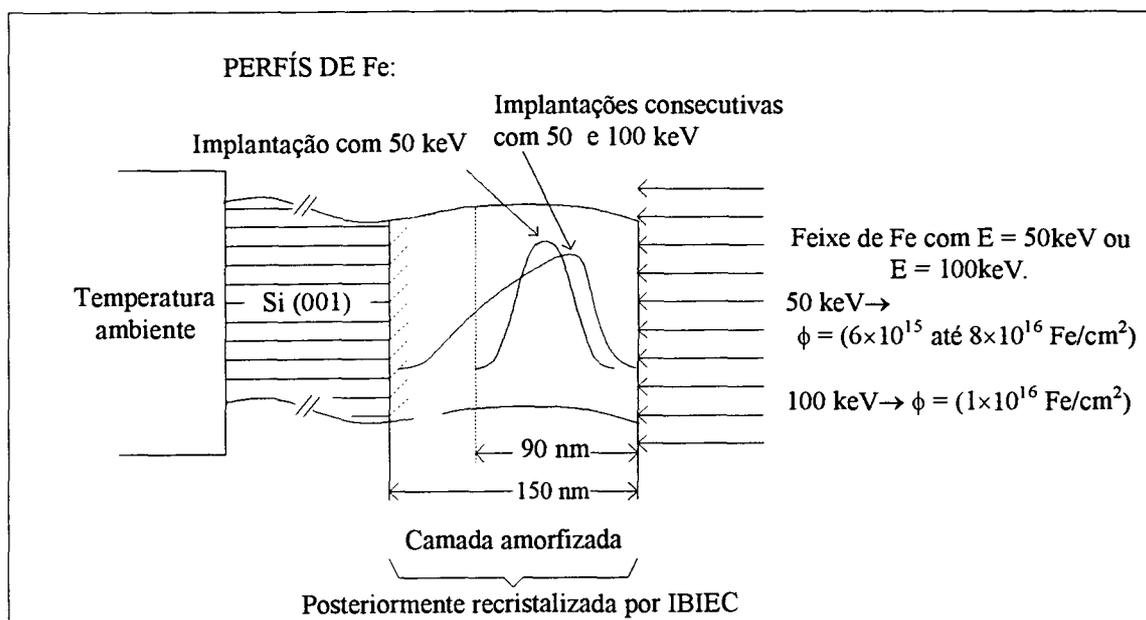


Figura 5.8: Ilustração do processo de implantação de íons de Fe em Si(001) em temperatura ambiente.

fluência  $\Phi$  de implantação (define a concentração de pico  $C_P$  da distribuição de Fe implantado<sup>4</sup>). As energias de implantação foram de 50 e/ou 100 keV e em fluências que variaram desde  $5 \times 10^{15}$  até  $8 \times 10^{16}$  Fe/cm<sup>2</sup>. A figura 5.8 ilustra os diferentes processos de implantação realizados no presente trabalho.

Em todos os passos de implantação os seguintes cuidados foram tomados: i) efeitos de canalização foram evitados inclinando-se as amostras 7° da direção do feixe; ii) o fluxo de íons de Fe foi mantido abaixo de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a fim de minimizar o aquecimento das amostras que poderia propiciar um autorecozimento das mesmas.

#### 5.4.2 Recristalização por IBIEC

A implantação de Fe em temperatura ambiente acarreta na amorfização da superfície do Si. A espessura da camada amorfa é uma função da energia de implantação. Em nosso caso as energias de implantação foram de 100 e/ou 50 keV que produzem camadas amorfas de espessura uniforme de  $\sim 150\text{nm}$  e  $\sim 90\text{nm}$ , respectivamente. A figura 5.9 ilustra o processo de recristalização por IBIEC destas camadas amorfas.

O IBIEC foi realizado com um feixe de  $380\text{keV}$  de  $\text{Ne}^+$ . Esta energia é suficiente para implantar os íons de  $\text{Ne}^+$  a uma profundidade média de  $\sim 680\text{nm}$  com uma dispersão de  $\sim 150\text{nm}$ . Estes valores asseguram que os íons de Ne implantados ficam

<sup>4</sup>Se assume-se um perfil aproximadamente gaussiano a seguinte relação é válida:  $C_P = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_P}$ , onde  $\Delta R_P$  é o desvio padrão (ou dispersão) da distribuição.

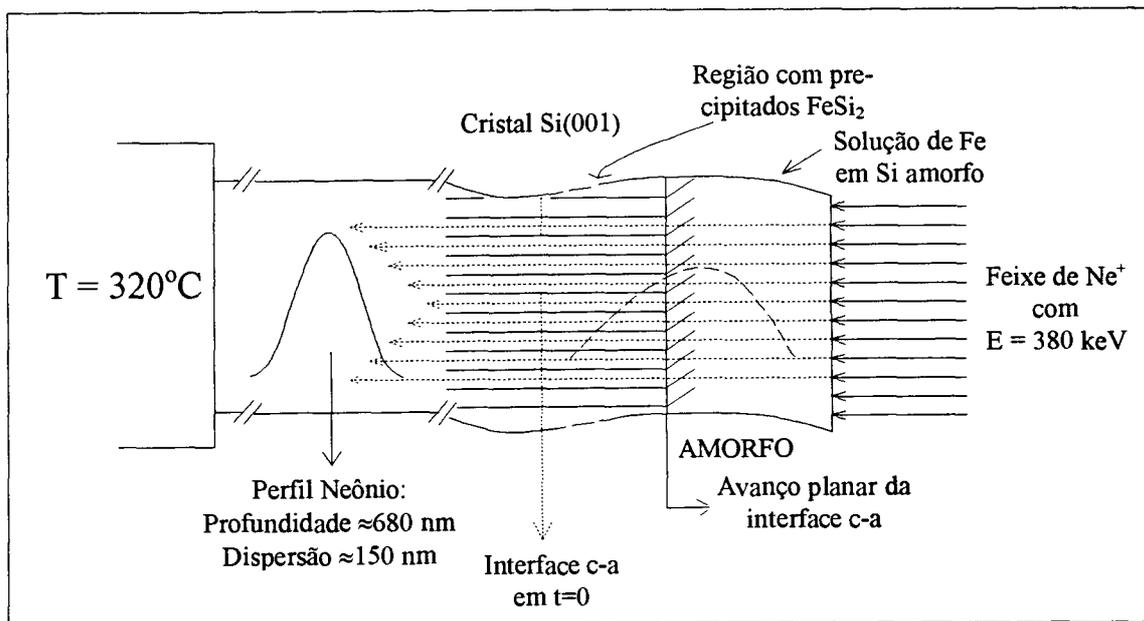


Figura 5.9: Ilustração do processo de recristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) efetuado sobre as amostras de Fe implantado.

muito além da camada amorfa, não interferindo portanto, no processo de recristalização. A densidade de corrente do feixe de Ne<sup>+</sup> foi mantida sempre em  $\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . O aquecimento das amostras foi obtido pelo contato com um porta alvo aquecido, que consiste em um cubo de cobre com uma resistência interna e um termopar de níquel-constantan também em seu interior. A temperatura era continuamente monitorada com o termopar e a informação cedida a um dispositivo controlador que regulava a potência fornecida ao sistema. Com esse sistema, o substrato de Si(001) foi sempre mantido em uma temperatura de  $(320 \pm 5)^\circ\text{C}$  durante a irradiação. As fluências de irradiação necessárias para a recristalização máxima dependeram tanto da espessura inicial do amorfo como também da concentração de Fe que havia sido implantada e oscilaram entre  $1,2 \times 10^{17}$  e  $1,7 \times 10^{17} \text{Ne}/\text{cm}^2$ .

#### 5.4.3 Tratamentos Térmicos

Quando necessário foram efetuados recozimentos térmicos sobre as amostras assim preparadas - ver seções 6.2 e 6.3. Os recozimentos foram efetuados em vácuo melhor que  $10^{-6}$  Torr e em temperaturas que variaram entre  $600^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . A duração dos mesmos esteve entre 1h e 83hs.

## Capítulo 6

### Análise dos dados e resultados

Esse capítulo consiste em uma exposição detalhada do procedimento de coleta e análise de dados correspondente aos três diferentes estudos realizados. Os resultados obtidos serão fornecidos neste capítulo, deixando-se no entanto, as discussões mais aprofundadas, bem como as nossas conclusões, para o capítulo seguinte.

#### 6.1 Formação seqüencial de fases do disiliceto de ferro – determinação das concentrações críticas de Fe

Para a realização deste estudo [75, 76] foram realizadas implantações de Fe em Si(001) a uma energia de 50keV. As fluências de implantação foram modificadas de uma amostra para outra. Iniciou-se com  $\Phi = 0,5; 1,0; \text{ e } 1,4 \times 10^{16} \text{Fe/cm}^2$  e após aumentou-se sistematicamente de  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  até  $8 \times 10^{16} \text{Fe/cm}^2$  em passos de  $\Delta\Phi = 1 \times 10^{16} \text{Fe/cm}^2$ . Isto define então, um conjunto de amostras com concentrações de Fe, no pico do perfil de implantação, sistematicamente mais altas. Após este passo de implantação, estas amostras foram recristalizadas pela técnica IBIEC, conforme descrito na seção 5.4.2, sendo necessária para tanto uma fluência entre  $1,2 \times 10^{17} \text{Ne/cm}^2$  e  $1,7 \times 10^{17} \text{Ne/cm}^2$ .

Todas estas amostras foram analisadas pelas técnica de RBS e canalização em suas situações *como implantadas* e após a realização do IBIEC. Como exemplos dos espectros assim obtidos, temos as figuras 6.1 a), 6.1 b) e 6.1 c), correspondendo às medidas feitas em amostras cujas fluências de implantação de Fe eram de  $0,5 \times 10^{16}$  (2,5at.%),  $1,0 \times 10^{16}$  (~5,0at.%) e  $6,0 \times 10^{16} \text{Fe/cm}^2$  (~25at.%), respectivamente (ver tabela 6.1). A figura 6.1 a) apresenta três espectros: um espectro de RBS (símbolos diamante aberto) e dois espectros de canalização (na direção [001]) antes e após o processo IBIEC ter sido realizado, correspondendo, respectivamente, à linha contínua e aos círculos cheios na figura. As mesmas situações também estão presentes nas figuras b) e c) (a região do Fe nos espectros a) e b) foi convenientemente ampliada para facilitar a análise – ver ordenada da direita). Observe, no entanto, que o sinal de

Fe nas figuras a) e b) apresenta somente as curvas aleatório e canalizado na situação após IBIEC (os espectros canalizado e aleatório como implantado são coincidentes). A figura c) por sua vez compara as distribuições de Fe como implantado e após IBIEC (neste caso os espectros canalizado e aleatório, tanto para o caso como implantado como para o caso após IBIEC, são coincidentes).

Como resultado obtivemos que enquanto um processo IBIEC realizado com uma fluência de apenas  $1,2 \times 10^{17} \text{Ne/cm}^2$  já é o suficiente para recrystalizar a amostra de 2,5 at.% de Fe (fig. a)) aquela com concentração de  $\sim 5,0$  at.% (fig. b)) exigiu uma fluência de  $1,5 \times 10^{17} \text{Ne/cm}^2$  e mesmo assim a qualidade do cristal recrystalizado não foi tão boa na região superficial (compare a altura e a largura dos picos de superfície do Si nas figuras a) e b)). De fato nossos resultados mostram que à medida que a concentração de Fe é aumentada a recrystalização torna-se cada vez mais lenta sendo inclusive truncada antes de atingir a superfície no caso de concentrações muito altas. E é exatamente isto que pode ser percebido na figura c) onde até mesmo um IBIEC com uma fluência de  $1,7 \times 10^{17} \text{Ne/cm}^2$  não foi capaz de concluir a recrystalização da amostra.

Quanto ao perfil de Fe nós não verificamos qualquer sinal de canalização antes do IBIEC ter sido realizado. No entanto, após o processo IBIEC, as amostras  $0,5 \times 10^{16}$  (2,5at.%) e  $1,0 \times 10^{16}$  ( $\sim 5,0$ at.%) apresentaram um  $\chi_{min}$  de 65% e 85% respectivamente no sinal de Fe (figuras 6.1 a) e b)). Já as amostras com fluências de implantação (concentração) mais altas, não apresentam sinais de canalização ( $\chi_{min} = 100\%$ ). Outra característica importante observada para estas amostras de concentrações mais elevadas, é que um estreitamento significativo do perfil de Fe foi observado após o processo IBIEC. Este comportamento está ilustrado na figura 6.1 c) onde percebe-se que, como consequência deste estreitamento, há um aumento importante na concentração de pico. Este fenômeno faz com que as concentrações implantadas de Fe não necessariamente correspondam àquelas após IBIEC. No entanto, uma determinação precisa das concentrações foi possível com base nos espectros de RBS e na equação (3.16) apresentada no capítulo 3. Um outro detalhe interessante que facilitou esta determinação precisa, é que, apesar dos fatores de freamento  $[\epsilon_o]_{Si}$  e  $[\epsilon_o]_{Fe}$  variarem bastante em função da concentração de Fe implantado, a sua razão se mantém bastante independente da concentração de Fe, i.e  $\frac{[\epsilon_o]_{Si}}{[\epsilon_o]_{Fe}} = (0,90 \pm 0,01)$ . A tabela 6.1 abaixo discrimina as concentrações no pico da distribuição de Fe implantado,  $C_P$ , medidas antes e após a realização do IBIEC, em função das fluências de implantação de Fe por nós adotadas.

Após serem analisadas em nosso laboratório, estas amostras foram enviadas ao Lawrence Berkeley Laboratory onde foram caracterizadas estruturalmente por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), incluindo os modos de microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) e difração de uma área selecionada (SAD). Para tanto, foram utilizados os microscópios eletrônicos JEOL 200 CX ou um Topcon 002 B de alta resolução, disponíveis no centro de microscopia eletrônica daquele laboratório [77]. As análises por microscopia eletrônica revelam uma coexistência de fases de  $\text{FeSi}_2$  nas

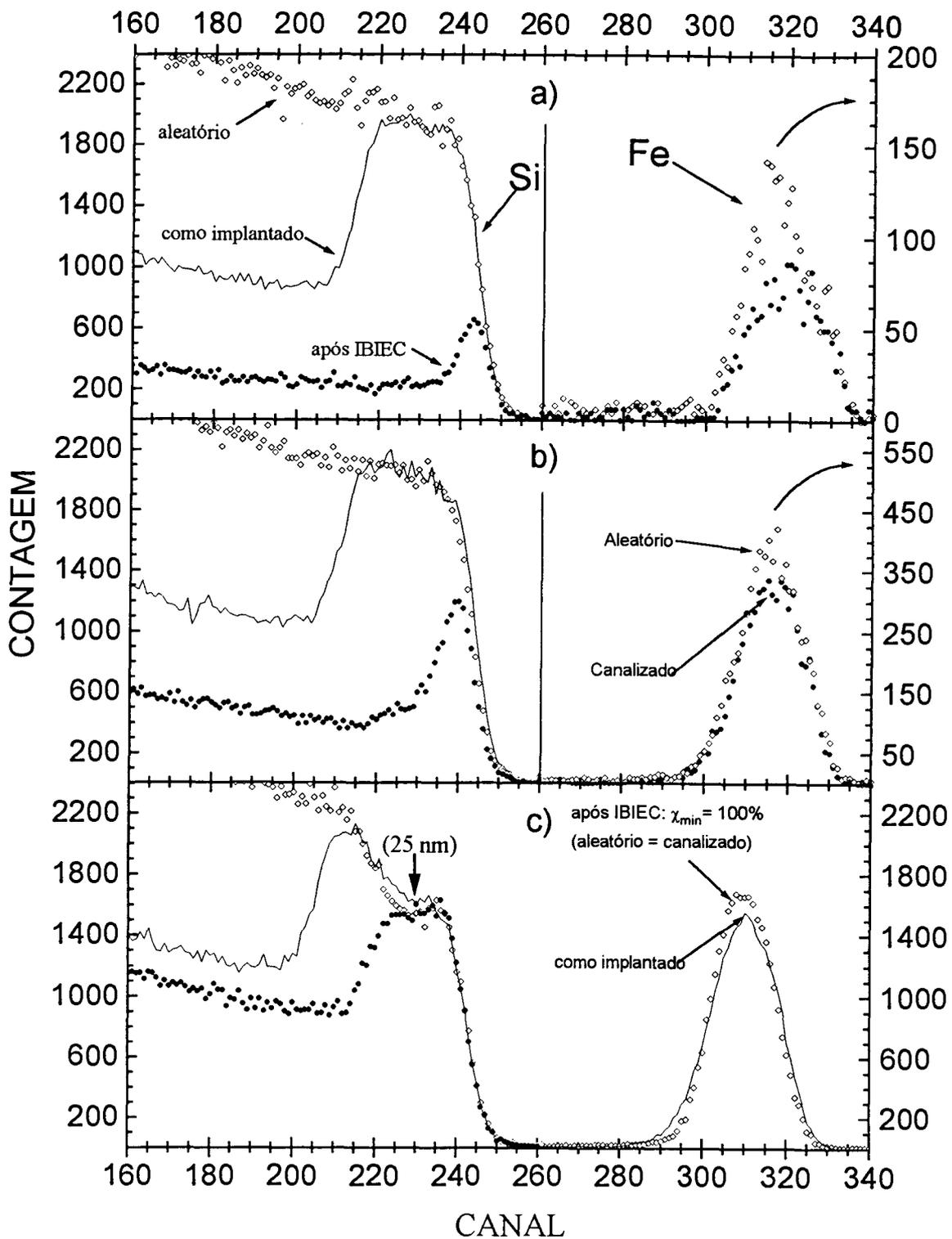


Figura 6.1: Medidas feitas em amostras cujas fluências de implantação de Fe foram de  $0,5 \times 10^{16}$  (2,5at. %),  $1,0 \times 10^{16}$  ( $\sim 5,0$ at. %) e  $6,0 \times 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup> ( $\sim 25$ at. %), correspondendo respectivamente aos casos a), b) e c). As figuras apresentam três espectros: um espectro de RBS (símbolos diamante aberto) e dois espectros de Canalização (na direção [001]) antes e após o processo IBIEC ter sido realizado, correspondendo, respectivamente, à linha contínua e aos círculos cheios na figura. Excluiu-se os sinais de Fe dos espectros como implantado nas figuras a) e b) e o sinal de Fe do espectro canalizado na figura c).

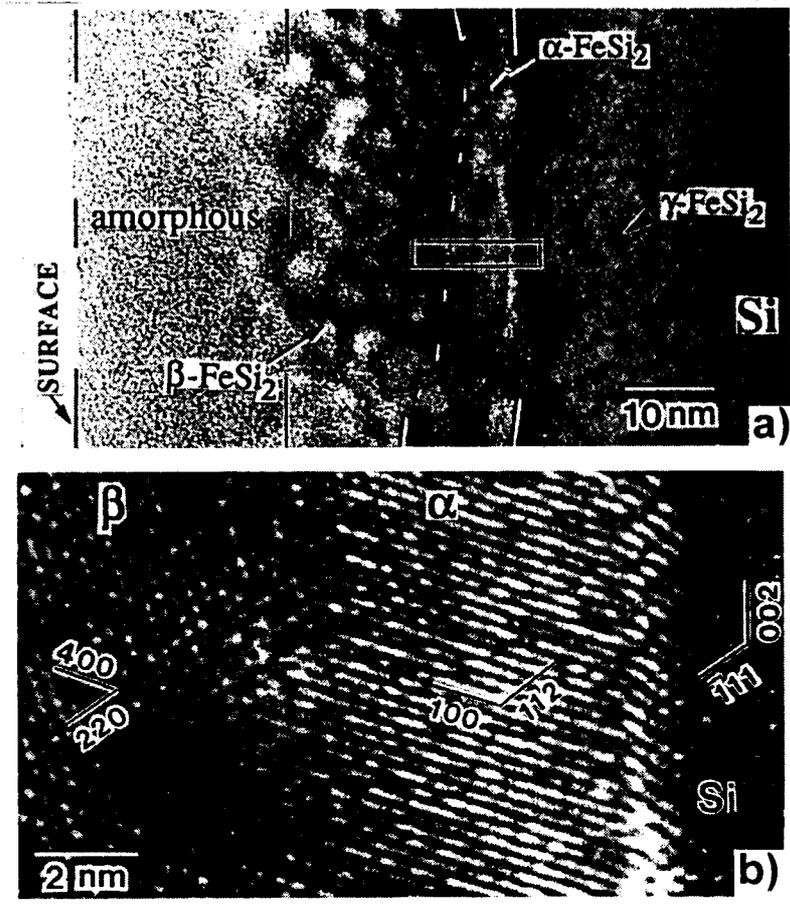


Figura 6.2: (Imagem superior - fig. a)) Micrografia TEM em vista transversal (direção [110]) mostrando a distribuição de fases em uma amostra de Si(001) implantada com  $6,0 \times 10^{16} \text{ Fe/cm}^2$  e recristalizada por IBIEC. (Imagem inferior - fig. b)) HREM da área retangular indicada em a) mostrando o relacionamento orientacional dos grãos de  $\alpha$  e  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> com respeito ao Si. As direções de projeção das imagens da rede são  $[0\bar{2}1]$ ,  $[001]$  e  $[110]$  para  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> e Si respectivamente.

Fluência ( $10^{16}\text{Fe}/\text{cm}^2$ )	$C_P$ como im- plantado (at.%)	$C_P$ após IBIEC (at.%)	$\chi_{\min}$ após IBIEC (%)	Fase $\text{FeSi}_2$ formada
0,5	2,5	2,5	65	$\gamma$ (predomina tipo A)
1,0	5,0	5,5	85	$\gamma$ (aumentam os tipo B)
1,4	7,0	8,5	$\geq 95$	$\gamma$ (predomina tipo B)
2,0	10,5	13,5	100	$\gamma$ coexiste com $\alpha$
3,0	15,5	17,5	100	$\gamma$ coexiste com $\alpha$
4,0	18,5	24,0	100	$\gamma$ , $\alpha$ e $\beta$ coexistem
5,0	20,0	24,0	100	$\gamma$ , $\alpha$ e $\beta$ coexistem
6,0	23,0	27,0	100	$\gamma$ , $\alpha$ e $\beta$ coexistem

Tabela 6.1: Valores da concentração de Fe no pico da distribuição  $C_P$  (estes valores são calculados com base nos correspondentes espectros de RBS antes e após a realização do IBIEC),  $\chi_{\min}$  medido no sinal de Fe após o processo IBIEC e fases observadas por análise TEM.

amostras de concentrações mais elevadas. A tabela 6.1 resume os resultados obtidos.

Em acordo com o trabalho de Desimoni et al. [6], verificou-se precipitados  $\gamma$ - $\text{FeSi}_2$  tipo A e tipo B, onde este último aumenta sua proporção com o aumento da concentração de Fe. Os precipitados tipo A são de forma esférica e formam interfaces coerentes com a matriz de Si<sup>1</sup>, enquanto que os precipitados tipo B são tipo placa, e formam duas interfaces coerentes paralelas às famílias de planos {111} do Si (constituem os planos das placas) e interfaces incoerentes nas bordas destas placas. Desta maneira existem 4 tipos equivalentes de precipitados tipo B, cada um paralelo a um dos quatro tipos de planos {111} do Si.

Observe na tabela 6.1 que a partir da amostra com  $C_P = 13,5\text{at.}\%$  (após o processo IBIEC), a fase  $\alpha$ - $\text{FeSi}_2$  começa a estar presente, mesmo sendo a fase termodinamicamente estável para temperaturas maiores que  $\sim 950^\circ\text{C}$ . Lin et al. [74] também haviam verificado uma coexistência das fases  $\gamma$  e  $\alpha$ - $\text{FeSi}_2$ . Nas amostras onde estas fases coexistem, os precipitados  $\gamma$ - $\text{FeSi}_2$  apresentam um diâmetro tipicamente menor que 1,5nm e situam-se na região da cauda mais profunda da distribuição de Fe. A fase  $\alpha$ - $\text{FeSi}_2$  surge na região central do perfil de Fe implantado. Estes resultados estão em acordo com os obtidos por Lin et al. [74].

Aumentando ainda mais a concentração de Fe para 24at.% (após a realização do processo IBIEC – ver tabela 6.1), a fase  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  é então formada na região do pico do perfil, em substituição à fase  $\alpha$  que agora se encontra mais para o fundo do mesmo, sendo seguida novamente por uma região de pequenos precipitados  $\gamma$ - $\text{FeSi}_2$ .

<sup>1</sup>Eles são visíveis por micrografia TEM devido a diferenças na amplitude de espalhamento entre  $\text{FeSi}_2$  e Si.

A figura 6.2 é uma análise TEM da amostra de mais alta concentração de Fe, i.e.  $6,0 \times 10^{16} \text{Fe/cm}^2$ . A figura 6.2 a) é uma micrografia TEM ao longo da direção [110], portanto uma vista transversal da amostra, e nos ilustra bem isto que acabamos de descrever. Nesta figura também fica nítido que a recristalização é incompleta restando ainda uma camada amorfa de  $\sim 25 \text{nm}$  rente à superfície da amostra. Em seguida percebe-se a formação de camadas de disiliceto nas fases  $\beta$  e  $\alpha$ , respectivamente, seguida por uma região de precipitados de  $\gamma\text{-FeSi}_2$  dispersos em uma matriz de Si. Estas camadas ( $\beta$  e  $\alpha$ ) são contínuas do ponto de vista que são constituídas de grãos cujo diâmetro lateral é muito maior que as suas respectivas espessuras. Apesar da interface  $\beta\text{-}\alpha$  ser bastante rugosa, estima-se para as espessuras médias das camadas de  $\beta\text{-FeSi}_2$  e  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , nesta amostra em particular,  $\sim 15 \text{nm}$  e  $\sim 10 \text{nm}$  respectivamente, e a região onde se encontram os precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$  contabiliza os  $\sim 20 \text{nm}$  restantes. A figura 6.2 b) consiste em uma imagem em alta resolução da área retangular grifada na figura a). A análise desta figura (juntamente com análises SAD não mostradas aqui) evidencia um relacionamento epitaxial bem definido entre os grãos  $\beta\text{-}\alpha$ , e deste último com a matriz Si(001) (e/ou precipitado  $\gamma\text{-FeSi}_2$ ). Este tipo de relacionamento demonstra a seguinte epitaxia dos grãos com os precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$  tipo A (ou matriz Si):

$$\begin{aligned} \text{Si}[110] \parallel \gamma[110] \parallel \alpha[0\bar{2}1] \parallel \beta[001] \quad e, \\ \text{Si}(\bar{1}11) \parallel \gamma(\bar{1}11) \parallel \alpha(112) \parallel \beta(220). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Também foram observados grãos epitaxiais com os precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$  tipo B, que caracterizam-se por estarem girados de  $180^\circ$  ao redor da direção [111] dos precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$  tipo A (ou, equivalentemente, ao redor da direção [111] do Si já que os precipitados tipo A são completamente coerentes com o Si).

Como nós discutiremos no capítulo seguinte, a evidência de um tão bem definido relacionamento epitaxial entre as fases formadas é de suma importância para a explicação da seqüência  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$  observada com o aumento da concentração de Fe.

Os resultados dispostos na tabela 6.1, em conjunto com as características descritas acima, nos sugerem que existem concentrações críticas  $C_{\gamma \rightarrow \alpha}$  e  $C_{\alpha \rightarrow \beta}$  a partir das quais as transições  $\gamma \rightarrow \alpha$  e  $\alpha \rightarrow \beta$  ocorrem respectivamente. A transição  $\gamma \rightarrow \alpha$  ocorre entre as concentrações 8,5at.% e 13,5at%, por isso estima-se  $C_{\gamma \rightarrow \alpha} = (11 \pm 2, 5) \text{at.}\%$ , enquanto que a transição  $\alpha \rightarrow \beta$  ocorre entre as concentrações 17,5at.% e 24,0at%, por isso estima-se  $C_{\alpha \rightarrow \beta} = (21 \pm 2, 5) \text{at.}\%$ . Este valores foram estimados por um valor intermediário entre as concentrações de pico após IBIEC e a incerteza assumida como a metade do maior incremento de fluência por nós utilizado ( $10^{16} \text{Fe/cm}^2 \sim 5 \text{at.}\%$ ). Observe que em nenhum momento foi verificada uma reversibilidade nestas transições, i.e. quando a concentração volta a cair no lado do perfil rente à superfície.

Nós podemos utilizar ainda os perfis, em profundidade, de concentração de Fe após o IBIEC para complementar este nosso estudo.

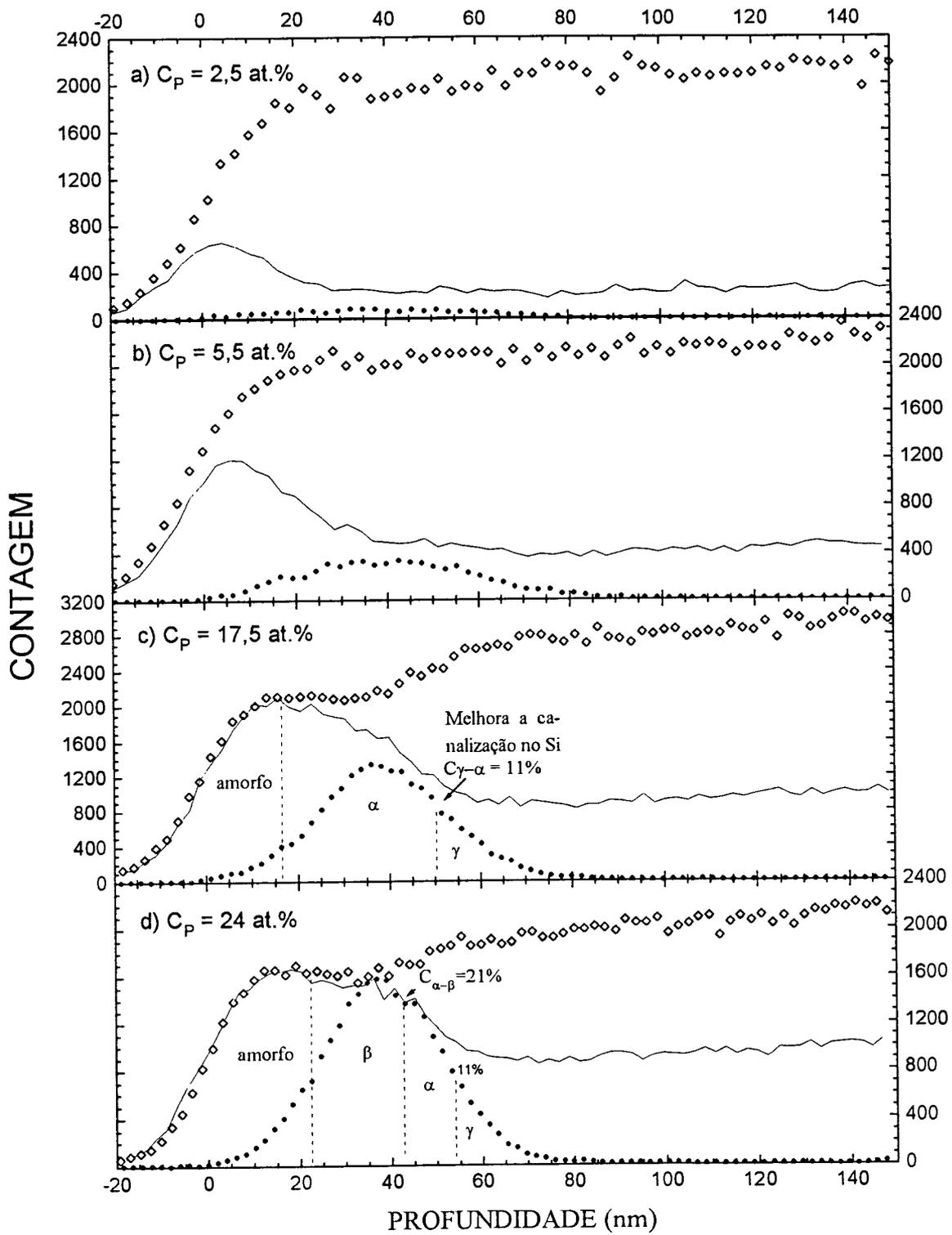


Figura 6.3: Perfis de Fe e de Si em direções canalizadas e aleatórias após IBIEC das amostra 2,5at.%-fig. a); 5,5at.%-fig. b); 17,5at.%-fig. c) e 24,0at.%-fig. d).

Uma seqüência de tais perfis de Si e de Fe em direções canalizadas e aleatórias podem ser vistos na figura 6.3, correspondendo a situação após IBIEC de algumas das amostras descritas na tabela 6.1. As figuras 6.3 a) e b) correspondem respectivamente as amostra 2,5at.% e 5,5at.% e percebe-se que a recristalização foi completa em ambos os casos. No entanto, a amostra 2,5at.% apresenta uma melhor canalização no Si ( $\chi_{\min}^{\text{Si}}(2,5\text{at}\%) < \chi_{\min}^{\text{Si}}(5,5\text{at}\%)$ ), o que está coerente com os resultados de TEM que indicam que o número de precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> tipo-B aumentam com o aumento da concentração de Fe. Este detalhe não somente prejudica a canalização no sinal de Fe, cujo  $\chi_{\min}^{\text{Fe}}$  aumenta de 65% para 85% (tabela 6.1), como também reflete-se no sinal de Si, e baseia-se no fato de que os precipitados tipo-A são completamente coerentes com a matriz Si enquanto que os tipo-B não. Já as figuras 6.3 c) e d) correspondem às análises feitas sobre as amostras 17,5at% ( $3,0 \times 10^{16}\text{Fe}/\text{cm}^2$ ) e 24,0at% ( $5,0 \times 10^{16}\text{Fe}/\text{cm}^2$ ), respectivamente, que apresentaram coexistência de fases conforme decrito anteriormente – ver tabela 6.1. Estas figuras nos mostram claramente que a recristalização não atinge a superfície da amostra onde a decanalização no Si é total. Por estas figuras, a amostra de 17,5at.% (fig. 6.3 c)) apresenta uma camada amorfa superficial de  $\sim 15\text{nm}$ , enquanto que a de 24at.% (fig. 6.3 d)) apresenta uma camada amorfa de  $\sim 20\text{nm}$ .

É interessante notar, que mesmo na região onde as fases  $\alpha$  (pico da fig. 6.3 c)) e  $\beta$  (pico da fig 6.3 d)) se formam, a canalização é parcial. Uma canalização nestas fases é muito difícil como nos é evidenciado pelo sinal de Fe ( $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 100\%$  nestes casos). Isto acontece porque existem os grão alinhados com os precipitados tipo B da fase  $\gamma$  além de ter sido observado por TEM pequenos desvios ( $\sim 3^\circ$ ) do relacionamento epitaxial dado por (6.1), fatos que justificam a decanalização nestes grãos. Admitindo-se que as camadas de dissilicetos são constituídas por grãos de dissiliceto intercalados por Si puro, podemos justificar esta canalização parcial devido a uma componente do feixe de análise que canalizaria nestas regiões de Si puro. Observe que a amostra de concentração de Fe de 24at.% (fig. 6.3 d)) apresenta uma maior decanalização no Si que a de 17,5at.% (fig. 6.3 c)) indicando que nesta última os grãos estariam mais distantes um do outro.

Esta observação justifica a formação das fases FeSi<sub>2</sub> mesmo em concentrações de Fe inferiores à concentração de 33at.% de Fe ditada pela estequiometria do composto, uma vez que localmente nos grãos, esta concentração de Fe pode ter sido atingida (este é um detalhe importante principalmente para justificar a formação da fase  $\beta$  uma vez que, como vimos, ela é estritamente estequiométrica).

## 6.2 Estudo da estabilidade térmica da fase $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e cálculo da energia de ativação para o processo de crescimento dos precipitados de FeSi<sub>2</sub>

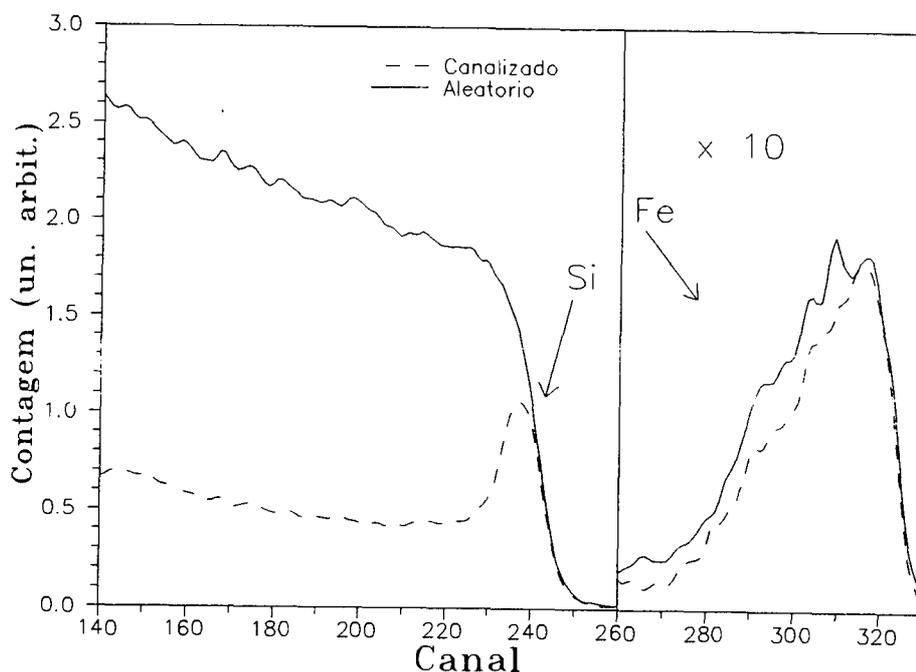


Figura 6.4: Espectros de RBS canalizado (linha tracejada) e aleatório (linha contínua) de uma amostra de Si implantada com Fe e posteriormente recristalizado por IBIEC.

Para este estudo [78, 76] foram realizadas implantações consecutivas de Fe em Si(001) com duas energias diferentes, a saber, 50 keV e 100 keV. As fluências de implantação foram respectivamente  $6 \times 10^{15}$  e  $1 \times 10^{16}$  Fe/cm<sup>2</sup> de maneira a se obter uma região de implantação mais extensa e com uma concentração de Fe bem mais constante (a concentração média do Fe na região mais central do perfil se situou em  $\sim 3$ at.%). Após este passo de implantação, as amostras foram recristalizadas por IBIEC sendo necessária uma fluência de  $1,6 \times 10^{17}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Três conjuntos de amostras foram identicamente produzidos para posteriormente sofrerem tratamentos térmicos diferenciados. A figura 6.4 apresenta um espectro de RBS canalizado e um aleatório de uma destas amostras ao final do processo IBIEC. Como podemos observar nesta figura, a camada de Si amorfo foi quase totalmente recristalizada resultando em um  $\chi_{min}^{Si}$ , na região logo abaixo do pico de superfície, de  $\sim 20\%$ . A distribuição de Fe não é modificada pelo processo IBIEC permanecendo igual a situação como implantada, no entanto, o sinal de Fe passa a apresentar um certo grau de canalização ao longo da direção [001] do Si ( $\chi_{min}^{Fe} \simeq 75\%$ ). Análises por TEM revelam que estas amostras de Si contém agora precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> de diâmetro entre 1–6nm e distribuídos em uma faixa de profundidade entre  $\sim 5$ nm e  $\sim 120$ nm abaixo da superfície.

Dois destes conjuntos de amostras sofreram tratamentos isotérmicos subseqüentes em temperaturas distintas. Os recozimentos foram em 700°C e 800°C, e com intervalos de tempo entre 3 hs e 83 hs, para T=700°C, e entre 1 h e 17 hs, para T=800°C. Um terceiro conjunto de amostras foi submetido a recozimentos isocrônicos de 1/2 h em temperaturas sucessivamente maiores e com passos de 40°C entre 700°C e 900°C.

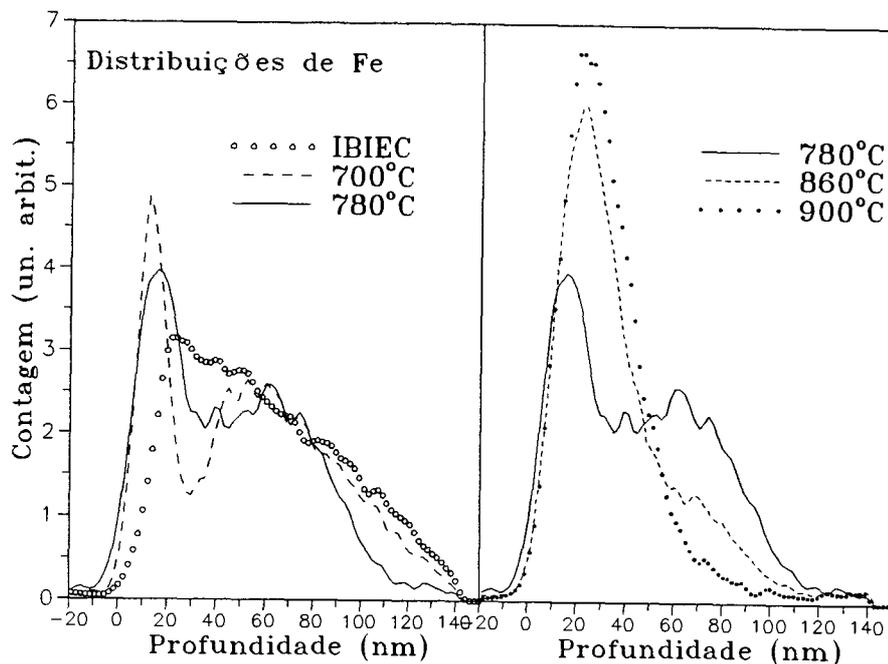


Figura 6.5: Distribuição em profundidade de Fe após recozimentos isocrônicos da mesma amostra em temperaturas sucessivamente maiores – ver legenda. Alguns passos (temperaturas) do processo isocrônico não estão na figura mas os correspondentes resultados estão explicados no texto.

A figura 6.5 apresenta as modificações obtidas nas distribuições de Fe ao longo da sequência de recozimentos isocrônicos.

A figura 6.5 nos evidencia que recozimentos em 700°C por 1/2 h não produzem mudanças drásticas na região mais interna do perfil, no entanto, aproximadamente 20% do Fe implantado segrega para junto da superfície, originando um pico agudo centrado em ~8nm (ver linha tracejada na figura). Novos recozimentos em 740°C e 750°C por mais 1/2 hora cada, não alteram o perfil na região mais interna mas aumentam ligeiramente a área do pico próximo à superfície (estes perfis não estão na figura). Após um recozimento em 780°C o pico alarga-se sensivelmente e movimenta-se para o interior do perfil, localizando-se agora em 16,5nm de profundidade, enquanto que a região mais interna modifica-se um pouco resultando em um platô de concentração bem melhor definido (esta temperatura corresponde a linha contínua na figura).

Recozimentos subseqüentes em 820°C (não mostrado na figura) e posteriormente em 860°C, produzem três efeitos básicos: a) estreitamento do platô de Fe, b) um aumento gradativo na área do pico de Fe próximo à superfície e c) um deslocamento adicional do pico para uma região ainda mais interna do perfil (pico em ~20nm). Finalmente em 900°C a redistribuição de Fe está concluída, com um perfil final de Fe caracterizado por um pico centrado em ~23nm e uma muito pequena cauda para o interior da amostra (corresponde aos círculos cheios na figura). É interessante mencionar que este mesmo tipo de redistribuição também foi observado nas amostras reco-

zidas isotermicamente, como se agora o tempo de recozimento executasse um papel similar ao do aumento da temperatura nestes recozimentos isocrônicos. No entanto, os recozimentos isotérmicos efetuados em 700°C teriam que ser muito longos para reproduzirem a mesma redistribuição obtida para as temperaturas muito elevadas. Com esta temperatura conseguiu-se obter um perfil aproximadamente equivalente ao isocrônico 780°C e no máximo algo próximo ao isocrônico 820°C<sup>2</sup>. Por sua vez, os recozimentos isotérmicos efetuados em 800°C apresentam de início (iniciamos com 1 h de recozimento) um perfil muito próximo ao caso de 820°C. A escolha desta temperatura mais alta tem por vantagem de que em pouco tempo de recozimento (~17 hs) reproduz um perfil bastante semelhante ao de 900°C tal como ilustrado na figura 6.5.

Medidas de canalização no sinal do Fe revelam que os recozimentos ocasionam a perda desta propriedade. Como mencionado anteriormente, antes dos recozimentos as amostras apresentavam alguma canalização na região do Fe ao longo da direção [001] resultando em  $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 75\%$ . No entanto, após um recozimento em 700°C, a região do Fe correspondente ao pico próximo à superfície perde totalmente esta propriedade ( $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 100\%$ ), enquanto que a região mais interna do perfil apresenta  $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 80\%$ . Com o aumento da temperatura de recozimento o  $\chi_{\min}^{\text{Fe}}$  da região mais interna aumenta, de maneira que em 900°C toda a região de Fe apresenta  $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 100\%$ . Este tipo de comportamento indica mudanças estruturais nos precipitados de FeSi<sub>2</sub>.

Esta indicação é confirmada por análises TEM de amostras similarmente tratadas [68]. Uma análise em HREM mostra que em 650°C um pequeno número de precipitados já tinha sofrido uma transformação de fase  $\gamma \rightarrow \beta$ . No entanto, é somente em ~700°C que a transição inicia a ocorrer mais extensivamente. A figura 6.6 mostra uma micrografia TEM de uma amostra preparada de maneira similar às nossas e também recozida em 730°C. Como pode ser observado nesta figura, próximo à superfície existe uma estreita camada (~6nm de espessura) de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> que se encontra separada de uma região mais interna e ampla (cobre uma região entre 25nm e 200nm), onde precipitados tanto na fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> como na fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> coexistem. Esta distribuição em profundidade revelada por TEM é consistente com os perfis em profundidade ao redor desta temperatura obtidos pelas medidas de RBS - ver figura 6.5, e com os resultados de canalização.

Observações por TEM também mostram que os recozimentos, na faixa de temperatura entre 650°C e 900°C ocasionam um aumento de tamanho dos precipitados de FeSi<sub>2</sub> ao mesmo tempo que eles diminuem em número. Além disso, a distribuição em tamanho dos precipitados torna-se cada vez mais larga à medida que a temperatura de recozimento aumenta. Estas duas características, queda no número de precipitados acompanhada de uma maior dispersão no tamanho dos mesmos, são típicas de um mecanismo de engrossamento dos precipitados (do inglês “coarsening” ou “ripening”)

---

<sup>2</sup>Estima-se um tempo de recozimento de ~275hs em 700°C para reproduzir a mesma redistribuição do recozimento isocrônico em 860°C. Já para o caso isocrônico 900°C seriam necessárias ~950hs de recozimento em 700°C.



Figura 6.6: Micrografia TEM em vista transversal de uma amostra de Fe implantada com Si que foi recristalizado por IBIEC e ainda recozida em 730°C por 30 min.. Note que a camada superficial ( $\sim 6\text{nm}$  de espessura) consiste de precipitados  $\beta\text{-FeSi}_2$ . A região logo abaixo desta camada encontra-se rarefeita de precipitados. A região mais profunda é bastante ampla e apresenta precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$  e  $\beta\text{-FeSi}_2$ .

chamado de processo “Ostwald ripening” [79, 80, 81]. Por esse mecanismo aqueles precipitados que apresentam um tamanho superior a um raio crítico  $r_c$ , crescem às custas dos menores, i.e. consumindo aqueles que possuem um raio inferior a  $r_c$ .

### 6.2.1 Determinação da energia de ativação para o engrossamento (“coarsening”) dos precipitados de $\text{FeSi}_2$

Conforme o que vimos na seção 5.1 do capítulo 5, o Fe é muito pouco solúvel no Si dentro da faixa de temperatura por nós adotada. Ele é tão pouco solúvel que podemos considerar que o sinal proveniente do Fe nos espectros de RBS, é devido exclusivamente aos átomos de Fe incorporados aos precipitados de  $\text{FeSi}_2$ . Dentro deste ponto de vista, a redistribuição de Fe que observou-se na figura 6.5, está intimamente relacionada com um processo de Ostwald ripening não homogêneo. Portanto, foi possível obter a energia de ativação para este processo de engrossamento (“coarsening”) dos precipitados, utilizando-se as medidas das áreas no sinal de Fe dos espectros de RBS. Para tanto foi necessário usar um método comparativo desenvolvido por Meehan e Brinkman [82] onde a forma funcional exata da função redistribuição de Fe não precisa ser conhecida. Este método se encontra descrito no apêndice B.

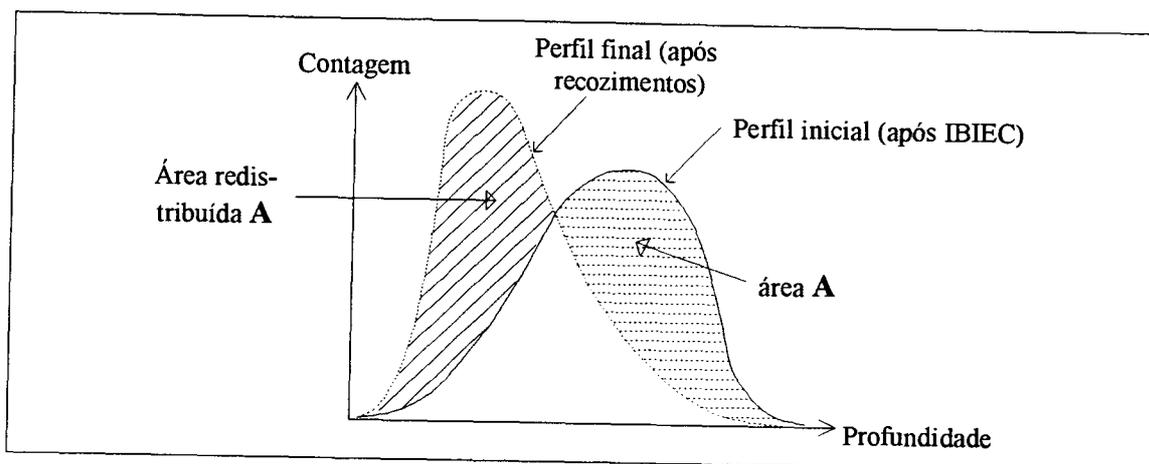


Figura 6.7: Definição gráfica de área redistribuída A

Definiu-se a quantidade área redistribuída A da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 R(x_i) &\equiv (\text{distribuição de Fe após recozimento}) - (\text{distribuição de Fe após IBIEC}) \\
 A &\equiv \sum_i^{R(x_i) > 0} R(x_i) \text{ ou,} \\
 &= \left| \sum_i^{R(x_i) < 0} R(x_i) \right| = (\text{área redistribuída}) \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

onde as somas devem ser feitas distintamente sobre os valores negativos e positivos da distribuição  $R(x)$ <sup>3</sup>. Graficamente o valor de A corresponde a uma das duas áreas sombreadas na ilustração 6.7 (elas equivalem-se).

Para empregar-se o método de Meehan e Brinkman [82] são necessárias no mínimo duas amostras idênticas, i.e. amostras que possuem uma mesma história prévia (ver apêndice B). Uma amostra sofre recozimentos isotérmicos em uma temperatura  $T_a$ . Para esta amostra a área redistribuída A é medida em função do tempo de recozimento total  $\tau$  nesta temperatura. A outra amostra sofre recozimentos isocrônicos em temperaturas  $T_i$  sucessivamente mais elevadas. Em nosso caso estes passos de recozimentos isocrônicos estiveram sujeitos às regras,  $T_i = T_{i-1} + 40\text{K}$  e  $\Delta t = 30 \text{ min}$ , onde  $\Delta t$  é o tempo de duração de cada passo i dos recozimentos isocrônicos. Ao final de cada passo i a área redistribuída A é medida.

As figura 6.8, 6.9 e 6.10 apresentam os nossos resultados experimentais referentes aos tratamentos isotérmico em  $700^\circ\text{C}$ , isotérmico em  $800^\circ\text{C}$  e isocrônico por 30 min, respectivamente. As curvas isotérmicas são do tipo  $A^{\text{isot}}(\tau) \times \tau$  enquanto que a curva isocrônica é do tipo discreta,  $A_i \times T_i$ , onde  $T_i = T_{i-1} + 40\text{K}$ . Observou-se, no entanto, que uma lei exponencial do tipo,

$$A^{\text{isoc}}(T) = C_1 e^{C_2 T}, \quad (6.3)$$

<sup>3</sup>A área total da distribuição  $R(x)$  é nula pois não há perda mensurável de Fe nos recozimentos.

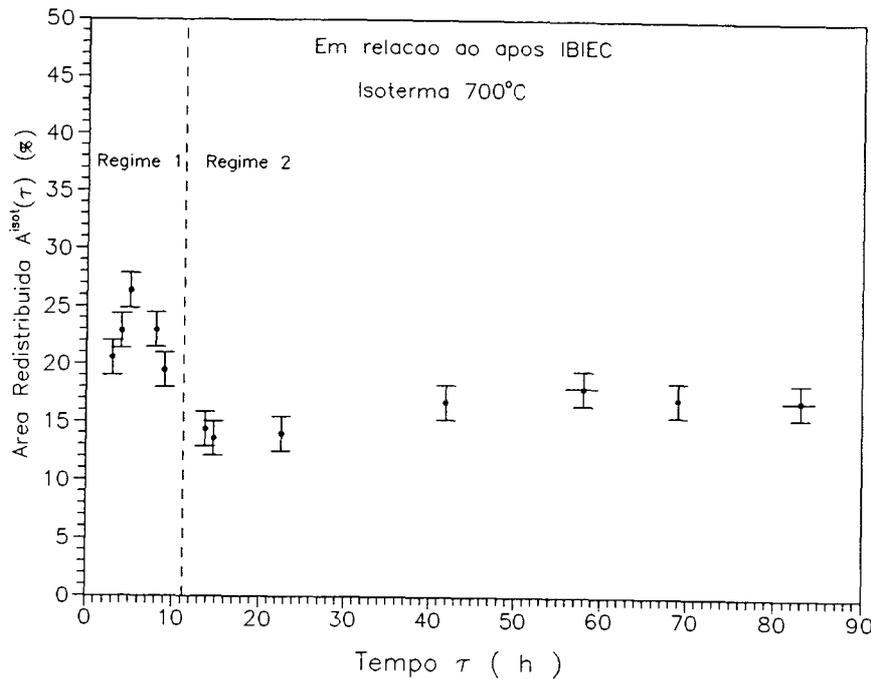


Figura 6.8: Resultados experimentais do tratamento isotérmico em 700°C. A ordenada corresponde a área redistribuída total conforme a definição (6.2).

com  $C_1 = 1.315 \times 10^{-4}$ , e  $C_2 = 1.081 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  ajusta muito bem os resultados experimentais (corresponde à linha contínua na figura 6.10). O fato de termos determinado essa relação empírica bem definida facilitou bastante os procedimentos de interpolação.

Pelo método de Meechan e Brinkman [82] a energia de ativação  $E$  para o crescimento dos precipitados é obtida a partir da equação (ver apêndice B),

$$\ln \left( \frac{\Delta\tau_i}{\Delta t} \right) = \frac{E}{k_b} \left( \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_i} \right), \quad (6.4)$$

onde  $\Delta\tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$  e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Os valores  $\tau_i$  e  $\tau_{i-1}$  correspondem aos tempos  $\tau$  na curva  $A^{isot}(\tau) \times \tau$  que correspondem às redistribuições  $A_i$  e  $A_{i-1}$  respectivamente, i.e.  $\tau_i$  é definido como o tempo de recozimento isotérmico que resulta na mesma área redistribuída obtida no recozimento isocrônico após o passo  $i$ .

Observe que existem dois regimes de redistribuição, um regime inicial que se deve à uma rápida segregação de Fe para superfície (regime 1), e um segundo regime de redistribuições mais lentas (regime 2). A queda na área redistribuída, verificada na passagem do regime 1 para o regime 2, se deve ao retrocesso dos átomos de Fe para a região original (espectro após IBIEC) tendendo a diminuir a segregação e vindo a formar um único pico conforme já descrito – ver figura 6.5. Nas figuras 6.8 e 6.10 ambos os regimes estão presentes e separados por uma linha tracejada nas figuras. Na figura 6.9 apenas o segundo regime é percebido. Para aplicar o método de Meechan-Brinkman a relação (6.4) deve ser usada em conjunto com a relação  $A^{isot}(\tau_i) = A^{isoc}(T_i)$ . Esta última igualdade deve ser usada na determinação dos

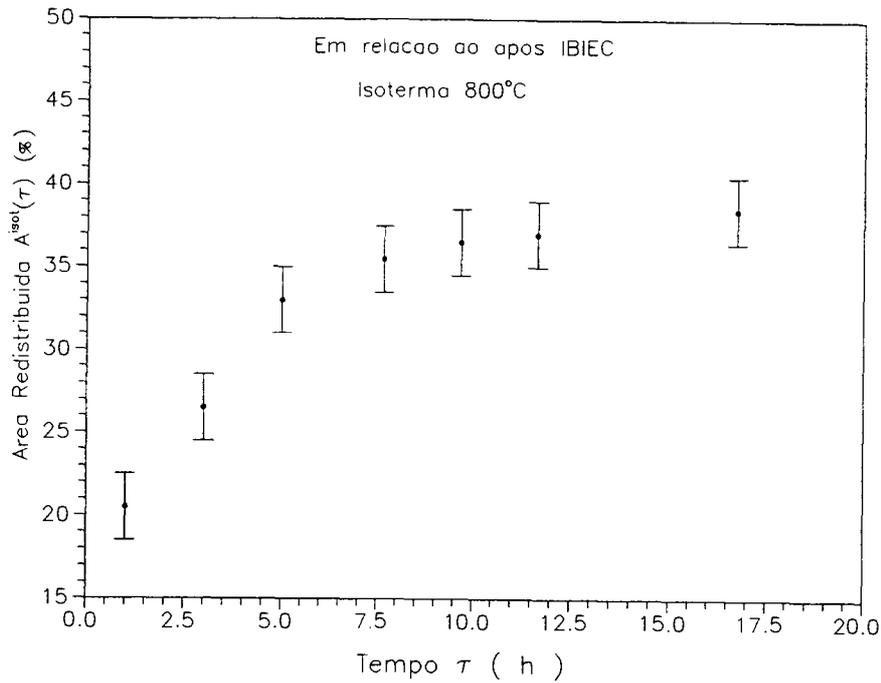


Figura 6.9: Resultados experimentais do tratamento isotérmico em 800°C. A ordenada corresponde a área redistribuída total conforme a definição (6.2).

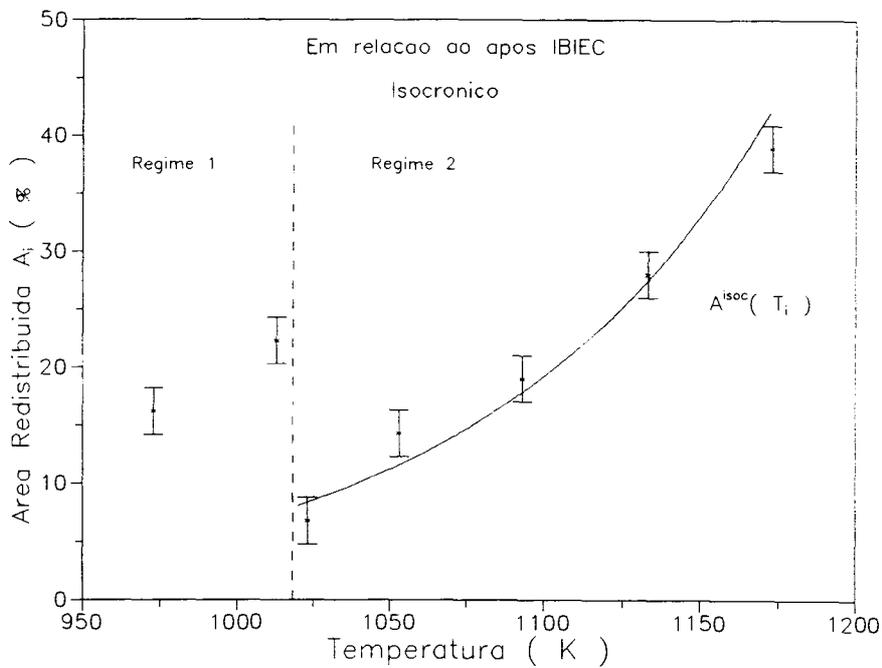


Figura 6.10: Resultados experimentais do tratamento isocronico de 30 min. de duração em temperaturas sucessivamente maiores. A ordenada corresponde a área redistribuída total conforme a definição (6.2). A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados por uma lei exponencial empiricamente obtida.

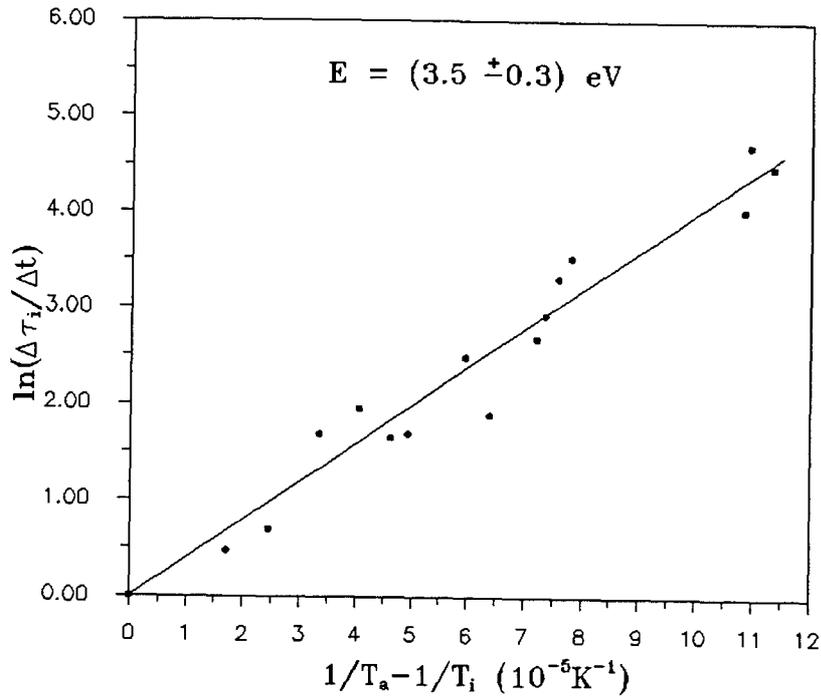


Figura 6.11: *Determinação da energia de ativação usando o método de Meechan-Brinkman.*

valores  $\tau_i$  e  $\tau_{i-1}$  somente nos correspondentes regimes. A figura 6.11 apresenta os resultados obtidos da aplicação deste método na forma de um gráfico de  $\ln(\Delta\tau_i) \times (\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_i})$  de onde pode-se extrair a energia de ativação  $E$  da inclinação desta curva. O valor experimental por nós obtido corresponde a  $E = (3,5 \pm 0,3) \text{ eV}$ .

### 6.2.2 Método alternativo ao de Meechan-Brinkman

Como vimos, para redistribuições equivalentes nos casos isotérmico e isocrônico, i.e.  $A^{\text{isot}}(\tau_i) = A^{\text{isoc}}(T_i)$ , a seguinte expressão é satisfeita,

$$\ln\left(\frac{\Delta\tau_i}{\Delta t}\right) = \frac{E}{k_b} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_i}\right). \quad (6.4)$$

Além disso, verificou-se empiricamente que uma lei exponencial do tipo,

$$A^{\text{isoc}}(T) = C_1 e^{C_2 T}, \quad (6.3)$$

fornece um ótimo ajuste aos dados isocrônicos.

Desta maneira, com base nas equações (6.4) e (6.3) e aceitando-se a condição  $E=\text{constante}$ , nós podemos nos questionar qual deve ser a forma funcional de  $A^{\text{isot}}(\tau)$  de maneira que estas duas equações sejam simultaneamente satisfeitas. A resposta é a seguinte forma funcional,

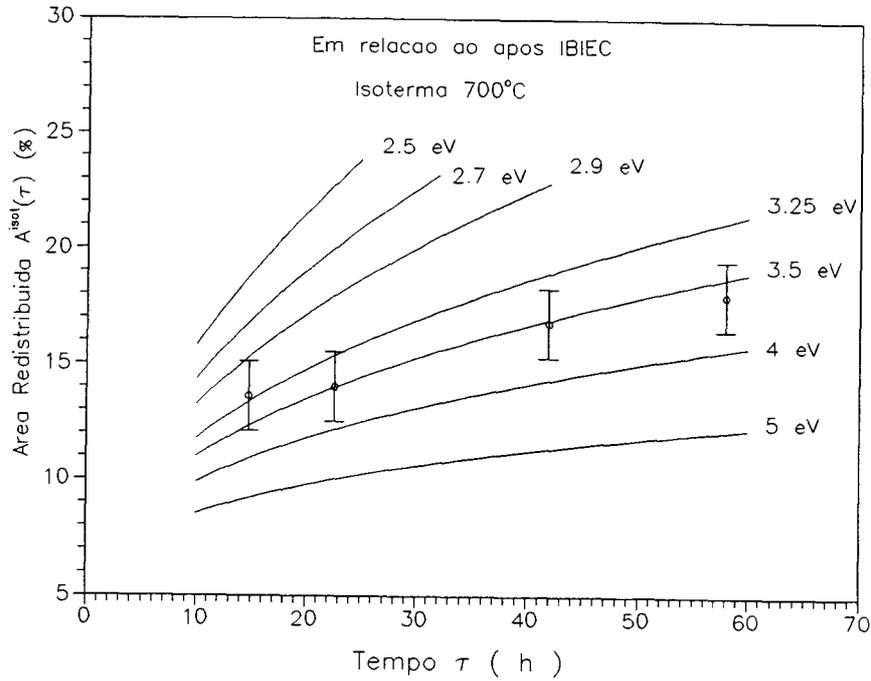


Figura 6.12: *Extração da energia de ativação  $E$  através de um ajuste direto à curva experimental  $A^{\text{isot}}(\tau) \times \tau$  obtida para um recozimento em  $700^\circ\text{C}$ . Juntamente com a curva que melhor ajusta-se aos pontos ( $E=3,51\text{eV}$ ), é apresentada uma família de curvas, possuindo o valor de  $E$  como parâmetro, a fim de testar a sensibilidade do método.*

$$A^{\text{isot}}(\tau_i) = C_1 \exp \left\{ \frac{-\frac{E}{k_b} C_2}{\ln \left( \frac{\Delta \tau_i}{\Delta t} \right) - \frac{E}{k_b T_a}} \right\}, \quad (6.5)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são as constantes obtidas do ajuste aos dados isocrônicos,  $\Delta t$  e  $T_a$  são as constantes adotadas nos recozimentos isocrônicos e isotérmicos, respectivamente, e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Nossa proposta alternativa é então adotar a energia de ativação  $E$  como um parâmetro para um ajuste a ser efetuado diretamente sobre os dados isotérmicos como aqueles apresentados nas figuras 6.8 e 6.9.

Existe, no entanto, um porém neste procedimento. A forma funcional (6.5), como está, não pode ser usada. Ela envolve a variável  $\Delta \tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ , portanto ela recorre ao seu próprio resultado antes mesmo de ele ter sido obtido (uma vez que é necessário o conhecimento prévio de  $\tau_{i-1}$  e este só pode ser obtido pela relação  $A^{\text{isot}}(\tau_{i-1}) = A^{\text{isoc}}(T_i - 40\text{K})$ ). É claro que algum método auto-consistente poderia ser implementado, entretanto, pode ser demonstrado (ver apêndice C) que, para a isoterma  $700^\circ\text{C}$ , a equação de Meechan-Brinkman (6.4) pode ser aproximada pela seguinte equação,

$$\ln \left( \frac{\tau}{\Delta t} \right) = \frac{E}{k_b} \left( \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right), \quad (6.6)$$

onde simplesmente efetuou-se a permuta  $\Delta \tau_i \rightarrow \tau_i$  (portanto não há mais necessidade

do subscrito  $i$  em  $\tau$  e  $T$ ). As condições necessárias para que isto não altere os resultados estão todas descritas no apêndice C. Cabe mencionar por agora, que a sistemática de recozimentos por nós adotada para este sistema e, em especial, os dados da isoterma  $700^\circ\text{C}$ , permitem esta aproximação.

Portanto a forma funcional (6.5) pode ser usada de uma maneira mais simples permutando-se  $\Delta\tau_i \rightarrow \tau$ , i.e. passa a ser uma variável de ajuste:

$$A^{\text{isot}}(\tau) = C_1 \exp \left\{ \frac{-\frac{E}{k_b} C_2}{\ln \left( \frac{\tau}{\Delta t} \right) - \frac{E}{k_b T_a}} \right\}, \quad (6.7)$$

A figura 6.12 apresenta o resultado deste procedimento empregado aos dados isotérmicos já apresentados na figura 6.8. A energia de ativação extraída pelo método de mínimos quadrados é  $E = 3,51\text{eV}$ . Juntamente nesta figura encontram-se uma família de curvas parametrizadas pelo valor da energia de ativação. O comportamento apresentado por estas curvas nos deixa claro que a forma funcional (6.7), e portanto a redistribuição de Fe, é bastante sensível ao valor de  $E$ . Observe que este resultado é muito coerente com aquele obtido pelo método de Meechan-Brinkman tradicional (ver fig. 6.12).

### 6.3 Estudo Mössbauer da fase $\gamma\text{-FeSi}_2$ : caráter não magnético, ordenamento e mudança de fase

#### I) Procedimento Experimental

Para a realização deste estudo [83] implantou-se  $^{57}\text{Fe}$  em amostras de Si(001) a uma energia de  $50\text{keV}$  em fluências de implantação que variaram entre  $0,4$  e  $1,4 \times 10^{16}$  at./ $\text{cm}^2$ . Estas implantações foram efetuadas na Universidade Católica de Leuven, Bélgica. Após a realização do processo IBIEC, conforme descrito na seção 5.4.2, as concentrações de pico de Fe foram determinadas por medidas de RBS como sendo  $2\text{at.}\%$ ,  $4\text{at.}\%$ ,  $5,5\text{at.}\%$  e  $8,5\text{at.}\%$ , portanto todas abaixo da concentração crítica  $C_{\gamma \rightarrow \alpha} \simeq 11\text{at.}\%$  determinada na seção 6.1 deste capítulo.

As amostras assim preparadas sofreram recozimentos térmicos em uma faixa de temperatura entre  $600$  e  $900^\circ\text{C}$  por períodos de tempos que variaram desde  $1$  até  $24$  hs. Nos diferentes estágios dos experimentos as amostras foram analisadas por RBS e canalização e por espectrometria Mössbauer de transmissão e de elétrons de conversão (CEMS).

A medida Mössbauer de transmissão foi realizada a  $4\text{K}$  usando-se um sistema criostático em banho de He líquido. Uma fonte de  $^{57}\text{CoRh}$  de  $25\text{-mCi}$  foi usada para obter os raios  $\gamma$  de  $14,4\text{keV}$  do  $^{57}\text{Fe}$ . As medidas Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS) foram realizadas à temperatura ambiente. Os elétrons de conversão,

$C_P$ (at.%)	$\chi_{min}^{Fe}$ (%)	
	após IBIEC	600°C/1h
2	65	55
4	75	82
5,5	80	92
8,5	$\geq 95$	$> 95$

Tabela 6.2: Valores de  $\chi_{min}$  para o sinal de Fe dos espectros de RBS/C, em função das diferentes concentrações de pico, obtidos em duas situações: imediatamente após o processo IBIEC e executando-se, além do IBIEC, um recozimento em 600°C/1h.

provenientes da amostra absorvedora, foram medidos por um contador proporcional utilizando-se uma mistura de He-metano(6%). Usou-se uma rotina de ajuste dos resultados experimentais por mínimos quadrados para obter os parâmetros hiperfinos. Esta rotina foi previamente desenvolvida no Laboratório Mössbauer do Instituto de Física-UFRGS [84].

## II) Resultados

Os espectros de RBS e canalização, antes e após o IBIEC, foram muito semelhantes aos das figuras 6.1 a) e b) apresentados no início deste capítulo. Quanto ao grau de canalização observado no sinal de ferro dos espectros após IBIEC, eles se encontram resumidos na tabela 6.2. De fato, por estarmos abaixo da concentração  $C_{\gamma \rightarrow \alpha}$  temos somente precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> após o IBIEC. Já as medidas Mössbauer apresentam resultados bastante surpreendentes uma vez que esperava-se obter um único singlete, característico da estrutura cúbica da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, e obteve-se espectros bem mais complexos.

O espectro Mössbauer de uma amostra com 2at.% de Fe no pico, obtido com a amostra a uma temperatura de 4 K, pode ser visto na figura 6.13. Como podemos perceber nesta figura, ele consiste de um dubleto assimétrico bastante similar ao que nós obtivemos em medidas em temperatura ambiente, e portanto pode ser ajustado como tal, a saber, por uma interação quadrupolar e um singlete conforme será discutido a seguir. Esse resultado nos evidencia que a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> não é magnética uma vez que não existe diferença entre este espectro e os obtidos em temperatura ambiente.

A figura 6.14 a) por sua vez, mostra o espectro CEMS da amostra 2at.% medido em temperatura ambiente. O espectro consiste de um dubleto assimétrico que foi ajustado por meio de um dubleto  $Q_1$ , caracterizado por uma interação quadrupolar  $\Delta E_Q = 0,26 \pm 0,03$  mm/s e um deslocamento isomérico  $\delta = 0,04 \pm 0,02$  mm/s. O ajuste também inclui um singlete  $S_\gamma$  de pouca intensidade, caracterizado pelo

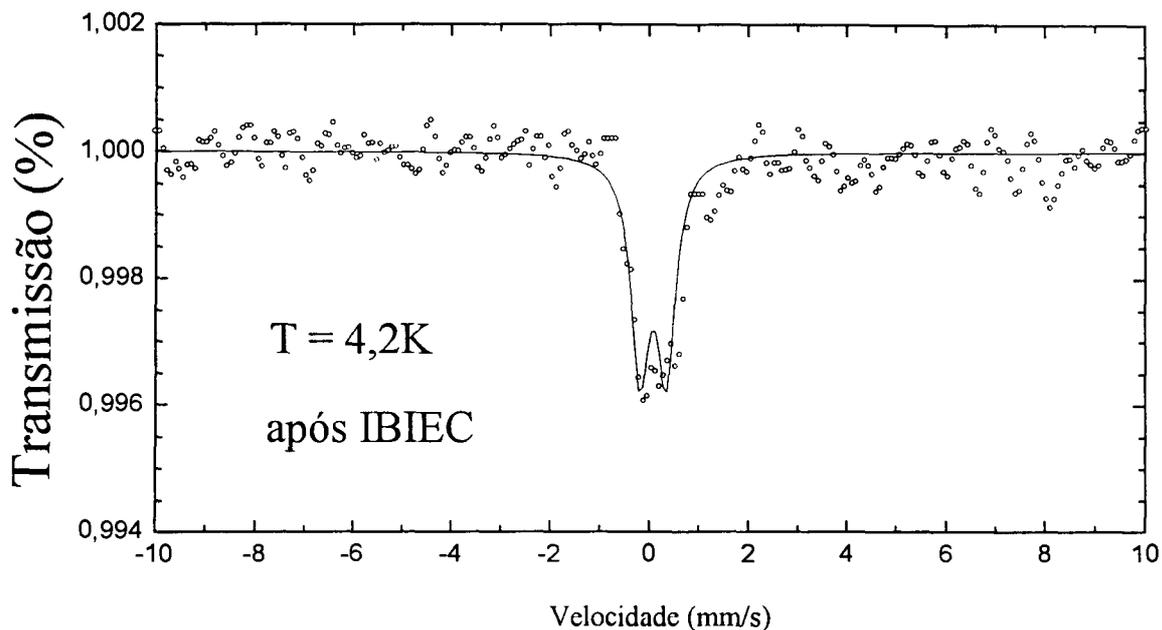


Figura 6.13: *Espectro Mössbauer de uma amostra após IBIEC e com  $C_P=2at.\%$ . Medida realizada com a amostra em uma temperatura de 4 K.*

deslocamento isomérico  $\delta = (0,45 \pm 0,03)$  mm/s. Estes parâmetros hiperfinos (como também o das componentes observadas em outros espectros) encontram-se listados na tabela 6.3, enquanto que as áreas normalizadas dos espectros CEMS, encontram-se dispostas na tabela 6.4. Esse resultado indica um provável desordenamento e/ou presença de imperfeições na subrede do Fe. Para verificar tal hipótese nós decidimos realizar uma série de recozimentos que irão recuperar os danos e, em temperaturas suficientemente elevadas, inevitavelmente provocarão uma transformação de fase  $\gamma \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$ .

A figura 6.14 b) indica que após um recozimento da amostra de 2at.% em 600°C por 1 h, surgem mudanças significativas no espectro CEMS. O dubleto resultante

	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$\delta(\text{mm/s})$	$\Gamma(\text{mm/s})$
$S_\gamma$	-	$0,45 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,05$
$Q_1$	$0,26 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$
$Q$	$0,21 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,05$
$Q(\beta_2)$	$0,22 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,05$

Tabela 6.3: *Parâmetros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  obtidos dos ajustes por mínimos quadrados aos dados experimentais do presente trabalho.  $S_\gamma$ ,  $Q_1$ ,  $Q$  e  $Q(\beta_2)$  denotam as componentes singlete e dubletos conforme explicado no texto.*

T (°C)	S <sub>γ</sub> (%)	Q <sub>1</sub> (%)	Q(%)	Q(β <sub>2</sub> )(%)
após IBIEC	5	95	–	–
600	10	–	90	–
730	5	–	52	43
900	–	–	55	45

Tabela 6.4: Áreas normalizadas dos espectros CEMS resultantes da amostra  $C_P=2\text{at.}\%$  (em %) conforme obtidas dos ajustes (erros típicos  $\pm 2\%$ ). Após IBIEC significa imediatamente após o processo IBIEC, enquanto 600°C, 730°C, e 900°C significam as últimas temperaturas de recozimento a que foi submetida a amostra.

$C_P^e$ (at.%)	após IBIEC (em %)		600°C/1h (em %)		
	S <sub>γ</sub>	Q <sub>1</sub>	S <sub>γ</sub>	Q	Q(β <sub>2</sub> )
2	5	95	10	90	–
4	5	95	20	69	11
5,5	5	95	9	58	33
8,5	5	95	5	52	43

Tabela 6.5: Áreas normalizadas dos espectros CEMS (em % – erro típico  $\pm 2\%$ ) obtido para diferentes concentrações de pico e em duas situações: imediatamente após o processo IBIEC e quando um recozimento em 600°C por 1h é realizado além do processo IBIEC.

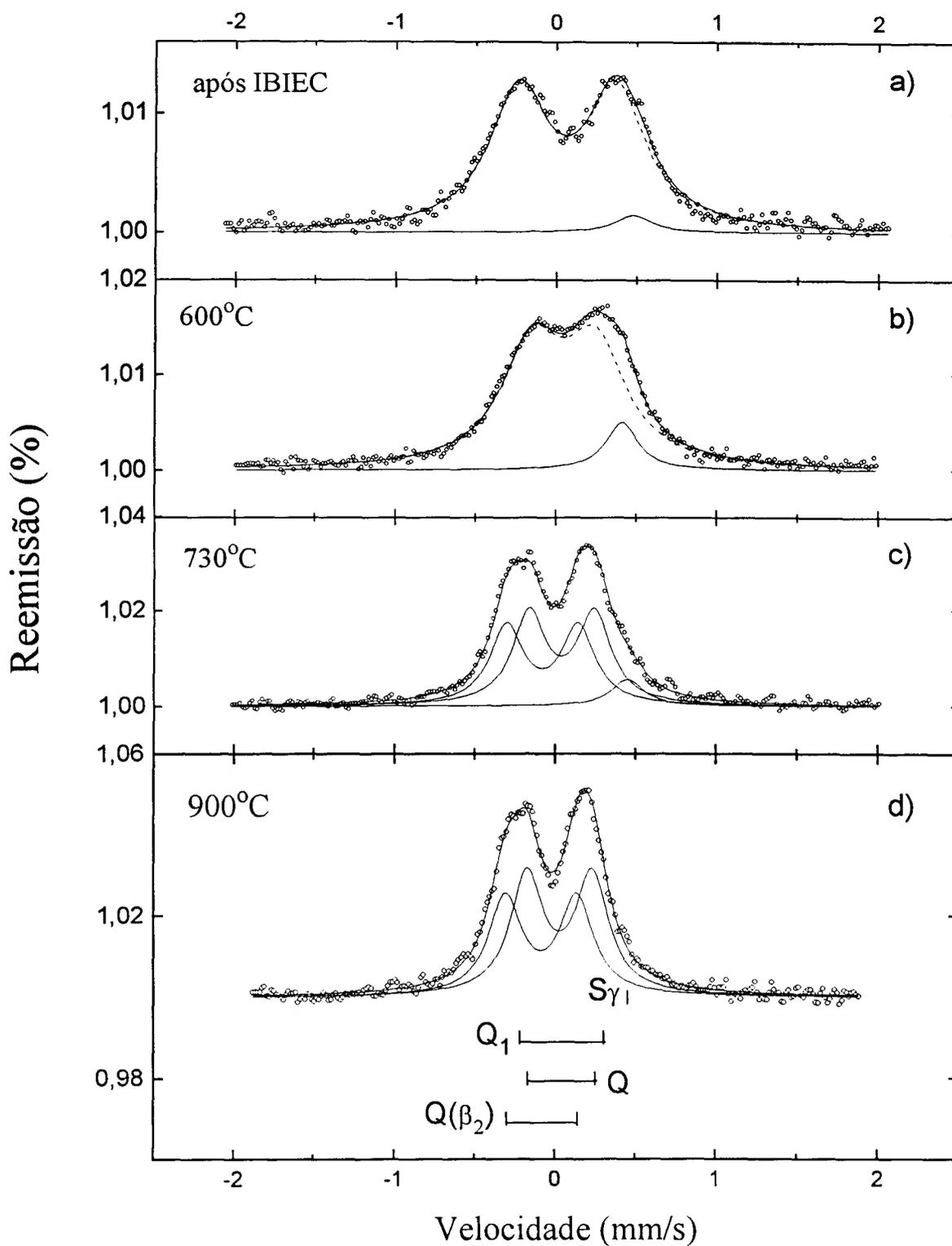


Figura 6.14: Espectro CEMS de uma amostra que apresenta  $C_P=2at.\%$  de Fe implantado nas seguintes situações: a) após a realização do processo IBIEC; b) o mesmo que a) mas com um recozimento adicional em  $600^\circ C/1h$ ; c) o mesmo que a) mas com um recozimento adicional em  $730^\circ C/1h$ ; d) o mesmo que a) mas com um recozimento adicional em  $900^\circ C/1h$ .

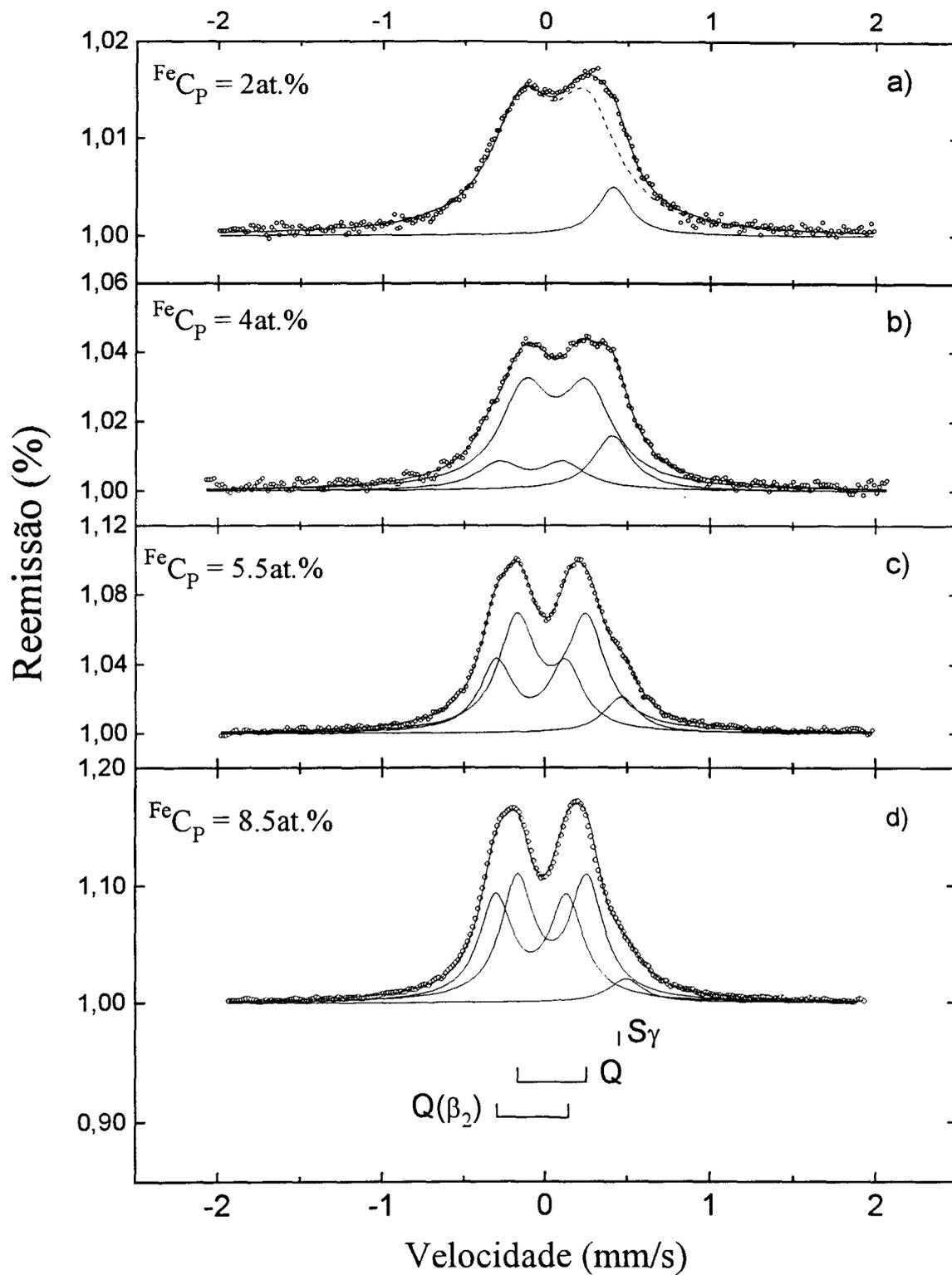


Figura 6.15: Espectro CEMS obtidos após 1 h de recozimento em 600° C sobre amostras com diferentes concentrações de Fe:  $C_P = 2 \text{ at.}\%$  - a);  $C_P = 4 \text{ at.}\%$  - b);  $C_P = 5,5 \text{ at.}\%$  - c); e  $C_P = 8,5 \text{ at.}\%$  - d).

torna-se mais estreito e bem mais assimétrico. Conseqüentemente ele foi ajustado por um dupletto Q, caracterizado por uma interação quadrupolar menor ( $\Delta E_Q = 0,21 \pm 0,03$  mm/s), que se encontra superposto ao singletto  $S_\gamma$  anterior. Um detalhe também importante é que a proporção de singletto para dupletto aumentou (além do erro experimental), como mostrado na tabela 6.4.

Por sua vez as medidas RBS/C feitas sobre a amostra de 2 at.% evidenciam uma significativa canalização no Fe após o recozimento,  $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 55\%$  (veja a tabela 6.2). Desta maneira, tanto os experimentos CEMS como RBS/C, indicam que um melhor ordenamento dos precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$  é obtido após um recozimento térmico em  $600^\circ\text{C}$  durante 1h. No entanto, recozimentos posteriores durante um tempo de até 24 hs não resultam em melhorias adicionais significativas.

Partiu-se então para recozimentos em temperaturas mais elevadas. O próximo recozimento foi efetuado em uma temperatura de  $730^\circ\text{C}$  por um período de 1h. O espectro CEMS correspondente está mostrado na figura 6.14 c). Percebe-se que houve uma mudança drástica na forma do dupletto. O espectro CEMS é agora ajustado pela componente singletto  $S_\gamma$  e por dois dubletos: o dupletto Q (que permanece) e um novo dupletto  $Q(\beta_2)$ . Estes dois dubletos são característicos da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  [85] – ver tabela 6.3. As medidas RBS/C são coerentes com este indício de transformação de fase. De fato o sinal de Fe mostra um  $\chi_{\min}^{\text{Fe}} = 100\%$ , resultado que está em acordo com o nosso estudo da seção anterior. Um recozimento posterior realizado em  $900^\circ\text{C}$  por 1 h induz o desaparecimento completo do singletto  $S_\gamma$  permanecendo apenas os dois dupletto Q e  $Q(\beta_2)$ . Este resultado é coerente com os resultados da análise TEM (apresentados na seção anterior) que evidenciam que em  $900^\circ\text{C}$  a transformação de fase  $\gamma \rightarrow \beta$  está praticamente concluída.

No que segue mudou-se a sistemática de pesquisa. Mantivemos o processo de recozimento fixo em  $600^\circ\text{C}$  por 1 h e determinamos os espectros CEMS correspondentes as amostras com concentrações de pico de Fe ( $C_P$ ) sucessivamente mais elevadas. Este processo se encontra ilustrado nas figuras 6.15 a), b), c) e d) correspondendo, respectivamente, a  $C_P = 2\text{at.}\%$ ,  $4\text{at.}\%$ ,  $5,5\text{at.}\%$  e  $8,5\text{at.}\%$ . Os espectros CEMS do estado após IBIEC das amostras de mais alta concentração, foram todos semelhantes ao obtido para a amostra  $C_P = 2\text{at.}\%$  apresentado na figura 6.14 a).

No entanto, o recozimento  $600^\circ\text{C}$  por 1 h ocasiona mudanças drásticas nos espectros CEMS das amostras de concentrações mais altas, conforme pode ser constatado nos espectros apresentados na figura 6.15. O espectro CEMS correspondente à amostra de  $4\text{at.}\%$  foi ajustado com um singletto  $S_\gamma$  e dois dubletos Q e  $Q(\beta_2)$ , sendo as proporções  $20\text{at.}\%$ ,  $69\text{at.}\%$  e  $11\text{at.}\%$ , respectivamente, como mostrado na tabela 6.5. A correspondente medida RBS/C indica que o  $\chi_{\min}$  do sinal de Fe aumentou de  $75\%$  para  $82\%$  após tal recozimento – ver tabela 6.2. A análise do espectro Mössbauer correspondente à amostra  $5,5\text{at.}\%$  mostra as mesmas características e portanto é ajustado com as mesmas componentes  $S_\gamma$ , Q e  $Q(\beta_2)$ , mas com proporções diferentes:  $9\%$ ,  $58\%$  e  $33\%$ , respectivamente (tabela 6.5). Neste caso, o  $\chi_{\min}$  original do sinal de Fe aumentou de  $80\%$  para  $92\%$  (tabela 6.2). Finalmente a análise do espectro CEMS

correspondente a amostra de 8,5 at.% revela (após 1 h de recozimento) um espectro Mössbauer com dois dubletos Q e  $Q(\beta_2)$ , restando somente uma pequena proporção do singlete  $S_\gamma$  (tabela 6.5). Para este caso não houve mudanças significativas no  $\chi_{min}$  original que já era de quase 100%.

Estes resultados mostram a existência de uma certa ambigüidade nos parâmetros Mössbauer que caracterizam as fases  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, no que se refere à presença do dubleto Q nos espectros. Consideremos o resultado obtido para a amostra  $C_P = 2$ at.% após um recozimento por uma hora em 600°C onde somente a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> está presente [68]. As observações por TEM [68] confirmam que, nesta faixa de temperatura este primeiro recozimento tem o efeito de completar a formação dos precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e iniciar o processo de engrossamento (“coarsening”) dos precipitados estudado na seção anterior. Portanto os parâmetros Mössbauer da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> seriam o dubleto  $S_\gamma$  e o dubleto Q. Por outro lado, após um recozimento em 900°C o processo de engrossamento (“coarsening”) dos precipitados está praticamente concluído e os precipitados encontram-se em sua imensa maioria na fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Os correspondentes parâmetros Mössbauer são os dois dubletos Q e  $Q(\beta_2)$ . Estes dubletos correspondem aos parâmetros Mössbauer característicos da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (em proporções de 55% e 45% respectivamente) conforme descrito na literatura [85]. Portanto deve concluir-se que o dubleto Q não somente é característico da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> mas também da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Como conseqüência, as fases só podem ser individualmente distingüidas pelo surgimento do singlete  $S_\gamma$ , para a fase  $\gamma$ , ou do dubleto  $Q(\beta_2)$ , para a fase  $\beta$ .

Portanto, para poder extrair as proporções em que as fases  $\gamma$  e  $\beta$  aparecem nos casos  $C_P = 4$ ; 5,5; e 8,5at.%, a partir das correspondentes medidas Mössbauer, partimos de duas hipóteses: i) o dubleto Q representa duas contribuições  $Q(\gamma)$  e  $Q(\beta_1)$ , características das fases  $\gamma$  e  $\beta$  respectivamente; ii) a razão entre os dubletos característicos da fase  $\beta$ ,  $r = \frac{Q(\beta_1)}{Q(\beta_2)}$  é  $r = 1,2$ ; conforme observado no presente trabalho.

Levando em conta as hipóteses acima, é possível extrair das tabelas 6.4 e 6.5 as área espectrais CEMS normalizadas para cada uma das fases e para cada estágio do experimento. Os correspondentes valores para a concentração 2at.%, nas diferentes temperaturas de recozimentos, e aqueles para as diferentes concentrações após 1 h de recozimento em 600°C estão dispostos nas tabelas 6.6 e 6.7, respectivamente.

A tabela 6.6 mostra que uma transformação de fase  $\gamma \rightarrow \beta$  começa em 730°C. A contribuição da fase  $\gamma$  é de apenas 5%, enquanto que aquela correspondente a da fase  $\beta$  é de 95%. Estas proporções são consistentes com as observações por TEM já discutidas na seção anterior. Por sua vez, da análise da tabela 6.7 nota-se que, se por um lado a contribuição da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> diminui com o aumento da concentração de Fe, por outro lado, a proporção de singlete  $S_\gamma$  para a de dubleto  $Q(\gamma)$  aumenta. Isto vem de acordo com nossa proposta inicial de que a presença de um dubleto no espectro CEMS da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> se deve a alguma espécie de “desordem”. Uma discussão mais abrangente, principalmente no que se refere a estas duas tabelas 6.6 e 6.7, incluindo uma proposta para origem (ou origens) de tal “desordem” será realizada no próximo capítulo.

C <sub>P</sub> =2at.%					
		γ-FeSi <sub>2</sub> (%)		β-FeSi <sub>2</sub> (%)	
T°C	S <sub>γ</sub>	Q(γ)	Q(β <sub>1</sub> )	Q(β <sub>2</sub> )	
600	10	90	-	-	
730	5	-	52	43	
900	-	-	55	45	

Tabela 6.6: Áreas normalizadas dos espectros CEMS (em %) para as fases γ e β-FeSi<sub>2</sub> obtidas da análise da tabela 6.4 – análise feita na amostra C<sub>P</sub>=2at.%.

T = 600°C por 1 h					
		γ-FeSi <sub>2</sub> (%)		β-FeSi <sub>2</sub> (%)	
C <sub>P</sub> <sup>Fe</sup> (at.%)	S <sub>γ</sub>	Q(γ)	S <sub>γ</sub> /Q(γ)	Q(β <sub>1</sub> )	Q(β <sub>2</sub> )
2	10	90	0,11	-	-
4	20	56	0,36	13	11
5,5	9	18	0,5	40	33
8,5	5	-	Só S <sub>γ</sub>	52	43

Tabela 6.7: Áreas normalizadas dos espectros CEMS (em %) para as fases γ e β-FeSi<sub>2</sub> obtidas da análise da tabela 6.5 – análise feita após recozimento em 600°C por 1 h.

## Capítulo 7

### Discussões e conclusões

Neste capítulo final discutiremos os resultados experimentais apresentados no capítulo anterior, procurando responder, entre outras, as seguintes perguntas: a) qual é o mecanismo físico que estabiliza a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> mesmo ela sendo termodinamicamente instável?; b) qual é a origem da seqüência  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ -FeSi<sub>2</sub>, para a formação de fases por IBIEC, que acompanha a elevação da concentração de Fe?; c) qual é o mecanismo térmico responsável pela desestabilização da  $\gamma$  e conseqüente formação da  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> - existe alguma temperatura específica para esta transformação ocorrer?; d) quem são os “defeitos” que originam uma componente quadrupolar para a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, além do singleto típico de cristais cúbicos, nos espectros Mössbauer característicos desta fase?; e) a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é magnética ou não?; f) o que torna o processo IBIEC uma técnica especial para a obtenção da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> quando comparado com os outros processos mais convencionais?.

#### 7.1 Casamento das estruturas FeSi<sub>2</sub> com a matriz Si

Vamos definir o desajuste  $\delta$  entre duas estruturas em epitaxia, pela seguinte relação,

$$\delta = \frac{|a_i - a_j|}{(a_i + a_j)/2}, \quad (7.1)$$

onde  $a_i$  e  $a_j$  são os parâmetros de rede das estruturas  $i$  e  $j$  em uma dada direção.

Conforme o que vimos no capítulo 5, e que pode ser visto nas figuras das estruturas cristalinas do Si (fig. 5.2), e das fases  $\alpha$  (fig. 5.4),  $\beta$  (fig. 5.5) e  $\gamma$  (fig. 5.6) do disiliceto de ferro, todas estas estruturas mantêm uma certa semelhança com a estrutura fluorita do Si, isto é:

- quatro células unitárias da fase  $\alpha$  formam uma “supercélula” muito semelhante à célula unitária do Si (ver fig. 5.4 b)) portanto,  $a_{Si} \approx 2a_\alpha$ ,  $a_{Si} \approx 2b_\alpha$  e  $a_{Si} \approx c_\alpha$ .

Fase	$\delta$ (%)
$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub>	$\cong 0$
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	0,7 (ao longo de $\vec{a}_\alpha$ ou $\vec{b}_\alpha$ ) 5,7 (ao longo de $\vec{c}_\alpha$ )
$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	2,2 (ao longo da projeção do $\vec{b}_\beta$ ) 2,7 (ao longo da projeção do $\vec{c}_\beta$ ) 9,6 (ao longo de $\vec{a}_\beta$ )

Tabela 7.1: Valores dos desajustes de cada fase do FeSi<sub>2</sub> em relação a estrutura do Si ao longo das diferentes direções cristalinas. Estes valores foram calculadas com base nas semelhanças entre as estruturas, apresentadas no capítulo 5, e na equação (7.1).

- apesar da célula unitária da fase  $\beta$  (fig. 5.5 a)) ser bastante complexa, ela pode ser interpretada como uma estrutura fluorita distorcida (fig. 5.5 b)), neste caso tem-se,  $a_{Si} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}b_\beta$ ,  $a_{Si} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}c_\beta$  e  $a_{Si} \approx \frac{1}{2}a_\beta$ .
- a fase  $\gamma$  (fig. 5.6 a)) é altamente coerente com a estrutura do Si possuindo um parâmetro de rede muito semelhante [6, 67, 68], portanto  $a_{Si} \cong a_\gamma$ . Ela corresponde à própria estrutura diamante com os átomos do cubo externo da célula unitária substituídos por átomos de Fe, e com os sítios vacantes do cubo interno agora ocupados por átomos de Si.

O grau de distorção  $\delta$ , ou o desajuste, foi calculado pela relação (7.1) para cada fase, e os resultados encontram-se listados na tabela 7.1. Como observa-se desta tabela, a fase  $\gamma$  é a mais compatível com a estrutura do Si, sendo seguida pela fase  $\alpha$  e, por último, pela fase  $\beta$ . Além disso, se observarmos a complexa estrutura da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (fig. 5.5 a)), perceberemos que, para formar uma interface adequada com o Si, seria necessário um número muito maior de deslocamentos atômicos no caso da fase  $\beta$  do que seria para a fase  $\alpha$ , onde a estrutura é mais simples.

## 7.2 Estabilização da fase $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>

O processo de estabilização da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> já foi discutido em diversos outros trabalhos [7, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74] sendo inclusive já abordado na seção 5.3 do capítulo 5.

Um acordo comum entre todos os trabalhos que partem de algum processo de deposição de Fe sobre Si, é o da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> ser obtida somente quando se tem filmes muito finos deste disiliceto em epitaxia com um substrato de Si(111) (a espessura limite parece ser  $\sim 30$  nm<sup>1</sup> – ver tabela 5.3 capítulo 5).

Vejam agora o que obteve-se no presente trabalho. No estudo de formação de fase após o IBIEC em função da concentração de Fe (apresentado na seção 6.1) verificou-se que até uma concentração  $C \approx 11$  at.% de Fe forma-se precipitados na fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Esta dependência verificada com a concentração de Fe implantado, na verdade reflete uma dependência com o tamanho dos precipitados que estão sendo formados. Quanto maior a concentração de Fe na matriz, maior o tamanho médio dos precipitados após o IBIEC. As medidas de TEM indicam um tamanho médio dos precipitados de  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> de  $\sim 1,5$  nm sendo que junto à interface com a fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> eles apresentam um tamanho típico de  $\sim 10$  nm de diâmetro. Também verificou-se que a proporção dos precipitados tipo B aumenta entre os de maiores dimensões. As medidas de canalização feitas nas amostras de 2,5%, 5% e 8,5% de concentração de Fe (ver figura 6.1 a) e b)) estão de acordo com esta observação, uma vez que os valores de  $\chi_{min}^{Fe}$  após IBIEC para estas amostras foram, respectivamente, 65%, 85% e  $\approx 100\%$ .

Por sua vez, os nossos resultados do estudo da estabilidade térmica da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, apresentados na seção 6.2, evidenciam que uma transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  ocorre como uma conseqüência de um processo de engrossamento (“coarsening”) dos precipitados. Um estudo feito exclusivamente por TEM em amostras similares [68], sugere que os precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> podem atingir um raio máximo de  $\sim 10$  nm. Os precipitados maiores encontram-se na fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Os resultados indicam ainda, que não é a temperatura em si que desestabiliza os precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e sim o seu tamanho. Em acordo com estes resultados observa-se que mesmo em 900°C uma considerável fração dos pequenos precipitados ( $< \approx 5$  nm) permanece na fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> [68]. Outro ponto que vai neste sentido são os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer apresentados na seção 6.3. Veja por exemplo a tabela 6.7. Ela mostra uma queda significativa na proporção da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, que reduz de 100%, na amostra com  $C_P = 2$  at.%, para apenas 5%, na amostra com  $C_P = 8,5$  at%, após *um mesmo passo de recozimento* ter sido efetuado nestas duas amostras (600°C por 1 h).

Todos estes resultados nos levam à mesma conclusão, *a estabilidade da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é sustentada pelo pequeno tamanho dos precipitados ( $< 10$  nm de raio)*. Como já discutimos preliminarmente no capítulo 5, a preferência da fase  $\gamma$  à fase  $\beta$  se deve ao perfeito casamento da fase  $\gamma$  com a matriz Si. Tomando como base o desajuste  $\delta$  entre as diferentes estruturas do FeSi<sub>2</sub> com a matriz Si (ver tabela 7.1), fica nítido o perfeito casamento da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> com a matriz Si e a bem mais pobre coerência das outras fases. O mesmo raciocínio do capítulo 5 para explicar a estabilidade dos filmes finos de FeSi<sub>2</sub> ( $< 30$  nm) pode ser seguido aqui. A energia livre do sistema (preci-

---

<sup>1</sup>Grimaldi et al. [7] obtém  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> com  $\sim 90$  nm de espessura mas não por um processo de deposição. A maior estabilidade neste caso foi atribuída a presença de um grande número de dislocações. Tudo indica que este trabalho é um caso singular – ver tabela 5.3 capítulo 5.

pitado + matriz) pode ser ponderada como a soma de dois termos: a) uma energia livre interfacial que realmente é minimizada quando os precipitados encontram-se na fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>; b) uma energia livre volumétrica que por sua vez é minimizada quando a fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> é formada (é a fase termodinamicamente estável nesta faixa de temperatura). O termo a) é proporcional a área interfacial do sistema (precipitado + matriz), enquanto que o termo b) é proporcional ao volume do precipitado. Cada sistema (precipitado + matriz) apresenta uma razão  $\frac{\text{área interfacial}}{\text{volume do precipitado}}$  que é uma função do tamanho do precipitado. Essa razão é tanto maior quanto menor for o precipitado. Sendo assim, o termo a) da energia livre responde pela maior parte do balanço energético do sistema (precipitado + matriz) quando o precipitado é pequeno (neste caso a fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> é obtida) mas diminui de importância a medida que o precipitado aumenta de tamanho. Como resultado, verifica-se um tamanho crítico para o precipitado a partir do qual a contribuição do termo b), à energia total do sistema, torna-se dominante. Esse tamanho crítico corresponde a um raio de  $\approx 10$  nm.

Além do tamanho, a forma do precipitado também modifica a sua razão área-volume. Um indício experimental deste fato, é o aumento da densidade dos precipitados tipo-B entre os precipitados maiores (entre 5 nm e 10 nm de raio<sup>2</sup>). Como já foi mencionado anteriormente, a forma destes precipitados é tipo placa com as faces maiores (placas) perfeitamente coerentes com a matriz enquanto que as bordas são incoerentes. Esta forma permite aumentar a área interfacial frente a de um precipitado de mesmo volume mas em uma forma esférica. A forma esférica (precipitados tipo A) é preferida no caso de precipitados muito pequenos ( $r < 5$ nm), porque nesta situação toda a área interfacial está perfeitamente casada com a matriz, e o volume ocupado pelo precipitado ainda é muito pequeno qualquer que seja a forma que ele assuma.

### 7.3 Formação Seqüencial de Fases

A tabela 7.1 estabelece uma hierarquia da estrutura de disilicetos de Fe do mais coerente para o menos coerente com a matriz Si. Esta hierarquia corresponde precisamente à seqüência de transformações de fase  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$  observada em função do tamanho dos precipitados (ver seção 6.1). Estimou-se como concentrações limites de Fe, para ocorrerem estas respectivas transições, os valores  $C_{\gamma \rightarrow \alpha} = (11 \pm 2, 5)\text{at.}\%$  e  $C_{\alpha \rightarrow \beta} = (21 \pm 2, 5)\text{at.}\%$ .

Este resultado está em acordo com o que se viu na seção anterior. A compatibilidade entre as estruturas do precipitado FeSi<sub>2</sub> e da matriz Si passa a ser menos

---

<sup>2</sup>No caso dos precipitados tipo B podemos supô-los na forma de discos com valores efetivos de espessura e raio dados por  $d$  e  $r$ , respectivamente. Observa-se por TEM [68] que o crescimento do raio  $r$  é muito mais rápido que o da espessura  $d$ , podendo  $d$  ser considerado aproximadamente constante ( $d \sim 5$ nm). Quando estima-se  $r \approx 10$ nm para os precipitados tipo B estamos nos referindo à dimensão típica do raio das placas (discos).

importante à medida que o precipitado aumenta de volume. Ao final do processo a fase termodinamicamente mais estável em volume é obtida, i.e  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. A diferença entre a transformação de fase observada durante os recozimentos e aquela verificada durante o processo IBIEC é que, neste último processo, a fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> é formada como uma fase intermediária. Por esse resultado vê-se que o processo IBIEC é bastante sensível ao tipo de casamento entre as estruturas.

A formação da fase  $\alpha$  por IBIEC justifica-se como uma fase transitória onde obtém-se o segundo melhor ajuste à estrutura do Si. De fato, J. Chevrier et al. [73] também obtiveram a fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> como precursora da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> utilizando a técnica RDE a uma temperatura de 550°C.

No entanto existe um outro fator que também pode estar influenciando na formação da fase  $\alpha$ , em vez de uma passagem direta para a fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. A fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> é não estequiométrica apresentando um mínimo de 13% de sítios vacantes de Fe, enquanto que a fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> é estritamente estequiométrica (ver seção 5.1). Portanto, quanto mais escasso em Fe for o sistema, menos propício para a formação da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Até mesmo a concentração mínima de 21at.% de Fe, para ocorrer a formação da fase  $\beta$ , está muito abaixo do valor estequiométrico de 33at.%. O fato é que a concentração global fornecida por RBS, não reflete necessariamente a concentração de Fe localmente nos extensos grãos da  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Espera-se que a concentração nos grãos esteja muito próxima aos 33at.%, conforme sugerido pelos experimentos de canalização apresentados na seção 6.1.

Resta-nos ainda comentar sobre a última fase a ser formada na seqüência acima, a fase amorfa. Possivelmente a seqüência observada não é reversível, ou seja, não se pode formar uma fase de FeSi<sub>2</sub> de maior compatibilidade com a matriz a partir de uma fase de menor compatibilidade. Desta maneira, partindo-se da fase  $\beta$  não podemos formar a fase  $\alpha$ , como também a partir da fase  $\alpha$  não se pode formar a fase  $\gamma$ , portanto a recristalização seria truncada quando a concentração de Fe fosse muito menor do que a permitida para a fase semente, possivelmente por quebra de epitaxia.

## 7.4 Crescimento térmico dos precipitados e temperatura crítica

Devido às características quanto à evolução em tamanho e em número dos precipitados de FeSi<sub>2</sub> discutidas na seção 6.2, acredita-se que eles cresçam induzidos termicamente pelo mecanismo de Ostwald ripening [79, 80, 81].

Esse mecanismo prevê a dissociação de átomos de Fe na matriz Si no caso de precipitados menores que um raio crítico. Por sua vez, aqueles precipitados com um tamanho superior ao raio crítico tendem a agregar átomos de Fe da matriz Si. A energia de ativação para transferir um átomo de Fe do dissiliceto para a matriz Si (ou vice-versa) é  $E_f=2,87\text{eV}$  – ver seção 5.1.

Devido ao gradiente de concentração de átomos de Fe dissolvidos na matriz formado por este processo, acontece uma migração de átomos de Fe pela matriz Si na região entre os precipitados. A concentração na matriz é maior nas proximidades dos precipitados menores e menor junto aos precipitados maiores. Isto ocasiona um fluxo de átomos dos precipitados menores para os precipitados maiores. Na seção 5.1 viu-se que o mecanismo de migração é o de difusão intersticial com uma energia de ativação  $E_m=0,68$  eV.

A soma destes dois termos  $E_m + E_f$  corresponde à energia de ativação para o crescimento de precipitados pelo mecanismo de Ostwald ripening. A energia de ativação prevista é  $E = E_f + E_m = 3.55$  eV, que está em muito bom acordo com o nosso resultado experimental  $E = (3, 5 \pm 0, 3)$ eV. Este acordo confirma a hipótese de crescimento dos precipitados via o mecanismo de Ostwald. Cabe mencionar que este valor também foi encontrado em um trabalho recente [68] baseado exclusivamente em análises por TEM.

Apesar da estabilidade da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> estar associada ao tamanho dos precipitados, podemos pensar em termos de uma temperatura máxima a partir da qual esse mecanismo de crescimento passa a ser tão eficiente que acarreta rapidamente em uma transição massiva  $\gamma \rightarrow \beta$ . Nós definiremos esta temperatura como a temperatura para transição  $\gamma \rightarrow \beta$  ou  $T_{\gamma \rightarrow \beta}$ . Não existe uma temperatura  $T_{\gamma \rightarrow \beta}$  bem estabelecida. Bastante esclarecedor neste sentido foram as presentes medidas Mössbauer. Observe que a tabela 6.7 nos indica que a contribuição da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> diminui com o aumento da concentração de Fe, de 100%, para  $C_P = 2$  at.%, para apenas 5% na amostra com  $C_P = 8,5$  at%. Este comportamento é bem descrito pelo mecanismo proposto na seção 7.2. Como a transição para a fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> depende apenas do tamanho em que o precipitado se encontra, sendo a temperatura apenas o processo que motiva o seu crescimento, então é lógico esperarmos que a temperatura de transição está regulada pela distribuição inicial de tamanho dos precipitados.

Nossos resultados nos permitem dizer então que a transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  é induzida em 730°C quando a concentração de Fe é  $\simeq 2$  at.% (de acordo com os resultados por TEM), mas diminui para  $\sim 600^\circ\text{C}$  quando a concentração de Fe é  $\geq 4$  at.% (medidas CEMS) ou, generalizando,  $600^\circ\text{C} < \approx T_{\gamma \rightarrow \beta} < \approx 730^\circ\text{C}$ .

## 7.5 Resultados dos experimentos Mössbauer: caráter não magnético e ordenamento da fase $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>

A análise Mössbauer apresentada e discutida parcialmente na seção 6.3, nos define espectros para fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> bastante interessantes:

- a) A situação imediatamente após o processo IBIEC caracteriza-se essencialmente por um dubleto bastante aberto -  $\Delta E_q = 0,26$ mm/s - e mal resolvido -  $\Gamma = 0,4$ mm/s (corresponde ao  $Q_1$  da tabela 6.3).

- b) Após recozimentos (corresponde ao Q da tabela 6.3), percebe-se um estreitamento significativo deste dubleto – reduz-se para  $\Delta E_q = 0,21\text{mm/s}$  – e uma queda apreciável na largura de linha é obtida –  $\Gamma = 0,3\text{mm/s}$  – sem, no entanto, mudar de posição – mantém-se em  $\delta = 0,04\text{mm/s}$ . Além disso, o tão esperado singlete para esta fase cúbica, começa a tornar-se mais intenso e caracteriza-se pelos parâmetros  $\delta = 0,45\text{mm/s}$  e  $\Gamma = 0,3\text{mm/s}$ .

Baseando-se no trabalho teórico de Christensen [66] (ver seção 5.2), que prevê um pequeno momento magnético para a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , e no trabalho experimental de Onda et al. [67], que também atribui o resultado de suas medidas Hall a um possível comportamento magnético, Fanciulli et al. [86] sugerem uma interpretação pouco convencional para a origem do dubleto. Eles mediram espectros Mössbauer correspondentes a um filme fino (2,1 nm) de  $\gamma\text{-FeSi}_2$  crescido pela técnica MBE sobre um substrato de Si(111). Eles interpretaram o dubleto (obtido em temperatura ambiente) como sendo um sexteto mal resolvido devido à presença de um pequeno momento ferromagnético.

Em nosso trabalho uma evidência direta nos faz descartar a interpretação por Fanciulli et al. [86]: não foi observado qualquer desdobramento de linhas no espectro Mössbauer coletado em 4K de temperatura. Além desse fato, o espectro obtido é muito semelhante ao medido em temperatura ambiente.

Como compatibilizar então os nossos resultados com a previsão de Christensen [66] e Onda et al. [67]? Primeiro, a interpretação de Onda et al. [67] baseou-se em uma medida Hall que é menos direta que a do presente experimento. Quanto à aparente discrepância com a previsão de Christensen, acredita-se que uma outra linha de raciocínio seria mais correta. Como viu-se no capítulo 5 seção 5.2, Christensen admite em seu trabalho duas possibilidades para *estabilizar* a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , a saber, a presença de um pequeno momento magnético ou, então, uma distorção na estrutura cristalina da fluorita. Primeiro nós gostaríamos de frisar o seguinte, nós não estabilizamos propriamente dito a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , ela é uma fase metaestável e é obtida apenas em processos especiais onde argumentos de epitaxia com a matriz de Si fazem um papel muito importante no balanço de energia do sistema, argumentos que sequer foram utilizados por Christensen em seu trabalho [66]. Se uma polarização magnética do material fosse viável não haveria a necessidade de distorcer-se a estrutura fluorita e, por conseguinte, não haveria a fase  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Portanto, dentro desta linha de raciocínio, o trabalho de Christensen passa a ser coerente com o presente resultado. A fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  não é magnética e, por isso, a estrutura fluorita não é a mais estável para o composto  $\text{FeSi}_2$ . Com isto surge uma pergunta bastante interessante: será que seria possível tornar a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  estável pela aplicação de um campo magnético externo durante o seu crescimento?.

O surgimento do singlete, após tratamentos térmicos convenientes, também é um ponto fortemente contrário a interpretação de Fanciulli et al. [86] de utilizar uma componente de campo magnético nos ajustes dos espectros CEMS coletados em temperatura ambiente. O surgimento do singlete demonstra que há um problema

de mau ordenamento da fase cúbica após o processo IBIEC. De fato, a sua presença imediatamente após o processo IBIEC já podia ser percebida nos espectros CEMS, mas somente em uma muito pequena proporção ( $\sim 5\%$  – ver tab. 6.5). No caso da amostra  $C_P=2\text{at.}\%$ , após um recozimento em  $600^\circ\text{C}$ , verifica-se que este singlete aumenta de intensidade passando a corresponder a  $10\%$  da área do espectro. Além disso, as medidas RBS/C mostram que o  $\chi_{min}^{Fe}$  melhorou após o recozimento, passando de  $65\%$  para  $55\%$ . Ainda somando a estas características o estreitamento do dubleto original após recozimentos, como citado em b) acima, teremos evidências claras de um melhor ordenamento dos átomos nos precipitados de  $\text{FeSi}_2$ , em consequência do tratamento térmico efetuado na amostra.

Este comportamento também é confirmado por observações TEM [68] que mostram que a realização de um recozimento em baixa temperatura<sup>3</sup>, após o processo IBIEC, completa a formação dos precipitados  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , inicia um processo de crescimento dos precipitados e, conseqüentemente melhora a cristalinidade da amostra.

Desimoni et al. [87] foram os primeiros a fazer um estudo por espectrometria Mössbauer da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  formada pela técnica IBIEC. Eles analisaram amostras com  $C_P \approx 4\text{at.}\%$  de Fe (sobre as quais também foi realizado o processo IBIEC) e obtiveram um espectro CEMS após IBIEC também bastante semelhante, i.e. dubleto bastante aberto e pouco resolvido. No entanto, eles não obtiveram nenhuma evidência de singlete mesmo após recozimentos. Provavelmente os recozimentos em  $460^\circ\text{C}$  e em  $650/700^\circ\text{C}$  por eles adotados correspondiam a dois limites, a saber, temperatura muito baixa para efetuar uma boa restauração da estrutura da  $\gamma\text{-FeSi}_2$  e elevada demais a ponto de promover a desestabilização da fase. Apesar disso, eles também observaram um estreitamento do dubleto original, após o recozimento em  $460^\circ\text{C}$  por  $1/2$  h. Comparações quantitativas entre os nossos resultados e os desta referência são difíceis uma vez que eles adotaram uma metodologia de ajuste diferente (admitiram uma distribuição contínua de quadrupolos correlacionada com o deslocamento isomérico), mas os seus valores médios são bastante compatíveis com os nossos. Eles também haviam feito uma medida Mössbauer de baixa temperatura ( $17\text{K}$ ) e não encontraram qualquer evidência de comportamento magnético. Desimoni et al. [87] então argumentaram que o singlete não havia sido obtido possivelmente devido a deslocamentos e/ou vacâncias na subrede do Fe.

Nós agora gostaríamos de ir um pouco mais a fundo sobre o tipo de defeito que seria responsável pelo dubleto observado na fase  $\gamma$ . Vamos analisar a razão  $\frac{S_\gamma}{Q(\gamma)}$  mostrada na tabela 6.7. O que pode-se perceber é que esta razão aumenta com o aumento da concentração, partindo de  $0,11$ , para  $C_P=2\text{at.}\%$ , e atingindo  $0,5$ , para  $C_P=5,5\text{at.}\%$ . Finalmente em  $C_P=8,5\text{at.}\%$  o singlete é a única contribuição da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  ao espectro CEMS. Esta dependência apesar de confirmar a nossa hipótese sobre o ordenamento da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , não é de interpretação óbvia. Fica difícil conceber que algum defeito cristalino usual tal como, sítios vacantes ou deslocamento de alguns átomos de suas melhores posições cristalinas, seja tão fortemente influenciado

<sup>3</sup>No caso desta referência o recozimento havia sido realizado em  $480^\circ\text{C}$ .

pela concentração de Fe ou, equivalentemente, pelo tamanho dos precipitados. Mais do que um simples problema de ordenamento da fase, o dubleto também parece ser uma característica intrínseca da mesma, uma vez que ele está sempre presente e desaparece (ao menos dentro da precisão do método) somente no limiar da transformação completa  $\gamma \rightarrow \beta$ .

O motivo da desordem pode estar baseado em dois mecanismos distintos que provavelmente estão atuando em conjunto na situação imediatamente após IBIEC, mas que se reduzem a apenas um após os recozimentos. O primeiro mecanismo seria de fato o ordenamento da fase por intermédio da aniquilação de vacâncias e/ou pelo melhor posicionamento dos átomos na estrutura. Esse mecanismo foi o sugerido por Desimoni et al. [87] e poderia dar conta do estreitamento e da menor largura de linha apresentado pelo dubleto após recozimentos. Por sua vez o “defeito” associado ao segundo mecanismo poderia ser a interface  $\text{FeSi}_2/\text{Si}$  presente nos precipitados, portanto de natureza intrínseca. Neste segundo mecanismo, admite-se que o singlete  $S_\gamma$  está associado com uma estrutura cúbica perfeita e o dubleto  $Q(\gamma)$  com a interface. Se admitimos ainda que no interior dos precipitados (ou no volume interno) a estrutura está ordenada, enquanto que a região interfacial constitui a única fonte de desordem, exatamente pela ausência de átomos de Fe no lado da matriz Si, podemos explicar o comportamento apresentado pela razão  $\frac{S_\gamma}{Q(\gamma)}$ .

Como já foi discutido na seção 7.2, o parâmetro essencial que sustenta a estabilização da fase  $\gamma$  é exatamente o grande valor da razão  $\frac{\text{área interfacial}}{\text{volume do precipitado}}$ . Este valor torna-se cada vez menor à medida que o precipitado aumenta de tamanho, ou seja, com o aumento da concentração. Dentro do ponto de vista do mecanismo proposto acima temos então,

$$\frac{S_\gamma}{Q(\gamma)} \propto \left[ \frac{\text{área interfacial}}{\text{volume do precipitado}} \right]^{-1}, \quad (7.2)$$

e portanto deveria aumentar com o tamanho do precipitado (ou concentração). Este é exatamente o comportamento observado na tabela 6.7. Em  $C_P=8,5\text{at.}\%$  teríamos um caso extremo onde os poucos precipitados de  $\text{FeSi}_2$  que ainda se encontram na fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  são tão grandes que a grande maioria dos átomos de  $^{57}\text{Fe}$  pertencem ao volume e o sinal daqueles situados na interface não seria percebido dentro da precisão do método.

Cabe mencionar ainda que nossas explicações para o fenômeno baseiam-se essencialmente em um ponto de vista estrutural sem a necessidade de inserir campo magnético algum como proposto por Fanciulli et al. [86]. Dificilmente usando-se amostras de filmes finos de  $\gamma\text{-FeSi}_2$  sobre um substrato, como fizeram Fanciulli et al. [86], poderia ser percebido tal processo de ordenamento pois, nesses sistemas, a transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  é imediata ao se recozer.

## 7.6 Processo IBIEC × processo térmico

Souza et al. [54] implantaram Fe com uma energia de 100 keV até uma fluência de  $1 \times 10^{15}$  Fe/cm<sup>2</sup> ( $\approx 0,3$  at.% no pico), em Si(100) pré-amorfidado com Ge. Efetuaram, posteriormente, uma recristalização térmica (processo SPE do inglês “Solid Phase Epitaxy”) da camada amorfa superficial de Si em uma faixa de temperatura entre 500°C e 550°C. Como resultado eles obtiveram que, após a recristalização ter sido concluída, os átomos de Fe encontram-se segregados em uma estreita camada na superfície da amostra. No entanto, eles mostram que a difusividade na fase amorfa é desprezível e que a segregação ocorre porque de alguma forma os átomos de Fe são empurrados pela interface c-a para junto da superfície. Eles sugerem que os átomos de Fe encontram-se aprisionados na fase amorfa por estarem formando pequenos compostos com Si que mantém-se estáveis nesta faixa de temperatura. No entanto, os átomos de Fe tornam-se livres ao serem alcançados pela interface e podem difundir, preferencialmente na fase amorfa<sup>4</sup>, até serem novamente aprisionados. A distância de difusão seria extremamente curta na fase amorfa e os átomos de Fe estariam sendo empurrados por um constante processo de aprisionamento e liberação.

Resultados semelhantes foram obtidos por Lin et al. [88] em recozimentos extremamente rápidos realizados em alta temperatura (processo RTA do inglês “Rapid Thermal Annealing”). Lin et al. [88] recristalizaram uma amostra de Si(001) implantada com 50 keV de Fe até uma concentração de pico de  $\approx 4$ at.%. O processo utilizado foi um RTA em 900 °C por 120 s. Como no caso anterior, também foi verificado um intenso movimento do Fe na direção da superfície. Análises por TEM revelaram que, ao final do processo, obtém-se precipitados  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> rente à superfície do Si.

Observe que os casos SPE e RTA são completamente diferentes ao caso IBIEC. Enquanto no presente caso houve a formação de pequenos precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> mantendo-se praticamente a mesma distribuição de Fe da fase amorfa na fase cristalina, nos casos térmicos os átomos de Fe são empurrados para a superfície. Podemos nos questionar então sobre a razão deste comportamento tão diferenciado dos átomos de Fe no processo IBIEC.

Vamos iniciar analisando a possibilidade da precipitação ocorrer já na fase amorfa no processo IBIEC, quem sabe pela influência da irradiação. Se isto ocorresse o fato de não ocorrer movimento dos átomos de Fe para a superfície estaria justificado, uma vez que os precipitados dificilmente seriam dissolvidos pela passagem da frente de recristalização. Lin et al. [74] mostram claramente que isto não ocorre. Eles analisaram por TEM uma amostra onde havia sido realizada uma recristalização apenas parcial por IBIEC. A camada amorfa inicial era de  $\approx 95$  nm mas somente 60

---

<sup>4</sup>A baixíssima solubilidade do Fe em Si cristalino faz com que uma proporção desprezível de Fe seja incorporada à fase cristalina. Além desse fato, a difusividade do Fe em Si cristalino nesta temperatura é tão alta que aqueles átomos de Fe que por ventura são introduzidos na fase cristalina podem rapidamente alcançar a interface novamente.

nm foi recristalizado. Eles mostraram que na camada amorfa restante ( $\approx 35\text{nm}$ ) não havia nenhum precipitado de  $\text{FeSi}_2$ . Por sua vez, na região recristalizada forma-se precipitados de  $\gamma\text{-FeSi}_2$ .

Provavelmente o parâmetro que regula o arraste (ou não) do Fe para a superfície seja a mobilidade do Fe frente à velocidade da frente de recristalização. No IBIEC temos o avanço de uma frente de recristalização rápida *mas com o substrato em uma temperatura bastante baixa para este tipo de processo* ( $T = 320^\circ\text{C}$ ). As situações SPE/RTA também apresentam o avanço de uma frente de recristalização tão rápida, ou ainda maior (RTA), que a observada no processo IBIEC, *mas com o substrato em uma alta temperatura no caso SPE* ( $T = 550^\circ\text{C}$ ), e *em uma altíssima temperatura no caso RTA* ( $T = 900^\circ\text{C}$ ). A possibilidade de “desvincular” a velocidade de recristalização da temperatura do substrato é uma característica singular do processo IBIEC. As velocidades de recristalização foram de  $\sim 1\text{nm}/\text{min}$  para os casos IBIEC<sup>5</sup> e SPE e de  $\sim 50\text{ nm}/\text{min}$  no caso RTA. O ponto chave aqui parece ser a temperatura de  $320^\circ\text{C}$  para o IBIEC. pela proposta de Souza et al. [54], o arraste observado no SPE é devido a uma contínua liberação dos átomos de Fe de seus centros de aprisionamento na fase amorfa quando a interface os atinge. A mobilidade dos átomos de Fe liberados torna-se possível na fase amorfa até o momento de serem novamente aprisionados. Em  $320^\circ\text{C}$  a possibilidade de difusão dos átomos de Fe na fase amorfa, quando estes fossem liberados, seria extremamente mais baixa.

Esse raciocínio é capaz de justificar porque ocorre um arraste do Fe nos casos térmicos enquanto que no processo IBIEC a distribuição de Fe não é modificada. No entanto, onde ocorre e como acontece a precipitação ainda não está claro. Existem duas possibilidades: a) os precipitados de  $\text{FeSi}_2$  são formados diretamente na interface c-a, ou b) os átomos de Fe poderiam passar para a fase Si cristalino na forma de uma solução super saturada. Nesse último caso os precipitados seriam gerados quase que imediatamente *na fase cristalina*. O caso mais provável parece ser a formação direta na interface c-a devido à extremamente baixa solubilidade do Fe em Si. Um mecanismo misto poderia estar também ocorrendo com uma predominância do processo de precipitação na interface.

Propõe-se a seguinte imagem microscópica para o processo IBIEC. Estando o material em uma temperatura mais baixa que o caso térmico, a difusão na fase amorfa torna-se muito lenta e os átomos de Fe não conseguiriam migrar avante da interface. Por outro lado, o que viabiliza uma velocidade de recristalização tão alta no mecanismo IBIEC, mesmo em baixas temperaturas, é a grande geração atérmica dos defeitos da dobra que seriam os grandes responsáveis pela recristalização. Como visto, estes defeitos criam-se e aniquilam-se aos pares e movimentam-se ao longo das direções

---

<sup>5</sup>No IBIEC a velocidade depende tanto do fluxo iônico como da espécie atômica que constitui o feixe de irradiação além da temperatura do substrato (ver capítulo 4). Alguns exemplos onde obteve-se formação da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  por IBIEC são: o presente trabalho onde a velocidade era  $\approx 0,5\text{nm}/\text{min}$  e as referências [6, 68, 74, 88] onde a velocidade era  $\approx 1,5\text{ nm}/\text{min}$ . O valor de  $1\text{nm}/\text{min}$  é proposto como um valor típico.

{110} na interface. Desta maneira, poderíamos supor que os átomos de Fe estariam livres para migrarem **sobre a interface** com o auxílio destes defeitos, uma vez que a solubilidade do Fe em Si é extremamente baixa. Mas este processo também acarreta por empurrar os átomos de Fe para a superfície se não ocorrer precipitação. Contudo se existir uma grande probabilidade de nucleação de precipitados na interface a situação muda. Uma vez que os átomos de Fe estariam acoplados aos defeitos da dobra e estes aniquilam-se aos pares, os centros de nucleação seriam formados pelo encontro de dois ou mais átomos de Fe. Uma alta densidade de centros de nucleação deve então ser gerada pela passagem da interface. Como a temperatura é muito baixa, o raio de captura de átomos de Fe pelos centros de nucleação não seria muito extenso<sup>6</sup>, portanto os precipitados só poderiam crescer enquanto a interface estivesse próxima o suficiente. Partindo deste argumento o tamanho dos precipitados seria inversamente proporcional a velocidade da interface. Dentro desta proposta, a alta velocidade da interface, a baixa temperatura da amostra e a elevada concentração dos defeitos da dobra na interface, seriam os parâmetros que delimitam o tamanho dos precipitados.

Aparentemente a verificação das hipóteses de precipitação lançadas acima passa pela realização de modelos que as utilizem (ou que as descartem). Isso tendo em vista a dificuldade em conceber experimentos que nos forneçam informações diretas dos detalhes microscópicos. A comprovação experimental viria indiretamente comparando-se o comportamento da precipitação previsto pelos modelos com resultados experimentais. Cita-se um exemplo. No caso do processo SPE visto acima [54], os autores verificaram um intenso *aumento* na velocidade da interface nas regiões da matriz onde o Fe estava presente. No processo IBIEC verifica-se uma *queda* apreciável na velocidade da interface nas regiões contaminadas com Fe. Em nosso caso a velocidade inicial é 0,7 nm/min e baixa para ~0,3 nm/min em uma região onde a concentração de Fe é de  $C_{Fe} \approx 2\text{at.}\%$ . Como no IBIEC supostamente ocorre precipitação diretamente na interface c-a e no SPE não, o mecanismo de precipitação deve ser a origem desta diferença. Algum modelo proposto deveria ser capaz de reproduzir esta redução na velocidade da interface. Na seção que segue apresenta-se um modelo simples que, no entanto, dá conta deste fenômeno.

## 7.7 Um modelo para a precipitação induzida por IBIEC

Um modelo matemático relativamente simples pode ser obtido usando-se as hipóteses lançadas acima. Não é nossa pretensão sermos demasiado rigorosos ou até mesmo reproduzir todos os detalhes envolvidos em um processo tão complexo quanto este. Nesta seção pretende-se apresentar um esboço de modelo, supostamente válido no limite das pequenas concentrações de Fe, e que dá conta da queda de velocidade da interface nas regiões da matriz onde existe uma certa concentração de Fe. Mais do

---

<sup>6</sup>Para ser compatível com os resultados experimentais deveria ser menor que 10 nm.

que acertar no relacionamento, pretende-se mostrar que as propostas acima rumam a uma coerência com os resultados experimentais.

As hipóteses iniciais são as que seguem. Os átomos de Fe ocupam preferencialmente os ditos sítios da dobra na interface mas não impedem o seu movimento permitindo a recristalização do Si. Isso significa dizer que os átomos de Fe movimentam-se na interface acoplados aos defeitos estruturais denominados sítios da dobra mas não interferem na recristalização. Os sítios da dobra aniquilam-se aos pares, portanto existe um número de saltos atômicos médio dado por cada sítio,  $n_d$ , antes da sua aniquilação com algum outro sítio da dobra que venha em sua direção. Em cada salto destes defeitos um átomo de Si da fase amorfa passa a pertencer à fase cristalina ou, equivalentemente, um certo volume da fase amorfa recristaliza-se. Nós vamos admitir no entanto que qualquer átomo de Fe em movimento, i.e acoplado a um sítio da dobra, que passe pelo raio de captura de um núcleo de precipitação seja aprisionado por ele. Desta maneira os precipitados crescem onde o tamanho que eles atingem é uma função da velocidade  $v_{Fe}$  de avanço da interface c-a. No entanto, cada átomo de Fe aprisionado por um centro de nucleação acaba por aprisionar também o sítio da dobra que o levava, acarretando em uma redução na velocidade de recristalização. Essa perda na velocidade é, em última análise, conseqüência de uma redução no número de saltos médio dado por cada sítio da dobra na interface. Desta maneira podemos escrever,

$$\frac{v_{Fe}}{v_{Si}} = \frac{n_d^{efet}}{n_d}, \quad (7.3)$$

onde  $v_{Fe}$  é a velocidade da interface na presença do contaminante Fe,  $v_{Si}$  é a velocidade da interface no caso de Si puro,  $n_d^{efet}$  é o número de saltos médio *efetivamente* dado por um sítio da dobra e  $n_d$  é o número de saltos médio que *seria* dado por um sítio da dobra antes de ele se aniquilar com algum outro sítio da dobra, ou seja, no caso de não ocorrer aprisionamento algum.

Vamos considerar uma probabilidade de aprisionamento  $P_{ap}(n)$  para um dado salto  $n$  do sítio da dobra. Em uma primeira aproximação vamos supor que a concentração de Fe é baixa, a ponto desta probabilidade ser pequena e aproximadamente independente do número de saltos que já foram executados. Nesse caso podemos escrever,

$$n_d^{efet} = n_d - n_d \times P_{ap}, \quad (7.4)$$

onde  $P_{ap}$  é a probabilidade de aprisionamento de um sítio por salto. Inserindo (7.4) em (7.3) chega-se a,

$$\frac{v_{Fe}}{v_{Si}} = 1 - P_{ap}, \quad (7.5)$$

portanto o problema se reduz a calcular a probabilidade de aprisionamento de um sítio da dobra por salto,  $P_{ap}$ .

Como trata-se de um movimento basicamente unidimensional dos sítios ao longo das direções  $\{110\}$  na interface, podemos estimar esta probabilidade de aprisiona-

mento por,

$$P_{ap} = \frac{a_{||}}{d_c}, \quad (7.6)$$

onde  $a_{||}$  é o comprimento de um salto do sítio da dobra e  $d_c$  é a distancia média entre os centros de nucleação. A distância  $d_c$  pode ser estimada por,

$$d_c = \frac{1}{N_c^{1/3}}, \quad (7.7)$$

onde  $N_c$  é a densidade volumétrica de centros de nucleação. O problema se reduz então em estimar o valor desta densidade. Nós iremos partir agora da seguinte hipótese: um centro de nucleação é formado quando ocorre a aniquilação de um par de sítios da dobra que continham átomos de Fe acoplados (um em cada sítio). Dentro deste ponto de vista, a densidade média de centros de nucleação  $N_c$  está diretamente relacionada com a densidade média de sítios da dobra, que notaremos pela letra  $\langle N \rangle$ , e também com as distâncias de separação  $d_{Fe}$  e  $d_d$  entre os átomos de Fe e os defeitos da dobra (ambos supostamente homogêneamente distribuídos), respectivamente. Observe que,

$$N_c = \frac{d_d}{d_{Fe} + d_d} \langle N \rangle, \quad (7.8)$$

fornece os limites apropriados para tal relacionamento, a saber,

- 1 - se  $d_d = d_{Fe}$ , então para todo o sítio da dobra existe um átomo de Fe associado e muito provavelmente  $\langle N \rangle / 2$  centros de nucleação existirão (os sítios da dobra aniquilam-se aos pares).
- 2 - se  $d_{Fe} > d_d \Rightarrow N_c < \frac{\langle N \rangle}{2}$  e, no limite  $d_{Fe} \gg d_d$ ,  $N_c \rightarrow 0$ . Este caso é bastante óbvio e implica em uma situação de quase inexistência de Fe, portanto sem centros de nucleação.
- 3 - se  $d_{Fe} < d_d \Rightarrow N_c > \frac{\langle N \rangle}{2}$  e, no limite  $d_{Fe} \rightarrow a_{||}$  (passo do salto),  $N_c \rightarrow \langle N \rangle$ . Este limite prevê uma situação bastante extrema onde existe muito Fe de maneira que, imediatamente à geração de um defeito da dobra, a ele é acoplado um Fe. Logo que o defeito começasse a se mover ele encontraria um outro Fe *livre*, pois existiriam muito mais Fe do que defeitos. Portanto ocorrerá a nucleação de  $\langle N \rangle$  centros de nucleação.

Como nós veremos mais adiante, mesmo no regime de poucos % de átomos de Fe em Si, nós estaremos no limite em que existem muito mais átomos de Fe que defeitos da dobra, i.e.  $d_{Fe} \ll d_d$ <sup>7</sup>. Nesta situação a equação (7.8) pode ser aproximada por,

$$N_c \simeq \left(1 - \frac{d_{Fe}}{d_d}\right) \langle N \rangle, \quad (7.9)$$

---

<sup>7</sup>Mas ainda longe do limite  $d_{Fe} \rightarrow a_{||}$  pois estamos supondo baixas concentrações de Fe.

que, ao ser inserida na equação (7.7) e estimando-se  $d_{Fe}$  e  $d_d$  pelo inverso da raiz cúbica das concentrações de Fe,  $C_{Fe}$ , e de defeitos da dobra,  $\langle N \rangle$ , respectivamente, chega-se em:

$$d_c = \langle N \rangle^{-\frac{1}{3}} \left[ 1 - \left( \frac{\langle N \rangle}{C_{Fe}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (7.10)$$

No entanto este valor de separação entre os centros de nucleação dado por (7.10) está subestimado, levando-se em conta o fato de que os centros de nucleação do plano atômico imediatamente abaixo ao que está sendo recristalizado, também podem ser contados como centros de aprisionamento. Portanto a equação (7.7) deveria ser corrigida para contar os centros de nucleação ao longo de planos interfaciais vizinhos, dentro do alcance do raio do precipitado,

$$d_c^* = \frac{1}{\left( \sum_{i=1}^{\frac{2r_p}{a_{\perp}}} N_c^{1/3} \right)}$$

$$d_c^* = \frac{a_{\perp}}{2r_p} d_c, \quad (7.11)$$

onde  $r_p$  é o raio médio dos precipitados formados,  $a_{\perp}$  é a distância interplanar na direção de avanço da interface e  $d_c^*$  é a distância de separação efetiva entre os centros de nucleação.

Um relacionamento envolvendo o raio médio dos precipitados, a concentração de Fe, a concentração de defeitos da dobra e a queda verificada na velocidade da interface pode então ser obtida inserindo-se a equação (7.11) em (7.6) (onde  $d_c$  é na verdade  $d_c^*$ ) e o resultado em (7.5). Adotando-se ainda a simplificação  $a_{\perp} \simeq a_{\parallel} \simeq a_{Si}/2$ , onde  $a_{Si}$  é o parâmetro de rede do Si, chega-se ao seguinte resultado,

$$\frac{v_{Fe}}{v_{Si}} = 1 - 2r_p \langle N \rangle^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - \left( \frac{\langle N \rangle}{C_{Fe}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (7.12)$$

(para  $C_{Fe} \gg \langle N \rangle$  e  $C_{Fe} \ll 1$ ).

A equação (7.12) explica a queda da velocidade da interface como uma consequência de um processo de precipitação do composto  $FeSi_2$  que ocorre durante a passagem da interface c-a. Para fazermos um teste desta equação com valores típicos é necessário estimarmos o valor médio da densidade de defeitos da dobra  $\langle N \rangle$ . Isto é possível recorrendo ao modelo de Jackson [53] apresentado no capítulo 4. A equação (4.9) do capítulo 4 no caso limite  $\gamma \gg 1$  passa a ser escrita como,

$$\langle N \rangle = \frac{N_o}{\gamma} (\ln \gamma) \quad (\text{para } \gamma \gg 1), \quad (7.13)$$

onde, como visto anteriormente,  $N_o$  é a concentração de defeitos gerada por um único íon do feixe de irradiação, e  $\gamma = N_o \sigma^2 a \frac{T_o}{T}$ . Relembrando os parâmetros utilizados na

definição do parâmetro  $\gamma$  (seção 4.1.5) temos:  $a$  é a distância interplanar no Si ( $a = 0,27$  nm),  $\sigma^2$  é a seção de choque de aniquilação dos defeitos da dobra,  $\tau_o = \frac{1}{l_o^2 \dot{\phi}}$  é o intervalo de tempo entre a chegada de dois íons consecutivos em uma mesma área interfacial  $l_o^2$  e  $\tau_j$  é o tempo para que ocorra um salto atômico do defeito (expressão (4.5)). Com o auxílio da expressão (4.5) e da definição de  $\tau_o$ , o parâmetro  $\gamma$  passa a ser,

$$\gamma = \frac{N_o \sigma^2 a}{l_o^2 \dot{\phi}} \nu_o \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (7.14)$$

onde  $E$  é a energia de ativação para a migração dos defeitos ( $E = 1,2$  eV – ver capítulo 4) e  $\nu_o$  é um fator pré-exponencial relacionado com a frequência de salto.

Por ajustes aos dados experimentais da velocidade de recristalização do Si irradiado com 600keV de Kriptônio, Priolo et al. [44, 58] obtém os seguintes valores:  $\sigma^2 = 7,4 \times 10^{-14}$  cm<sup>-2</sup>;  $l_o^2 = 1,6 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>;  $N_o = 5 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> e  $\nu_o = 1,7 \times 10^{14}$  s<sup>-1</sup>. O fluxo iônico de nossas irradiações com Ne era  $\dot{\phi} = 6.25 \times 10^{12}$  íons/(cm<sup>2</sup>s) e a temperatura do Si durante o IBIEC era  $T = 593$  K. Utilizando-se estes valores na expressão (7.14) encontra-se  $\gamma = 102$ , resultando em  $\langle N \rangle_{Kr,600keV} = 2,3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> pela relação (7.13). A notação especial adotada é para caracterizar que este valor corresponde a densidade de defeitos da dobra quando efetua-se uma irradiação com **600 keV de Kr** e com um fluxo iônico de  $\dot{\phi} = 6.25 \times 10^{12}$  íons/(cm<sup>2</sup>s) e em uma temperatura de 320°C. No entanto, as nossas irradiações foram efetuadas com **380 keV de Ne** mantidos os demais parâmetros. No capítulo 4 viu-se que os resultados experimentais são consistentes com um relacionamento linear entre a geração de defeitos e o poder de freamento nuclear, pode-se estimar assim o valor para o Ne em  $\langle N \rangle = 9,5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, uma vez que a razão entre os poderes de freamento nuclear do Ne e do Kr, nas respectivas energias, é 0,042.

Conforme mencionado na seção anterior, a velocidade é reduzida de 0,7 nm/min, no Si puro, para 0,3 nm/min, naquelas regiões onde  $C_{Fe} \approx 2$ at.%. Relembrando que os precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> atingem um raio de no máximo 10 nm, vamos estimar o raio médio em torno de 5nm, uma vez que nesta faixa de concentração somente temos precipitados  $\gamma$ . Os valores considerados típicos para o nosso caso são então:  $2r_p \simeq 10$ nm,  $C_{Fe} \simeq 2$ at.% =  $1 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> e  $\langle N \rangle \simeq 9,5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. Introduzindo-se esses valores na expressão (7.12), obtém-se,  $\frac{v_{Fe}}{v_{Si}} = 0,55$ . A razão experimental foi  $\frac{v_{Fe}}{v_{Si}} = \frac{0,3}{0,7} = 0,43$ . Como podemos observar, apesar do modelo ser bastante simplificado<sup>8</sup>, os resultados são bastante consistentes nos sugerindo estarmos no caminho certo.

O que pretendeu-se aqui foi sedimentar as hipóteses apresentadas na seção anterior, a fim de torná-las mais claras e de mostrar que elas são capazes de fornecer

<sup>8</sup>Usou-se somente aproximações lineares e a densidade dos centros de nucleação foi calculada com base na concentração de Fe implantado onde mais correto seria descontar-se aqueles átomos de Fe que incorporam-se aos precipitados. Como a concentração de defeitos da dobra é ordens de grandeza inferior à concentração de Fe e os precipitados são pequenos estas aproximações mostraram-se aceitáveis.

relações compatíveis com o comportamento experimental observado. De fato, a realização de um modelo mais confiável que inclua toda a riqueza de detalhes que o processo merece, por si só já seria um bom tópico para um trabalho de pesquisa específico.

## 7.8 Conclusões

Até o início da presente tese era conhecida a existência da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> formada a partir de diferentes técnicas, entre elas a técnica IBIEC. No caso da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> obtida pelo processo IBIEC, conhecia-se uma temperatura de referência para a transformação de fase  $\gamma \rightarrow \beta$ -FeSi<sub>2</sub> (quanto aos filmes finos  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, já estava bem estabelecida a sua correlação com a espessura). Além disso, havia-se provado a coexistência das fases  $\gamma$  e  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> produzidas pela técnica IBIEC. Porém uma série de questões ainda permanecia em aberto, que somente poderiam ser respondidas por um estudo sistemático tal como o executado no presente trabalho.

De fato, neste trabalho de tese, estudou-se de uma forma sistemática o processo de formação, estabilização, ordenamento e transformação da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Com este fim, modificou-se a concentração de Fe implantado entre 0,5 e 28 at.%, realizando-se o processo IBIEC sempre nas mesmas condições (irradiação com 380 keV de Ne, amostra mantida a uma mesma temperatura de 320°C, e um fluxo iônico de  $\phi = 6.25 \times 10^{12}$  íons/(cm<sup>2</sup>s)). Estudou-se a estabilidade térmica dos precipitados  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> em função da temperatura e da concentração de Fe implantado. Por último, estudou-se o carácter magnético da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> bem como o ordenamento da mesma em função da concentração e da temperatura de recozimento. Abaixo temos os principais resultados obtidos em consequência destes estudos:

- 1) a formação e a estabilização da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> são sustentadas pelo pequeno tamanho dos precipitados que apresentam um raio sempre <10 nm. O motivo é a competição entre a *energia interfacial* e a *energia volumétrica* que dá preferência, enquanto o volume do precipitado for pequeno, à estruturas mais coerentes com a matriz Si.
- 2) observou-se uma coexistência das fases  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> com o aumento da concentração de Fe. Este fenómeno é obtido somente via a técnica IBIEC. Existe uma seqüência de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$  que deve-se ao aumento de tamanho dos precipitados. Com o aumento de tamanho a necessidade de uma estrutura tão perfeitamente casada com a matriz Si para baixar a energia do sistema, como é o caso da  $\gamma$ , diminui. Em contrapartida, a necessidade de um arranjo atômico mais energeticamente favorável aumenta. Ao mesmo tempo esta é a seqüência indo da estrutura mais compatível para a menos compatível e da fase menos estável para a mais estável. Outro ponto favorável a esta hierarquia é o fato da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ser estequiométrica enquanto que a  $\alpha$  não.

- 3) as concentrações críticas de Fe para as transições em 2) são, respectivamente,  $C_{\gamma \rightarrow \alpha} = (11 \pm 2,5)\text{at.}\%$  e  $C_{\alpha \rightarrow \beta} = (21 \pm 2,5)\text{at.}\%$ . A recristalização parcial surge porque a seqüência dada em 2) não é reversível e a concentração de Fe diminui além destes limites.
- 4) não existe uma temperatura específica para a transição  $\gamma \rightarrow \beta$ . A instabilidade térmica da fase  $\gamma$  é fruto de um processo de crescimento dos precipitados, denominado de “Ostwald ripening”, e a transição de fase ocorre quando o seu raio é tipicamente maior que 10 nm. A energia de ativação térmica para este crescimento foi encontrada ser  $E = (3,5 \pm 0,3)$  eV. Para fins práticos a temperatura de transição situa-se na faixa  $600^\circ\text{C} \leq T_{\gamma \rightarrow \beta} \leq 730^\circ\text{C}$  e é tanto menor quanto maior for a concentração de Fe implantado.
- 5) A fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  é não magnética. Este fato surge do resultado do experimento Mössbauer realizado a 4 K. O espectro tomado nesta temperatura é praticamente igual aos tomados em temperatura ambiente indicando claramente a ausência de um desdobramento magnético. O singleto, típico das fases cúbicas, foi observado em espectros CEMS após tratamentos térmicos. O dubleto deve-se a desordenamentos estruturais e provavelmente também tem sua origem na estrutura interfacial  $\text{FeSi}_2/\text{Si}$ .
- 6) Acredita-se que a baixa temperatura do substrato ( $320^\circ\text{C}$ ) e a alta velocidade da interface c-a ( $\sim 1$  nm/min) são os pontos principais que fazem do IBIEC uma técnica especial para a formação de pequenos precipitados de  $\text{FeSi}_2$  que estão, portanto, na fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ .
- 7) A precipitação muito provavelmente ocorre na própria interface c-a, durante a sua passagem pela região rica em Fe, e deve ser a principal responsável pela queda na velocidade de recristalização observada nestas regiões.

De fato também especulamos na última seção em torno de um modelo microscópico para o processo de precipitação por IBIEC. Acredita-se que já existem informações e hipóteses suficientes para a realização de modelos confiáveis. A comprovação da veracidade ou não das hipóteses tais como, migração dos átomos de Fe acoplados aos defeitos da dobra, ocorrência da nucleação na interface e outras, passa, inevitavelmente, por esta etapa de modelagem e pela realização de novos experimentos direcionados exatamente para a comprovação ou não de modelos propostos. Cabe salientar ainda que, sendo de fato o tamanho dos precipitados uma função da velocidade da interface c-a, pode-se esperar alguma alteração nos limites de concentração mencionados em 3) ao modificar-se algum parâmetro de irradiação que altere a velocidade.

## Apêndice A

### Procedimento proposto por ZBL para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico

Como já foi mencionado, para o cálculo de  $\gamma$ , ZBL [8] utiliza a teoria BK [24, 25]. Segundo BK, a fração de carga efetiva  $\gamma$  é obtida pela expressão:

$$\gamma = q + (1 + q) \frac{(V_o/V_F)^2}{2} \ln[1 + (\frac{2\Lambda V_F}{a_o V_o})^2] \quad (\text{A.1})$$

onde  $V_o$  e  $V_F$  são as velocidades de Bohr e de Fermi respectivamente e  $a_o$  é o raio de Bohr (0,529 Å). Como percebe-se desta equação, a fração de carga efetiva  $\gamma$  é uma função do comprimento de blindagem  $\Lambda$ ,

$$\Lambda = \frac{2a_o(1 - q)^{\frac{2}{3}}}{Z_{HI}^{\frac{1}{3}}[1 - \frac{1-q}{q}]}, \quad (\text{A.2})$$

e que ambas estas funções dependem da fração de carga efetiva  $q$  definida no capítulo 2. Como mencionado no capítulo 2, a função proposta por ZBL é encontrada por intermédio de ajustes, e corresponde à equação (2.23). Essa função  $q = q(y_r)$  é tal que as seções de choque de freamento em todas as energias se encontram sobre uma única linha nesse sistema de coordenadas que possui  $y(r)$  como abscissa. O parâmetro  $y_r$  é a velocidade efetiva do íon definida por

$$y_r = \frac{V_r}{V_o Z_{HI}^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{A.3})$$

onde  $V_r$  é a velocidade relativa do projétil em relação a velocidade dos elétrons do alvo, e é definida pelas equações:

$$\begin{aligned} V_r &= V_{HI} \left(1 + \frac{V_F}{5V_{HI}^2}\right) && \text{se } V_{HI} \geq V_F \\ &= \frac{3V_F}{4} \left[1 + \left(\frac{2V_{HI}^2}{3V_F^2} - \frac{1}{15} \left(\frac{V_{HI}}{V_F}\right)^4\right)\right] && \text{se } V_{HI} < V_F. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

## A.1 Íons pesados ( $Z > 2$ )

- A base de cálculo consiste na relação de escalonamento,

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \mid_{no\ mesmo\ meio}$$

onde são dois os parâmetros de entrada:

- a) a seção de choque de freamento eletrônico para o hidrogênio  $\varepsilon_e(H, V)$  na mesma velocidade e no mesmo meio
  - b) a fração de carga efetiva do projétil  $\gamma$
- $\varepsilon_e(H, V)$  é obtida através de ajustes de dados experimentais de seção de choque de freamento em cada meio <sup>1</sup>

- A fração de carga  $\gamma$  é calculada a partir da equação (A.1), adaptada por ZBL justamente para operar tanto em faixas de energias médias como elevadas ( $\gtrsim 30$  keV/u.m.a.)

- Para velocidades baixas a dependência linear com a velocidade começa a ser dominante, sendo mais eficiente então abandonar a relação de escalonamento (“scaling”). Três critérios são então sugeridos para o abandono da relação:

(1) se a velocidade efetiva do íon for tal que  $y_r \leq 0,13$ , sendo  $y_r$  dado por (A.3). É justificado porque a maioria dos 10000 pontos experimentais encontram-se na faixa  $y_r \geq 0,13$ .

(2)  $y_r \leq \frac{1}{Z_1^3}$

(3)  $V_r \leq V_F$ ,  $V_r$  definido por (A.4)

As últimas duas condições são impostas pelos limites mais baixos das expansões usadas na teoria BK. Quando qualquer uma destas condições é satisfeita, a seção de choque de freamento ainda é calculada pela relação de escalonamento nesta velocidade de transição. A partir daí a seção de choque de freamento para projéteis mais lentos é então reduzida proporcionalmente ao decréscimo da velocidade até atingir o valor nulo na velocidade zero.

---

<sup>1</sup>Se o meio é composto de duas ou mais espécies atômicas admite-se a validade da regra de Bragg apresentada no capítulo 2.

## A.2 Íons leves ( $Z \leq 2$ )

Os íons leves são ditos serem as partículas  $\alpha$  e o hidrogênio. Como já dissemos, a seção de choque de freamento para o hidrogênio  $\varepsilon_e(H)$  é obtida diretamente por ajuste dos dados experimentais para cada elemento alvo. Para energias abaixo de 25 keV é mais conveniente as seguintes dependências com a velocidade: – se o átomo alvo apresenta  $Z_2 \leq 6$  então  $\varepsilon_e \propto V^{0,5}$ ; – se  $Z_2 > 6$  então  $\varepsilon_e \propto V^{0,9}$ .

Já para se obter a seção de choque de freamento do Hélio  $\varepsilon_e(He)$ , continua-se a adotar uma relação de escalonamento tal que,  $\gamma^2 = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_e(He)}{\varepsilon_e(H)}$ , mas de um ponto de vista um pouco diferente. Devido à grande quantidade de valores  $\varepsilon_e(He)$  obtidos experimentalmente, ultrapassando inclusive ao número existente para o hidrogênio, é mais conveniente definir  $\gamma_{He}^2$  pela equação acima e efetuar um ajuste diretamente com os dados experimentais disponíveis, em vez de se adotar a teoria BK para o seu cálculo. Uma forma funcional simples para  $\gamma_{He}^2$  foi obtida como:

$$\gamma^2 = 1 - \exp\left[-\sum_{i=0}^5 a_i \ln(E)^i\right]$$

onde  $a_0 = 0,2865$ ;  $a_1 = 0,1266$ ;  $a_2 = 0,001429$ ;  $a_3 = 0,02402$ ;  $a_4 = -0,01135$  e  $a_5 = 0,0175$ . Quando a energia atinge valores abaixo de 2 keV uma dependência linear com a velocidade é adotada.

## Apêndice B

### Método de Meechan-Brinkman

A modificação de certas propriedades físicas obtidas por intermédio de tratamentos térmicos freqüentemente obedece uma equação da forma [82],

$$\frac{dp}{dt} = F(p, q_1, q_2, \dots, q_n) \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right), \quad (\text{B.1})$$

onde  $p$  é a propriedade física que estamos medindo e que está sendo modificada pelos recozimentos,  $t$  é o tempo,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $E$  é a energia de ativação para tal processo e  $q_i$  são todas as outras variáveis que não são  $t$ ,  $T$  e  $p$ . Em tais processos é normal considerar que uma particular espécie de imperfeição da rede é termicamente excitável e, por isso, capaz de sofrer uma mudança tal como migração para uma posição de mais baixa energia onde então iria contribuir de uma maneira diferente para a grandeza medida. As variáveis  $q$ 's fornecem, dentro deste ponto de vista [82], a distribuição espacial de sumidouros (ou dos ditos pontos de menor energia) para os quais as imperfeições devem migrar. Portanto, os  $q$ 's dependem da história prévia do material e podem ser constantes ou uma função da densidade das imperfeições.

De um modo geral, a equação (B.1) pode ser integrada como segue,

$$\frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)} = \exp\left(\frac{-E}{k_b T}\right) dt$$
$$\theta \equiv \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) dt = \int_{p_0}^p \frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)}, \quad (\text{B.2})$$

onde, para amostras idênticas, ou seja, amostras que possuem uma mesma história, os  $q$ 's não precisam ser considerados e a equação (B.2) se resume a  $\theta = \theta(p)$  ou,  $p = p(\theta)$ .

A importância desta igualdade (B.2) é que ela define uma quantidade  $\theta$  que é independente do processo térmico. Isto pode ser visto mais claramente caracterizando-se o processo térmico como uma maneira particular de se efetuar um recozimento na amostra e, portanto, pode ser expresso matematicamente por uma função do tipo

$T = T(t)$ . A expressão (B.2) nos diz que qualquer que seja a função  $T = T(t)$ , que caracteriza um dado processo, o valor da quantidade  $\theta$  será o mesmo desde que as quantidades  $p$ , resultantes de ambos os processos, coincidam (a segunda integral depende somente de  $p$  e da amostra).

Sejam agora duas amostras idênticas sobre as quais efetuam-se dois processos térmicos distintos de modificação da propriedade  $p$ :

- **amostra isocrônica** ; Esta amostra sofre recozimentos isocrônicos, i.e. é aquecida em temperaturas sucessivamente maiores  $T_i$ , sendo que os incrementos na temperatura não precisam ser necessariamente iguais, mas exige-se que o tempo de recozimento em cada temperatura sempre seja o mesmo. A medida de  $p_i$  deve ser efetuada após cada passo  $i$  de recozimento isocrônico.
- **amostra isotérmica** ; Esta segunda amostra sofre um recozimento isotérmico. A amostra é aquecida em uma única temperatura  $T_a$ , e a modificação da propriedade  $p$  é medida como uma função do tempo de recozimento  $\tau$ . O objetivo deste processo é construir a curva  $p \times \tau$ . Isto pode ser feito interrompendo-se periodicamente o processo de recozimento através de um resfriamento rápido à temperatura ambiente a fim de realizar a medida de  $p$ .

A partir de agora nós vamos trabalhar com a equação (B.2), em conjunto com os resultados das medidas de  $p$  destas duas amostras, a fim de obter uma relação que nos forneça a energia de ativação  $E$  característica deste processo de modificação.

Ao final do intervalo de tempo  $\Delta t$  de um dos recozimento da amostra isocrônica, digamos o  $i$ -ésimo recozimento, está associada a seguinte variação  $\Delta\theta_i$  obtida pela expressão (B.2),

$$\begin{aligned}\theta_i - \theta_{i-1} &= \int_0^{t_i} \exp\left(\frac{-E}{k_b \sum^i T}\right) dt - \int_0^{t_{i-1}} \exp\left(\frac{-E}{k_b \sum^{i-1} T}\right) dt \\ &= \int_{t_{i-1}}^{t_i} \exp\left(\frac{-E}{k_b T_i}\right) dt \\ \Delta\theta_i &\equiv \theta_i - \theta_{i-1} = \Delta t \exp\left(\frac{-E}{k_b T_i}\right),\end{aligned}\tag{B.3}$$

onde  $\sum^j T$  é uma notação que adotou-se para lembrar que  $T$  assume um valor constante por intervalos de tempo, sendo que  $j$  denota o número de intervalos.

Porém, esta não é a única maneira de se obter o valor de  $\Delta\theta_i$ . Conforme a equação (B.2) ele também poderia ser obtido de uma integral em  $p$ :

$$\begin{aligned}\theta_i - \theta_{i-1} &= \left[ \int_{p_0}^{p_{i-1}} \frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)} + \int_{p_{i-1}}^{p_i} \frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)} \right] + \\ &\quad - \int_{p_0}^{p_{i-1}} \frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)} \\ \theta_i - \theta_{i-1} &= \int_{p_{i-1}}^{p_i} \frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)}.\end{aligned}\tag{B.4}$$

Como as amostras são idênticas a função  $F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)$  é a mesma para ambas. Então a equação (B.4) nos garante que o mesmo valor  $\Delta\theta_i$  obtido para a amostra isocrônica, seria também obtido para a amostra isotérmica, desde que integrada dentro do mesmo intervalo  $(p_{i-1}, p_i)$ . No entanto, a função  $F(p, q)$  também continua sendo desconhecida para a amostra isotérmica. Este problema pode ser contornado observando que podemos efetuar uma nova integração em  $t$ , mas agora com base nos resultados da amostra isotérmica, i.e. o resultado  $\Delta\theta_i$  novamente será obtido desde que os limites de integração inferior e superior da variável  $t$  sejam respectivamente  $\tau_{i-1}$  e  $\tau_i$ . Estes limites são extraídos da curva  $p \times \tau$  (construída a partir de medidas na amostra isotérmica) simplesmente procurando-se nesta curva os valores de  $\tau$  que correspondem respectivamente aos resultados  $p_{i-1}$  e  $p_i$  medidos na amostra isocrônica.

Uma vez determinado o intervalo de tempo  $\Delta\tau_i \equiv \tau_i - \tau_{i-1}$ , a integral temporal dada pela equação (B.3) pode ser novamente efetuada. Admitindo-se agora um processo isotérmico a uma temperatura  $T_a$  temos,

$$\begin{aligned} \Delta\theta_i &= \int_{\Delta\tau_i} dt \exp\left(\frac{-E}{k_b T_a}\right), \text{ ou ainda,} \\ \Delta\theta_i &= \Delta\tau_i \exp\left(\frac{-E}{k_b T_a}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Isolando-se  $\Delta\theta_i$  nas expressões (B.3) e (B.5), facilmente chegamos à seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{\Delta\tau_i}{\Delta t}\right) = \frac{E}{k_b} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_i}\right). \quad (6.4)$$

É importante observar que a equação (6.4) foi obtida para um processo termicamente ativado completamente geral, onde em nenhum momento especificamos a função  $F(p, q_1, q_2, \dots, q_n)$  que aparece na equação (B.1). As únicas hipóteses feitas foram as seguintes:

- i) as duas amostras são idênticas; a história prévia dos dois materiais é a mesma.
- ii) admitiu-se uma única energia de ativação para o processo.

A rigor, o caso ii) é uma condição fraca. Isto porque nas regiões de temperatura em que um processo predomina sobre os demais, a equação (6.4) continua sendo válida.

Em nosso caso a grandeza física que estamos modificando com o auxílio dos recozimentos é a distribuição de precipitados de  $\text{FeSi}_2$  na matriz de Si. Esta redistribuição que se faz tanto em tamanho como em número, procura atingir uma situação mais estável, a saber, precipitados maiores e em um menor número (processo de Ostwald ripening). Como já mencionamos anteriormente, a área que se redistribui no sinal de Fe dos espectros de RBS, tais como aqueles da figura 6.5, é uma medida que está intimamente relacionada com este processo ( $p$  = área redistribuída A).

## Apêndice C

### Demonstração da validade da permuta $\Delta\tau \rightarrow \tau$ na equação de Meechan-Brinkman para a isoterma $700^\circ\text{C}$

A equação (B.2) do apêndice B nos permite definir as seguintes variáveis,

$$\begin{aligned}\theta^{\text{isot}} &= \int_0^\tau \exp\left(-\frac{E}{k_b T_a}\right) dt \\ \theta^{\text{isot}} &= \tau \exp\left(-\frac{E}{k_b T_a}\right),\end{aligned}\quad (\text{C.1})$$

válida para o processo isotérmico em  $T_a$ , e também,

$$\begin{aligned}\theta^{\text{isoc}} &= \int_0^{t_i} \exp\left(-\frac{E}{k_b \sum^i T_i}\right) dt \\ \theta^{\text{isoc}} &= \Delta t \sum_{n'=1}^i \exp\left(-\frac{E}{k_b T_{n'}}\right),\end{aligned}\quad (\text{C.2})$$

válida para o processo isocrônico onde a temperatura  $T$  é constante por partes, i.e.  $T=T_i$  se  $t_{i-1} < t < t_i$  onde  $t_i - t_{i-1} = \Delta t = \text{constante}$ .

Conforme concluímos no apêndice B, os valores destas variáveis  $\theta$  independem do processo desde que as quantidades  $p$  (em nosso caso A) resultantes sejam as mesmas em ambos os processos, ou seja,

$$\tau \exp\left(-\frac{E}{k_b T_a}\right) = \Delta t \sum_{n'=1}^i \exp\left(-\frac{E}{k_b T_{n'}}\right) \quad (\text{se } p^{\text{isot}} = p^{\text{isoc}}). \quad (\text{C.3})$$

Os recozimentos isocrônicos são efetuados em temperaturas tais que  $T_i = T_{i-1} + \Delta T$ , onde  $\Delta T$  é um incremento de temperatura mantido fixo. Da relação (C.3) segue:

$$\begin{aligned}\tau \exp\left(-\frac{E}{k_b T_a}\right) &= \Delta t \sum_{n=0}^{i-1} \exp\left(-\frac{E}{k_b (T_1 + n\Delta t)}\right) \\ &= \Delta t \sum_{n=0}^{i-1} \left\{ \exp\left(-\frac{E}{k_b}\right) \right\}^{\frac{1}{(T_1 + n\Delta t)}}\end{aligned}\quad (\text{C.4})$$

O expoente da expressão (C.4) pode ser reescrito da seguinte maneira,

$$\frac{1}{(T_1 + n\Delta t)} = \frac{1}{T_1} \left(1 + \frac{n\Delta T}{T_1}\right)^{-1}. \quad (\text{C.5})$$

Como em nosso caso  $T_1 = 973\text{K}$ ;  $\Delta T = 40\text{K}$  e  $(i-1) = 5$ , temos  $\frac{n\Delta T}{T_1} \leq 0,1$  na soma em (C.4). A aproximação  $(1-x)^{-1} = 1-x+\dots$  pode ser usada e a equação (C.5) passa a ser:

$$\begin{aligned} \tau \exp\left(-\frac{E}{k_b T_a}\right) &= \Delta t \sum_{n=0}^{i-1} \left\{ \exp\left(-\frac{E}{k_b}\right) \right\}^{\frac{1}{T_1} \left(1 - \frac{n\Delta t}{T_1}\right)} \\ &= \Delta t \exp\left(-\frac{E}{k_b T_1}\right) \sum_{n=0}^{i-1} \exp\left(\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2}\right)^n. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Identificando-se a soma em (C.6) como uma série geométrica temos,

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{\Delta t} \exp\left(-\frac{E}{k_b T_a}\right) &= \exp\left(-\frac{E}{k_b T_1}\right) \frac{1 - \exp\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2} i}{1 - \exp\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2}} \\ &= \exp\left(-\frac{E}{k_b T_1}\right) \frac{\exp\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2} i \left(\frac{1}{x^i} - 1\right)}{\exp\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2} \left(\frac{1}{x} - 1\right)}, \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

onde definiu-se  $x = \exp\left(\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2}\right)$ .

Reagrupando-se as exponenciais em C.7 e extraíndo-se o logaritmo chega-se em,

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\tau}{\Delta t}\right) &= \frac{E}{k_b} \left\{ \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta T}{(T_1)^2} (i-1) \right\} + \ln\left(\frac{\left(\frac{1}{x^i} - 1\right)}{\left(\frac{1}{x} - 1\right)}\right) \\ &= \frac{E}{k_b} \left\{ \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_1} + \frac{T - T_1}{(T_1)^2} \right\} + \ln\left(\frac{\left(\frac{1}{x^i} - 1\right)}{\left(\frac{1}{x} - 1\right)}\right), \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

onde usou-se a definição  $T = T_1 + (i-1)\Delta T$  para obter-se a última expressão.

Para a isoterma  $700^\circ\text{C}$ ,  $T_a = T_1 = 700^\circ\text{C}$  e as duas primeiras frações no interior das chaves se anulam. A isoterma  $700^\circ\text{C}$  possibilitou comparações com os resultados isocrônicos somente até a temperatura de  $820^\circ\text{C}$ . Desta maneira a temperatura  $T$  se situou no intervalo  $973\text{K} < T < 1093\text{K}$ , e a fração restante no interior das chaves pode ser aproximada por:

$$\frac{T - T_1}{(T_1)^2} = \frac{T - T_1}{T_a T_a} \simeq \frac{T - T_1}{T T_a} = \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}. \quad (\text{C.9})$$

Nas nossas medidas em particular obteve-se  $\frac{E}{k_b} \simeq 4 \times 10^4\text{K}$ , além disso,  $\Delta T = 40\text{K}$  e  $T_1 = 973\text{K}$ . O parâmetro  $x = \exp\left(\frac{E\Delta T}{k_b (T_1)^2}\right)$  é então  $x \simeq 5,4$ . Com este valor, o termo

logarítmico que o envolve apresenta o seguinte comportamento:

$$\ln \left( \frac{\left(\frac{1}{x^i} - 1\right)}{\left(\frac{1}{x} - 1\right)} \right) = \begin{cases} 0 & \text{quando } i = 0 \\ 0,17 & \text{quando } i = 1 \\ 0,205 & \text{quando } i \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

Portanto o termo (C.10) é um termo de correção que pode ser desprezado em uma primeira aproximação<sup>1</sup>. Desta maneira a equação (C.8) se reduz a equação,

$$\ln \left( \frac{\tau}{\Delta t} \right) \simeq \frac{E}{k_b} \left( \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right), \quad (\text{C.11})$$

com base em (C.9) e desprezando-se o termo (C.10).

Como podemos observar, a equação (C.11) nos confirma que para a isoterma 700°C, e dentro das nossas condições experimentais, a permuta  $\Delta\tau_i \rightarrow \tau$  na equação de Meechan-Brinkman (6.4) pode ser usada como uma primeira aproximação.

---

<sup>1</sup>Observe na figura 6.11 que os valores de  $\ln \frac{\Delta\tau}{\Delta t}$  são bem maiores.

## Apêndice D

### Publicações

## Depth, phase and coarsening evolution of FeSi<sub>2</sub> precipitates upon thermal annealing

R.L. Maltez<sup>a,\*</sup>, M. Behar<sup>a</sup>, L. Amaral<sup>a</sup>, P.F.P. Fichtner<sup>b</sup>, X.W. Lin<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, UFRGS, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>b</sup> Escola de Engenharia, UFRGS, 90035-190 Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>c</sup> Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

### Abstract

$\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates were produced in Si(001) wafers by an ion beam induced epitaxial crystallization process and subsequently annealed at temperatures in the range 700–900°C. The resulting Fe redistribution, phase transition and precipitate coarsening were studied using Rutherford backscattering, channeling and transmission electron microscopy techniques. It is shown that a  $\gamma$  to  $\beta$  phase transition starts at 700°C and it almost completed at 900°C. This is accompanied by an Fe redistribution and a coarsening process. The extracted activation energy for the coarsening process  $Q = 3.5 \pm 0.3$  eV is in excellent agreement with theoretical estimations assuming Ostwald ripening process.

### 1. Introduction

In the last years, considerable effort has been devoted to the synthesis and study of the properties of iron disilicides. The two stable and well established phases are the tetragonal  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (stable above 950°C), and the orthorhombic  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (stable below 950°C) [1]. The recently discovered  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase has a CaF<sub>2</sub>-type structure with a lattice parameter nearly identical to that of Si [2–6]. This  $\gamma$  phase normally exists in the form of either ultrathin epilayer on a Si substrate [2,6] or as small coherent precipitates [5,7] in a Si matrix, where the lattice of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> matches perfectly with that of Si host.

The thermal stability of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> thin films has previously been studied and it was determined that a  $\gamma$  to  $\beta$  phase transformation occurs at rather low temperatures ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) [2,4]. On the other hand, it was recently reported that  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates are stable up to 700°C, the temperature at which they start a  $\gamma$  to  $\beta$  phase transition which is almost completed at 900°C [8,9].

In the present work we present a study on the structural evolution of ion-beam synthesized  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates in Si upon thermal annealing. Using transmission electron microscopy (TEM) Rutherford backscattering and channeling (RBS/C) techniques, we were able to follow not only the phase transformation and the coarsening process of the

precipitates but also the depth distribution of the implanted Fe ions.

### 2. Experimental procedure

Si(001) wafers (p-type with 1  $\Omega$  cm) were Fe implanted at room temperature at energies of 50 and 100 keV to fluences of  $6 \times 10^{15}$  and  $1 \times 10^{16}$  Fe/cm<sup>2</sup>, respectively, in order to obtain an extended implantation region (average Fe concentration  $\cong 3$  at.%). Beam heating was minimized by keeping the beam flux below 1  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Channeling effects were avoided by tilting the wafer normal 7° away from the incident beam direction. The implantation induced amorphous layer was subsequently crystallized by an ion beam induced epitaxial crystallization (IBIEC) process, i.e., by irradiating the sample at 320°C with 380 keV Ne<sup>+</sup> ions at a flux of 1  $\mu\text{A cm}^{-2}$  to a total fluence of  $2 \times 10^{17}$  Ne/cm<sup>2</sup>. Then, isochronal and isothermal annealings were performed at temperatures ranging between 700 and 900°C and at times varying from  $\frac{1}{2}$  h up to 84 h in a vacuum better than  $10^{-7}$  Torr.

The samples were analyzed by RBS/C at a 160° scattering angle using 800 keV He<sup>2+</sup> ions. The Fe distribution was also studied by RBS at a glancing angle geometry, in which the sample normal formed a 50° angle with respect to the incident He<sup>2+</sup> beam. At this geometry the depth resolution of the system was of the order of 10 nm. The implantations and RBS/C experiments were performed using the 400 kV ion implanter from the Instituto de Física, Porto Alegre. Transmission electron mi-

\* Corresponding author.

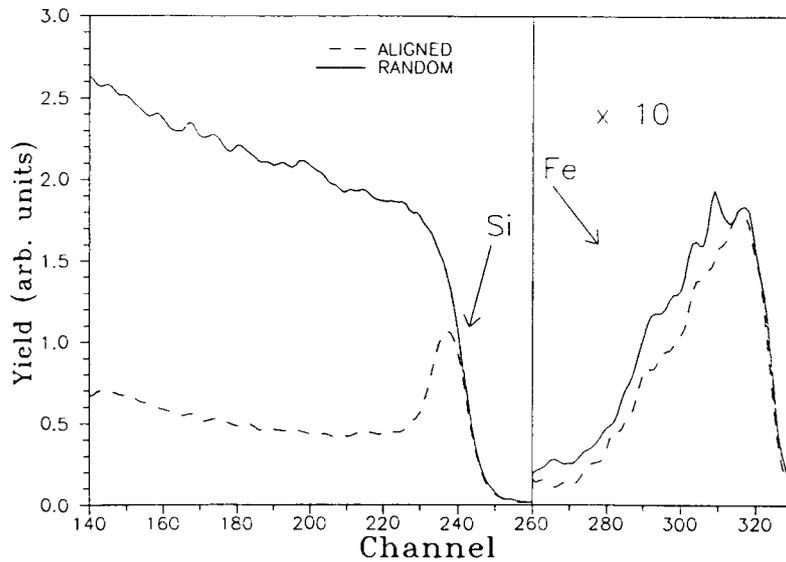


Fig. 1. Random (full line) and channeled (dashed line) RBS spectra of Fe implanted into Si sample after the IBIEC process.

croscopy (TEM) observations, including selected area diffraction (SAD) and high resolution microscopy (HREM), were performed at Lawrence Berkeley Laboratory.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the random and channeled RBS spectra of a sample treated by IBIEC. As can be observed, the as-implanted a-Si layer has been almost totally crystallized, the minimum backscattering yield for subsurface Si

being  $\chi_{\min} \cong 20\%$ . The as-implanted Fe distribution has not been modified by the IBIEC process. In addition some degree of channeling in the  $\langle 100 \rangle$  direction is observed for the Fe spectrum ( $\chi_{\min} \cong 75\%$ ). TEM analysis reveals that the Si sample contains  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates 1–6 nm in diameter, uniformly distributed over a depth ranging between ~5 nm and ~120 nm below the surface.

Annealing at 700°C for  $\frac{1}{2}$  h produces a drastic change in the Fe distribution. As shown by Fig. 2, about 20% of the implanted Fe segregates toward the surface forming a sharp peak centered at 8 nm below the surface. The rest of

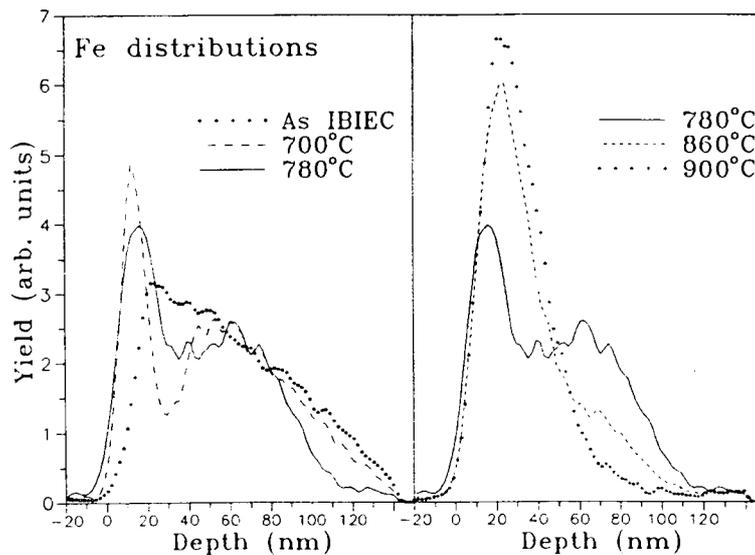


Fig. 2. Fe depth distribution after IBIEC (circles); same as before after 700°C annealing (dashed line); 780°C (full line); 860°C (short dashed line) and 900°C (circles).

the implanted Fe ions appear in a much deeper and broader plateau. Annealing at 740°C or 760°C produces a further increase in the area of the near surface peak without introducing significant modification of the deeper Fe distribution. However, after annealing at 780°C, the near surface peak moves toward the bulk, its maximum being now located at 16.5 nm from the surface – see Fig. 2 – while the plateau region still remains almost unchanged.

Further annealing at 820 and 860°C produces three effects: a) depletion of the Fe plateau; b) an increase in area of the near surface Fe peak, and c) a further displacement of the peak toward the bulk (maximum at ~ 20 nm). Finally at 900°C the Fe redistribution is completed, with the final Fe profile characterized by a peak centered around 23 nm and a very small tail directed toward the bulk – see Fig. 2.

RBS/C experiments reveal that annealings cause the Fe implanted region to lose its channeling properties. As mentioned above, prior to annealing, the sample shows some channelization in the  $\langle 100 \rangle$  direction with  $\chi_{\min} = 75\%$ . After a 700°C anneal, however, the near surface Fe peak has lost the  $\langle 100 \rangle$  channeling properties ( $\chi_{\min} = 100\%$ ) while the deeper plateau region is characterized by  $\chi_{\min} = 80\%$ . With increasing annealing temperature the latter  $\chi_{\min}$  increases progressively and finally at 900°C all the Fe implanted region shows a  $\chi_{\min} = 100\%$ , indicating a structural change of the  $\text{FeSi}_2$  precipitates.

This indication is confirmed by TEM observations of similarly treated samples. HREM analysis shows that at 650°C a small number of  $\gamma\text{-FeSi}_2$  precipitates have already undergone a  $\gamma \rightarrow \beta$  phase transformation. However it is only at ~ 700°C that the transition starts to occur in an extensive way. Fig. 3 shows a TEM micrograph of a sample annealed at 730°C. It can be observed that a near surface layer (about 6 nm thick) of  $\beta\text{-FeSi}_2$  is separated from a broad distribution  $\beta$  and  $\gamma$  precipitates extending from 25 to a 200 nm. This depth distribution of  $\text{FeSi}_2$  precipitates is consistent with Fe depth profile revealed by the RBS spectra (Fig. 2). Furthermore, TEM observations show that with increasing temperature the number of  $\beta\text{-FeSi}_2$  precipitates increases and finally at 900°C the  $\gamma$  to  $\beta$  transformation is nearly completed. A careful HREM examination of the samples after the annealing at 900°C still shows the existence of a small quantity of  $\gamma$ -precipitates.

TEM observations also show that annealing of the starting sample causes  $\text{FeSi}_2$  precipitates to increase in size and at the same time, decrease in number density as temperature goes from 650 to 900°C. Moreover, the precipitate size distribution becomes increasingly broader with increasing annealing temperature. This change in size distribution is typical of an Ostwald ripening process [10] whereby large precipitates grow at the expense of small ones.

Since the Fe solubility in crystalline silicon is negligible within the temperature range of the present work, the

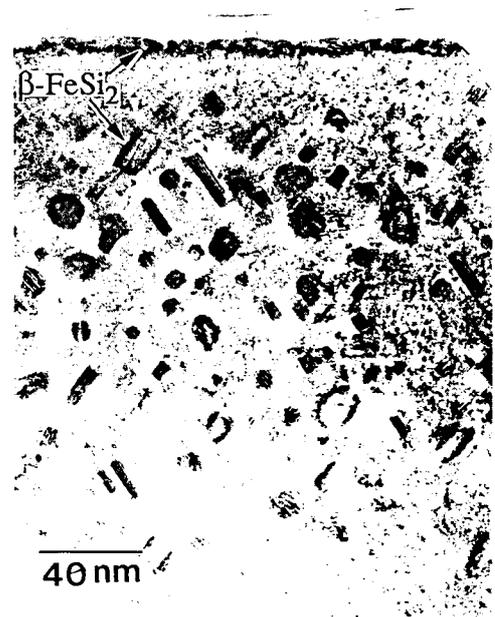


Fig. 3. Cross-sectional TEM micrograph of Fe implanted Si sample after IBIEC process and after 730°C annealing for 30 min. Note the surface layer (~ 6 nm thick) consisting of  $\beta\text{-FeSi}_2$  precipitates. The region immediately below this layer is "dilute" in precipitates. At the deeper region there is broad distribution of  $\beta$  and  $\gamma$  precipitates.

Fe signal at the RBS spectra basically corresponds to Fe atoms incorporated to  $\text{FeSi}_2$  precipitates. Therefore the Fe redistribution observed in the RBS spectra should be related to precipitate coarsening taking place under non-homogeneous Ostwald ripening conditions. In this work we have attempted to deduce the activation energy for this process using the RBS data to directly measure the amount of Fe ions that have been redistributed due to the precipitate coarsening.

The differential equation describing redistribution of Fe in a homogeneous system is:

$$\frac{dx}{dt}(T, t) = -\beta x^n(T, t) \exp - \frac{Q}{kT},$$

where  $x$  is the fraction of the redistributed Fe,  $n$  is the order of the reaction,  $\beta$  is a constant and  $Q$  is the activation energy of the process. In the present case the order of the reaction is unknown and the system is non homogeneous. Therefore we have used the Meechan–Brinkman method [11] for which it is not necessary to know the order of the reaction neither it is restricted to homogeneous systems. This method requires at least two samples, one for isothermal and a second for isochronal anneals. The activation energy  $Q$  is obtained from the relation

$$\ln \frac{\Delta t_i}{\Delta \tau} = \frac{Q}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right)$$

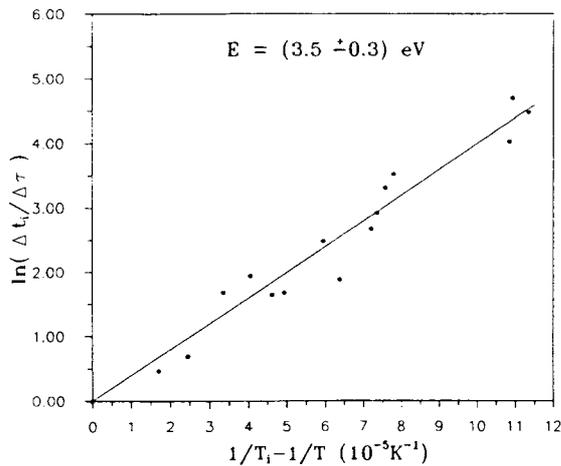


Fig. 4. Determination of the activation energy using the Meechan-Brinkman method.

where  $\Delta\tau$  is the constant holding time and  $\Delta t_i$  are the time intervals which would have been necessary at the isothermal temperature  $T$  to obtain an equal fraction of redistributed Fe atom as observed in the isochronal steps at temperature  $T_i$ .

The isochronal steps were done at temperatures ranging from 700 to 900°C with  $\Delta\tau = \frac{1}{2}$  h. The isothermal annealings were performed at 700°C and 800°C with times varying from  $\frac{1}{2}$  to 84 h. The results are displayed in Fig. 4, showing  $\ln[\Delta t_i/\Delta\tau]$  as a function of  $(T_i^{-1} - T^{-1})$ . It can be observed that the experimental points follow, within the experimental errors, a straight line. Therefore we have performed a linear regression on the data, which yields an activation energy  $Q = 3.5 \pm 0.3$  eV. This number is in very good agreement with those recently reported data,  $Q = 3.48$  eV [8] and  $Q = 3.55$  eV [12], based on TEM observations.

Under normal conditions, the coarsening process of  $\text{FeSi}_2$  precipitates involves dissociation of Fe atoms from  $\text{FeSi}_2$  precipitates into Si matrix, characterized by an activation energy  $Q_f$ , followed by Fe diffusion through the Si matrix between precipitates with a migration energy  $Q_m$ . The sum  $Q_f + Q_m$  gives an activation energy  $Q$  for the coarsening process. For the  $\text{FeSi}_2$  precipitates in silicon matrix  $Q_m = 0.68$  eV and  $Q_f = 2.87$  eV [13]. It follows that  $Q = 3.55$  eV, value which is in excellent agreement with the one obtained in the present work,  $Q = 3.5 \pm$

0.3 eV. This result indicates that the observed Fe redistribution is basically related to a Fe permeation controlled  $\text{FeSi}_2$  precipitate coarsening process.

#### 4. Conclusions

In summary, in the present work we have studied the phase transition of  $\gamma\text{-FeSi}_2$  precipitates induced by thermal annealings. It was shown that the  $\gamma$  to  $\beta$  phase transition starts at 700°C and is nearly completed at 900°C. This is accompanied by an Fe redistribution, first toward the surface, and then toward the bulk. Precipitate coarsening is observed and the corresponding activation energy has been deduced from the fraction of redistributed Fe ions. The experimental value  $Q = 3.5 \pm 0.3$  eV is in excellent agreement with recently published data and also with theoretical estimations which assume that the coarsening mechanism is governed by an Ostwald ripening process.

#### References

- [1] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh and J.E. Mahan, Appl. Surf. Sci. 56–58 (1992) 382, and references therein.
- [2] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K.A. Mäder and H. von Känel, Appl. Surf. Sci. 56–58 (1992) 421.
- [3] H. Moritz, B. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi and H. Lüth, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1704.
- [4] Le Thanh Vinh, J. Chevrier and J. Derrien, Phys. Rev. B 46 (1992) 15946.
- [5] J. Desimoni, H. Bernas, M. Behar, X.W. Lin, J. Washburn and Z. Lilienthal-Weber, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 306.
- [6] M.G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella and S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1137.
- [7] X.W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, J. Washburn and Z. Lilienthal-Weber, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 105.
- [8] X.W. Lin, Z. Lilienthal-Weber, J. Washburn, J. Desimoni and H. Bernas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 311 (1993) 293.
- [9] M.G. Grimaldi, G. Franzò, S. Ravasi, A. Terrasi, C. Spinella and A. La Mantia, Appl. Surf. Sci. 74 (1994) 19.
- [10] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 34 (1900) 495.
- [11] G.J. Meechan and J.A. Brinkman, Phys. Rev. 103 (1956) 1193.
- [12] W.X. Lin, J. Washburn, Z. Lilienthal-Weber and H. Bernas, J. Appl. Phys. 75 (1994) 4686.
- [13] E.R. Weber, Appl. Phys. A 30 (1993) 1.

# Ion-beam induced sequential epitaxy of $\alpha$ , $\beta$ and $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> in Si (100) at 320°C

R.L. Maltez<sup>a</sup>, M. Behar<sup>a,\*</sup>, X.W. Lin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brazil

<sup>b</sup> Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

## Abstract

Ion-beam induced epitaxial crystallization (IBIEC) of Fe implanted Si(001) was studied by transmission electron microscopy and Rutherford and channeling backscattering spectrometry. For sufficiently high Fe fluences it was found that IBIEC at 320°C results in a sequential epitaxial formation of  $\gamma$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases with increasing Fe concentration. The critical concentrations for  $\gamma \rightarrow \alpha$  and  $\alpha \rightarrow \beta$  transitions were found to be  $\sim 11$  and  $21$  at.% Fe respectively.

## 1. Introduction

Recently, epitaxy of FeSi<sub>2</sub> on Si has attracted a great deal of attention, because of its possible applications in Si technology. As compared with other metal disilicides, like CoSi<sub>2</sub> or NiSi<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub> is particularly interesting, because it can exist in three different phases, denoted as  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> with distinct properties. The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is a semiconducting orthorhombic phase, stable at temperatures below  $\approx 950^\circ\text{C}$ , while the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> is a metallic and tetragonal phase, thermodynamically stable above  $950^\circ\text{C}$  [1]. The recently discovered  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> has a CaF<sub>2</sub> structure with a lattice parameter nearly identical to that of Si [2–5]. This  $\gamma$  phase normally exists in the form of either a thin epilayer on a Si substrate [2,6] or as small coherent precipitates [5,7] in a Si matrix, while the lattice of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> matches perfectly with that of the Si host. It was recently reported that Fe implanted Si samples followed by ion-beam induced epitaxial crystallization (IBIEC) [8] can cause successive epitaxial growth of  $\gamma$  and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> at temperatures below  $950^\circ\text{C}$  [7].

In this work we present a study on the sequential  $\gamma$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase formation. This feature was produced by Fe implantation on a Si sample followed by ion induced epitaxial crystallization performed at  $320^\circ\text{C}$ . The results will be discussed, in terms of the lattice mismatch with Si and stoichiometry of the silicide phases.

## 2. Experimental procedure

Si (001) wafers were first implanted at room temperature with 50 keV Fe<sup>+</sup> ions to different fluences which were incrementally increased from  $\phi = 1 \times 10^{16}$  to  $\phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , with a fluence increment of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , beam flux being  $0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Channeling was avoided by tilting the wafer normal  $7^\circ$  with respect to the incident beam direction. The implant peak concentration  $c_p$  is proportional to the fluence in the low fluence range (each unit of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  corresponds to  $c_p \approx 5$  at.% Fe), but tends to saturate at  $c_p \approx 28$  at.% Fe for high fluences ( $\approx 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). The implanted amorphous layer was crystallized at  $320^\circ\text{C}$  by IBIEC, i.e., by irradiation with 380 keV Ne<sup>+</sup> ions (beam flux  $\approx 1 \mu\text{A cm}^{-2}$  to a fluence ranging from  $4 \times 10^{16}$  to  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , depending on the implanted Fe concentration).

The crystallization process was monitored by Rutherford backscattering spectrometry combined with ion channeling (RBS/C) at  $160^\circ$  scattering angle using 800 keV He<sup>++</sup> ions. The implantation, the IBIEC and RBS/C, experiments were performed using the 400 kV ion implanter from the Instituto de Física, Porto Alegre. Structural characterization was performed using electron microscopy (TEM) including selected area diffraction (SAD) and high resolution microscopy at Lawrence Berkeley Laboratory.

## 3. Results and discussion

The RBS/C spectra – see Fig. 1 – indicate that the initial Fe implantation produces an amorphous Si layer

\* Corresponding author. Tel. +55 51 336 8399, fax +55 51 336 1762, e-mail behar@ifl.if.ufrgs.br.

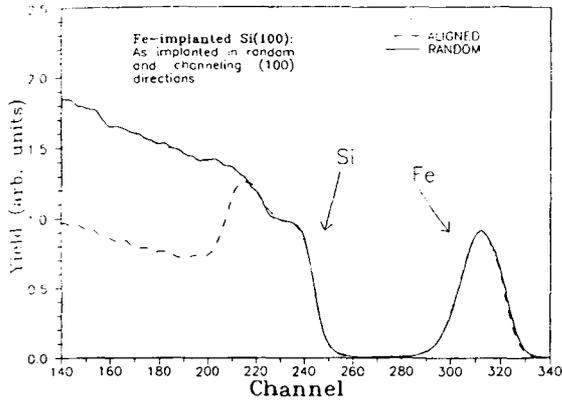


Fig. 1. RBS and channeling spectra of a Fe implanted Si(100) in as implanted conditions. The depth of the amorphous Si layer is  $\sim 1100$  nm. The Fe implanted concentration was  $\sim 28$  at. %.

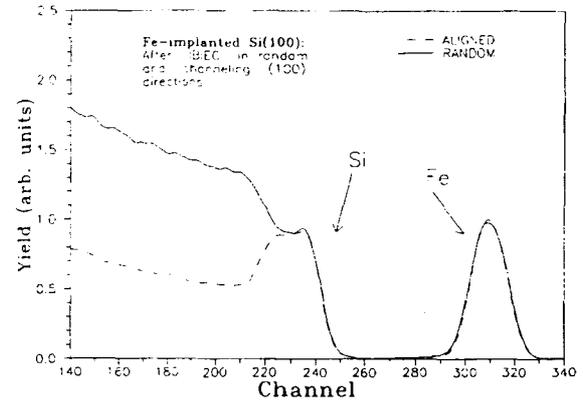


Fig. 2. The same as Fig. 1 after an IBIEC process performed at  $320^\circ\text{C}$  by  $\text{N}^+$  ions at 380 keV. Note the crystallization of the amorphous layer which was reduced to around 30 nm.

$\sim 100$  nm thick. The subsequent Ne irradiation promotes Si crystallization. The amount of crystallization varies as a function of the implanted Fe fluence. For low Fe concentrations ( $c_p < 11$  at. %), the Si recrystallization is completed. However, for the higher Fe implantation fluences ( $c_p > 15$  at. %), the IBIEC process is not completed, even for an extended Ne irradiation leaving, for example, an a-Si layer  $\sim 25$  nm thick when the Fe concentration was  $c_p \approx 28$  at. % – see Fig. 2. The Fe peak is located at  $\approx 40$  nm from the surface having a Gaussian shape with a width of around 35 nm – see Fig. 2. The IBIEC process causes a 10% narrowing of the Fe peak and a corresponding increase in the peak concentration. Channelling is observed only for the lower concentrations ( $c_p \leq 11$  at. %).

It was found that IBIEC includes epitaxial formation of  $\text{FeSi}_2$  in Si, with the silicide phase depending on

the Fe Concentration. Fig. 3 shows a typical TEM image of a high fluence ( $\phi = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) sample, which displays a layered structure, with a sequential phase formation along crystallization direction. A similar structure was also observed for Fe fluences in the range  $4 \times 10^{16} - 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , corresponding to  $c_p = 21 - 28$  at. % Fe. Since the implantation profile is Gaussian-like, the sequence of  $\text{FeSi}_2$  phase formation shown in Fig. 3 can be associated with local Fe concentration, as schematically shown in Fig. 4. With an increasing Fe concentration along the implantation profile (starting from the lowest concentration), the silicide phase undergoes changes from  $\gamma\text{-FeSi}_2$  to  $\alpha\text{-FeSi}_2$  and then to  $\beta\text{-FeSi}_2$ . The  $\gamma\text{-FeSi}_2$  phase is formed as precipitates ( $\approx 1.5$  nm in diameter) distributed over a region  $\approx 20$  nm wide, while  $\alpha\text{-FeSi}_2$  and  $\beta\text{-FeSi}_2$  grow as continuous layers  $\approx 10$  and 15 nm thick, respectively, with a rough interface between them. Both the  $\alpha\text{-FeSi}_2$  and  $\beta\text{-FeSi}_2$  layers consist of differently oriented crystal

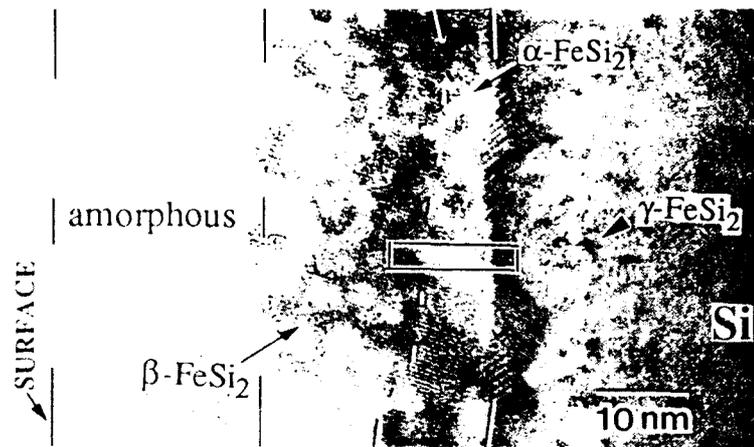


Fig. 3. Cross sectional TEM micrograph showing the phase distribution in a Si(001) sample implanted at room temperature with  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  of Fe atoms and subsequently crystallized at room temperature.  $\text{N}^+$  at 380 keV.

IV. SEMICONDUCTOR PROCESSING

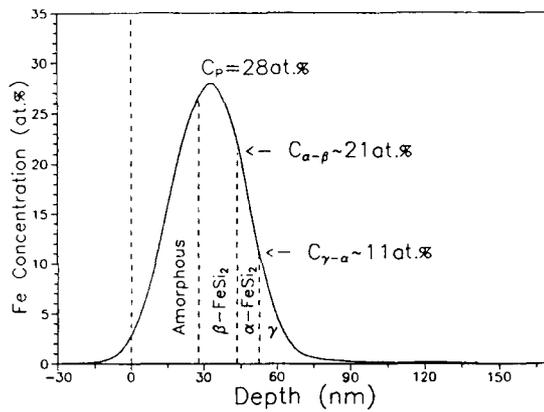


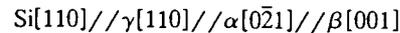
Fig. 4. Schematic diagram showing the sequence of silicide phase formation as a function of the Fe concentration.

grains, with the lateral size much greater than the layer thickness. The growth of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> stopped around the peak of the implantation profile, leaving an amorphous layer  $\approx 25$  nm thick feature which is consistent with the RBS/C analysis – see Fig. 2.

The concentration dependence of silicide phase formation suggests that there exists two critical concentrations  $c_{\gamma-\alpha}$  and  $c_{\alpha-\beta}$  corresponding to the transition from  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> to  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and from  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, respectively. These critical concentrations can be determined by examining the IBIEC-induced phase distribution as a function of Fe fluence. With increasing implantation fluence, the peak concentration at which  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> or  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> first appears corresponds to  $c_{\gamma-\alpha}$  or  $c_{\alpha-\beta}$ , respectively. It was found that  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> was the only phase formed for  $\phi < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $c_p < 11$  at.%), while samples implanted with  $2 \times 10^{16} \leq \phi < 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $11 \leq c_p < 21$  at.%) showed the formation of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> around the implantation profile peak, in addition to  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> at the profile tail, a structure similar to our previous findings [7]. For  $\phi \geq 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase appeared, in coexistence with  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, as shown in Fig. 3. Based on these observations, one finds  $c_{\gamma-\alpha} \approx 11$  at.% and  $c_{\alpha-\beta} \approx 21$  at.% as reported in Fig. 4. Since the fluence increment used in this study was  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $c_p \approx 5$  at.%), the uncertainty in the  $c_{\gamma-\alpha}$  and  $c_{\alpha-\beta}$  values should be  $\pm 2.5$  at.%.

The epitaxial relationships of the above silicide phases with respect to the Si matrix were readily revealed by high resolution TEM, as well as by electron diffraction. For high Fe-dose samples, such as shown in Fig. 3, the typical orientation relationship was de-

termined to be



and



Epitaxial growth of the silicides indicates that the interface structure at the crystallization front plays an important role in the phase formation during the IBIEC process. Among all the possible phases to be formed, the probability of finding a certain phase should increase with the decrease of the lattice mismatch between this phase and the Si matrix, especially in the early stage of growth, where the interfacial energy accounts significantly for the total free energy of the system. For samples implanted with  $c_p < c_{\alpha-\beta}$ , this mechanism has previously been proposed to explain why the  $\gamma$  phase is the first to form during IBIEC and why  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> is subsequently formed instead of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, even though the  $\beta$  phase is thermally more stable at low temperature [7]. The basic explanation used in Ref. [7] was the following: the  $\gamma$  phase is the best lattice matched with the Si, so for a low Fe concentration it is the first to be formed. With increasing  $c_p$ , the  $\gamma$  phase becomes unstable, and consequently the  $\alpha$  phase appears rather than the  $\beta$  phase, because it is better latticed matched with Si. This argument is supported by the observation that the A-type precipitates of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> grow epitaxially with the A-type precipitates of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase. The same is happening with the B-type precipitates [7].

In addition, stoichiometric arguments also favour the appearance of the  $\alpha$  phase rather than the  $\beta$  one. In fact while the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is a stoichiometric phase, the  $\alpha$  phase is nonstoichiometric and can exist with a large number of Fe vacancies (up to  $\approx 20$  at.%) [9]. Therefore if the composition of a homogeneous Fe–Si system is considerably less than the FeSi<sub>2</sub> stoichiometry (i.e., less than 33 at.% Fe) the formation of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> should be preferred over  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Following this argument one should expect that with increasing  $c_p$ , the system will become close to the FeSi<sub>2</sub> stoichiometry and therefore the formation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, should be expected as in fact it is observed when  $c_p > c_{\alpha-\beta}$ . This concentration dependence of the phase formation suggests that an  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition occurs if the system exhibits a concentration gradient in a certain composition range such as the case for Fe implanted Si samples with high Fe fluences. Finally it should be added that 1/2 h annealing at 800°C of the high Fe concentration samples ( $c_p > 21$  at.%) produces a complete  $\gamma$  or  $\alpha$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation. This is another indication that

both  $\gamma$  and  $\alpha$  phases formed by the IBIEC process are metastable with respect to the  $\beta$  one.

One question remains to be answered, however. That is, since the peak concentration in high Fe-dose samples is  $c_p \approx 28$  at.% Fe (considerably smaller than the stoichiometric value 33.3 at.%) how can  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> be formed in such Fe deficient samples? It is possible that the Fe diffusion during IBIEC may result in an increase in the local Fe concentration. More studies are in progress to clarify the question.

#### 4. Conclusions

In summary, in the present work we have studied the phase formation of FeSi<sub>2</sub> precipitates induced by Fe implantation and subsequent IBIEC treatments. It was shown that the ion induced crystallization of Fe implanted Si samples involves epitaxial growth of FeSi<sub>2</sub> silicides in the  $\gamma$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  sequence with increasing Fe concentrations. For low Fe concentration (up to  $c_p \approx 11$  at.%) the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> is the only present phase. Between 11 and 21 at.% a coexistence of  $\gamma$  and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phases was observed and finally for  $c_p > 21$  at.% all the three known  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> were found in the Si matrix.

In addition we have observed that a 800°C, 1/2 h anneal of high Fe fluence induces a complete  $\gamma$  or  $\alpha$  to

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation. This is an indication that the  $\gamma$  and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phases formed by the IBIEC technique are unstable with respect to the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase.

As a conclusion we can state that the sequential phase formation is, as discussed elsewhere [10], a distinct and unique feature of the IBIEC process.

#### References

- [1] U. Birkholz and J. Schelm, Phys. Status Solidi 34 (1969) K177.
- [2] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K. A. Mäder and H. von Känel, Appl. Surf. Sci. 56–58 (1992) 421.
- [3] V. Le Thanh, J. Chevrier and J. Derrien, Phys. Rev. B 46 (1992) 15946.
- [4] M.G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella and S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1137.
- [5] J. Desimoni, H. Bernas, M. Behar, X.W. Lin, J. Washburn and Z. Liliental-Weber, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 306.
- [6] M.G. Grimaldi, G. Franzo, S. Ravesi, A. Terasi, C.S. Spinella and A. La Mantia, Appl. Surf. Sci. 74 (1994) 19.
- [7] X.W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, J. Washburn and Z. Liliental-Weber, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 105.
- [8] F. Priolo and E. Rimini, Mater. Sci. Rep. 5 (1990) 319.
- [9] K. Rademacher, S. Mantl, Ch. Dieker and H. Liith, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2145.
- [10] X.W. Lin, R.L. Maltez and M. Behar, Appl. Phys. Lett., submitted.

# Sequential phase formation by ion-induced epitaxy in Fe-implanted Si(001). Study of their properties and thermal behavior

M. Behar<sup>a)</sup>

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brasil*

H. Bernas

*Centre de Spectrométrie et Spectrométrie de Masse, Bât 108, 91405 Orsay, France*

J. Desimoni

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., La Plata, Argentina*

X. W. Lin

*Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, California 9720*

R. L. Maltez

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brasil*

(Received 11 May 1995; accepted for publication 3 October 1995)

The epitaxial growth of FeSi<sub>2</sub> silicides was studied by using ion-beam epitaxial crystallization (IBIEC) of Fe-implanted Si(001) samples. By employing Rutherford backscattering/channeling spectrometry and transmission electron microscopy it was possible to determine that the IBIEC process produces a  $\gamma$ -,  $\alpha$ -, and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase sequence, with increasing Fe concentration along the implantation profile. The critical concentrations for  $\gamma \rightarrow \alpha$  and  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transitions are 11 and 21 at. %, respectively. A study of the thermal behavior of these phases shows that the  $\gamma$ - and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> are metastable with respect to the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase. The  $\gamma$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transition starts at 700 °C via an Ostwald ripening process. In addition a 800 °C, 1 h anneal of high Fe concentration samples produces a complete  $\alpha$  and  $\gamma$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation. Finally, it is demonstrated that a regular or a rapid thermal annealing on Fe-implanted Si samples induces only the formation of a  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase. © 1996 American Institute of Physics. [S0021-8979(96)03602-5]

## I. INTRODUCTION

Metal silicides grown on Si have been playing an increasingly important role in the past ten years due to their use as low-resistivity interconnects and contact materials in microelectronics applications.<sup>1</sup> An even wider range of applications may be envisioned for silicides which grow epitaxially on Si. Among them NiSi<sub>2</sub> and CoSi<sub>2</sub> are by far the most studied examples and several review articles<sup>2-4</sup> have covered the research done with these silicides in the last years.

Recently epitaxy of FeSi<sub>2</sub> on Si has also attached a great deal of attention because of its possible applications in Si technology. As compared with other metal disilicides, like CoSi<sub>2</sub>, or NiSi<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub> is particularly interesting because it exists in four different phases denoted as  $\alpha$ ,  $\beta$ , pseudomorphic FeSi<sub>2</sub>, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> with distinct properties. The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is a semiconducting orthorhombic phase, stable at temperatures below  $\cong 950$  °C. Optical<sup>5</sup> and electronic spectroscopic measurements<sup>6</sup> have indicated that  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> has a direct transition with a band gap of about 0.85 eV, feature that makes the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> very attractive from the point of view of technical applications. The  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> is a metallic and tetragonal phase, thermodynamically stable only above 950 °C.<sup>7</sup> The newly discovered pseudomorphic FeSi<sub>2</sub> phase has been very

recently produced by molecular beam epitaxy on Si(111).<sup>8</sup> Its crystalline structure is of Cl-Cs type with a random occupation of the iron sites. It has been shown to be stable only up to  $\sim 500$  °C, temperature at which it transforms to the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase.<sup>8</sup>

Despite the fact that the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase has been recently discovered it has been subject to extensive studies. The first reported  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase was obtained either by molecular beam epitaxy combined with solid phase epitaxy<sup>9</sup> or by reactive deposition epitaxy<sup>10</sup> on a Si(111) substrate. The epitaxy of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> on Si(111) was also achieved by means of pulsed laser irradiation and subsequent ultrafast quenching of a thin  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layer grown on top of a Si(111) substrate.<sup>11</sup> A summary of all these studies has shown that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> has a fluoritic structure of metallic character with  $a_c \cong a_{Si} = 0.543$  nm. According to theoretical calculations<sup>12</sup> this phase is metallic and probably magnetic. The magnetic ordering is still an open question. Hall<sup>12</sup> and Mössbauer measurements<sup>13</sup> performed on molecular beam epitaxy (MBE) thin films grown on Si(111) substrates seem to confirm the magnetic behavior. On the other hand, Mössbauer measurements done at 17 and 4.2 K did not show signs of magnetic ordering.<sup>14,15</sup> A summary of the structure lattice parameters and general properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$  pseudomorphic, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phases together with those of Si and CoSi<sub>2</sub> is displayed in Table I.

<sup>a)</sup>Electronic mail: behar@if.ufrgs.br

TABLE I. Structure, lattice parameters, and general properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , pseudomorphic, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phases together with those corresponding to Si and CoSi<sub>2</sub>.

Phase	Structure	Lattice parameters (Å)			Properties
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	Orthorhomb.	9.86	7.79	7.83	stable < $\approx 950$ °C semiconducting
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	Tetragonal	2.695		5.13	stable > $\approx 950$ °C metallic
pseudomorphic-FeSi <sub>2</sub>	CICs	$\sim 2.7$			metastable $\sim 500$ °C
$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	$\approx 5.43$			metastable < 700 °C metallic (magnetic?)
Si	Diamond	5.43			
CoSi <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	5.36			metallic

Recently we reported the formation of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase by using room-temperature Fe implantation and subsequent ion-beam-induced crystallization (IBIEC) of the Si host.<sup>16</sup> We have also shown that by increasing the Fe-implanted concentration we obtained, after the IBIEC procedure performed at 320 °C, the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase in coexistence with the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>.<sup>17</sup> This was a very surprising feature since the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase is stable at temperatures higher than 950 °C. Motivated by this finding we have undertaken the present work where we have studied in a systematic way the FeSi<sub>2</sub> phase formation mechanism as a function of parameters like: the ion used for the IBIEC process and the Fe-implanted concentration. Also we have studied the thermal stability of the cubic phase under different experimental conditions. Finally, we report results of Fe implantation on Si(100) followed by normal and rapid thermal annealings and compare them with those obtained with the IBIEC procedure. Part of these results have been previously published as rapid communications.<sup>16-19</sup>

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Si(001) wafers (*p* type with 1  $\Omega$  cm) were Fe implanted at room temperature in three different conditions: (a) at 50 keV; (b) at 50 and 100 keV; and (c) at 50, 100, and 180 keV. In situations (b) and (c) the Fe implantation fluences were chosen in order to obtain an extended and uniform implantation region (plateau). The Fe concentration was varied between 1 and 28 at. %. Beam heating was minimized by keeping the beam flux below 1  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>; channeling effects were avoided by tilting the wafer normal 7° away from the direction of the beam. The implantation-induced amorphous layer was subsequently crystallized by the IBIEC process. With this aim the samples were irradiated at 320 °C with different ion beams and energies going from Ne at 380 keV and Si at 500 keV up to Sb (2 MeV) and Xe (760 keV). Tables II and III are a summary of the implantation and irradiation conditions.

The thermal annealings were performed at temperatures ranging between 500 and 900 °C in a vacuum  $\leq 10^{-7}$  Torr.

The annealing times were varied between 1/2 and 84 h. In one specific case we performed a rapid thermal annealing in conditions which are described below.

The samples were analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy and channeling techniques (RBS/C) with He<sup>++</sup> beams at 760 keV or 1.2 MeV in a 165° scattering geometry. In some specific cases a glancing angle geometry was used in which the normal of the sample formed 50° or 83° angle with respect to the incident  $\alpha$  beam. The detector plus electronic resolution was better than 12 keV, which implies a depth resolution of 25 nm (at normal geometry), 10 nm (at 50°), and 5 nm (at 83°). The specimen structure was characterized using cross-sectional electron transmission microscopy (TEM), including selected-area diffraction (SAD) and high-resolution electron microscopy (HREM). TEM specimens were prepared by mechanical polishing and ion milling.

The implantations and RBS/C experiments were performed at two laboratories: at Orsay, France using the 200 kV ion implantor and the 2 MV accelerator and at Porto Alegre, Brazil using a 400 kV ion implantor.

TABLE II. Implantation energies, Fe peak concentrations (after: the IBIEC process),  $\chi_{\min}$ (Si) obtained for Si subsurface, for Fe [ $\chi_{\min}$ (Fe)], and the resulting FeSi<sub>2</sub> phases as obtained in the present experiment.

Implantation energies (keV)	Fe concentration (at. %) <sup>a</sup>	$\chi_{\min}$ (Si) (%)	$\chi_{\min}$ (Fe) (%)	FeSi <sub>2</sub> phases
50	1	6	45	$\gamma$
50	2	6	55	$\gamma$
50, 100, 180	2	15	60	$\gamma$
50	5	12	73	$\gamma$
100, 180	7	40	85	$\gamma$
50	9	45	95	$\gamma$
50	11	35	100	$\alpha$ - $\gamma$
50	14	40	100	$\alpha$ - $\gamma$
50	18	40	100	$\alpha$ - $\gamma$
50	21	50	100	$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$
50	23	50	100	$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$
50	27	50	100	$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$
50	28	50	100	$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$

<sup>a</sup>Typical error for the Fe peak concentration is  $\pm 0.25$  at. %.

TABLE III. IBIEC irradiation conditions for 2 or 4 at. % Fe concentration (peak concentration) samples. Also are quoted the nuclear stopping transfer energy  $\epsilon_n$ , the speed of recrystallization  $v_r$  of the  $a$ - $c$ -Si interface, the  $\chi_{\min}(\text{Si})$  and the  $\chi_{\min}(\text{Fe})$  corresponding to the Fe part of the spectrum.

Ion	Fe concentration (at. %)	Energy (keV)	$\epsilon_n$ (eV/Å)	$v_r$ (nm/10 <sup>16</sup> ions cm <sup>-2</sup> )	$\chi_{\min}(\text{Si})$ (%)	$\chi_{\min}(\text{Fe})$ (%)
Ne	2	380	7	20	8	57
Si	2	500	14	40	8	55
Si	4	500	14	40	12	73
Si	4	1000	7	20	12	73
Ge	4	1500	50	130	13	89
Sb	4	2000	100	130	12	87
Xe	4	780	150	150	14	90

The TEM experiments were performed at the Lawrence Berkeley Laboratory employing a JEOL 200 CX or a Topcon 002B high-resolution electron microscope.

### III. RESULTS

In what follows we describe separately the results obtained for: (a) formation of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase, and for the different ions used in the IBIEC process; (b) the FeSi<sub>2</sub> phases formed as a consequence of the different Fe concentrations; (c) the thermal stability of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates; and (d) the results of conventional and rapid thermal annealings on Fe-implanted Si samples at room temperature.

#### A. Formation of the $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase and influence of the different ions used for the IBIEC process

In a first step we implanted Si(100) wafers with 50 keV Fe ions to a fluence of 10<sup>16</sup> at/cm<sup>2</sup> ( $c_p \approx 5$  at. %). Then, we performed the IBIEC process by using Si ions at 500 keV and also Ne, Ge, Sb, and Xe under conditions listed in Table II.

Figure 1 displays the random and channeled RBS spectra after the Fe implantation. The Si wafer was amorphized over 100 nm, and no channeling is observed in the Fe region. Figure 2 shows that after the subsequent 500 keV Si irradiation at 320 °C the entire amorphous layer was recrystallized, the minimum backscattering yield on subsurface Si being

$\chi_{\min} = 12\%$ . The Fe part of the spectrum shows a moderate channeling ( $\chi_{\min} = 73\%$ ). The corresponding grazing RBS experiment displayed (not shown here) a slight narrowing of the peak and that around 10% of the implanted atoms were transported to the surface as a consequence of the IBIEC process.

Figure 3(a) shows the TEM bright-field image of an IBIEC processed sample viewed along Si[110]. This sample was Fe implanted at 100 and 180 keV at a 7 at. %. It displays a layered structure with (a) a 150-nm-thick layer just below the surface, (b) a dark contrasted layer 600 nm thick, and (c) a relatively unperturbed Si region. The middle of the dark contrasted layer corresponds to the projected range of 500 keV Si ( $R_p = 750$  nm). In spite of the irradiation-induced damage, the structure of this layer remains crystalline as indicated by its SAD pattern [Fig. 3(c)] which corresponds to the Si[110] zone axis.

Figure 3(b) is a SAD pattern taken from the surface layer where the most intense spots are indexed as reflections from the Si[110] zone axis. A regular array of weak spots is superimposed on the Si spots. These spots can be interpreted as reflections from a cubic FeSi<sub>2</sub> phase whose lattice parameter is almost identical to that of the Si matrix. Figure 4 shows HREM images of near-surface FeSi<sub>2</sub> precipitates with a diameter of the order of 5 nm. Two types of FeSi<sub>2</sub> precipitates

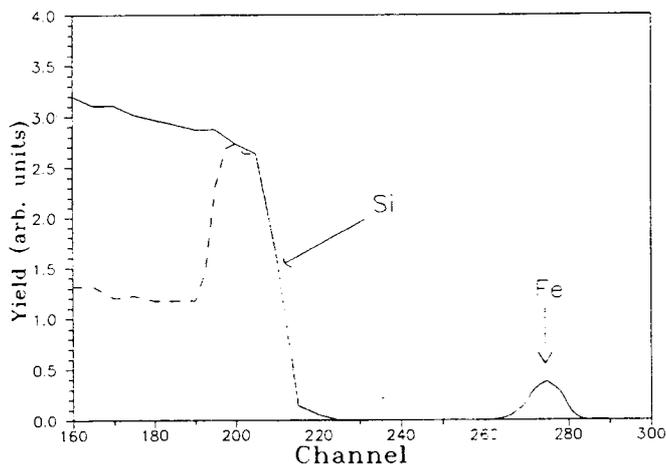


FIG. 1. Random (full line) and channeled RBS spectra (dashed line) of Si(001) sample implanted with 50 keV Fe at a fluence of a  $1 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>.

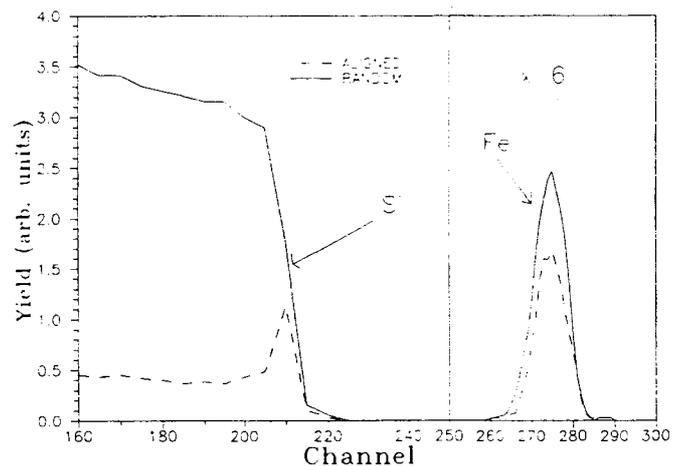


FIG. 2. The same as Fig. 1 after a  $4 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> Si irradiation at 320 °C. The Fe profile shows a partial degree of alignment and the Si metastable have been completely recrystallized.

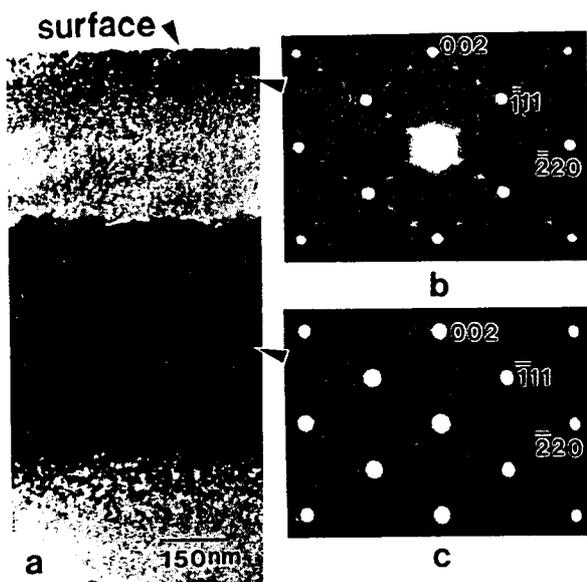


FIG. 3. (a) A TEM micrograph showing the cross section of an IBIEC processed Fe-implanted Si. (b) A SAD pattern taken from the surface layer. The most intense spots are indexed as reflections from the Si[100] zone axis and the weak ones are indexed to *B*-type cubic FeSi<sub>2</sub> precipitates [see Fig. 4(b)] combined with the double diffraction effect. (c) A SAD pattern from a dark contrasted layer showing reflections from the Si[100] zone axis.

can be recognized. *A* type [Fig. 4(c)] corresponds to precipitates formed epitaxially in the Si matrix with a fully aligned orientation relationship to the Si matrix. *B* type [Fig. 4(b)] corresponds to precipitates that are rotated 180° about [111] of *A* type, i.e., twinned with respect to type *A*. Thus the weak spots in Fig. 3(b) are due to reflections from the *B*-type pre-

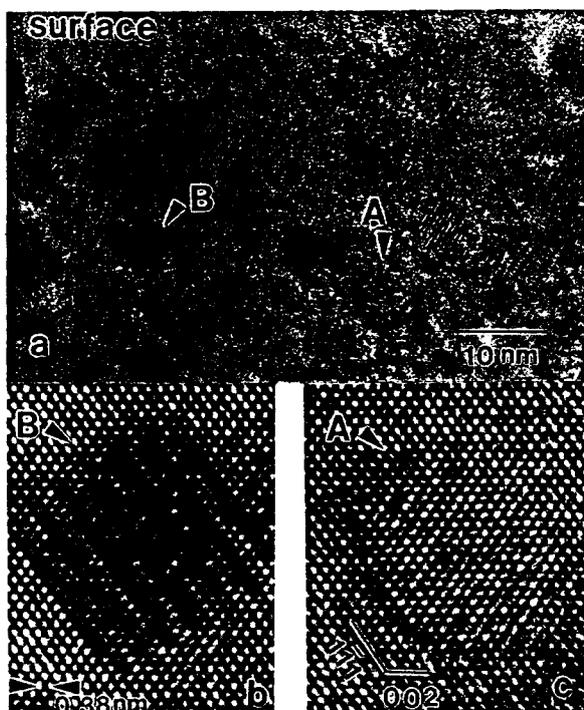


FIG. 4. (a) An HREM image of the surface layer viewed along Si[100]. Arrows A and B indicate two types of precipitates that are formed epitaxially in the Si matrix. (b) an HREM image of a *B*-type precipitate seen at higher magnification. (c) Same as (b) but for an *A*-type precipitate.

cipitates, together with the double diffraction effect, whereas reflections from the *A*-type FeSi<sub>2</sub> precipitates cannot be seen because they overlap the spots of the Si[110] zone axis.

In a second step, we have changed the type and energy of the ions used for the IBIEC process. It is known that the speed of recrystallization of the amorphous layer  $v_r$  depends on the energy transfer by elastic collisions,<sup>20</sup> that is, it depends on the nuclear stopping power transfer ( $\epsilon_n$ ) by the bombarding ion. Therefore, we have changed  $\epsilon_n$  in order to observe the influence on the formation process of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates. With this aim we used Ne at 380 keV, Ge at 1.5 MeV, Sb at 2 MeV, and Xe at 760 keV. The corresponding nuclear stopping powers are quoted in Table II. In addition we indicate the Fe peak concentrations (after the IBIEC process) of the analyzed implanted Si samples. The recrystallization of the amorphous layers is complete after a bombarding fluence of  $2 \times 10^{17}$  for Ne,  $1.3 \times 10^{16}$  Ge/cm<sup>2</sup> for Ge,  $8 \times 10^{15}$  Sb/cm<sup>2</sup> for Sb, and  $5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> for Xe, respectively.

An inspection of Table III shows that while for the Si subsurface the obtained  $\chi_{\min}(\text{Si})$  for Ne, Si, Ge, Sb, and Xe are quite similar (they only change with the Fe concentration)  $\chi_{\min}(\text{Fe})$  varies considerably in the RBS/C spectrum. In fact the  $\chi_{\min}(\text{Fe})$  values obtained with the Si and Ne irradiations are lower than the ones obtained with the heavier ions. In view of this fact, we have analyzed, using TEM the samples irradiated with Xe beams. The results indicate that few and very small *A*-type  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates are present in the Fe-implanted and IBIEC-treated region. In addition, a large quantity of dislocations and other extended defects are observed. These results can be understood on the basis of the well-known dissolution and reprecipitation process induced by ion bombardment.<sup>21</sup> In the present case the Xe bombardment not only induces the recrystallization of the *a*-Si region but also dissolves the precipitates formed during the advance of the *a*-*c* Si interface front. These results were confirmed by an independent set of measurements in which  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates were first formed by Fe implantation and the IBIEC process by a Ne beam. Subsequently, the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates were irradiated with Xe beam, while the substrate was maintained at 320 °C. The results were the same as described above, that is, an almost complete dissolution of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates and the appearance of extended defects in the Fe-implanted region of the sample.

## B. Concentration dependence

In this set of experiments we have changed the Fe-implanted concentration from 1 up to 28 at. %. In some cases a Fe plateau distribution was formed. In others the implantation was done at a single energy.

We have grouped the data in three sets. The first comprises the 1–9 at. % concentration range. The second goes from 11 to 18 at. %, and finally, the third ranges from 21 to 28 at. %.

### 1. 1–9 at. % Fe concentration range

The TEM analysis shows that for the lower Fe concentrations there are more *A*- than *B*-type  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates. For increasing concentrations two features are observed: (a) there is an increase in size and consequently a decrease in

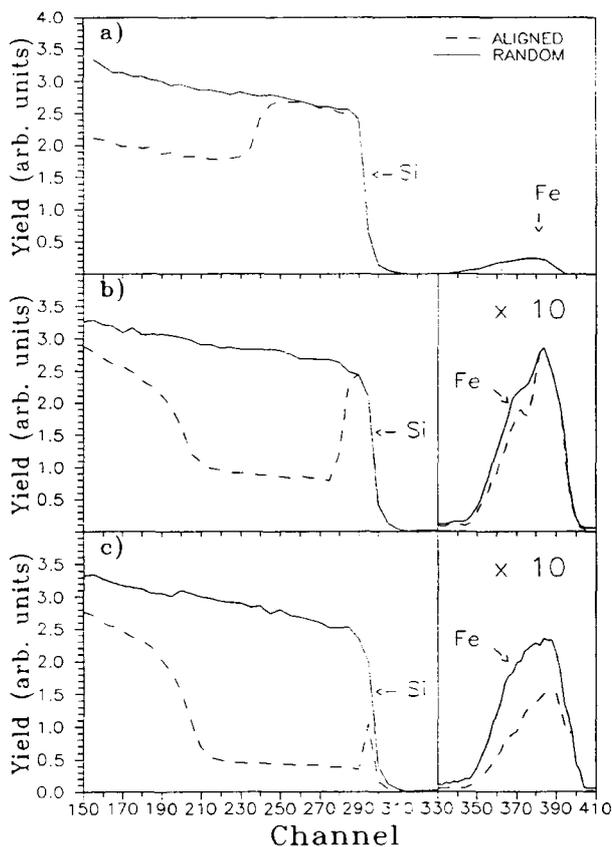


FIG. 5. (a) Random (full line) and channeling (dashed line) spectra of an as-implanted Fe 2 at. % Si sample in a plateau distribution. The *a*-Si layer extends from the surface up to 280 nm. (b) The same as (a) after a Si irradiation of  $5.5 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Note the advance of the *a*-*c* Si recrystallization front. The partial alignment of the Fe part of the spectrum is observed. (c) Same as (b) but after  $\phi = 1.2 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> Si irradiation. Note that the Si recrystallization has been completed as well as that the whole Fe part of the spectrum which shows a partial channelization.

density of precipitates and (b) there is a gradual change in the orientation of the precipitates from A type to B type. This last feature is also reflected by the loss of alignment of the Fe part of the channeling spectrum as illustrated by the  $\chi_{\min}(\text{Fe})$  values which increase with the Fe concentration, going from  $\chi_{\min} = 45\%$  for  $c_p = 1$  at. % up to  $\chi_{\min} = 95\%$  for  $c_p = 9$  at. %.

The relation between the Fe concentration and the consequent orientation of the precipitates is also illustrated by RBS/C experiments done at different stages of the IBIEC process with a 2 at. % Fe sample in plateau distribution.

Figure 5(a) shows random and channeling spectra after the Fe implantation. The *a*-Si layer is extended from the surface up to 280 nm and no channeling is observed. However, after a Si irradiation of  $5.5 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> the *a*-Si layer has been reduced to 75 nm [see Fig. 5(b)]. The advance of the recrystallization front has produced a partial alignment of the Fe contribution as shown by the figure. With increasing Si irradiation there is a further advance of the recrystallization front, after a  $\phi = 1.2 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> the IBIEC process has been completed, [see Fig. 5(c)]. An inspection of the Fe contribution to the spectrum shows that the total backscattering yield is  $\chi_{\min} = 55\%$ . However, if one takes into account the individual contributions, different  $\chi_{\min}$  values are obtained.



FIG. 6. Cross-sectional TEM micrograph of Si implanted at room temperature with 18 at. % of Fe and irradiated with Si,  $\phi = 7.2 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Under the  $\alpha\text{-FeSi}_2$  layer are aligned (A type) and twin oriented (B type) cubic precipitates as indicated by arrows A and B.

That is, for the highest Fe concentration region ( $20 \text{ nm} < \text{depth} < 110 \text{ nm}$ ),  $\chi_{\min} = 60\%$  while for the lowest concentration region ( $110 \text{ nm} < \text{depth} < 225 \text{ nm}$ ),  $\chi_{\min} = 45\%$ . These observations are consistent with the TEM ones which assign for the lower concentration A type of precipitates and for the higher Fe concentrations, B types. This experiment also shows that the cubic phase is indeed formed by the IBIEC process. In fact, TEM results (not shown here) taken when half of the Si matrix has been recrystallized reveal the existence of  $\gamma\text{-FeSi}_2$  precipitates only in the *c*-Si part of the sample. However, no precipitates were found in the *a*-Si layer of the sample. Therefore, we concluded that no precipitation occurs during the Fe implantation performed at room temperature.

## 2. 11–18 at. % Fe concentration range

After a 50 keV Fe implantation at a fluence  $\phi = 2 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> and the corresponding IBIEC process ( $c_p \cong 11$  at. %) TEM inspection of the sample shows in addition to the  $\gamma\text{-FeSi}_2$  phase the appearance of the tetragonal  $\alpha\text{-FeSi}_2$  phase.

TEM observations (not shown here) indicate that the  $\alpha\text{-FeSi}_2$  precipitates are located at the maximum of the Fe concentration region, whereas the  $\gamma\text{-FeSi}_2$  are formed on the tail of the Fe distribution. With increasing Fe concentration the  $\alpha\text{-FeSi}_2$  precipitates grow in size and at a Fe concentration of  $\cong 18$  at. % they form a continuous layer. This fact is revealed by TEM observations displayed in Fig. 6. The TEM image shows that the surface of the specimen consists of an amorphous Si layer (*a*-Si)  $\cong 15$  nm thick above an  $\alpha\text{-FeSi}_2$  layer ( $\cong 20$  nm thick) and a crystalline Si region which contains  $\gamma\text{-FeSi}_2$  precipitates over a width of  $\cong 40$  nm. The cubic  $\text{FeSi}_2$  particles decrease in size and, at the same time, in-

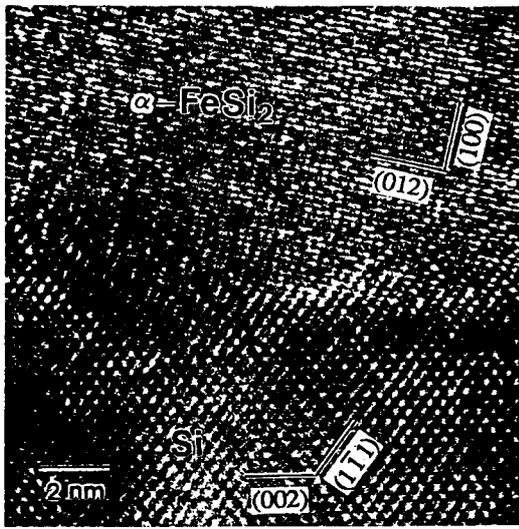


FIG. 7. HREM image of a twinned  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> interface with Si viewed along Si[110] $\parallel$  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>[021].

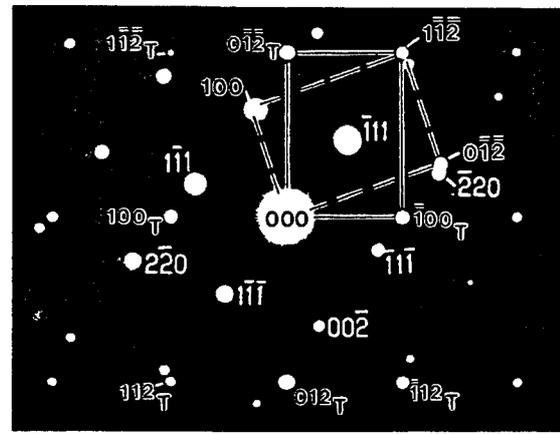


FIG. 8. A SAD pattern taken from a lower interface area of the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> layer shown in Fig. 6. The diffraction spots correspond to the reflections from the [110] zone axis of Si or A-type cubic FeSi<sub>2</sub> (white indices) and from the [021] zone axis of two  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> crystals (outlined black indices) twinned along (112). The spots indicated by the dashed and solid lines correspond to an  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> grain in epitaxy with Si and its twin (indices with subscript *T*), respectively.

crease in number density with increasing depth. The typical diameter of the cubic FeSi<sub>2</sub> particles is  $\approx 10$  nm adjacent to the interface with  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> but rapidly decreases to  $\approx 1$  nm at a greater depth.

The A- and B-type cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> are observed as indicated by arrows in Fig. 6. Note that while the large particles adjacent to the lower interface of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> are of both A and B type, the small particles in the lower region are predominantly of A type. A typical HREM image of these small A-type particles with a diameter ranging from 1 to 4 nm demonstrates the full lattice alignment between cubic FeSi<sub>2</sub> and the Si matrix.

The  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> layer consists of two types of crystal grains with a diameter of  $\approx 30$  nm. One is in epitaxy with the underlying Si or A-type cubic FeSi<sub>2</sub> and the other is twinned with respect to the epitaxial one along the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> {112} plane. Figure 7 shows an HREM image of a twinned  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> grain interfacing with Si. This image is viewed along Si[110] $\parallel$  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>[021], in which the two sets of perpendicular fringes of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> correspond to the (100) and (012) planes, respectively.

A SAD pattern taken from an area including  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, Si, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> is shown in Fig. 8. From this pattern the orientation relationship between the epitaxial grain and Si (or A-type cubic FeSi<sub>2</sub>) is determined as  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>[021] $\parallel$ Si[110] and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(100) $\parallel$ Si(002). This relationship implies that the *b* and *c* axes of the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> unit cell lie in a plane parallel to Si(001), i.e., the lower interface of the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> layer, and are virtually parallel to the *a* and *b* axes of Si or A-type  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Thus the lattice mismatch in the interface is  $\approx 0.7\%$  and  $5\%$  along  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>[010] and [001], respectively. Note that a slight deviation from the above epitaxial relationship, i.e., a relative rotation of the two parallel planes by an angle ( $\theta$ ) up to  $\approx 3^\circ$ , is often observed, such as occurs for  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(012) with Si(220) ( $\theta \approx 3$ ) in Fig. 8. This rotation explains the absence of channeling for the Fe peak as revealed by the RBS/C experiments.

The twin oriented  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> grains also have the same type of orientation relationship as shown above with respect to a twinned cubic FeSi<sub>2</sub> phase (B type). In fact since  $2a_\alpha = a_c$  and  $c_\alpha \approx a_c$ , the twin planes {112} of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> are equivalent to the twin planes {111} of cubic FeSi<sub>2</sub>. This indicates that the twinned  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase is formed in epitaxy with the B-type cubic FeSi<sub>2</sub>, the same as the epitaxial  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase with the A-type cubic FeSi<sub>2</sub>.

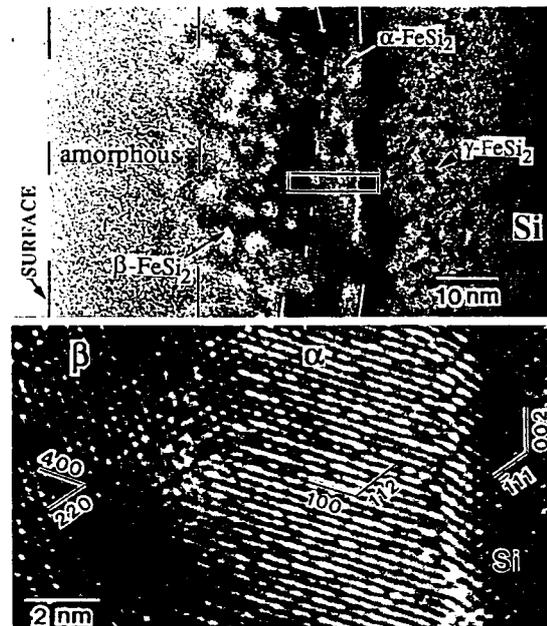


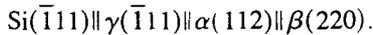
FIG. 9. (Upper) Cross-sectional TEM micrograph showing the phase distribution in a Si(100) sample Fe implanted at room temperature with  $\phi = 6 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> and subsequently crystallized by a IBIEC process. (Lower) HREM of the rectangular area indicated in (a) showing the orientation relationship of  $\alpha$ - and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with respect to Si. The projection directions of lattice image are  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> [021],  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [001], and Si[110].

### 3. 21–28 at. % Fe concentration range

We have further increased the Fe concentration. For  $c_2 \geq 21$  at. % ( $\phi \geq 4.5 \times 10^{16}$  Fe/cm<sup>2</sup>), and after the IBIEC process, we have obtained, in addition to the  $\gamma$  and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase, the orthorhombic  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. This feature is illustrated in Fig. 9 where we display TEM observations for a high fluence sample ( $\phi = 6 \times 10^{16}$  Fe/cm<sup>2</sup>), which shows the existence of a layered structure on top of an  $\alpha$ -Si layer of the order of 20 nm thick that extends to the surface. The recrystallization has been incomplete as indicated by the RBS/C spectrum (not shown here). The analysis of the TEM shows three features: (a) The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase is located around the maximum of the Fe concentration; (b) the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase forms near the Fe peak concentration region; and (c) the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates forms along the tail of the Fe profile. The  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is formed as precipitates ( $\cong 1.5$  nm in diameter) that are distributed over a region  $\cong 20$  nm wide, while  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grow as continuous layers  $\cong 10$  and 15 nm thick with a rough interface between them. Both the  $\alpha$ - and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers consist of differently oriented crystal grains with the lateral size much larger than layer thickness. The epitaxial relationships of the above silicide phases with respect to the Si matrix were readily revealed by HREM as well as SAD analysis as being



and orientation



Therefore all silicide crystal grains can be considered as basically having an epitaxial relationship with the Si matrix, although as discussed above, a slight deviation from the above orientation relationship was observed from some  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> or  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grains relative to Si.

### C. Thermal behavior of the $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase

#### 1. Stability of the $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase

In this series of experiments we have studied the stability and structural evolution of the ion beam synthesized  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates upon thermal annealing. The experimental procedure is the same as described in Sec. II, with the Fe ions implanted at a 2 at. % level in a plateau distribution.

The as-implanted and then IBIEC-treated samples were first submitted to an anneal of 650 °C for 30 min. The TEM analysis reveals that the FeSi<sub>2</sub> remains cubic. However, the total number of B-type precipitates increases, after the IBIEC process, from 29% up to 93% at 650 °C. This amount is calculated by taking the ratio of B precipitates over the total FeSi<sub>2</sub> precipitates (including both A and B types).

Annealing at 700 °C for 1/2 h produces a drastic change in the Fe distribution. As shown in Fig. 10, about 20% of the implanted Fe segregates toward the surface forming a sharp peak centered at 9 nm below the surface. The rest of the ions appear in a much deep and broader plateau. Annealing at 740 or 760 °C produces a further increase in the area of the near-surface peak without introducing a significant modification of the deeper Fe distribution. However, after annealing at 780 °C, the near-surface peak moves toward the bulk, its

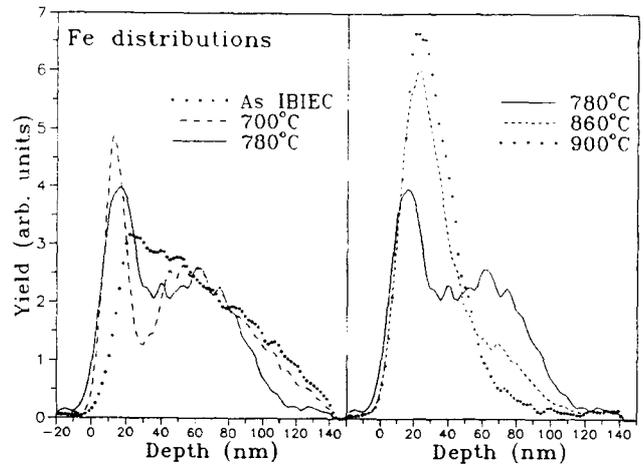


FIG. 10. Fe depth distribution after IBIEC (open circles); same as before after 700 °C anneal (dashed line), 780 °C (full line), 860 °C (short dashed line), and 900 °C (full circles).

maximum being now located at  $\sim 16$  nm from the surface (see Fig. 10) while the plateau region still remains almost unchanged.

Further annealing at 820 and 860 °C produces three effects: (a) depletion of the Fe plateau, (b) an increase in area of the near-surface peak, and (c) a further displacement of the peak toward the bulk (maximum at  $\cong 20$  nm). Finally, at 900 °C the Fe distribution is completed with the final Fe profile characterized by a peak centered around 23 nm and a very small tail directed toward the bulk (see Fig. 10).

RBS/C experiments reveal that annealings cause the Fe-implanted region to lose its channeling properties. As mentioned above, prior to the annealing the Fe part of the spectrum shows a  $\chi_{\min} = 70\%$ . After the 700 °C anneal the near-surface Fe peak has lost its channeling properties ( $\chi_{\min} = 100\%$ ) while the deeper plateau region is characterized by a  $\chi_{\min} = 80\%$ . With increasing annealing temperatures this last  $\chi_{\min}$  increases progressively and finally at 900 °C all the Fe-implanted regions show a  $\chi_{\min} = 100\%$  indicating a structural change of the FeSi<sub>2</sub> precipitates.

This behavior is confirmed by the TEM observations of similarly treated samples. HREM analysis shows that at 650 °C a very small number of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates have already undergone a  $\gamma \rightarrow \beta$  phase transformation. However, it is only at  $\sim 700$  °C that the transition occurs in a massive way. Figure 11 shows a TEM micrograph of a sample annealed at 730 °C. A near-surface layer (about 6 nm thick) of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is separated from a broad distribution of  $\beta$  and  $\gamma$  precipitates extending from 25 to 200 nm. This depth distribution is completely consistent with the Fe depth profile as revealed by the RBS spectrum. Furthermore, TEM observations show that with increasing temperatures the number of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates increases and finally at 900 °C the  $\gamma$  to  $\beta$  transformation is nearly completed. A careful HREM examination of the sample after the 900 °C annealing shows the presence of a small quantity of  $\gamma$  precipitates.



FIG. 11. Cross-sectional TEM micrograph of Fe-implanted Si sample after IBIEC process and after annealing for 30 min. The surface layer ( $\sim 6$  nm thick) consists of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitation. The region below is "dilute" in precipitates. At the deeper region there is a broad distribution of  $\beta$  and  $\gamma$  precipitates.

## 2. Thermal annealing of Fe-implanted samples at room temperature

Si(100) samples were first implanted with 50 keV Fe at room temperature with a fluence of  $\phi = 1 \times 10^{16}$  at. %. Then they were submitted to conventional thermal annealing at 320 °C for 3.2 h or at 520 °C for 2.5 h. In addition a third Fe-implanted sample was submitted to a rapid thermal annealing (RTA) process. The RTA was carried out with a multilamp arrangement by heating the sample at 600 °C for 20 s and then at 900 °C for 120 s.

The RBS/C and TEM results (not shown here) indicate that the thermal annealing at 320 °C neither induces Si recrystallization nor produces FeSi<sub>2</sub> precipitates in the  $\alpha$ -Si. However, the thermal annealing performed at 520 °C and the RTA procedure both produce basically the same effects. This is, (a) a complete recrystallization of the  $\alpha$ -Si layer, (b) a noticeable shift toward the surface of the Fe peak, (c) a slight narrowing of the Fe profile, (d) a lack of channeling in the Fe part of the spectrum ( $\chi_{\min} \cong 100\%$ ), and (e) the formation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates.

The production of the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase by thermal annealing is expected from the equilibrium phase diagram. The cross-sectional TEM image of Fig. 12(a) (for the RTA sample) reveals a uniform distribution of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates ( $\cong 30$  nm in diameter) along the surface. In most of the cases, the particle growth terminates at the surface. High-resolution imaging of the precipitates along Si[110] [Fig. 12(b)] shows that the interface between  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and Si is faceted along Si{001} and {111} planes.

From SAD studies the epitaxial orientation relationship between precipitates has been determined to be  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[010] Si[110] and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[200] Si[002] as in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> continuous thin films on Si substrates.<sup>22</sup> Precipitates twinned along  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>{202} or {220} planes are also observed. These twin planes are nearly parallel to Si{111}.

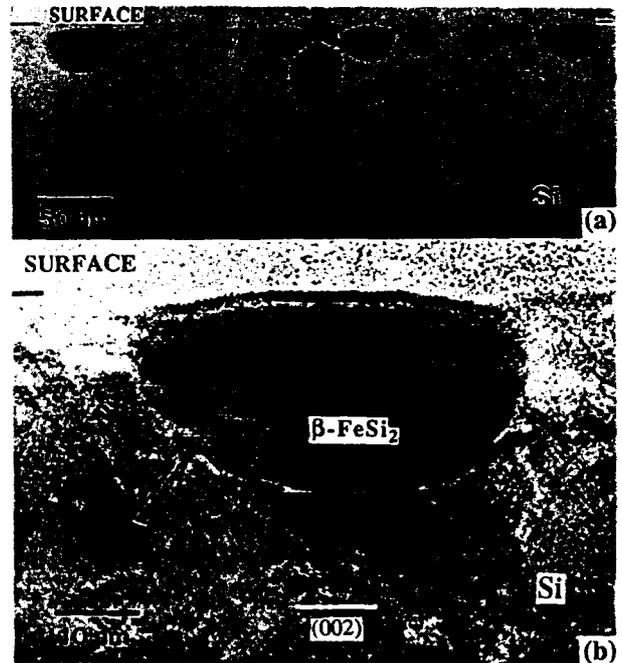


FIG. 12. (a) Cross-sectional TEM micrograph of an Fe-implanted sample ( $c_p \cong 5$  at. % Fe) after RTA showing the distribution of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates. (b) HREM image of a precipitate viewed along  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [010]||Si[110]. The arrow indicates a microtwin.

In summary, the thermal annealing of Fe-implanted samples produces (when the temperature is high enough) a  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase at variance with the IBIEC process which induces the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase. The possible reasons for this behavior will be discussed in the corresponding section.

## IV. DISCUSSION

### A. Phase formation and concentration dependence

The  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is metastable and transforms into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> upon annealing. It was argued that the interface energy between the epilayer and the substrate plays a crucial role in stabilizing the cubic FeSi<sub>2</sub> phase.<sup>9</sup> The basic argument was that the temperature of transition from  $\gamma$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase was found to decrease with increasing thickness of the epilayer.<sup>9</sup> However, Grimaldi *et al.*,<sup>11,23</sup> by using a nonequilibrium technique such as pulsed laser bombarding of a  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layer grown on Si(111) substrate, were able to produce an  $\cong 100$ -nm-thick cubic phase layer. It was shown that this phase was stable up to  $\cong 700$  °C, at which a  $\gamma$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase transformation was observed. However, this particular case should be seen as an exception since the authors<sup>23</sup> have argued that the large number of dislocations present in the thick  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> layer was responsible for both the stabilization of the thick  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> layer and the relatively high temperature of the  $\gamma$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation.

In Fig. 13 are shown the projections of the cell structures corresponding to (a)  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, (b)  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, and (c)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases along the [001], [001], and [100] directions, respectively. This figure shows among others features that (a) a stacking of four  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> unit cells give a very similar structure to  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, and (b) the dashed lines in Fig. 13(c) indi-

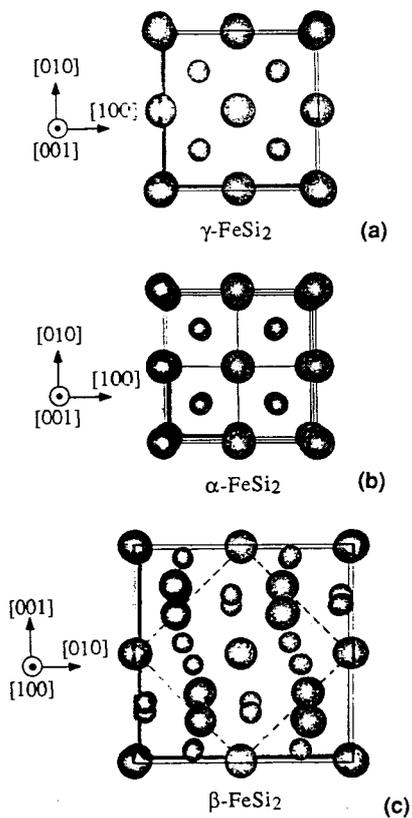


FIG. 13. Elemental structure of the (a)  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, (b)  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, and (c)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases viewed along the [001], [010], and [100] *a* directions, respectively. The dashed lines in (c) indicate the area corresponding to  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> if lattice distortion would not occur.

cate the area corresponding to  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> if lattice distortion would not occur. Based on this figure and on the lattice parameter data of Table I, it is possible to determine the lattice mismatch  $\delta$  between the different phases. These data are summarized in Table IV and show that the  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> sequence corresponds to the best matched [phase/Si] sequence.

In the present experiments, the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is formed by a room-temperature Fe implantation followed by

TABLE IV. Lattice parameter relationships, and lattice parameter mismatches for  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, and Si phases

		Lattice parameter (Å)		
		<i>a</i>	<i>b</i> /√2	<i>c</i> /√2
$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>		4.93	5.508	5.537
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>		2 <i>a</i>		<i>c</i>
		5.59		5.13
Si		<i>a</i>		
		5.43		
phase A	Lattice mismatch			
phase B	$\delta$ (%)			Projection axes
$\gamma$ /Si	≅0			
$\alpha$ /Si	0.7			along <i>a</i> or <i>b</i>
$\beta$ /Si	1.4			along <i>b</i>
	1.95			along <i>c</i>
$\alpha$ / $\beta$	2.2			along <i>b</i> <sub><math>\beta</math></sub>
	2.7			along <i>c</i> <sub><math>\beta</math></sub>

the IBIEC process. Due to the low implanted Fe concentration, the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates are small ( $d \approx 5$  nm) and are buried in the Si matrix. The lattice mismatch is almost zero (see Table IV) so the gain in interface energy is large and therefore there is a large interface to volume energy ratio. Consequently, the cubic precipitates became very stable. In addition we observe two types of precipitates, i.e., A type and B type, corresponding to a full alignment of cubic FeSi<sub>2</sub> with the Si matrix and twinning along {111} of A type, respectively. This is at variance with what was observed with other techniques (MBE, LPE), where only B types of precipitates formed on a Si(111) matrix. For low Fe concentrations ( $c_p \leq 5$  at. %) the A-type precipitate is dominant. However, when  $c_p$  is increased three features are observed: (a) there is an increase in the size of the precipitates, (b) a decrease in their density, and (c) a gradual transformation in their orientation from A to B type. At this point we should emphasize that through the IBIEC procedure we have produced a cubic FeSi<sub>2</sub> phase that we identify as  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. However, we cannot, strictly speaking, confirm that this cubic phase has a CaF<sub>2</sub> structure, since the TEM experiments do not give this information. However, Desimoni *et al.*,<sup>14</sup> by performing Mössbauer experiments on samples similar to the ones used in the present work, arrived at the conclusion that the present cubic phase has a CaF<sub>2</sub> disordered (in the Fe sublattice) character.

The formation of the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase after a certain Fe concentration ( $c_p > 11$  at. %) suggests that there exists a size limit for the growth of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates beyond which the cubic phase becomes unstable and the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> grows in its place. The existence of such a stability limit was already apparent for cubic FeSi<sub>2</sub> epilayers grown on the Si(111) surface by MBE.<sup>9</sup> However, the stable phase of the epilayers was  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, in agreement with the equilibrium phase diagram. The major difference that appears in the present work is the formation of the  $\alpha$  phase at a temperature which is  $\sim 600$  °C below its stability limit. At present we can suggest two reasons for the appearance of the  $\alpha$  phase rather than the  $\beta$  one. The first is based on lattice mismatch and therefore on interface energy considerations and the second on stoichiometric grounds.

From the energetic view point one can argue as follows. Among all possible phases to be formed, the probability of finding a certain phase should increase with decreasing lattice mismatch between this phase and the Si matrix. This argument is particularly valid at the early stages of the growth when the interfacial energy accounts for most of the total free energy. It is on these assumptions that we have discussed the formation of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase at low Fe concentrations. With increasing  $c_p$  the size of the precipitates increases rather rapidly to such a point that a decrease in interfacial energy (by lattice matching with Si) is insufficient to maintain the stability of the cubic phase. Since the  $\alpha$  phase is the next best match with the Si matrix (see Table IV), it should be the next to form (rather than the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase). This argument is strongly supported by the observations that the A-type precipitates of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase grow epitaxially

with the A types of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. The same happens for the B-type precipitates.

In addition, it should be noted that the  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> phase is a nonstoichiometric one that can exist with a large number of Fe vacancies (up to  $\cong 20$  at. %),<sup>24,25</sup> while the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is a stoichiometric phase. Therefore, if the composition of an Fe-Si system is considerably less than FeSi<sub>2</sub> stoichiometry (i.e., less than 33 at. % Fe) the formation of  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> should be preferred over  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

Following the above arguments one should expect that with increasing  $c_p$  the system will become energetically unstable from one side, and close to the FeSi<sub>2</sub> stoichiometry on the other. Consequently, the formation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> should be expected, and is the feature observed when  $c_p > 21$  at. % of Fe.

In summary, with increasing Fe concentration there is a sequential formation of FeSi<sub>2</sub> phases according to the phase mismatch sequence. For  $c_p < 11$  at. % only the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase appears. For  $c_p < 21$  at. % both the cubic and tetragonal  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> coexist and finally, for  $c_p > 21$  at. % the three known  $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases are present simultaneously. One question still remains to be answered. That is, since the peak concentration for the highest implanted fluence is  $c_p \cong 28$  at. % Fe considerably smaller than the stoichiometric value 33.3 at. %, how can  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> be formed in such Fe-deficient samples? It is possible that Fe diffusion during IBIEC may result in a local concentration increase of Fe. However, this question deserves further studies in order to be clarified.

Concerning this discussion a final point should be added. It has been shown that 1/2 h annealing at 800 °C of the high Fe concentration samples ( $c_p > 21$  at. %) produces a complete  $\gamma$  and  $\alpha$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation. This is a further indication that both  $\gamma$  and  $\alpha$  phases formed by the IBIEC process are metastable with respect to the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> one.

## B. Thermal stability of the $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase

As described in Sec. III C 1 the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase produced by ion implantation and the IBIEC process is stable up to 700 °C. For higher temperatures a gradual  $\gamma$  to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> transformation process is observed, which is completed at 900 °C. The TEM observations have shown that the annealing procedure causes the FeSi<sub>2</sub> precipitates to increase in size as they decrease in number density in the 650–900 °C temperature range. Moreover, the precipitate size distribution increases with increasing annealing temperature. This is typical of an Ostwald ripening process<sup>26</sup> whereby large precipitates grow at the expense of the small ones.

Since the Fe solubility in a crystalline silicon is negligible within the temperature range (320–900 °C) of the present work, the Fe signal at the RBS spectra basically corresponds to Fe atoms incorporated to FeSi<sub>2</sub> precipitates. Therefore the Fe redistribution observed in the RBS spectra should be related to precipitate coarsening taking place under nonhomogeneous Ostwald ripening conditions. We have attempted to deduce the activation energy for this process using the RBS data to directly measure the number of Fe ions that have been redistributed due to the precipitate coarsening.

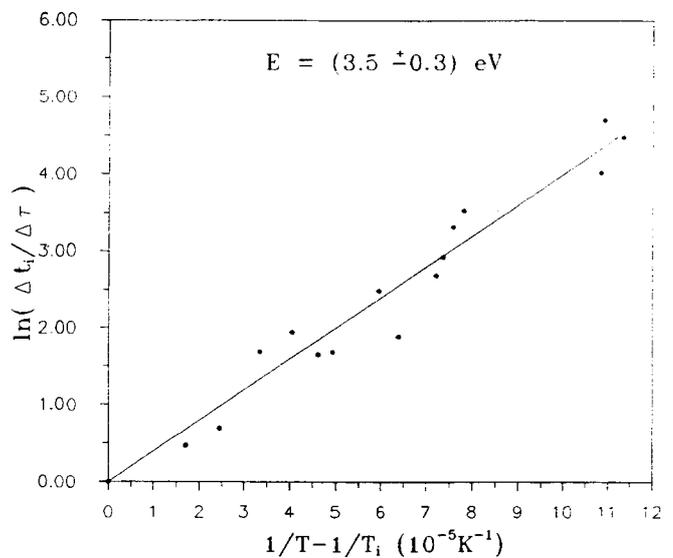


FIG. 14. Determination of the activation energy of the coarsening process using the Meechan-Brinkman method.

The differential equation describing the redistribution of Fe in a homogeneous system is

$$\frac{dx}{dt}(T, t) = -\beta x^n(T, t) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right),$$

where  $x$  is the fraction of the redistributed Fe,  $n$  is the order of the reaction,  $\beta$  is a constant, and  $Q$  is the activation energy of the process. In the present case the order of the reaction is unknown and the system is nonhomogeneous. Therefore we have used the Meechan-Brinkman method<sup>27</sup> for which it is not necessary to know the order of the reaction, nor it is restricted to homogeneous systems. This method requires at least two samples, one for isothermal and a second for isochronal anneals. The activation energy  $Q$  is obtained from the relation

$$\ln \frac{\Delta t_i}{\Delta \tau} = \frac{Q}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right),$$

where  $\Delta \tau$  is the constant holding time and  $\Delta t_i$  are the time intervals which are necessary at the isothermal temperature  $T$  to obtain an equal fraction of redistributed Fe atom as observed in the isochronal steps at temperature  $T_i$ .

The isochronal steps were performed at temperatures ranging from 700 to 900 °C with  $\Delta \tau = 1/2$  h. The isothermal annealings were performed at 700 and 800 °C with times varying from 1/2 to 84 h. The results are displayed in Fig. 14, showing  $\ln(\Delta t_i/\Delta \tau)$  as a function of  $[T^{-1} - T_i^{-1}]$ . The experimental points follow, within the experimental errors, a straight line. We have performed a linear regression on the data, which yields an activation energy  $Q = 3.5 \pm 0.3$  eV. This number is in very good agreement with recently reported data,  $Q = 3.48$  eV (Ref. 28) and  $Q = 3.55$  eV,<sup>29</sup> based on TEM observations.

Under normal conditions, the coarsening process of FeSi<sub>2</sub> precipitates involves dissociation of Fe atoms from FeSi<sub>2</sub> precipitates into the Si matrix, characterized by an activation energy  $Q_f$ , followed by Fe diffusion through the Si

matrix between precipitates with a migration energy  $Q_m$ . The sum  $Q_f + Q_m$  gives an activation energy  $Q$  for the coarsening process. For the  $\text{FeSi}_2$  precipitates in the silicon matrix  $Q_m = 0.68$  eV and  $Q_f = 2.87$  eV.<sup>30</sup> It results in a  $Q = 3.55$  eV, a value which is in excellent agreement with the one obtained in the present work,  $Q = 3.5 \pm 0.3$  eV. This result indicates that the observed Fe redistribution is basically related to a Fe permeation controlled  $\text{FeSi}_2$  precipitate coarsening process.

### C. IBIEC versus thermal annealing recrystallization

As described above, the IBIEC process on low Fe concentration samples ( $c_p \leq 11$  at. %) produces the  $\gamma\text{-FeSi}_2$  phase formation. However, the thermally induced solid phase epitaxy (SPE) performed on similar types of Fe-implanted samples leads to the formation of the  $\beta\text{-FeSi}_2$  phase.

The dependence of phase formation on the type of SPE process used is a distinct feature of the Fe-Si system. Such a phenomenon is not expected to occur for other similar single phase systems (e.g., Co-Si and Ni-Si). During thermal annealing  $\beta\text{-FeSi}_2$  precipitation is expected (as in fact happens) since  $\beta\text{-FeSi}_2$  is a thermodynamically stable phase below  $\approx 950$  °C.<sup>7</sup> Furthermore, Fe is a fast diffuser in Si<sup>30</sup> and its solubility is presumably smaller in *c*-Si than in *a*-Si. Fe atoms are expected to segregate toward the surface during solid phase epitaxy and be increasingly confined to the shrinking *a* layer until precipitation of  $\beta\text{-FeSi}_2$  takes place. Therefore, this process may explain the shift of the original Fe concentration (for low  $c_p$ ) peak toward the surface.

On the other hand, the Fe distribution of the sample after IBIEC at 320 °C is almost unshifted and a comparatively uniform dispersion of small precipitates is found in direct contrast to the thermal annealing samples. The existence of this precipitate distribution could be related to the nucleation and growth process associated with the moving crystalline/amorphous interface. However, it should be stated that at the present time it is not clear which parameters play a key role in the process of phase formation and therefore in the selection of the phase to be formed ( $\gamma$  or  $\beta$ ). This point deserves further investigation.

## V. CONCLUSIONS

The results of the present work show several interesting features of the phase formation in the Fe-Si system.

The formation of a particular  $\text{FeSi}_2$  phase is process and concentration dependent. The ion-beam-induced crystallization of Fe-implanted Si samples involves epitaxial growth of  $\text{FeSi}_2$  silicides in the phase sequence of  $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  with increasing Fe concentration along the implantation profile. It is shown that up to  $c_p \approx 9$  at. % the only phase present is the cubic  $\gamma\text{-FeSi}_2$ . Between 11 and 18 at. % the  $\gamma$  and  $\alpha\text{-FeSi}_2$  coexist and finally for  $c_p > 21$  at. % the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma\text{-FeSi}_2$  phases all form. This sequential phase formation can basi-

cally be explained on lattice mismatch between the different phases and therefore depends on interfacial energy considerations.

However, the thermally induced recrystallization process produces the  $\beta\text{-FeSi}_2$  phase. The  $\beta\text{-FeSi}_2$  is obtained by 520 °C annealing of Fe-implanted samples as well as via RTA at 900 °C for 120 s. In both cases the thermal SPE is accompanied by Fe segregation toward the surface while IBIEC substantially retains the implanted Fe profile.

The  $\gamma$ - and the  $\alpha\text{-FeSi}_2$  phases are metastable with respect to the  $\beta\text{-FeSi}_2$  phase. It is shown that the  $\gamma$  to  $\beta\text{-FeSi}_2$  transition starts at 700 °C via an Ostwald ripening mechanism and is completed at around 900 °C. In addition we have shown that for high fluences Fe-implanted samples, a 800 °C 1/2 h anneal induces the almost complete  $\gamma$  and  $\alpha$  to  $\beta\text{-FeSi}_2$  transformation.

<sup>1</sup> S. J. Kim and M. A. Nicolet, Proceedings of the 1st Electronic Materials and Processing Congress, Chicago, September 24–30, 1988, p. 79.

<sup>2</sup> S. Mantl, Mater. Sci. Rep. **8**, 1 (1992).

<sup>3</sup> H. von Känel, Mater. Sci. Rep. **8**, 197 (1992).

<sup>4</sup> K. Maex, Mater. Sci. & Eng. **R11**, 53 (1993).

<sup>5</sup> N. Cherief, C. D'Anterrosches, R. C. Cinti, T. A. Nguyen Tan, and J. Derrien, Appl. Phys. Lett. **55**, 1671 (1989).

<sup>6</sup> J. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, X. Yan, G. Bai, and M. A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. **56**, 2126 (1990).

<sup>7</sup> U. Birkholz and J. Schelm, Phys. Status Solidi **34**, K177 (1969).

<sup>8</sup> H. Siringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stalder, and H. von Känel, Phys. Rev. B **47**, 10567 (1994).

<sup>9</sup> N. Onda, J. Henz, E. Müller, K. A. Mäder, and H. von Känel, Appl. Surf. Sci. **56–58**, 421 (1992).

<sup>10</sup> V. Le Thanh, J. Chevrier, and J. Derrien, Phys. Rev. B **46**, 15946 (1992).

<sup>11</sup> M. G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella, and S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. **60**, 1137 (1992).

<sup>12</sup> N. E. Christiansen, Phys. Rev. B **42**, 7148 (1990).

<sup>13</sup> M. Fanciulli, G. Weyer, H. von Känel, and N. Onda, Phys. Scr. T **54**, 16 (1994).

<sup>14</sup> J. Desimoni, F. H. Sanchez, and M. V. Fernandez van Raap, Phys. Rev. B **15**, 86 (1995).

<sup>15</sup> L. Amaral (private communication).

<sup>16</sup> J. Desimoni, H. Bernas, M. Behar, X. W. Lin, J. Washburn, and Z. Liliental-Weber, Appl. Phys. Lett. **62**, 306 (1993).

<sup>17</sup> X. W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, J. Washburn, and Z. Liliental-Weber, Appl. Phys. Lett. **63**, 105 (1993).

<sup>18</sup> X. W. Lin, J. Desimoni, H. Bernas, Z. Liliental-Weber, and J. Washburn, Mater. Res. Soc. Symp. **320**, 97 (1994).

<sup>19</sup> X. W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, W. Swider, Z. Liliental-Weber, and J. Washburn, Mater. Res. Soc. Symp. **279**, 535 (1993).

<sup>20</sup> F. Priolo and E. Rimini, Mater. Sci. Rep. **5**, 319 (1990).

<sup>21</sup> R. S. Nelson, J. A. Hudson, and D. V. Mazey, J. Nucl. Mater. **44**, 319 (1972), and references therein.

<sup>22</sup> J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, and J. E. Mahan, Appl. Surf. Sci. **56–58**, 382 (1992).

<sup>23</sup> M. G. Grimaldi, G. Franzo, S. Ravesi, A. Terrasi, C. S. Spinella, and A. La Mantia, Appl. Surf. Sci. **74**, 19 (1994).

<sup>24</sup> T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986).

<sup>25</sup> K. Radermacher, S. Mantl, Ch. Dieker, and H. Lüth, Appl. Phys. Lett. **59**, 2145 (1991).

<sup>26</sup> W. Ostwald, Z. Phys. Chem. **34**, 495 (1900).

<sup>27</sup> G. J. Meechan and J. A. Brinkman, Phys. Rev. **103**, 1193 (1956).

<sup>28</sup> X. W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, J. Desimoni, and H. Bernas, Mater. Soc. Symp. Proc. **311**, 293 (1993).

<sup>29</sup> X. W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, and H. Bernas, J. Appl. Phys. **75**, 4686 (1994).

<sup>30</sup> E. R. Weber, Appl. Phys. A **30**, 1 (1983).

# Mössbauer study of the magnetic character and ordering process of the cubic $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase obtained by Fe implantation into a Si(100) matrix

R. L. Maltez, L. Amaral, and M. Behar

*Instituto de Física, Universidade Federal Rio Grande do Sul, 90501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.*

A. Vantomme and G. Langouche

*Instituut voor Kern-en Stralingsfysika, Catholic University, B-300L Leuven, Belgium*

X. W. Lin

*Lawrence Berkeley Laboratory, The University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720*

(Received 4 April 1996; revised manuscript received 16 July 1996)

The magnetic character and the ordering process of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates formed by Fe implantation into Si(100) followed by ion-beam epitaxial crystallization (IBIEC) have been studied using the Mössbauer technique. Measurements performed at 4 K have shown no evidence of magnetic interaction indicating that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is not of magnetic character. Conversely, conversion-electron Mössbauer experiments performed after the IBIEC procedure show basically the presence of a doublet, despite the cubic structure of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates. However, after 1 h of annealing at 600 °C, a singlet, which before was barely recognizable, became more pronounced. The singlet-to-doublet proportion increases with increasing Fe concentration (2 at. %  $\leq C_p \leq 8.5$  at. %), indicating that after annealing a better ordering in the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates is achieved. This ordering is obtained by an adequate combination of Fe-implanted concentration and thermal annealing. These studies have been complemented by Rutherford backscattering and/or channeling and transmission electron microscopy experiments. [S0163-1829(96)07540-6]

## I. INTRODUCTION

Recently, epitaxy of FeSi<sub>2</sub> on Si has attracted a great deal of attention because of its possible application in Si technology. As compared with other metal disilicides like CoSi<sub>2</sub> or NiSi<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub> is particularly interesting because it exists in four different phases denoted as  $\alpha$ ,  $\beta$ , pseudomorphic FeSi<sub>2</sub>, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> with distinct properties. The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is a semi-conducting orthorhombic phase stable at temperatures below 950 °C. Optical and electronic spectroscopic<sup>1</sup> measurements have indicated that  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> has a direct transition with a band gap of about 0.85 eV, a feature that makes the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> very attractive from the point of view of technical applications. The  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> is a metallic and tetragonal phase thermodynamically stable above 950 °C.<sup>2</sup> The newly discovered pseudomorphic FeSi<sub>2</sub> has been very recently produced by molecular-beam epitaxy on Si(111).<sup>3</sup> Its crystalline structure is of the Cl-Cs type with a random occupation of the Fe sites. It has been shown to be stable up to a temperature of ~500 °C, at which it transforms to the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase.<sup>3</sup>

Despite the fact that the cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase has only recently been discovered, it has already been subject to extensive studies. The first reported  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase was obtained either by molecular-beam epitaxy (MBE) combined with solid phase epitaxy<sup>4</sup> or by reactive deposition epitaxy<sup>5</sup> on a Si(111) substrate. The epitaxy of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> on Si(111) was also achieved by means of pulsed laser irradiation and subsequent ultrafast quenching of a thin  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layer grown on top of a Si(111) substrate.<sup>6</sup> On the other hand, the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase has also been formed by using room-temperature Fe implantation and subsequent ion-beam-induced crystallization (IBIEC) of the Si(100) host.<sup>7-10</sup> A summary of all these

studies has shown that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase has a fluorite structure of metallic character with  $a_c \cong a_{Si} = 0.543$  nm. It is a metastable phase that transforms to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> at ~600–700 °C, the exact temperature being a function of the film thickness<sup>4</sup> or of the concentration of the implanted Fe.<sup>10</sup> A summary of the structure, lattice parameters, and general properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , pseudomorphic, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phases is displayed in Table I.

In spite of the extensive work done in the characterization of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase, several questions remain open, among them is its magnetic character. According to theoretical calculations<sup>11</sup> and Hall measurements,<sup>4</sup> the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase should be of magnetic character. Previous room-temperature Mössbauer experiments<sup>12,13</sup> have determined the existence of a doublet in the Mössbauer spectra, which has been interpreted in different ways. Fanciulli *et al.*<sup>12</sup> measured the Mössbauer spectrum corresponding to a thin  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> film grown by a MBE technique on a Si(111) substrate. They fitted the experimental doublet with a sextet corresponding to an unusual low magnetic field. On the other hand, Desimoni *et al.*<sup>13</sup> who performed Mössbauer measurements at room temperature and 17 K on  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> samples prepared by the IBIEC technique, did not find any evidence of magnetic ordering. It should be stressed that despite the fluorite structure of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase the Mössbauer spectra of Ref. 13 have not shown any evidence of a singlet, as would be expected from a cubic phase.

The above discussion shows that at least two questions are still left open. First, is  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> a magnetic phase? Second, if it is not a magnetic one, why does the characteristic singlet not appear in the Mössbauer spectrum despite its cubic character?

TABLE I. Structure, lattice parameters, and general properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , pseudomorphic, and  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phases.

Phase	Structure	Lattice parameters (Å)			Properties
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	Orthorhombic	9.86	7.79	7.83	Stable < $\approx$ 950 °C Semiconducting
$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	Tetragonal	2.695		5.13	Stable > $\approx$ 950 °C metallic
Pseudomorphic-FeSi <sub>2</sub>	ClCs	$\sim$ 2.7			Metastable $\sim$ 500 °C
$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	$\approx$ 5.43			Metastable < 700 °C Metallic

The present work was undertaken in order to answer the above-mentioned questions. With this purpose in mind <sup>57</sup>Fe was implanted into the Si(100) matrix and subsequently the IBIEC procedure was carried out. In a first stage and looking for the possible magnetic character of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase, Mössbauer data were collected at 4 K in a transmission geometry. Then, we studied the ordering of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase as a function of the Fe concentration and the different thermal treatments to which the samples were submitted. At each stage of this second set of experiments, Mössbauer measurements (in a backscattered geometry) were performed and the evolution of their hyperfine parameters was followed in order to determine its dependence on the Fe concentration and thermal treatments. These last studies have been complemented by Rutherford backscattering and/or channeling and transmission electron microscopy experiments.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Si(001) wafers (*p* type with a resistivity of 1  $\Omega$  cm) were <sup>57</sup>Fe implanted at room temperatures at 50 keV. Several fluences were used in order to obtain Fe peak concentrations ranging between 2 and 8.5 at. %. Beam heating was minimized by keeping the beam flux below 1  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>; channeling effects were minimized by tilting the wafer normal 7° away from the beam direction. The implantation-induced amorphous layer was subsequently crystallized by the IBIEC process. With this aim the samples were irradiated at 320 °C with 380-keV Ne ions.

The Mössbauer transmission experiments at 4 K were performed using a helium-bath cryostat system. A 25-mCi <sup>57</sup>CoRh source was used to obtain the 14.4-keV  $\gamma$  ray from <sup>57</sup>Fe. The conversion-electron Mössbauer (CEMS) experiments were carried out at room temperature in a conventional constant acceleration spectrometer. The conversion electrons coming from the absorber sample were detected with a He-methane gas (6%) flux detector. All data analyses were performed using a nonlinear least-squares-fit routine developed in our laboratory.<sup>14</sup>

Subsequent thermal annealings were performed at temperatures ranging between 600 and 900 °C in a vacuum better than 10<sup>-7</sup> Torr. The annealing times were varied between 1 and 24 h. At different stages of the experiments the samples were analyzed by Rutherford backscattering and/or channeling spectroscopy (RBS/C) with a He<sup>2+</sup> beam at 800 keV in a 165° scattering geometry. The overall resolution of

the detector plus electronic system was better than 13 keV.

In addition, the specimen structure was characterized by using cross-sectional transmission electron spectrometry (TEM) including selected area diffraction (SAD) and high-resolution electron microscopy (HREM). TEM specimens were prepared by mechanical polishing and ion milling.

The <sup>57</sup>Fe implantations were performed at Leuven using the 100-keV mass separator. The IBIEC, RBS/C, and CEMS experiments were done at Porto Alegre. Finally the TEM experiments were performed at the Lawrence Berkeley Laboratory using the JEOL 200 CX high resolution microscope.

## III. EXPERIMENTAL RESULTS

### A. As implanted and IBIEC samples

Figure 1 shows the random and channeled RBSC spectra after Fe implantation of the Si(100) sample with a  $5 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> fluence ( $C_p = 2$  at. %). The Si wafer is amorphized over 100 nm and no channeling was observed in the Fe signal. Figure 2 shows that after the subsequent IBIEC procedure the entire amorphous layer is recrystallized, the minimum backscattering yield on the subsurface region being

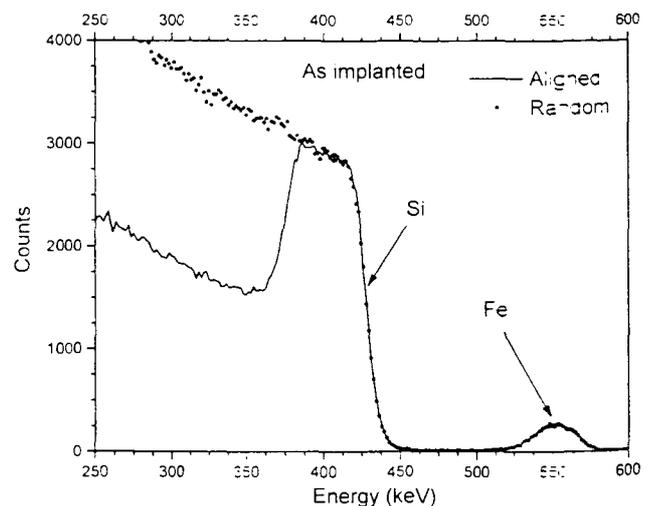


FIG. 1. Random (circles) and channeled RBSC spectra (full line) of Si(100) sample implanted with 50-keV Fe at a fluence  $\phi = 5 \times 10^{15}$  at cm<sup>2</sup>.

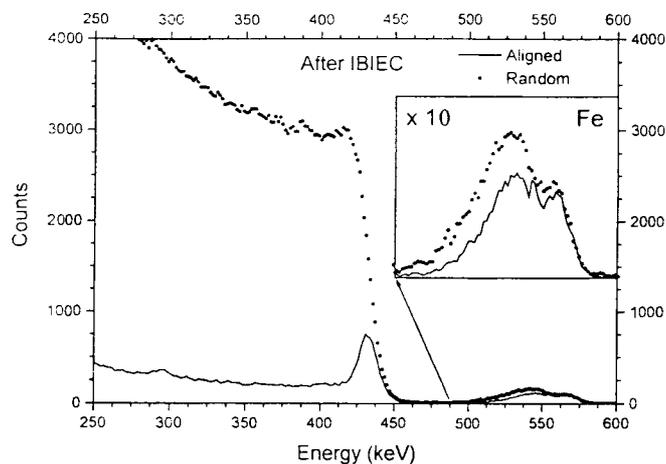


FIG. 2. Same as Fig. 1 after the IBIEC procedure—see text. The Fe profile shows a partial degree of alignment and the Si have been completely recrystallized.

$\chi_{\min}=8\%$ . The Fe peak shows a small segregation toward the surface and a moderate channeling ( $\chi_{\min}=65\%$ ). Previous TEM studies performed on similar IBIEC-treated samples<sup>10</sup> show that as a consequence of this procedure predominantly A-type cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates are formed (70% of the total amount). This kind of precipitate is fully aligned with the Si matrix, at variance with the B-type precipitates, which are twinned with respect to the A type.

### B. Low-temperature Mössbauer results

In Fig. 3 the transmission Mössbauer spectrum of a 2-at. % sample after the IBIEC procedure (as-IBIEC sample) at 4 K is shown. As can be observed, it definitively does not show the characteristic sextet typical of a magnetic interaction. Rather, it consists of an asymmetric doublet, quite similar to the one obtained at room temperature and therefore adjusted with the same fitting procedure (considering a quadrupole interaction plus a singlet), as will be discussed in Sec. III C.

### C. Room-temperature Mössbauer results

Figure 4(a) shows the CEMS spectrum of the 2-at. % as-IBIEC sample. It again consists of an asymmetric doublet

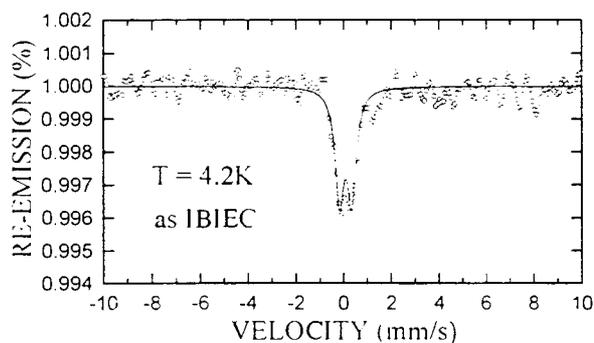


FIG. 3. Mössbauer spectrum for  $C_p=2$  at. % after IBIEC is taken at 4 K in a transmission geometry.

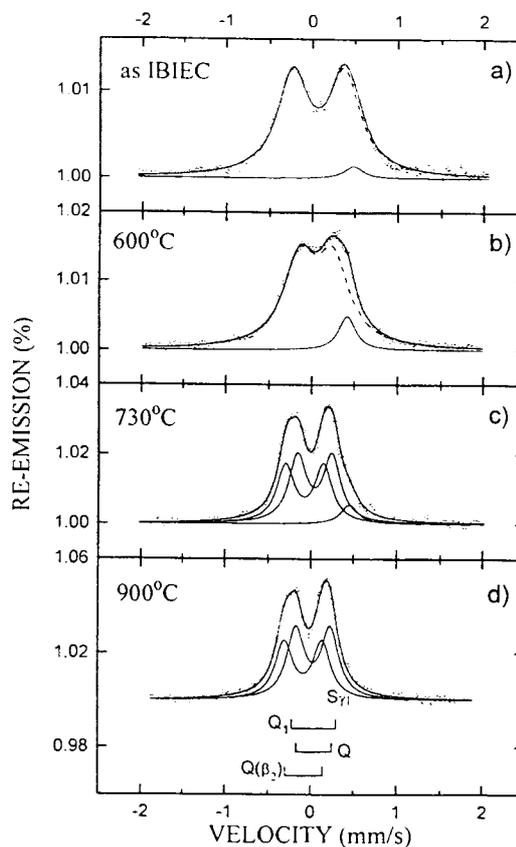


FIG. 4. CEMS spectra for  $C_p=2$  at. % Fe implanted sample: (a) after the IBIEC procedure; (b) same as (a) after subjecting the sample to 600 °C, 1-h annealing; (c) same as (a) after subjecting the sample to 1-h, 730 °C annealing; (d) same as (a) after subjecting the sample to 1-h, 900 °C annealing.

that was fitted basically with one quadrupole interaction of  $Q_1=0.26\pm 0.03$  mm/s and  $\delta=0.04\pm 0.02$  mm/s and the singlet  $S\gamma$  that is characterized by the isomer shift  $\delta=0.45\pm 0.03$  mm/s. The hyperfine parameters are displayed in Table II and the normalized CEMS spectral areas (in %) are shown in Table III(a). The 1-h thermal annealing at 600 °C induces significant changes in the CEMS spectra, as revealed by Fig. 4(b). The doublet becomes narrower and slightly asymmetric. Consequently the quadrupole interaction  $Q$  diminishes ( $Q=0.21\pm 0.03$  mm/s), but the singlet remains at the same isomer shift. On the other hand, the singlet-to-doublet proportion increases (beyond the experimental error) as shown in Table III(a).

TABLE II. <sup>57</sup>Fe Mössbauer parameters obtained from the least-squares fit to the present data.  $S\gamma$ ,  $Q_1$ ,  $Q$ , and  $Q(\beta_2)$  are the singlet and the corresponding quadrupole splitting—see text.

	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
$S\gamma$		$0.45\pm 0.03$	$0.30\pm 0.05$
$Q_1$	$0.26\pm 0.03$	$0.04\pm 0.02$	$0.40\pm 0.05$
$Q$	$0.21\pm 0.03$	$0.04\pm 0.02$	$0.30\pm 0.05$
$Q(\beta_2)$	$0.22\pm 0.01$	$-0.08\pm 0.01$	$0.25\pm 0.05$

TABLE III. (a) Normalized CEMS spectral areas (in %) as obtained in the present experiment (typical errors  $\pm 2\%$ ). As IBIEC means immediately after the IBIEC process, while 600 °C, 730 °C, and 900 °C mean the annealing temperatures to which the samples were subjected after the IBIEC process—see text. (b) Normalized spectral area (in %) obtained for different Fe peak concentrations after the IBIEC process (typical errors  $\pm 2\%$ ). In addition, we show the same areas after the 1-h 600 °C anneal process.

(a)					
$T$ (°C)	$S\gamma$	$Q_1$	$Q$	$Q(\beta_2)$	
as IBIEC	5	95			
600	10		90		
730	5		52	43	
900			55	45	
(b)					
as IBIEC			600 °C/1 h		
$C_p^{Fe}$ (%)	$S\gamma$	$Q_1$	$S\gamma$	$Q$	$Q(\beta_2)$
2	5	95	10	90	
4	5	95	20	69	11
5.5	5	95	9	58	33
8.5	5	95	5	52	43

The RBSC measurements done on the 2-at. % sample after the annealing at 600 °C reveal that the  $\chi_{\min}$  of the Fe part of the spectrum improves, reaching a value of 55%—see Table IV. Hence, both the CEMS and RBSC experiments indicate that after the thermal annealing the ordering of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates has improved. However, subsequent annealings performed up to 24 h at 600 °C have not changed further the experimental situation.

The annealing performed at 730 °C for 1 h induces a drastic change in the shape of the doublet, as shown in Fig. 4(c). The CEMS spectrum is now fitted with the singlet  $S\gamma$  and the two quadrupole interactions  $Q$  and  $Q(\beta_2)$  characteristics of the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase<sup>15</sup>—see Table II. In addition, RBSC experiments show the complete absence of alignment, in agreement with previous results obtained with similarly treated samples.<sup>10</sup> Further annealing at 900 °C for 1 h induces the disappearance of the singlet  $S\gamma$  in the CEMS spectrum leaving only the two doublets  $Q$  and  $Q(\beta_2)$  as displayed in Table III(a).

In a next step we have changed the Fe peak concentration  $C_p$  in the Si-implanted samples from 4 up to 8.5 at. %. The CEMS spectra recorded for the 4-, 5.5-, and 8.5-at. %

TABLE IV.  $\chi_{\min}$  values for the Fe part of the RBSC spectra for different Fe peak concentrations, obtained after the IBIEC process and subsequent 1-h 600 °C anneal, respectively.

$C_p$ (%)	$\chi_{\min}^{Fe}$ (%)	
	as IBIEC	600 °C/1 h
2	65	55
4	75	82
5.5	80	92
8.5	$\geq 95$	$> 95$

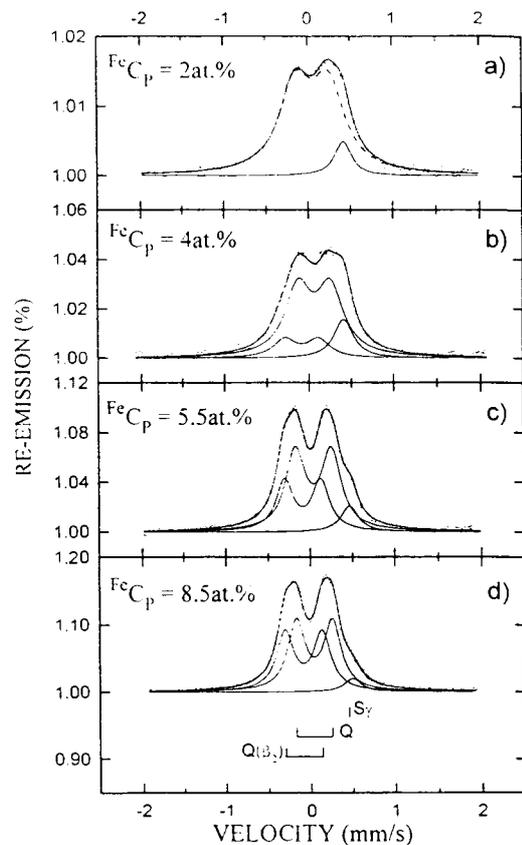


FIG. 5. CEMS spectra obtained after 1 h annealing at 600 °C for samples with different Fe concentration. (a)  $C_p = 2$  at. %; (b)  $C_p = 4$  at. %; (c)  $C_p = 5.5$  at. %; and (d)  $C_p = 8.5$  at. %.

samples after the IBIEC procedure were all quite similar to the one obtained for the 2-at. % sample. They were all analyzed with the same hyperfine parameters, and in all the cases the same singlet-to-quadrupole interaction proportion was obtained—see Table III(b).

However, the subsequent 1-h annealing at 600 °C on the three samples has drastically induced different effects, as can be deduced by observation and analysis of the corresponding Mössbauer spectra—see Figs. 5(b)–5(d). The CEMS spectrum corresponding to the 4 at. % sample was fitted with the singlet  $S\gamma$  and the two doublets  $Q$  and  $Q(\beta_2)$ , the proportions being 20%, 69%, and 11%, respectively, as quoted in Table III(b). The corresponding RBSC spectrum indicates that the  $\chi_{\min}$  of the Fe signal has increased from 75% (after the IBIEC procedure) up to 82% after the 1-h annealing—see Table IV. The analysis of the Mössbauer spectra corresponding to the 5.5-at. % sample shows the same features and is fitted with the same parameters  $S\gamma$ ,  $Q$ , and  $Q(\beta_2)$ , but with different proportions: 9%, 58%, and 33%, respectively [Table III(b)]. The original  $\chi_{\min}$  for the as-IBIEC sample has increased from 80% to 92% (Table IV). Finally the analysis of the CEMS spectra corresponding to the 8.5-at. % sample reveals that after 1 h annealing the Mössbauer spectrum was basically fitted with the two doublets  $Q$  and  $Q(\beta_2)$ , leaving only a small proportion of the  $S\gamma$  singlet [Table III(b)]. In this case the original  $\chi_{\min}$  is almost 100%, so the subsequent annealing did not introduce significant changes.

## IV. DISCUSSION

Previous works<sup>7-10</sup> have shown that cubic  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates are formed whenever Fe is implanted into a Si(100) matrix and subsequently submitted to an IBIEC procedure. For low implanted Fe concentrations ( $C_p \leq 5$  at. %), the  $A$  type is predominant. However, when  $C_p$  is increased, three features are observed: (a) there is an increase in the size of the precipitates, (b) a decrease in their density, and (c) a gradual transformation in their orientation from  $A$  to  $B$  type. In addition it has been shown that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is metastable and transforms into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> upon thermal annealing. The transformation temperature was determined as  $T \approx 700$  °C for  $C_p = 2$  at. %. However, for higher Fe concentrations evidence exists that this temperature decreases.<sup>16</sup>

As was mentioned in the Introduction, theoretical calculations<sup>11</sup> and Hall<sup>4</sup> measurements indicated that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase should be of magnetic character. However, Desimoni *et al.*,<sup>13</sup> by performing Mössbauer experiments at 17 K, did not find evidence of magnetic ordering. In the present work, Mössbauer measurements were performed at 4 K and still at this very low temperature no evidence of magnetic splitting was found in the Mössbauer spectrum. Then, we can conclude the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is of nonmagnetic character. The apparent discrepancy with the Hall measurements could in principle be attributed to the interpretation of these last results, an interpretation that is less straightforward than the one obtained from the present experiments.

On the other hand, early Mössbauer measurements performed at room temperature<sup>13</sup> (done with samples similar to the ones used in the present study) resulted in CEMS spectra that were fitted with only quadrupole doublets. In spite of the fluorite structure of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase no significant evidence of a singlet was observed. It was argued<sup>13</sup> that displacements of the Fe atoms and/or vacancies in the Fe sublattice could be responsible for the appearance of the quadrupole interaction and the absence of the singlet. If this is the case, it can be expected that by increasing the Fe concentration and/or subjecting the samples to thermal annealing, it should be possible to achieve improvement in the ordering of the Fe sublattices. Consequently, this feature should be reflected in the Mössbauer spectra with the appearance of the singlet characteristic of a cubic ordered structure. A very similar CEMS spectrum of an MBE-deposited  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> layer has been interpreted as an unresolved magnetically split sextet.<sup>12</sup> It should be stressed that in this case no further improvement of the cubic structure can be achieved since both an increase of the thickness as well as thermal annealing result in a prompt  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase transition.

In the present work, the CEMS spectra of the  $C_p = 2$  at. % sample after the IBIEC procedure already show the presence of a singlet; however, only in a very small proportion. The subsequent annealing at 600 °C increases this fraction to 10%. In addition, the RBSC measurements show that the  $\lambda_{\text{min}}$  corresponding to the Fe part of the RBS spectrum has improved from 65% to 55%. Both features are clear evidence of a better ordering in the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates, which is induced by the thermal treatment of the sample. This behavior has been confirmed by TEM observations,<sup>17</sup> which have shown that the annealing performed after the IBIEC procedure completes the formation of  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates starts a



FIG. 6. Cross-sectional TEM micrograph of Fe-implanted Si ( $C_p = 2$  at. %) sample after IBIEC process and after 730 °C annealing for 30 min. Note the surface layer ( $\sim 6$  nm thick) consisting of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates. The region immediately below this layer is "dilute" in precipitates. At the deeper region there is a broad distribution of  $\beta$  and  $\gamma$  precipitates.

coarsening process and consequently improves the crystallinity of the sample.

The thermal annealing at 730 °C on the same sample induces a massive  $\gamma$ -to- $\beta$  phase transformation, as illustrated by TEM experiments. Figure 6 shows a TEM micrograph of a similar  $C_p = 2$  at. % sample, which was annealed at 730 °C. A near surface layer (about 6 nm thick) of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is separated from a broad distribution of  $\beta$  and  $\gamma$  precipitates extending from a depth of 25 nm towards the bulk. Furthermore, TEM observations show that with increasing temperature the number of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates increases and that finally at 900 °C the  $\gamma$ -to- $\beta$  phase transformation is almost completed.

The present Mössbauer results are completely consistent with the TEM observations. The CEMS spectrum recorded after the 730 °C annealing was fitted with hyperfine parameters [ $S\gamma$ ,  $Q$ , and  $Q(\beta_2)$ ] that revealed the coexistence of both  $\gamma$  and  $\beta$  phases. Finally, after annealing at 900 °C the corresponding CEMS spectrum was fitted with the two doublets  $Q$  and  $Q(\beta_2)$  characteristic of the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase in the proportion (55% and 45%, respectively) reported in the literature.<sup>15</sup>

At this point we want to discuss the Mössbauer parameters characteristic of the  $\gamma$  and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases that appear in the present experiment. As an example, we consider the  $C_p = 2$  at. % sample. After the 1-h annealing at 600 °C, only the  $\gamma$  phase is present, resulting in the Mössbauer parameters  $S\gamma$  and  $Q$ . On the other hand, after the 900 °C annealing, basically only the  $\beta$  phase is present and the corresponding hyperfine parameters are  $Q$  and  $Q(\beta_2)$ . Therefore, it should be concluded that the  $Q$  doublet is not only characteristic of the  $\beta$  phase but also of the  $\gamma$  phase. The individual phases can be distinguished by the appearance of either the singlet

TABLE V. (a) CEMS spectral areas (in %) for the  $\gamma$  and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases, as deduced from the analysis of Table III(a)—see text. (b) CEMS spectral areas (in %) for the  $\gamma$  and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phases, as deduced from the analysis of Table III(b)—see text.

(a)					
T (°C)	$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub>		$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>		
	S $\gamma$	Q( $\gamma$ )	Q( $\beta_1$ )	Q( $\beta_2$ )	
600	10	90			
730	5		52	43	
900			55	45	
(b)					
600 °C/1 h					
C <sub>p</sub> <sup>Fe</sup> (%)	$\gamma$ -FeSi <sub>2</sub>			$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	
	S $\gamma$	Q( $\gamma$ )	S $\gamma$ /Q( $\gamma$ )	Q( $\beta_1$ )	Q( $\beta_2$ )
2	10	90	0.11		
4	20	56	0.36	13	11
5.5	9	18	0.50	40	33
8.5	5		Only S $\gamma$	52	43

S $\gamma$  for the  $\gamma$  phase or the doublet Q( $\beta_2$ ) for the  $\beta$  phase.

In order to extract from the Mössbauer experiments for the C<sub>p</sub>=4, 5.5, and 8.5 at. % cases the proportions in which the  $\gamma$  and  $\beta$  phases appear, one should make two assumptions, namely: (a) The Q doublet represents two contributions Q( $\gamma$ ) and Q( $\beta_1$ ), characteristic of the  $\gamma$  and  $\beta$  phases, respectively; and (b) the ratio between the doublets characteristic of the  $\beta$  phase  $r = Q(\beta_1)/Q(\beta_2)$  is  $r = 1.2$ , as quoted by the literature<sup>15</sup> and observed in the present work.

Taking into account the above assumptions, it is possible to extract from Tables III(a) and III(b) the normalized CEMS spectral areas corresponding to each phase at each stage of the experiment. The  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is characterized by the singlet S $\gamma$  and the doublet Q( $\gamma$ ), and the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase by the pair of doublets Q( $\beta_1$ ) and Q( $\beta_2$ ). The corresponding values for the 2 at. % concentration at the different annealing temperatures and the ones for the different concentrations after 1 h annealing at 600 °C are displayed in Tables V(a) and V(b), respectively.

Table V(a) shows that a phase transformation has already occurred at 730 °C. The  $\gamma$ -phase contribution is 5%, while the one corresponding to the  $\beta$  phase is 95%. These proportions are consistent with the TEM observations,<sup>10</sup> which, as discussed above, have shown that at this temperature a massive  $\gamma$ -to- $\beta$  phase transformation occurs.

From Table V(b) several interesting features become clear. First, the contribution of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase decreases with increasing Fe concentration from 100% for C<sub>p</sub>=2 at. % down to 5% for C<sub>p</sub>=8.5 at. %. This behavior can be understood if one considers the mechanism of the  $\gamma$ -to- $\beta$  phase transformation, which involves two factors: (i) the size of the precipitates, which depends on the implanted Fe concentration; and (ii) the coalescence process induced by the thermal annealing. As was shown previously,<sup>17</sup> a phase transformation occurs whenever the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates reach a critical size (around 10 nm) induced by the coalescence mechanism. Therefore both factors, the implanted Fe concentration and the corresponding temperature for the phase transformation, are expected to be strongly related each other. The higher the Fe concentration, the lower the tem-

perature of transformation should be. This behavior is what we observe in the present experiment. The  $\gamma$ -to- $\beta$  phase transformation is induced at 730 °C when the Fe concentration is C<sub>p</sub>=2 at. %, but this temperature decreases to 600 °C when C<sub>p</sub>≥4 at. %, indicating that the contribution of the  $\beta$  phase is strongly related to the implanted Fe concentration.

It should be stressed that the RBSC observations are consistent with the above considerations. As can be observed from inspection of Table IV the  $\chi_{\min}$  of the Fe part of the RBSC spectra for C<sub>p</sub>≥4 at. % increases after the annealing is performed at 600 °C. This behavior is consistent with an increasing presence of the  $\beta$  phase as revealed by the CEMS experiments.

In addition, when paying attention to the behavior of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase, it is observed that S $\gamma$ /Q( $\gamma$ ) ratio increases with increasing concentration, starting from 0.11 for C<sub>p</sub>=2 at. %, up to 0.5 for C<sub>p</sub>=5.5 at. %. Finally for C<sub>p</sub>=8.5 at. % the singlet is the only contribution to the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase. This behavior confirms our previous assumptions about the ordering of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase as a function of the temperature and the implanted Fe concentration. In fact, after the IBIEC process the singlet-to-doublet ratio was independent of the implanted concentration. However, the annealing performed at 600 °C not only improved the ordering of the precipitates but also revealed the strong dependence of the singlet contribution with the implanted Fe concentration.

We would like to speculate on the mechanism responsible for the increasing S $\gamma$ /Q( $\gamma$ ) ratio with increasing Fe concentration (after the annealing procedure). The S $\gamma$  singlet is associated with a perfect cubic structure and the doublet Q( $\gamma$ ) with a nonperfect one. If it is assumed that in the bulk of the precipitates the structure is ordered, but near the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>/Si interface there are imperfections that introduce disorder, then the S $\gamma$  signal should arise from the bulk and the Q( $\gamma$ ) from the interface region. At low Fe concentrations the precipitates are small and so is the volume-to-surface ratio. Then, it is expected that the S $\gamma$ /Q( $\gamma$ ) ratio should be also small. On the other hand, with increasing Fe concentration, the size of the precipitates increases, and so does the volume to surface ratio. Then it is expected that the S $\gamma$ /Q( $\gamma$ ) ratio become larger. In fact, this is exactly what was observed when the Fe concentration was increased from 2 up to 8.5 at. %.

## V. CONCLUSIONS

The results of the present work clearly show that the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase is of nonmagnetic character. This feature is revealed by the Mössbauer experiments performed at 4 K, which do not reveal any magnetic splitting in the corresponding Mössbauer spectra.

In addition, the present experiments show several interesting features of the ordering of the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> phase as a function of the implanted Fe concentration and the annealing temperature of the system. The precipitates, as formed by the IBIEC process, are highly disordered, with the degree of disorder being independent of the implanted Fe concentration. This situation changes drastically after annealing for 1 h at 600 °C. It is shown that the ordering is strongly correlated to the implanted concentration, as revealed by the singlet-to-doublet ratio in the corresponding Mössbauer spectra. This ratio increases with increasing concentration, indicating an ordering process within the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates. Very likely,

this behavior occurs due to the growing process of the precipitates, as discussed in the preceding section. However, there is a concentration limit ( $C_p \approx 8$  at. %) for the ordering process, a concentration at which a nearly complete  $\gamma$ -to- $\beta$

phase transformation is observed. Nevertheless, at this concentration, a trace of the singlet is still observed, indicating that at this critical concentration the  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates that have survived are completely ordered in their cubic phase.

---

<sup>1</sup>N. Cherief, C. D'Anterrosches, R. C. Cinti, T. A. Nguyen Tan, and J. Derrien, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1671 (1989).

<sup>2</sup>U. Burkholz and J. Schelm, *Phys. Stat. Solidi* **34**, K177 (1969).

<sup>3</sup>H. Siringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stalder and H. von Känel, *Phys. Rev. B* **47**, 10567 (1994).

<sup>4</sup>N. Onda, J. Henz, E. Müller, K. A. Mäder and H. von Känel, *Appl. Surf. Sci.* **56-58**, 421 (1992).

<sup>5</sup>V. Le Thanh, J. Chevrier, and J. Derrien, *Phys. Rev. B* **46**, 15946 (1992).

<sup>6</sup>M. G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella, and S. Lagomarsino, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1137 (1992).

<sup>7</sup>J. Desimoni, H. Bernas, M. Behar, X. W. Lin, J. Washburn and Z. Liliental-Weber, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 306 (1993).

<sup>8</sup>X. W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, J. Washburn, and Z. Liliental-Weber, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 105 (1993).

<sup>9</sup>R. L. Maltez, M. Behar, L. Amaral, P. F. P. Fichtner, and X. W. Lin, *Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B* **96**, 366 (1995).

<sup>10</sup>M. Behar, H. Bernas, J. Desimoni, X. W. Lin, and R. L. Maltez, *J. Appl. Phys.* **79**, 752 (1996).

<sup>11</sup>N. E. Christiansen, *Phys. Rev. B* **42**, 7148 (1990).

<sup>12</sup>M. Fanciulli, G. Weyer, H. von Känel, and N. Onda, *Phys. Scr.* **T54**, 16 (1994).

<sup>13</sup>J. Desimoni, F. H. Sanchez, M. V. Fernandez van Raap, H. Bernas, C. Clerc, and X. W. Lin, *Phys. Rev. B* **51**, 86 (1995).

<sup>14</sup>L. Amaral, Ph.D. thesis, Universidade Federal Rio Grande de Sul, 1984 (unpublished).

<sup>15</sup>R. Wandji, *Phys. Stat. Solidi B* **45**, K123 (1971).

<sup>16</sup>X. W. Lin (private communication).

<sup>17</sup>X. W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, and H. Bernas, *J. Appl. Phys.* **75**, 4686 (1994).

## Referências

- [1] CHEN, L.J. e TU, K.N. *Mater. Sci. Rept.* v. 6, p. 53, 1991
- [2] MANTL, S. *Mater. Sci. Rept.* v. 8, p. 1, 1992
- [3] von KÄNEL, H. *Mater. Sci. Rept.* v. 8, p. 197, 1992
- [4] MAEX, K. *Mater. Sci. & Eng.* v. R11, p. 53, 1993
- [5] BOST, M.C. e MAHAN, J.E. *J. Appl. Phys.* v. 58, p. 2696, 1985
- [6] DESIMONI, J., BERNAS, H., BEHAR, M., LIN, X.W., WASHBURN, J. e LILIENTAL-WEBER, *Appl. Phys. Lett.* v. 62, p. 306, 1993
- [7] GRIMALDI, M.G., FRANZÒ, G., RAVESI, S., TERRASI, A., SPINELLA, C., La MANTIA, A. *Appl. Surf. Sci.* v. 74, p. 19, 1994
- [8] ZIEGLER, F., BIRSACK, J. P. e LITTMARK, U. em *The Stopping and Range of Ions in Solids.*, New York: Pergamon Press, 1985, v. 1.
- [9] CRUZ, Salvador A., *Radiation Effects.* v. 88, p. 159, 1986
- [10] GRANDE, P. L., ZAWISLAK, F. C., FINK, D. and BEHAR, M., *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 61, p. 282, 1991
- [11] CHU, Wei-Kan, MAYER, James W. e NICOLET, Marc-A. *Backscattering Spectrometry.*, New York: Academic Press, 1978
- [12] BOHR, N., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* v. 18, p. 8, 1948
- [13] MOLIERE, G., *Z.f. Naturforsch A.* v. 2, p. 133, 1947
- [14] LENZ, W., *Z.f. Physik.* v. 77, p. 713, 1932
- [15] JENSEN, H., *Z.f. Physik.* v. 77, p. 722, 1932
- [16] MARICH, N. H., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* v. 46, p. 356, 1950
- [17] O'CONNOR, D. J., MCDONALD, R. e BIRSACK, J. P., *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 15, p. 14, 1986

- [18] BETHE, H., *Ann. Phys.* v. 5, p. 325, 1930
- [19] BETHE, H. e ASHKIN, J., *Experimental Nuclear Physics.*, New York: Wiley, v.1, E. Segré (Ed.), 1953
- [20] BETHE, H., *Physical Review* v. 89, p. 1256, 1953
- [21] INOKUTI, M., DEHMER, J. L., e HANSON, J. D., *Physical Review A.* v. 23, p. 95, 1981
- [22] DEHMER, J. L., INOKUTI, M. e SAXON, R. P., *Physical Review A.* v. 12, p. 102, 1975
- [23] ZIEGLER, J. F., *Nuclear Instruments and Methods.* v. 168, p. 17, 1980
- [24] KREUSSLER, S., VARELAS, C. e BRANDT, W., *Physical Review B.* v. 23, p. 82, 1981
- [25] BRANDT, W. e KITAGAWA, M., *Physical Review B.* v. 25, p. 5631, 1982
- [26] FIRSOV, O. B., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* v. 36, p. 1517, 1959
- [27] LINDHARD, J. e SCHARFF, M., *Physical Review* v. 124, p. 128, 1961
- [28] BRAGG, W. H. and KLEEMAN, R., *Phil. Mag.* v. 10, p. S318, 1905
- [29] GOLDSTEIN, H., *Classical Mechanics* Massachusetts: Addison-Wesley, 1959
- [30] MORGAN, D. V. *Channeling.* New York: Wiley, 1973
- [31] LINDHARD, J., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* v. 34, p. 1, 1965
- [32] BARRET, J. H., *Physical Review B.* v.3, p. 1527, 1971
- [33] PICRAUX, S. T., BROWN, W. L., GIBSON, W. M., *Physical Review B.* v.6, p. 1382, 1972
- [34] MÖSSBAUER, R. L., *Z. Physik.* v. 151, p. 124, 1958
- [35] GIBB, T. C., *Principles of Mössbauer Spectroscopy.*, London: Chapman and Hall, 1976.
- [36] FRAUENFELDER, H., *The Mössbauer Effect.*, New York: W. A. Benjamin Inc., 1962
- [37] GÜTICK, P., LIONK, R., TRAUTWEIN, A., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metals Chemistry*, Springer-Verlag, 1978

- [38] REIMER, Ludwig, *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis.*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993.
- [39] HOLMÉN, G., PETERSTRÖM, S., BURÉN, A., BØCH, E., *Radiation Effects* v. 24, p. 45, 1975
- [40] HOLMÉN, G., BURÉN, A., HØGBERG, P., *Radiation Effects* v. 24, p. 51, 1975
- [41] GOLECKI, I., CHAPMAN, G. E., LAU, S. S., TSAUR, B. Y., MAYER, J. W., *Phys. Letters A* v. 71, p. 267, 1979
- [42] JOHNSON, S. T., WILLIAMS, J. S., NYGREN, E., ELLIMAN, R. G., *J. Appl. Phys.* v. 64, p. 6567, 1988
- [43] HEERA, V., STOEMENOS, J., KÖGLER, R., SKORUPA, W., *J. Appl. Phys.* v. 77, p. 2999, 1995
- [44] PRIOLO, F., RIMINI, E., *Materials Science Reports* v. 5, p. 319, 1990
- [45] PRIOLO, F., La FERLA, A., SPINELLA, C., RIMINI, E., FERLA, G., BOROETTO, F., LIUIARDELLO, A., *Appl. Phys. Lett.* v. 53, p. 2605, 1988
- [46] LINNROS, J., HOLMÉN, G., SVENNSON, B., *Phys. Rev. B* v. 32, p. 2770, 1985
- [47] WILLIAMS, J. S., ELLIMAN, R. G., BROWN, W. L., SEIDEL, T. E. *Phys. Rev. Letters* v. 55, p. 1482, 1985
- [48] WILLIAMS, J. S., ELLIMAN, R. G., MAHER, D. M., BROWNM W. L., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* v. 51, p. 319, 1986
- [49] LINNROS, J., ELLIMAN, R. G., BROWN, W. L., *J. Mater. Res.* v. 3, p. 1208, 1988
- [50] ELLIMAN, R. G., WILLIAMS, J. S., BROWNM W. L., LEIBERICH, A., MAHER, D. M., KNOELL, R. V., *Nuclear Instruments and Methods B.* v. 19/20, p. 435, 1987
- [51] LINNROS, J., SVENNSON, B., HOLMÉN, G., *Phys. Rev. B* v. 30, p. 3629, 1984
- [52] WILLIAMS, J. S., ELLIMAN, R. G., BROWNM W. L., SEIDEL, T. E., *Phys. Rev. Lett.* v. 55, p. 1482, 1985
- [53] JACKSON, K. A., *J. Mater, Res.* v. 3, p. 1218, 1988
- [54] SOUZA, J. P., AMARAL, L., FICHTNER, P. F. P., *J. Appl. Phys.* v. 71, p. 5423, 1992
- [55] WILLIAMS, J. S., ELLIMAN, R. G., *Phys. Rev. Lett.* v. 51, p. 1069, 1983

- [56] CSEPREGI, L., KENNEDY, E. F., MAYER, J. W., SIGMON, T. W., *J. Appl. Phys.* v. 49, p. 3906, 1978
- [57] SPAEPEN, F., TURNBULL, D., em: *Laser Annealing of Semiconductors*, editores POATE, J. M., MAYER, J. W., Academic Press, New York, 1982, p. 15
- [58] PRIOLO, F., SPINELLA, C., RIMINI, E., *Phys. Rev. B* v. 41, p. 5235, 1990
- [59] KUBACHEWSKI, O., *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, New York, 1982, p. 136
- [60] WEBER, E. R., *Appl. Phys. A*, v. 30, p. 1, 1983
- [61] WYCKOFF, R. W. G., *Crystal Structures*, John Wiley & Sons, New York, 2a. edição
- [62] KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 4a. edição
- [63] ALVAREZ, J., HINAREJOS, J. J., MICHEL, E. G., CASTRO, G. R., MIRANDA, R., *Phys. Rev. B* v.45, p. 14042, 1992
- [64] HIRANO, T., KAISE, M., *J. Appl. Phys.* v. 68, p. 627, 1990
- [65] DUSAUSOY, Y., PROTAS, J., WANDJI, R., ROQUES, B., *Acta Cryst.* v. B27, p. 1209, 1971
- [66] CHRISTENSEN, N. E., *Phys. Rev. B* v. 42, p. 7148, 1990
- [67] ONDA, N., HENZ, J., MÜLLER, E., MÄDER, K. A., von KÄNEL, H., *Appl. Surf. Sci.* v. 56-58, p. 421, 1992
- [68] LIN, X. W., WASHBURN, J., LILIENTAL-WEBER, Z., BERNAS, H., *J. Appl. Phys.* v. 75, p. 4686, 1994
- [69] von KÄNEL, H., MÄDER, K. A., MÜLLER, E., ONDA, N., SIRRINGHAUS, H., *Phys. Rev. B* v. 45, p. 13807, 1992
- [70] SIRRINGHAUS, H., ONDA, N., MÜLLER-GUBLER, E., MÜLLER, P., STALDER, R., von KÄNEL, H., *Phys. Rev. B* v. 47, p. 10567, 1993
- [71] Le THANH VINH, CHEVRIER, J., DERRIEN, J., *Phys. Rev. B* v. 46, p. 15946, 1992
- [72] MORITZ, H., RÖSEN, B., POPOVIĆ, S., RIZZI, A., LÜTH, H., *J. Vac. Sci. Technol. B* v. 10, p. 1704, 1992

- [73] CHEVRIER, J., STOCKER, P., Le THANH VINH, GAY, J. M., DERRIEN, J., *Europhys. Lett.* v. 22, p. 449, 1993
- [74] LIN, X. W., BEHAR, M., DESIMONI, J., BERNAS, H., WASHBURN, J., LILIENTAL-WEBER, Z., *Appl. Phys. Lett.* v. 63, p. 105, 1993
- [75] MALTEZ, R. L., BEHAR, M., LIN, X. W., *Nuclear Instruments and Methods B* v. 106, p. 400, 1995
- [76] BEHAR, M., BERNAS, H., DESIMONI, J., LIN, X. W., MALTEZ, R. L., *J. Appl. Phys.*, v. 79, p. 752, 1996
- [77] Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720 USA
- [78] MALTEZ, R. L., BEHAR, M., AMARAL, L., FICHTNER, P.F.P., LIN, X. W., *Nuclear Instruments and Methods B* v. 96, p. 366, 1995
- [79] OSTWALD, W., *Z. Phys. Chem.* v. 34, p. 495, 1900
- [80] MULLIN, J., W., *Crystallisation*, Butterworths, London, 1972
- [81] PHILIBERT, J., *Atom movements. Diffusion and mass transport in solids.*, Les Éditions de Physique, 1991
- [82] MEECHAN, G., J., BRINKMAN, J., A., *Phys. Rev.* v. 103, p. 1193, 1956
- [83] MALTEZ, R. L., AMARAL, L., BEHAR, M., VANTOMME, A., LANGOUCHE, G., LIN, X. W., *Phys. Rev. B* v. 54, p. 11659, 1996
- [84] AMARAL, L., Tese de doutorado no Instituto de Física UFRGS, 1982.
- [85] WANDJI, R., *Phys. Stat. Solidi B* v. 45, p. K123, 1971
- [86] FANCIULLI, M., WEYER, G., von KÄNEL, H., ONDA, N., *Physica Scripta* v. T54, p. 16, 1994
- [87] DESIMONI, J., SÁNCHEZ, F. H., FERNÁNDES van RAAP, M. B., BERNAS, H., CLERC. C., LIN., X. W., *Phys. Rev. B* v. 51, p. 86, 1995
- [88] LIN, X. W., BEHAR, M., DESIMONI, J., BERNAS, H., SWIDER, W., WASHBURN, J., LILIENTAL-WEBER, Z., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* v. 279, p. 535, 1993